

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES E REGIÕES INTERFACIAIS DE FILMES
NANOMÉTRICOS DE TiN/Ti/AÇO AISI M2 NITRETADO A PLASMA

Flávio Kieckow

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre, abril de 2008.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM

**CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES E REGIÕES INTERFACIAIS DE FILMES
NANOMÉTRICOS DE TiN/Ti/AÇO AISI M2 NITRETADO A PLASMA**

Flávio Kieckow

Engenheiro Industrial Mecânico

Trabalho realizado no Laboratório de Metalurgia Física, Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, com colaboração do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do Instituto de Física da UFRGS, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Física

Porto Alegre, abril de 2008.

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Professor Dr. Afonso Reguly

Professor Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Banca Examinadora:

Professor Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski
PPGEM - UFRGS

Professor Dr. Ricardo Diego Torres
PUC - PR

Professor Dr. Eduardo Kirinus Tentardini
UCS - RS

“Assim diz o Senhor: não se glorie o sábio na sua sabedoria,
nem o forte na sua força, nem o rico nas suas riquezas;
mas o que se gloriar, glorie-se nisto:
em me conhecer... diz o Senhor.”
(Jer. 9:23 e 24)

A minha esposa Flávia
e aos meus filhos Letícia e Guilherme.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Telmo Roberto Strohaecker, pelo estímulo e apoio na iniciativa deste doutorado junto ao LAMEF / PPGEM.

Ao professor Dr. Afonso Reguly, pela orientação, pelas sugestões, pela amizade e pelo apoio junto ao PPGEM.

Ao Professor Dr. Carlos Kwietniewski pela proposta desafiadora de realizar este trabalho com a cooperação do Instituto de Física usando técnicas de caracterização inovadoras para a engenharia; pelas discussões e sugestões técnicas que enriqueceram este trabalho; e ainda, pela amizade e camaradagem.

Ao Professor Dr. Israel Baumvol por colocar a disposição a infra-estrutura do Instituto de Física da UFRGS que viabilizou o desenvolvimento experimental deste trabalho; pelas valiosas orientações técnicas e direcionamento experimental; e ainda, pela influência exercida através de sua experiência e estilo de trabalho como pesquisador.

A Professora Dr^a. Fernanda Chiarello Stedile, coordenadora do Laboratório de Superfícies e Interfaces do IF – UFRGS, pela cedência do mesmo e apoio da sua equipe técnica.

A equipe do Lab. de Superfícies e Interfaces do IF -UFRGS, a Karen Bastos, o Leonardo Miotti, o Rafael Pezzi e o Gabriel Soares, pela amizade e pela disposição em ajudar nas medições e nos tratamentos dos dados sempre que se fez necessário.

A toda equipe do LAMEF, colegas e funcionários, pela amizade e apoio manifestado nas mais diversas formas.

Ao Lab. de Materiais da John Deere, em particular ao Antônio Vanderlei, pela cedência das instalações para preparação de amostras.

A URI pela concessão do afastamento para qualificação e pelo auxílio financeiro.

A minha família, pela compreensão, paciência e apoio incondicionais.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VI
SUMÁRIO	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Nitretação a plasma.....	6
2.1.1. Mecanismos de formação da camada nitretada.....	8
2.1.2. Sistemas de Equilíbrio de Fases.....	12
2.1.3. Estrutura da camada nitretada.....	17
2.2. Fatores determinantes da adesão.....	21
2.2.1. Propriedades do revestimento-substrato.....	21
2.2.2. Tipo de interface revestimento-substrato.....	23
2.2.3. Estrutura e tensões residuais do revestimento.....	24
2.3. Técnicas para melhorar a adesão de revestimentos duros.....	25
2.3.1. Camada intermediária de Titânio.....	25
2.3.2. Pré-nitretação do substrato.....	27
2.3.2.1. Efeito químico e estrutural.....	28
2.3.2.2. Efeito da sustentação de carga do substrato.....	30
2.3.2.3. Efeito na redução do gradiente de tensões residuais.....	32
2.3.2.4. Efeito da morfologia superficial do substrato.....	33
2.4. Técnicas de caracterização de superfícies.....	33
2.4.1. Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	35
2.4.2. Espalhamento de Íons de Média Energia (MEIS).....	39
2.4.3. Análise com Reações Nucleares (NRA e NRP).....	40

2.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS).....	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1. Material do substrato.....	49
3.2. Técnicas de Preparação.....	50
3.2.1. Amostras de aço.....	50
3.2.2. Nitretação a plasma.....	51
3.2.3. Deposição por <i>sputtering</i> reativo.....	53
3.3. Técnicas de Caracterização.....	54
3.3.1. Caracterização microestrutural (metalúrgica).....	55
3.3.2. Caracterização das superfícies (físico-química).....	56
3.3.3. Caracterização mecânica.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1. Caracterização do substrato de aço AISI M2.....	61
4.1.1. Estudo preliminar do processo de nitretação a plasma.....	61
4.1.2. Caracterização estrutural do substrato.....	63
4.1.3. Caracterização química do substrato (XPS).....	66
4.2. Caracterização dos filmes de Ti, TiN e TiN/Ti em substrato de silício.....	78
4.2.1. Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	78
4.2.2. Análise com Reações Nucleares (NRA).....	79
4.2.3. Espalhamento de Íons de Média Energia (MEIS).....	80
4.3. Caracterização dos filmes de TiN/Ti em substrato de aço.....	82
4.3.1. Perfil de Ressonância Nuclear (NRP).....	82
4.3.2. Espalhamento de Íons de Média Energia (MEIS).....	84
4.3.3. Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X Resolvida em Ângulo (ARXPS).....	86
5. CONCLUSÕES.....	93
6. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática de um equipamento para nitretação a plasma (Kunrath Neto, 1995).....	6
Figura 2.2 – Curva tensão x densidade de corrente elétrica, região de descarga anômala onde ocorre o processo de nitretação a plasma (Edenhofer, 1974).....	7
Figura 2.3 – Aspecto do plasma durante a descarga anômala (a) e queda de tensão na região catódica (Edenhofer, 1974).....	8
Figura 2.4 – Principais eventos na superfície do substrato durante o bombardeio iônico (Holmberg e Matthews, 1994).....	9
Figura 2.5 – Mecanismo da nitretação segundo Kölbel (Edenhofer, 1974).....	10
Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio de fases Fe-N (Lieneweber, 1999).....	13
Figura 2.7 – Corte isotérmico a 500 °C do diagrama ternário de fases do sistema Fe-C-N publicado por Hong e Hillert (1991).....	15
Figura 2.8 - Diagrama de Fases Fe-C-N proposto por Slycke (1988).....	16
Figura 2.9 – Micrografia óptica da camada nitretada de um aço rápido ABNT M2 (Rocha, 2006).....	17
Figura 2.10 – Análise GDOS em amostra de aço ABNT M2, nitretado em 500°C, 1 hora, 25% N ₂ , 400 Pa (Tier, 2007).....	18
Figura 2.11 – Precipitação em contornos de grão de amostra de aço ABNT M2 nitretada em 550°C, 10 horas, 75% N ₂ , 400 Pa (Tier, 1998).....	19
Figura 2.12 – Influência da temperatura e do teor de carbono na espessura da camada nitretada: a) zona de compostos e b) zona de difusão (Cho e Lee, 1980).....	20
Figura 2.13 – Curva <i>potencial de início de formação de camada branca</i> para o aço ABNT 4140 (0,3% C; 1,0% Cr; 0,2% Mo). Temperatura de nitretação: 480 °C.(Sun e Bell, 1991).....	20

Figura 2.14 – Interfaces: 1) abrupta; 2) composta; 3) de difusão; e 4) mecânica (Ohring, 1992).....	23
Figura 2.15 – Diagrama de equilíbrio de fases Ti-N (Molarius e Korhonen, 1985)..	26
Figura 2.16 – Esquema do efeito da pré-nitretação do substrato no tratamento combinado com revestimento duro.....	31
Figura 2.17 - Representação esquemática do retroespalhamento das partículas de massas M_p pelos átomos do alvo (de massa M). E_0 e θ representam, respectivamente, energia das partículas incidentes e ângulo de espalhamento (Rosa, 2003).....	36
Figura 2.18 – Análise de RBS de um filme sólido contendo os elementos A e B. (Radtke, 2003).....	37
Figura 2.19 - Representação esquemática do espectro de energia de partículas He^+ retroespalhados de um filme contendo Ag, Si, e O, depositado sobre um substrato de Si monocristalino. $\theta = 140^\circ$ e $E_0 \cong 1 \text{ MeV}$ (adaptada de Taglauer, 1997).....	38
Figura 2.20 – Classificação das colisões em função da energia dos íons incidentes para um sistema íon-alvo específico. A energia do íon incidente correspondente a cada classe aumenta da esquerda para a direita (Radtke, 2003).....	39
Figura 2.21 - Seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons para a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. (Rosa,2003).....	41
Figura 2.22 – Esquema ilustrativo para a obtenção da curva de excitação. Em (a) a energia do feixe de prótons atinge a amostra com $E_p \cong E_R$. A reação nuclear acontece de forma significativa próxima à superfície e o espectro tem um pico de área A_1 . Em (b) $E_p > E_R$. A reação nuclear acontece em uma região mais profunda da amostra gerando um espectro de área A_2 . Em (c) é apresentada a curva de excitação medida, onde o número de produtos da reação nuclear é integrado em função da energia do feixe de prótons incidente (Adaptado de Rosa, 2003).....	44
Figura 2.23 – Princípio básico da técnica XPS. A superfície é irradiada por uma fonte de fótons com energia na faixa dos raios X (esquerda), que possuem energia suficiente para emitir elétrons de níveis energéticos mais internos do átomo (direita) (Ratner e Castner, 1997).....	45
Figura 2.24 – Esquema do processo de excitação e emissão de elétrons na superfície da amostra nas condições típicas de análise por XPS. Note, no detalhe, a profundidade de análise da técnica.....	47

Figura 2.25 - Esquema do processo de fotoemissão. Somente os fotoelétrons que deixarem a amostra sem perda de energia contribuirão para o pico de fotoemissão de interesse. Os outros elétrons, que sofreram espalhamento inelástico, contribuirão para o fundo do espectro (Adaptada de Ratner e Castner, 1997).....	48
Figura 2.6 - Ilustração do efeito do ângulo de emissão de fotoelétrons θ sobre a espessura efetivamente analisada da amostra. Em (a) $\theta = 15^\circ$ e em (b) $\theta = 60^\circ$. O ângulo θ é ajustado pela inclinação da amostra. Normalmente a amostra é analisada na condição plana $\theta = 45^\circ$	48
Figura 3.1 – Desenho esquemático da distribuição das amostras no porta-amostra da câmara de nitretação e da instrumentação.....	52
Figura 3.2 – Procedimento experimental para caracterização nas amostras.....	55
Figura 3.3 - Câmara de análise do acelerador Tandetron de 3 MV do IF-UFRGS.....	56
Figura 3.4 - Equipamento Omicron do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS utilizado nas análises por XPS.....	59
Figura 3.5 – Detalhe da câmara de análise do equipamento Omicron.....	59
Figura 4.1 – Comportamento da camada nitretada do aço AISI M2 em função do tempo e temperatura do processo de nitretação.....	61
Figura 4.2 – Comportamento da dureza do aço AISI M2 em função do tempo e temperatura do processo de nitretação.....	62
Figura 4.3 – Micrografia óptica do aço AISI M2. Microestrutura constituída de carbeto distribuídos em matriz martensítica. Nital 3%.....	63
Figura 4.4 – Difratomogramas das amostras nitretadas a 400 °C: (a) Substrato HSS M2; (b) 15 min; (c) 60 min.....	64
Figura 4.5 – Difratomogramas das amostras nitretadas a 450 °C: (a) Substrato HSS M2; (b) 15 min; (c) 120 min.....	64
Figura 4.6 – Camada nitretada das amostras para XPS. Aço AISI M2, nitretado a plasma a 400 °C durante 30 minutos. Microscopia óptica. Nital 3%.....	65
Figura 4.7 – Espectro XPS Fe 2p do substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b)..	66
Figura 4.8 – Espectro XPS O 1s do substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b)..	67
Figura 4.9 – Espectro XPS N 1s do substrato de aço nitretado.....	68

Figura 4.10 – Espectro XPS Cr 2p do aço nitretado (a) e não nitretado (b).....	68
Figura 4.11 – Efeito da limpeza iônica nas amostras de aço HSS M2: (a) espectros da amostra nitretada; (b) espectros das amostras nitretada e não nitretada.....	72
Figura 4.12 – Espectro XPS Fe 2p do aço HSS M2 após a limpeza iônica. (a) nitretado e (b) não nitretado.....	72
Figura 4.13 – Espectro XPS O 1s das amostras de aço HSS M2. (a) amostras sem limpeza iônica e (b) amostras com limpeza. A linha sólida indica a amostra nitretada e linha tracejada a amostra não nitretada.....	73
Figura 4.14 – Espectro XPS N 1s do aço HSS M2 nitretado. Em (a) linha tracejada indica os fotoelétrons da região antes da limpeza iônica e a linha sólida após esta. Em (b) são identificados os elementos no espectro após este processo de limpeza.....	74
Figura 4.15 – Espectro XPS Cr 2p do aço HSS M2 após a limpeza iônica. Em (a) aço nitretado e em (b) aço não nitretado.....	75
Figura 4.16 – Espectro C 1s das amostras de aço HSS M2 sem limpeza iônica com Ar ⁺ . A linha sólida representa o aço nitretado e a linha tracejada o aço não nitretado.....	75
Figura 4.17 – Espectro C 1s do aço HSS M2 após a limpeza iônica. (a) aço nitretado e (b) aço não nitretado.....	76
Figura 4.18 – Espectro da região do Ti obtido por espalhamento de íons de média energia a partir do composto TiN(120s) / Ti(60s) / Si. Perfil medido e simulado (linha sólida).....	81
Figura 4.19 – Curva de excitação do ¹⁵ N(p,αγ) ¹² O para ressonância em 429 keV. Composto TiN/Ti sobre substrato de aço.....	83
Figura 4.20 – Curva de excitação normalizada do ¹⁵ N(p,αγ) ¹² O para ressonância em 429 keV, para o sistema TiN/Ti sobre substrato de aço. O perfil de ¹⁵ N correspondente encontra-se inserido no gráfico.....	83
Figura 4.21 – Espectro da região do Ti obtido por MEIS para prótons incidentes a 100 keV a partir da estrutura TiN/Ti/HSS M2 nitretado. O perfil de Ti extraído do espectro é mostrado no gráfico inserido na Figura (ao fundo) e a linha sólida representa o perfil de Ti projetado.....	85
Figura 4.22 – Espectro XPS da região dos fotoelétrons do Ti 2p, com ângulo de detecção de 60°, do filme de TiN/Ti/HSS M2 nitretado (a) e não nitretado (b).....	87

Figura 4.23 – Espectro XPS da região dos fotoelétrons do Ti 2p, com ângulo de detecção de 15°, do filme de TiN/Ti/HSS M2 nitretado (a) e não nitretado (b).....	87
Figura 4.24 – Espectro XPS da região dos fotoelétrons N 1s, com ângulo de detecção de 60°, do filme TiN/Ti/HSS M2 nitretado (a) e não nitretado (b).....	88
Figura 4.25 – Espectro XPS da região dos fotoelétrons N 1s, com ângulo de detecção de 15°, do filme TiN/Ti/HSS M2 nitretado (a) e não nitretado (b).....	88
Figura 4.26 – Espectro XPS dos fotoelétrons da região O 1s, com ângulo de detecção de 60°, do filme TiN/Ti sobre substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).....	89
Figura 4.27 – Espectro XPS dos fotoelétrons da região do O 1s, com ângulo de detecção de 15°, do filme TiN/Ti sobre substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).....	89
Figura 4.28 – Espectro XPS dos fotoelétrons Fe 2p, com ângulo de detecção de 15°, do filme TiN/Ti sobre substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).....	90
Figura 4.29 – Espectro XPS dos fotoelétrons do Cr 2p, com ângulo de detecção de 15°, do filme TiN/Ti sobre substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Fases presentes no sistema Fe-N a 500 °C (Jack e Jack, 1973; Lieneweber, 1999).....	14
Tabela 2.2 – Propriedades físicas do TiN e HSS (Hedenqvist, 1990).....	21
Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas do TiN e HSS em temperatura ambiente (Hedenqvist, 1990).....	21
Tabela 3.1 – Composição química (% em massa) do substrato de aço.....	49
Tabela 3.2 – Condições de nitretação para os testes preliminares com aço AISI M2....	51
Tabela 3.3 – Parâmetros do processo de nitretação das amostras de aço AISI M2 para a deposição de filmes ultrafinos de TiN/Ti.....	53
Tabela 3.4 – Parâmetros do processo de deposição do Ti e TiN.....	54
Tabela 4.1 – Regiões dos fotoelétrons analisados, compostos formados para as diferentes energias de ligação em cada região e respectivas áreas espectrais para o substrato de aço rápido AISI M2 nitretado e não nitretado.....	71
Tabela 4.2 – Regiões dos fotoelétrons Fe 2p, N 1 e Cr 2p analisados nas amostras de aço HSS M2, nitretado e não nitretado, após a limpeza iônica. Indicação dos compostos formados, das energias de ligação e respectivas áreas espectrais.....	77
Tabela 4.3 - Quantidades de Ti nos filmes de Ti e TiN depositados sobre silício.....	79
Tabela 4.4 – Quantidade de N ¹⁵ nos filmes de TiN.....	80
Tabela 4.5 – Determinação da estequiometria do filme de TiN.....	80
Tabela 4.6 – Regiões de fotoelétrons, seus compostos e suas áreas espectrais relativas para as diferentes energias de ligação em cada região para o composto TiN/Ti/HSS M2 nitretado e não nitretado.....	91

RESUMO

Este trabalho apresenta uma análise das superfícies e das regiões interfaciais da estrutura nanométrica de TiN sobre o substrato de aço AISI M2 nitretado a plasma com uso de camada intermediária de Ti. O objetivo da investigação foi identificar os principais componentes químicos formados nesta estrutura e como estes estão distribuídos na região de interface filme-substrato. O efeito da pré-nitretação do substrato nas ligações interfaciais foi o foco principal. A nitretação a plasma do substrato foi do tipo brilhante (*bright nitriding*), ou seja, baixa temperatura (400°C) e mistura pobre em nitrogênio (5% de N₂ em balanço com H₂) para evitar a formação de camada de compostos. Depois de calibradas as taxas de deposição do TiN e do Ti em substratos de silício, filmes ultrafinos de TiN e Ti (menores que 10 nm), a temperatura ambiente, foram depositados por *sputtering* reativo nas amostras de aço rápido. A taxa de deposição e a estequiometria foram obtidas por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e por análises por reações nucleares (NRA). Também foi analisado o perfil de Ti por espalhamento de íons de média energia (MEIS). A caracterização química das superfícies e interfaces das amostras de aço e do sistema composto TiN/Ti/Aço foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). As interfaces e os perfis de concentração do Ti e do N, foram analisada por espalhamento de íons de média energia (MEIS) e pelo uso de ressonâncias estreitas na curva de seção de choque (NRP). Os resultados mostraram a formação de nitretos de ferro e de cromo na camada de difusão da superfície nitretada e uma menor quantidade relativa de óxidos e hidróxidos metálicos nesta superfície. No sistema TiN/Ti/Aço, a nitretação do substrato induziu a formação de uma maior quantidade de nitretos de Ti, Fe e Cr nesta estrutura. As análises dos perfis de concentração mostraram que a interdifusão nas interfaces (TiN/Ti e Ti/Aço) foi significativamente intensificada na amostra com substrato de aço nitretado. O efeito da desoxidação promovido pela nitretação a plasma e o incremento da interdifusão interfacial vão ao encontro de uma transição de propriedades mais suave e de uma maior adesão do revestimento duro ao substrato de aço.

ABSTRACT

This research presents a study about compound formation and interfacial mixing in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided AISI M2 tool steel. The investigation goal was to identify the main components formed by this structure and the effects in the chemical bonding and in the interfacial regions caused by the use of nitriding plasma on the substrate and on the Ti interlayer. The substrate used was bright plasma nitriding to avoid a compound layer formation. Low temperature (400°C) and low-nitrogen mixture (5% of N₂, balance H₂) were used. After the TiN and Ti deposition rate on silicon substrates were calibrated, thin TiN and Ti films (smaller than 10 nm), were deposited on the steel samples by reactive sputtering at room temperature. The deposition rate and stoichiometry of films were determined Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and through Nuclear Reaction Analysis (NRA). The profile of Ti was analyzed through Medium Energy Ion Scattering as well. The chemistry characterization of steel surfaces and interfaces samples of TiN/Ti/Steel structure was made through X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Ti e N interfaces and concentration profile were analyzed through Medium Energy Ion Scattering (MEIS) and through the use of Narrow Nuclear Reaction Profiling (NRP). Results showed the formation of Fe and Cr nitrides in the nitrided steel diffusion layer and a smaller quantity, related to metal oxides and hydroxides, on this surface. In the TiN/Ti/Steel system, the nitriding inducted the formation of a larger amount of Ti, Fe and Cr nitrates on this structure. Concentration profile analyses showed interface interdiffusion (TiN/Ti and Ti/Steel) was significantly intensified in the sample with nitrided steel substrate. The effect of the desoxidation promoted by plasma nitriding and the increasing in the interfacial interdiffusion indicate a smoother property transition and a larger hard coating adhesion on substrate.

1. INTRODUÇÃO

Na literatura, é bem conhecida a existência de diversas tecnologias de modificação superficial que são aplicadas a ferramentas de corte para melhorar o seu desempenho. Nesse contexto, o conhecimento na área de engenharia de superfícies é de fundamental importância para o projeto de sistemas compostos, ou seja, sistemas que combinam as diferentes técnicas existentes, de modo a se obter desta associação resultados superiores aos obtidos com o uso individual de cada técnica. Esse trabalho focalizará o tratamento combinado de modificação superficial produzido pelo processo de nitretação a plasma seguido de um revestimento duro com o uso de camada intermediária, obtido pelo processo de deposição por *sputtering*¹.

A modificação superficial obtida pelo processo de nitretação a plasma em materiais ferrosos, dependendo dos parâmetros, pode apresentar propriedades bem diferenciadas. A camada superficial pode ser formada apenas por uma "zona" de difusão ou um misto de difusão e "zona" de compostos (chamada de camada branca). As propriedades da superfície modificada dependerão do tipo de camada formada e das fases que estarão presentes nessas camadas. De um modo geral, as superfícies nitretadas se caracterizam por uma boa resistência à fadiga e resistência à deformação plástica.

Os revestimentos duros, por sua vez, são largamente utilizados nas ferramentas de corte para reduzirem a fricção, aumentarem a resistência ao desgaste e a erosão, e ainda, melhorarem a estabilidade química e termodinâmica da superfície revestida. Porém, os revestimentos têm uma limitada resistência à carga específica ou concentrada, pois são duros e de baixa ductilidade.

Devido a essa fragilidade, os revestimentos duros dependem sensivelmente da dureza do substrato para sustentá-los (**Steinmann e Hintermann, 1985; Helmersen, et al. 1985**). Esses autores observaram que a carga crítica de aderência dos revestimentos

¹ Traduções para o português como "pulverização" ou "desbaste" não guardam o senso original da expressão, por isso a palavra de origem inglesa *sputtering* será utilizada como tal no texto. Essa expressão é utilizada correntemente no meio científico.

duros produzidos por deposição física de vapor (PVD) e deposição química de vapor (CVD), medida pelo método do teste de risco (*scratch test*), aumenta linearmente com o aumento da dureza do substrato.

A partir destes dados, buscou-se associar os revestimentos duros a substratos de alta dureza e conseqüente maior resistência à deformação plástica. Assim, o processo de nitretação a plasma passou a ser uma boa opção para aumentar a dureza e melhorar a capacidade de sustentação de carga dos substratos de aço para uma posterior deposição de revestimentos duros, surgindo então o tratamento combinado chamado dúplex.

A idéia de combinar as propriedades de ambos os processos no dúplex não foi uma tarefa simples. Os primeiros resultados dessa combinação foram obtidos por Sirvio e Sulomen (**1982**), mas apresentaram-se piores do que àqueles obtidos somente pelo revestimento simples. Estes resultados mostraram duas verdades importantes: que o problema da fragilidade não era só uma questão de sustentação de carga do substrato, e que a adesão não estava só associada à dureza deste, o que os resultados das pesquisas indicavam até então. Essas verdades sinalizam que as ligações químicas envolvidas na interface revestimento-substrato são de significativa importância para o desempenho do sistema combinado.

Outros pesquisadores investigaram o assunto testando outros parâmetros do processo de nitretação a plasma (**Matthews, 1985; Milic, et. al., 1988; Kadlec, et al., 1990; Gredic, et. al., 1993; Zlatanovic, 1994; Hock, et. al., 1995**). Esses, por sua vez, obtiveram resultados mais positivos para tratamentos realizados com misturas gasosas pobres em nitrogênio e em menores tempos e temperaturas de processo. Diversos trabalhos posteriores em que foram estudados diferentes processos de pré-nitretações e diferentes revestimentos, confirmam que o sistema dúplex é bem superior quanto às propriedades tribológicas, comparado com os revestimentos simples (**Hock, et. al., 1996; Podgornik, et. al., 1999, 2001; Batista et al, 2001**). Ressalta-se que para os resultados positivos observados, a variável de resposta mais afetada pelos parâmetros de nitretação foi o estado químico superficial do substrato.

Pela literatura, o tratamento dúplex pode ser dividido em dois grandes grupos, dependendo do tipo de substrato e da aplicação desejada. Segundo Zlatanovic e Munz (**1990 e 1991**), que desenvolveram a pesquisa com aços duros, o sistema dúplex é indicado principalmente para aplicações em que as condições de desgaste são severas, como em ferramentas de corte (aço AISI M35) e matrizes de trabalho a quente (aço AISI H11).

Em todos os sistemas analisados por eles, a adesão dos revestimentos melhorou quando comparada com aquela obtida nos revestimentos simples. Spies et al. (**1995**) corroboram as inferências apresentadas por Zlatanovic e co-autores e sugerem que a resistência ao desgaste é predominantemente afetada pela adesão do filme ao invés da capacidade de sustentação de carga do substrato. Bell et al. (**1990 e 1998**), trabalharam com aços macios, e sustentam a idéia de que o aumento de desempenho do dúplex é obtido a partir da alta resistência à fadiga e da alta capacidade de sustentação de carga das superfícies nitretadas. Também apóiam esse pressuposto Lee et. al. (**1995**).

Outra técnica bastante utilizada para melhorar a adesão de revestimentos duros em substratos de aço, principalmente o nitreto de titânio (TiN), tem sido o uso de uma camada de titânio (Ti) entre o substrato e o revestimento (**Cheng, et. al., 1989, Weiss, 1995 e Perillo, 1998**). Muitos processos industriais PVD TiN adotam a deposição da camada de Ti intermediária como uma prática padrão (**Pan et. al., 1998**). Segundo Chen e Duh (**1992**), a camada intermediária de Ti melhora a adesão do revestimento pela combinação de dois fatores: a absorção (*gettering*) química e o efeito mecânico. Normalmente, o usuário de uma dessas técnicas para melhorar a adesão (nitretação a plasma ou camada intermediária de Ti) exclui o uso da outra.

Mais recentemente alguns pesquisadores investigaram o efeito da nitretação em tratamentos dúplex com TiN (**Franco Júnior, 2003; Kwietniewski, et. al., 2004**). Testes de desempenho quanto ao comportamento mecânico do sistema dúplex, como desgaste e adesão por indentação, têm comprovado a superioridade desse sistema comparado ao revestimento simples. No entanto, poucas investigações foram realizadas no sentido de elucidar o que acontece nas regiões interfaciais do revestimento-substrato que fazem com que a adesão seja melhorada (**Michalski, et. al., 1995; Pan, et. al., 1998; Abisset, et. al., 1998**). Michalski e co-autores estudaram as propriedades de desgaste e corrosão do dúplex TiN/HSS nitretado e inferiram sobre as modificações químicas na interface do sistema. Abisset e colaboradores chegaram a investigar a interface do revestimento V(C,N)/aço de baixa liga nitretado a gás. Pan e demais co-autores investigaram a interface do sistema TiN/Ti/substrato de aço não nitretado. Gontijo et. al. (**2004**) fizeram uma caracterização bastante completa (com técnicas de análise físico-químicas) da nitretação a plasma em ferro. No entanto, os mecanismos responsáveis pela melhoria da adesão nos sistemas combinados ainda são pouco entendidos.

Nesse trabalho, será investigado o efeito da nitretação a plasma no tratamento dúplex com TiN, usando uma camada intermediária de Ti - sistema que combina as duas técnicas mais utilizadas para melhorar a adesão de revestimentos duros. O substrato de aço será o AISI M2 e o revestimento duro o TiN, por estarem bem documentados na literatura.

O objetivo específico é investigar o efeito químico da nitretação a plasma no aço rápido AISI M2, revestido por filmes ultrafinos (nanométricos) de Ti e TiN. A investigação focalizará o transporte atômico nas regiões interfaciais e as ligações químicas que se formam na superfície e na estrutura do sistema TiN/Ti/HSS. Com o uso de técnicas de caracterização nanoscópica, pretende-se contribuir para a compreensão dos fenômenos envolvidos nas interfaces e inferir sobre os possíveis mecanismos envolvidos na adesão e no ganho de desempenho desse sistema.

A caracterização química das superfícies e interfaces da estrutura TiN/Ti/HSS foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (**XPS**, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Na caracterização física do composto foram utilizadas várias outras técnicas, como espectrometria de retroespalhamento Rutherford (**RBS**, do inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*), espalhamento de íons de média energia (**MEIS**, do inglês *Medium Energy Ion Scattering*), análise por reações nucleares (**NRA**, do inglês *Nuclear Reaction Analysis*) e obtenção do perfil de concentração utilizando ressonâncias estreitas na curva de seção de choque (**NRP** ou **NNRP**, do inglês *Narrow Nuclear Reaction Profiling*).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A nitretação a plasma e os revestimentos cerâmicos, principalmente o de nitreto de titânio (TiN), produzidos pelos diferentes métodos de deposição, vêm sendo uma solução importante para a melhoria do desempenho tribológico de ferramentas de corte desde a década de 70 (**Edenhofer, 1974; Spalvins, 1989; Voguel e Bergmann, 1986**).

Nas décadas de 80 e 90, diversos avanços foram obtidos na melhoria e no controle dos parâmetros desses processos, resultando em ganhos significativos de desempenho quanto ao desgaste. Na nitretação a plasma, parâmetros como a mistura gasosa, pressão na câmara de trabalho, temperatura, tempo, frequência e fator de trabalho (no caso de plasma pulsado), bem como a influência do estado superficial prévio, já foram investigados (**Bougdira, et. al., 1991; Béjar e Vranjican, 1992; Fancey, et. al., 1995; Tier, 1998; Pessin, et. al., 1997 e 2000; Rocha, 2000**). Sobre a deposição de filmes simples de TiN por processos de deposição a partir da fase vapor (CVD e PVD), foram investigados os efeitos da temperatura do substrato, material, contaminação, *bias voltage*, estado superficial prévio e espessura do revestimento, entre outros (**Perry, 1983; Hibbs, et. al., 1984; Hultman, et. al., 1985; Perry, 1987; Sanders e Verspui, 1988; Berg, et. al., 1991; Ahern e Hashmi, 1992; Franco Jr. et. al., 2000; Wang, et. al., 2004**).

Embora cada um desses processos proporcione melhoras expressivas no desempenho quanto ao desgaste, em aplicações envolvendo componentes mecânicos operando em altas velocidades, altas pressões de contato, altas temperaturas, cortes intermitentes ou ambientes agressivos, falhas superficiais são comuns e acabam restringindo o uso individual de tais tratamentos de superfície. O uso combinado de diferentes tratamentos ou revestimentos superficiais tem sido a alternativa mais eficiente para a obtenção de propriedades superiores tanto no revestimento quanto na adesão deste ao substrato (**Caicedo, et. al., 2007**).

A seguir, é realizada uma breve revisão sobre os processos de modificação superficial que foram utilizados no revestimento combinado estudado neste trabalho.

2.1. Nitretação a plasma

A nitretação a plasma, também chamada de nitretação iônica (*ion nitriding*) ou nitretação por descarga incandescente (*glow discharge*) é um processo conhecido desde o início do século passado, patenteada por J.J. Egan, já em 1931 nos Estados Unidos e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial (Kurney, et. al., 1986). O equipamento é constituído basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator.

A nitretação iônica é um processo termo-físico-químico incentivado não só pelo efeito da temperatura, mas também pela ação cinética de íons acelerados contra um substrato (cátodo) devido à diferença de potencial elétrico entre este e as paredes do reator (ânodo). A amostra ou substrato é colocado numa câmara de vácuo ou reator, onde uma atmosfera nitretante, geralmente um mistura gasosa de N_2-H_2 , a baixa pressão, na faixa de 100 a 1000 Pa (1 a 10 mbar), é ionizada por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre 400 e 1200 V entre o ânodo e o cátodo (Figura 2.1).

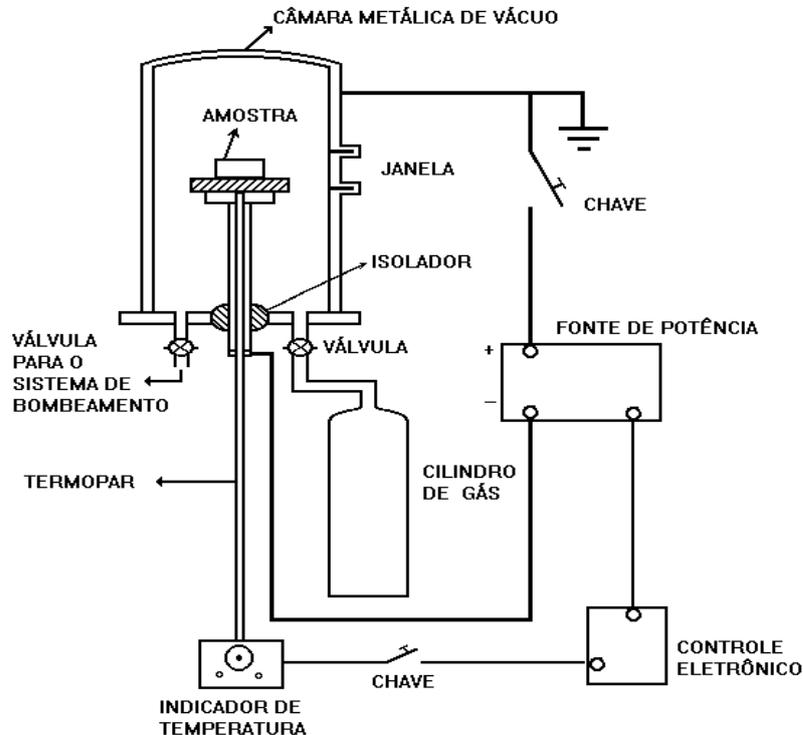


Figura 2.1 – Representação esquemática de um equipamento para nitretação a plasma (Kunrath Neto, 1995).

Por meio de uma descarga elétrica é gerado e mantido o plasma. Através do plasma íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam a peça com considerável energia cinética. O bombardeio iônico associado à densidade de corrente que atua na amostra, na ordem de 0,5 a 3 mA/cm², produz o aquecimento necessário no substrato, garantindo assim a difusão do nitrogênio. A uniformidade de temperatura é alcançada através da condutividade térmica do componente, geralmente não sendo necessário aquecimento externo. O sistema de controle de potência elétrica (tensão e corrente) mantém a temperatura de tratamento constante, em geral na faixa de 400 a 550°C. A pressão de trabalho normalmente permanece constante.

Os processos de modificação de superfície são realizados na região de descarga luminosa anômala de alta densidade de corrente (região F-G do gráfico da Figura 2.2). Nessa região, a relação entre tensão e densidade de corrente elétrica é linear, o que favorece o controle do processo por esses parâmetros.

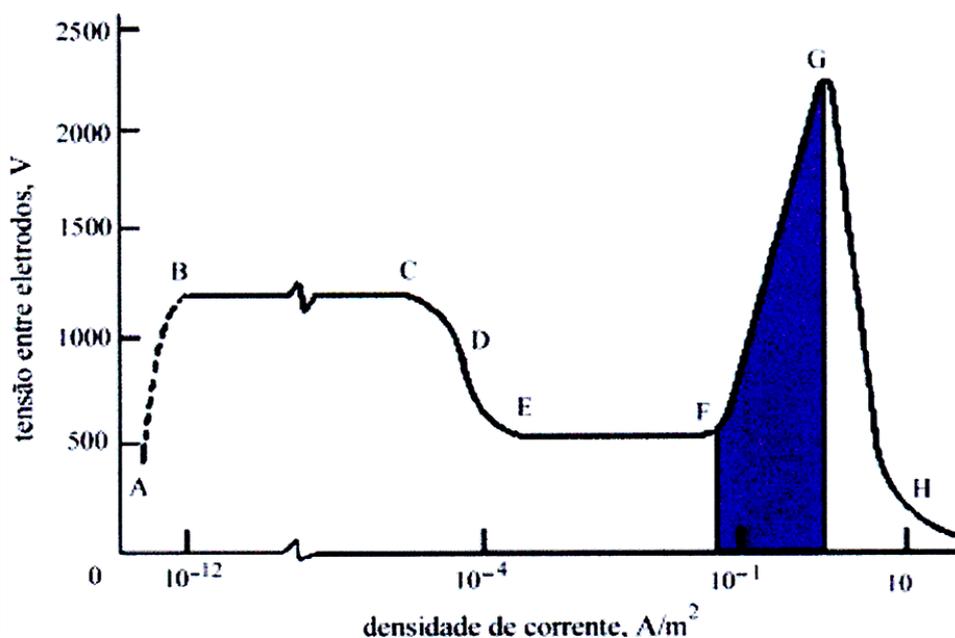


Figura 2.2 – Curva tensão x densidade de corrente elétrica, região de descarga anômala onde ocorre o processo de nitretação a plasma (**Edenhofer, 1974**).

Praticamente toda a queda de potencial ocorre dentro de poucos milímetros da superfície da peça e essa região aparece como uma franja luminosa. A borda luminosa formada sobre a superfície da peça segue todo o seu contorno, garantindo a uniformidade do processo, independente da distância das paredes da câmara (Figura 2.3). Entre o cátodo e essa luminescência existe um espaço escuro que é chamado de bainha catódica, e, pelo

ajuste da mistura gasosa, pressão do gás e dos parâmetros elétricos, é possível controlar a sua espessura e a sua penetração em variações geométricas da superfície, como furos passantes e furos cegos, longos e estreitos (**Kunrath Neto, 1995; Rocha, 2006**).

A espessura da bainha representa o livre caminho médio para a formação de íons capazes de manter a descarga luminosa. Leyland e colaboradores (**1990**) mostraram que a espessura da bainha está relacionada com o grau de ionização do plasma, pois é nessa região que ocorre a transferência de cargas, produção de elétrons secundários, excitações e ionizações, responsáveis pela geração do nitrogênio atômico, exercendo, portanto, uma influência importante sobre o crescimento da camada nitretada. Os íons formados no plasma são complexos e embora não seja necessário conhecer a composição iônica para obter sucesso na nitretação, o conhecimento dos parâmetros que controlam as características do plasma como a composição da mistura do gás, a pressão e voltagem, juntamente com a densidade de corrente e temperatura do cátodo, asseguram a reprodutibilidade do tratamento.

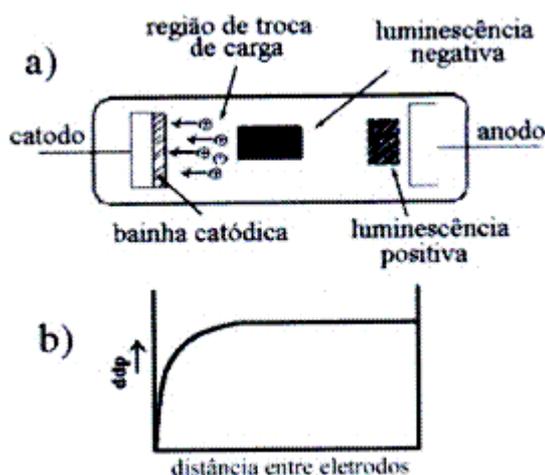


Figura 2.3 – Aspecto do plasma durante a descarga anômala (a) e queda de tensão na região catódica (**Edenhofer, 1974**).

2.1.1. Mecanismos de formação da camada nitretada

A superfície do substrato (cátodo) é a região mais importante no estudo da nitretação iônica, porque é nesta que se desenvolve a maioria dos eventos responsáveis pelas características da camada nitretada. Dentre estes eventos, destacam-se: a emissão de elétrons secundários, o *sputtering* da superfície, a dissipação de calor pelo bombardeio das partículas, a criação de defeitos na rede cristalina da amostra ou peça, a formação de

nitretos e a adsorção e a difusão de nitrogênio (**Chapman, 1980; Edenhofer, 1974**). De um modo geral, quando um íon energizado colide com a superfície do cátodo, ele produzirá, além de elétrons secundários, *sputtering* dos átomos contaminantes da superfície do substrato ou do material de interesse. Ele pode também ser refletido pela superfície como íon de alta energia (colisão elástica) ou como uma partícula neutra. A Figura 2.4 resume os principais eventos na superfície do substrato durante o bombardeamento iônico.

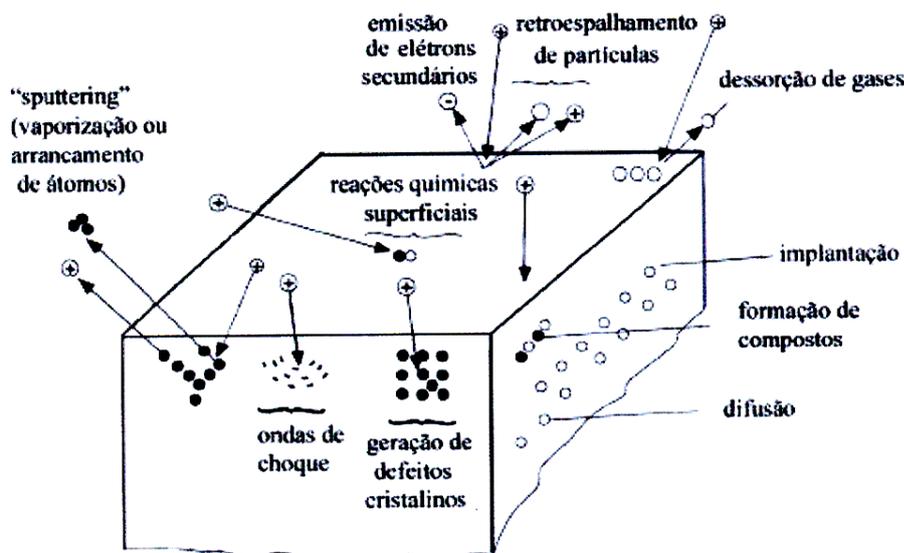


Figura 2.4 – Principais eventos na superfície do substrato durante o bombardeio iônico (**Holmberg e Matthews, 1994**).

Devido à complexidade das espécies ativas presentes no plasma – superfície do cátodo, da interação entre estas espécies e também destas com a superfície a ser nitretada, até o presente momento não foi possível a criação de um modelo único de transferência de massa dos elementos intersticiais para o substrato. Vários modelos para descrever o mecanismo da nitretação já foram propostos (**Rie, 1989**). Um dos primeiros modelos proposto e o mais conhecido é o de Kölbel (**Edenhofer, 1974**). Um esquema desse modelo é mostrado na Figura 2.5.

Kölbel propôs um mecanismo mais genérico tanto do ponto de vista da interação física, como da interação química do plasma com a superfície. Este modelo é aceito pela maioria dos pesquisadores da área e apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos, entretanto, sem apontar que efeito é dominante. No esquema apresentado, íons são acelerados para a superfície do substrato, bombardeando-o, produzindo assim, além de aquecimento e defeitos na rede, arrancamento de átomos da sua superfície (*sputtering*). Estes átomos arrancados reagem com as espécies do plasma formando compostos instáveis

do tipo FeN. Os nitretos se depositam na superfície do substrato e são recombinados para formarem nitretos mais estáveis. O excesso de nitrogênio difundirá para o interior do substrato como soluto, se combinará com os elementos de liga para precipitar outros nitretos, ou ainda, voltará para o plasma. Neste modelo, o fator dominante na absorção do nitrogênio está associado com o processo de *sputtering* e a difusão do nitrogênio se dá somente após este ser liberado do processo de condensação de nitretos. A zona mais interna formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra é chamada de zona de difusão e a zona mais superficial é chamada de zona de compostos. A zona de difusão é formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz e alguns precipitados dispersos de nitreto de ferro ou outros nitretos de elementos de liga presentes no aço. A zona de compostos é formada basicamente pelas fases γ' - Fe₄N e ϵ - Fe₂₋₃N, considerando-se uma matriz de ferro ou liga de ferro.

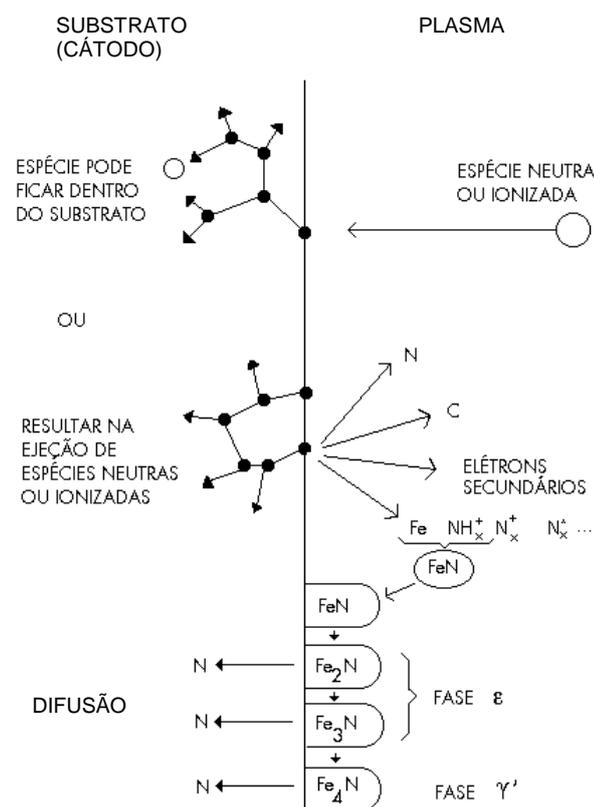


Figura 2.5 – Mecanismo da nitretação segundo Kölbel (Adaptado de **Edenhofer, 1974**).

Lakhtin, et al (1970), assim como Jones, et al.(1986), acreditam que a transferência de massa das espécies NH⁺ e NH₂⁺ seja o mecanismo predominante no processo. Estes autores observaram que para uma atmosfera de nitrogênio e argônio, os íons N⁺ e N⁺⁺ são os íons dominantes. O argônio possui uma maior taxa de sputtering que o nitrogênio. Sob

estas condições, o *sputtering* do ferro é maior e mais nitretos de ferro deveriam ser formados, porém isto não acontece. Estudos mostram que misturas de nitrogênio-argônio produzem camadas com menores durezas e profundidades. Quando uma pequena quantidade de hidrogênio é adicionada à mistura, as concentrações de N^+ e Ar^+ são drasticamente reduzidas com os íons H^+ e NH_x^+ tornando-se os íons dominantes. Nestas condições, a probabilidade de formação de nitretos deveria ser menor devido à pequena concentração de nitrogênio. Ao contrário disto, constatou-se que a adição do hidrogênio produz um aumento na dureza da camada. Quando o argônio é completamente substituído pelo hidrogênio, a camada aumenta mais ainda. Destas observações Jones e colaboradores concluíram que o processo deve ser controlado pelos radicais NH_x^+ . Eles observaram também que, embora o *sputtering* tenha sido evidente no processo, não consistiu num mecanismo dominante.

O modelo proposto por Tibbetts (**1974**) contraria completamente o modelo de Jones e demais colaboradores. Ele é baseado na transferência de átomos neutros para a superfície da peça. Num arranjo experimental, Tibbetts colocou um tubo de aço próximo e perpendicular a uma tela catódica e a um potencial flutuante. Após 3h de tratamento, o tubo foi cortado em fatias e a concentração de nitrogênio foi analisada. Para pontos mais distantes da tela catódica, ele observou que a concentração de nitrogênio foi superior ao previsto teoricamente para pontos mais distantes do cátodo. Sabendo-se que espécies eletronicamente excitadas possuem tempo de vida inferior a 0,04s e que moléculas vibracionalmente excitadas possuem um tempo de vida mais longo, ele concluiu que a nitretação iônica é controlada principalmente pelas espécies neutras. A contribuição das espécies da forma NH_x é secundária. Tibbetts atribuiu o aumento da nitretação, observado pelos outros pesquisadores, ao efeito da redução dos óxidos da superfície pela presença do gás hidrogênio.

Outro modelo que merece destaque é baseado na formação e difusão de pares íons de nitrogênio - vacâncias. Este modelo, proposto por Brokman e Tuler (**1981**), tenta explicar a taxa de nitretação a plasma mais acelerada que a nitretação gasosa (mais de 4 vezes), através de uma expressão teórica para o coeficiente de difusão local efetivo. Eles partem de resultados da literatura onde é afirmado que entre dois a três pares de defeitos de Frenkel, por íon, são formados na região bombardeada. Os íons estáveis na superfície do metal são aqueles que são conjugados por forças eletrostáticas para as vacâncias formadas pelo bombardeamento. Os pares íons-vacâncias migram no volume pela difusão de vacância substitucional, ao contrário do que é esperado, que é o mecanismo de difusão intersticial dos

átomos de nitrogênio. Este processo de difusão é muito mais rápido que o de difusão intersticial.

O efeito da concentração de hidrogênio na mistura nitretante também foi exaustivamente estudado por diversos autores (**Petitjean, et. al., 1984; Knewstubb, et. al., 1962; Bougdira, et. al., 1991; Rusnák, et. al., 1993**). Observou-se que o hidrogênio possui um grande efeito na nitretação. Concentrações em torno de 10% de H₂ levam a um grande acréscimo na corrente de descarga e na temperatura da amostra, promovendo um aumento na taxa de *sputtering* e na difusão do nitrogênio. Vários tratamentos efetuados nessa concentração mostraram que a taxa de nitretação e a dureza superficial também são maiores (**Petitjean, et. al., 1984**). Este efeito pode ser devido à redução de óxidos da superfície pelo hidrogênio. Outra explicação para este aumento de corrente é a mudança da mobilidade iônica na bainha catódica, causado pelo aumento do fluxo de íons molecular hidrogênio - nitrogênio (**Hudis, 1973**). A adição de hidrogênio na mistura gasosa também provoca um aumento da população de espécies excitadas no plasma (NH⁺, Fe, N⁺, N₂⁺, N₂^{*} e N) e, em consequência, alterações no suprimento de nitrogênio atômico. Além disso, a presença de pequenas quantidades de hidrogênio leva à produção de estados metaestáveis do hidrogênio. Esses estados metaestáveis transferem facilmente suas energias para o nitrogênio e o ferro por serem de magnitudes semelhantes.

2.1.2. Sistemas de Equilíbrio de Fases

O entendimento do mecanismo de endurecimento superficial dos aços em função dos tratamentos térmicos e termoquímicos passa pelo conhecimento das formas alotrópicas do ferro, da solubilidade de elementos substitucionais e intersticiais neste, da influência dos elementos de liga nas condições de equilíbrio termodinâmico e da formação de carbeto, nitreto e carbonitreto com suas diferentes morfologias. Os sistemas de equilíbrio de fases são de grande valia para este entendimento. Como o foco deste trabalho é a nitretação a plasma do aço rápido (AISI M2), serão abordados brevemente os sistemas Fe-N, Fe-C-N e algumas considerações sobre outros elementos presentes na liga.

Sistema Fe-N

A nitretação a plasma é classificada como um tratamento termoquímico ferrítico para as ligas ferrosas, pois o tratamento é realizado em temperaturas inferiores a 590 °C, a

temperatura eutetóide do diagrama de equilíbrio de fases Fe-N (Figura 2.6). Abaixo do eutetóide não há transformação de fase austenítica, assim evita-se distorções devido a variações de volume no processo de aquecimento e resfriamento do material, normalmente existente em outros tratamentos termoquímicos.

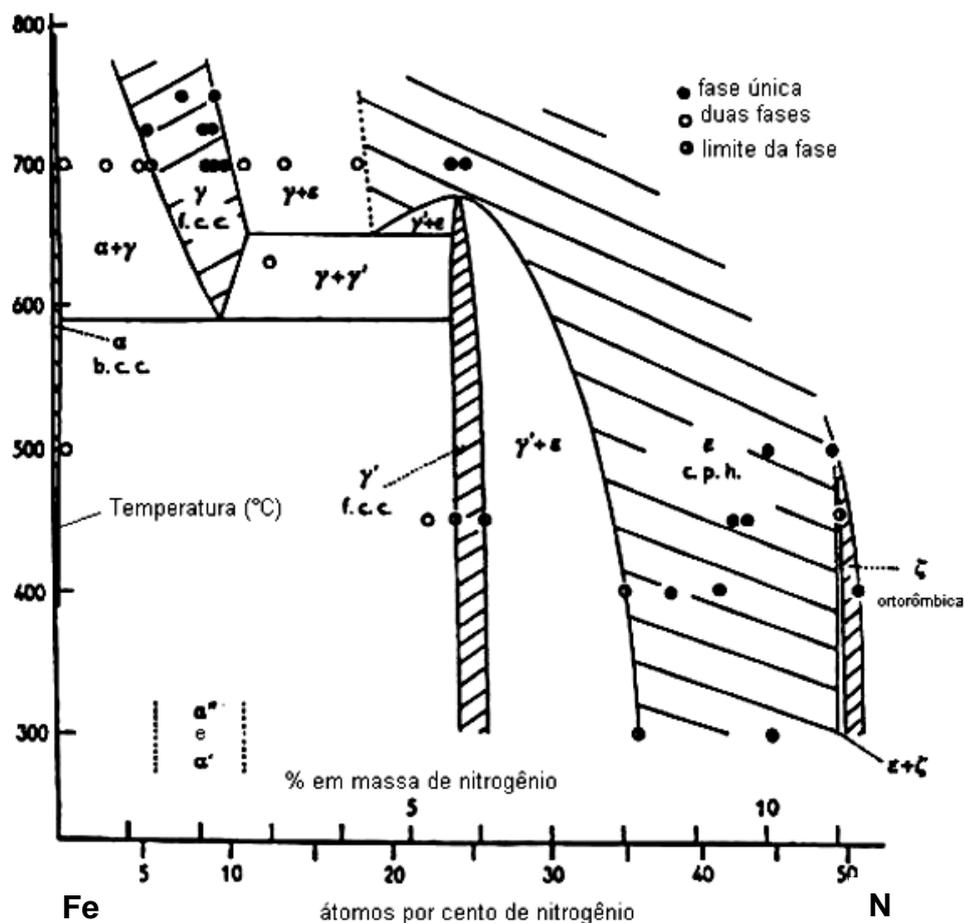


Figura 2.6 – Diagrama de fases Fe-N (Lieneweber, 1999).

Nas temperaturas usuais dos processos industriais de nitretação, a solubilidade do nitrogênio na ferrita ($Fe\ \alpha$, CCC) é de aproximadamente 0,08 % em massa, na temperatura de 590 °C, conforme diagrama de fases. Acima deste valor de concentração, por difusão intersticial, o nitrogênio em excesso se reorganiza e uma nova fase se forma na matriz de ferro, a fase γ' ou Fe_4N , com estrutura CFC e teor de nitrogênio entre 5,6 e 5,9% em massa. Esta fase é estável para temperaturas inferiores a 680 °C. Acima desta concentração, o nitrogênio em excesso se reorganiza para formar a fase ε ou $Fe_{2-3}N$, com uma estrutura cristalina hexagonal compacta e teor de nitrogênio entre 5,9% e 7,4% em massa. Para temperaturas inferiores a 450 °C e teores de nitrogênio entre 11,1 e 11,3% em massa, tem-

se a existência da fase ξ ou Fe_2N , de estrutura cristalina ortorrômbica. Acima desta temperatura esta fase facilmente se decompõe.

Entre 1,3 e 2,6 % de nitrogênio em massa, tem-se um campo formado pelas fases α' e α'' . Estas fases se formam em temperaturas na faixa dos 220 °C. De acordo com Jack (1973) a fase α' tem estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC). Nesta fase, os átomos de N ocupam ao acaso os espaços vazios locais na sub-rede metálica. Na saturação, esta fase transformar-se em α'' , de composição Fe_{16}N_2 , cuja distribuição dos átomos de N é ordenada. Este nitreto precede a formação do nitreto γ' - Fe_4N . A fase α'' apresenta morfologia acicular e a fase γ' a forma de agulhas (Oliveira, et. al., 2002). Segundo Alves Junior (2000), α'' - Fe_{16}N_2 é uma fase de transição entre a martensita e γ' - Fe_4N (TCC para CFC). A tabela 2.1, resume as fases do sistema Fe-N.

Tabela 2.1 – Fases presentes no sistema Fe-N a 500 °C (Jack e Jack, 1973; Lieneweber, 1999).

Fase	Composição nominal	Faixa de composição de N		Parâmetros de rede (Å)	Estrutura cristalina
		% atômica	% massa		
Ferrita (α)	Fe	0,4	0,08	a = 2,866	ccc
Austenita (γ)	Fe	>10,6	2,8	a = 3,572	cfc
α'	Fe_8N	2,8 – 9,5	0,7-2,6 (200 °C)	a = 2,867 c = 3,145	tcc
α''	Fe_{16}N_2	11,1 (200 °C)	2,8 (200 °C)	a = 5,720 c = 6,292	tcc
γ'	Fe_4N	20	5,6 – 5,9	a = 3,795	cfc
ε	Fe_{2-3}N	18-33	7,4-11	a = 2,764 c = 4,419	hcp
ξ	Fe_2N	33,3	11,1-11,3	a = 5,530 b = 4,480 c = 4,425	ortorrômbica
γ''	FeN	~40	~13	----	cfc

Sistema Fe-C-N

Quando a nitretação é realizada em aços, ou quando se utiliza simultaneamente misturas gasosas ricas em carbono e nitrogênio, que elevam o potencial químico destes elementos na atmosfera, e que posteriormente se difundem através da superfície do ferro, o sistema de equilíbrio de interesse passa a ser o sistema ternário Fe-C-N. As fases presentes nesse sistema são as mesmas dos sistemas binários Fe-N e Fe-C. A diferença está no fato de que certas fases aparecem com concentrações diferentes do que nos sistemas binários em

das concentrações de C e N. Mais recentemente, Santos et al, (2001) comprovaram teoricamente que o nitreto Fe_3N é mais estável que o carbeto Fe_3C .

Segundo Bell (2001), os seguintes eventos devem ocorrer para o caso de nitretação de aços de alto teor de carbono que são tratados sob uma atmosfera com um largo intervalo de atividade do C:

- A ferrita e cementita dissolvem o nitrogênio;
- A cementita transforma-se em ϵ segundo: ferrita + cementita \rightarrow ferrita + ϵ ;
- A fase ϵ cresce, consumindo ferrita, até que a camada de compostos seja formada;
- O crescimento da camada de compostos monofásica é controlado pela difusão de N.

Durante a nitretação de aços de baixa liga também foi observado que a cementita da perlita transforma-se em $Fe_{2-3}N$. Estas observações levaram Slycke (1988) a propor um diagrama de fases modificado para o sistema Fe-C-N (Figura 2.8) que mostra especialmente a existência de ambas as fases, α e ϵ , no mesmo campo, fato que é observado na prática durante o tratamento termoquímico de nitrocarburação ferrítica.

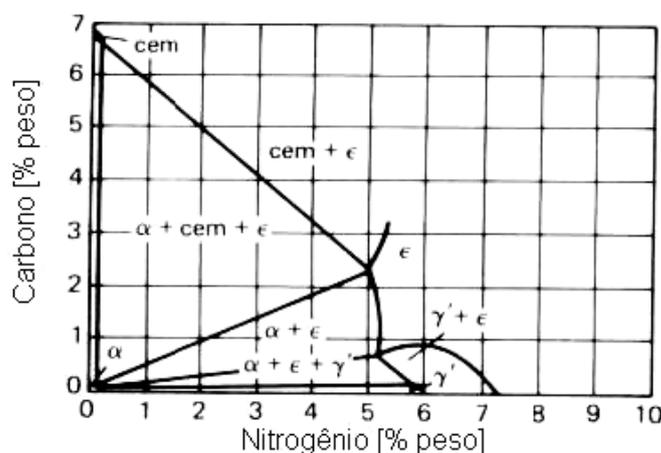


Figura 2.8 - Diagrama de Fases Fe-C-N proposto por Slycke (1988).

Outros sistemas importantes

Considerando que o aço rápido AISI M2 tem outros elementos de liga importantes além do carbono, como o Cr, V, Mo e W, e que esses elementos causam modificações significativas nos diagramas de fases, como contração/expansão dos campos de fase; deslocamentos das curvas de transformação e formação de novas fases (Chiaverini, 1998); convém fazer algumas considerações sobre a influência desses elementos nos sistemas considerados inicialmente.

O cromo é um dos elementos mais importantes da liga considerada (aço M2). Ele age na contração do campo austenítico no sistema Fe-C-Cr, favorecendo a formação de carbeto complexos de elementos de liga. O cromo pode ser dissolvido na cementita formando carbeto $(Fe, Cr)_3C$ ou M_3C , ou ainda, formar outros carbeto complexos do tipo $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 . Na nitretação, ocorre a formação de nitretos de cromo CrN e/ou Cr_2N . Devido a alta afinidade do nitrogênio pelo cromo, esses nitretos se formam rapidamente e preferencialmente aos nitretos de ferro, fazendo parte da camada nitretada. (**Kieckow, et. al., 2006**). O CrN possui 21,2% em massa de nitrogênio e tem estrutura cristalina cúbica de face centrada, enquanto que o Cr_2N possui 11,85 % em massa de nitrogênio e tem estrutura cristalina hexagonal compacta.

Nas temperaturas de nitretação, os nitretos MoN e VN também são estáveis. A formação destes nitretos, juntamente com o de cromo, é indispensável para a obtenção de uma camada nitretada de alta dureza, boa resistência ao desgaste e a corrosão. A dureza desses nitretos é maior que a dos nitretos de ferro.

2.1.3. Estrutura da camada nitretada

A camada nitretada obtida por nitretação a plasma e por processos convencionais aparentemente tem a mesma estrutura macroscópica. Porém, uma análise microscópica pode revelar diferenças significativas. O processo a plasma apresenta como principal vantagem um maior controle da camada nitretada. Cada parâmetro tem a sua influência específica sobre a camada nitretada que será formada. A figura 2.9 mostra a micrografia da camada nitretada de um aço AISI M2 obtida por processo a plasma.

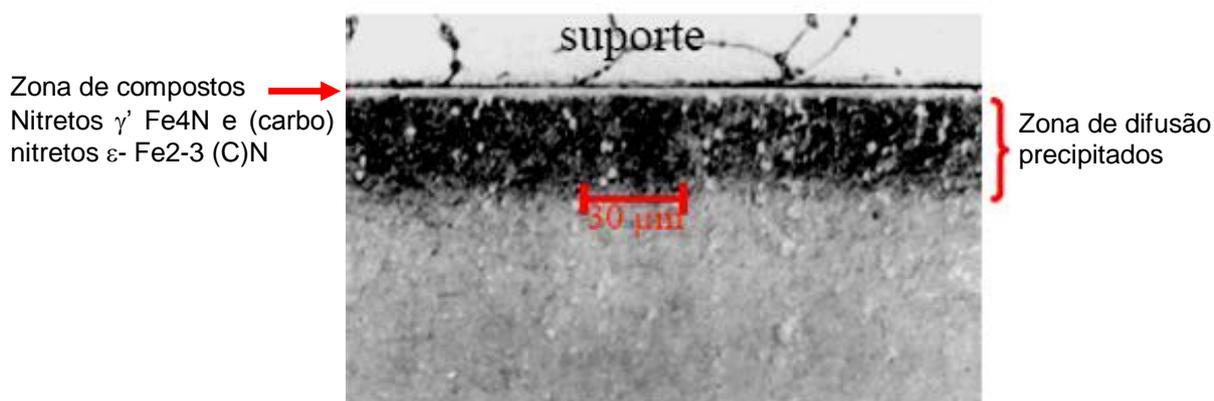


Figura 2.9 – Micrografia óptica da camada nitretada de um aço rápido AISI M2 (**Rocha, 2006**).

De um modo geral, a camada ou zona de compostos é bifásica (composta por nitretos γ' - Fe_4N e carbonitretos ε - $\text{Fe}_{2-3}(\text{C})\text{N}$). Nitretos de elementos de liga também podem estar presentes nessa camada. Pelo ajuste de parâmetros é possível obter uma camada nitretada monofásica γ' ou ε .

A zona de difusão, logo abaixo, é o resultado de diversos eventos que acontecem em decorrência da difusão do nitrogênio para o interior do substrato ferroso. As principais transformações são: precipitação de nitretos a partir da saturação do nitrogênio na ferrita; geração de tensões residuais; redistribuição do carbono e precipitação de cementita em contornos de grão.

A saturação de nitrogênio na martensita e a precipitação de nitretos geram tensões residuais. A precipitação de nitretos a partir de carbeto complexos, libera carbono. A difusão continuada do nitrogênio a partir da superfície e as tensões residuais de transformação provocam uma redistribuição do carbono. Parte é perdida para a superfície (descarbonetação) e parte difunde para o interior do substrato, livre de tensões, provocando o seu acúmulo na frente de nitretação (final da zona de difusão) (**Franco Júnior, 2003 e Kwietniewski, et. al., 2004, Tier, et. al., 2006**). A Figura 2.10 apresenta a variação da composição dos principais elementos químicos do aço rápido AISI M2, em função da profundidade da camada nitretada obtida por Espectroscopia Óptica em Descarga Incandescente (GDOS), onde pode ser observado o fenômeno da redistribuição do nitrogênio e do carbono no processo de nitretação a plasma, comentado anteriormente.

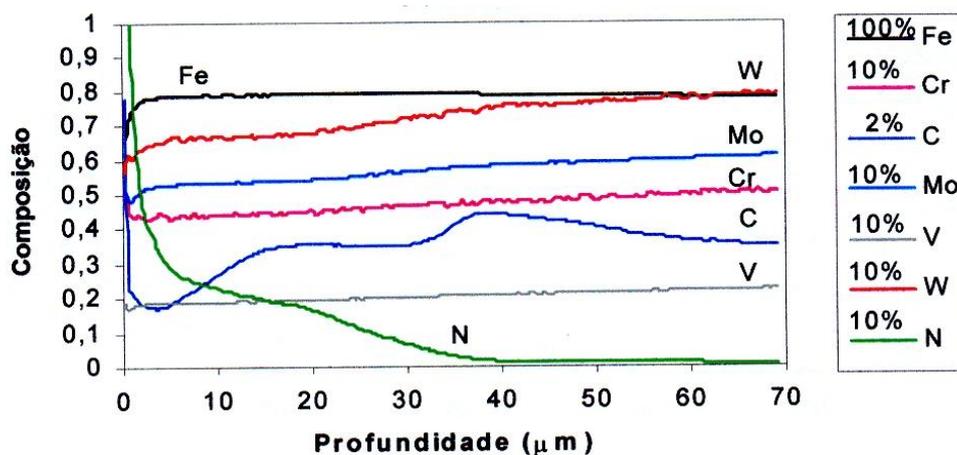


Figura 2.10 – Análise GDOS em amostra de aço AISI M2, nitretado em 500°C, 1 h, 25% N_2 , 400 Pa (**Tier, 2006**).

Em processos conduzidos em temperaturas mais elevadas, o carbono acumulado na frente de nitretação pode induzir a precipitação de cementita nos contornos de grão e

fragilizar a base da camada nitretada. A Figura 2.11 mostra este efeito da precipitação da cementita em contornos de grão (**Tier, 1998**).

Como pode ser observada na Figura 2.10, a distribuição do nitrogênio tem um formato parabólico de acordo com a segunda lei de Fick para a difusão (**Callister Jr, 2001**). No entanto, alguns fatores devem ser considerados na cinética da difusão do nitrogênio. O primeiro, é que a difusividade do nitrogênio no nitreto de ferro γ' e ϵ é menor do que na ferrita. O segundo fator, é que o carbono, para concentrações mais elevadas, interfere na difusão do nitrogênio, dificultando-a, provocando assim o seu acúmulo na superfície. A formação de uma camada de compostos na superfície irá dificultar ainda mais a difusão do nitrogênio para o interior da amostra, diminuindo assim a zona de difusão e aumentando a zona de compostos. Vale lembrar que elementos de liga como o V, Cr, Mo, Al e Ti também são fortes formadores de nitretos, influenciando na cinética da difusão. Outra consideração importante é que o coeficiente de difusão é função da temperatura, portanto, esse efeito é mais pronunciado em processos de nitretação conduzidos em temperaturas mais elevadas, o que pode ser visualizado na Figura 2.12. Também é em temperaturas mais elevadas e em atmosfera rica em nitrogênio que o fenômeno da precipitação da cementita nos contornos de grão acontece (Figura 2.11).

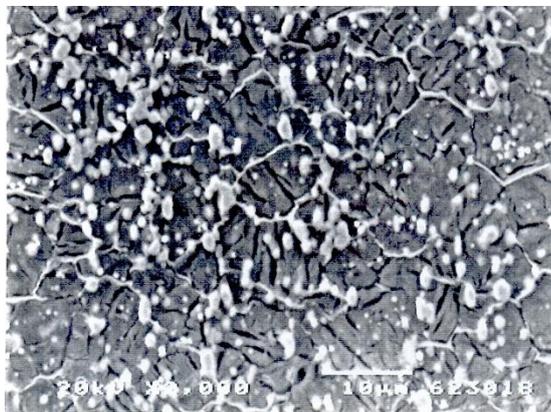


Figura 2.11 – Precipitação de cementita nos contornos de grão de amostra de aço ABNT M2 nitretada em 550°C, 10 horas, 75% N₂, 400 Pa (**Tier, 1998**).

A distribuição do nitrogênio na amostra nitretada (Figura 2.10) também tem uma forte correlação com o perfil de microdureza e com o perfil de distribuição de tensões residuais compressivas da camada, cujos valores máximos encontram-se próximos à superfície, diminuindo na direção do núcleo do substrato, na medida em que o nitrogênio da camada de difusão diminui.

Conforme já mencionado, a camada branca ou zona de compostos pode ser suprimida no processo de nitretação a plasma, dependendo dos parâmetros utilizados. O tempo, a temperatura e a percentagem de nitrogênio na mistura gasosa são os parâmetros que mais interferem na formação desta camada (Sun e Bell, 1991). Por isso, através da variação destes parâmetros, é conveniente obter experimentalmente a curva "potencial de início de formação de camada branca", ou pelo menos, conhecer o comportamento do aço em que será aplicado o processo de nitretação a plasma. Como exemplo, a Figura 2.13 apresenta esta curva para o aço ABNT 4140.

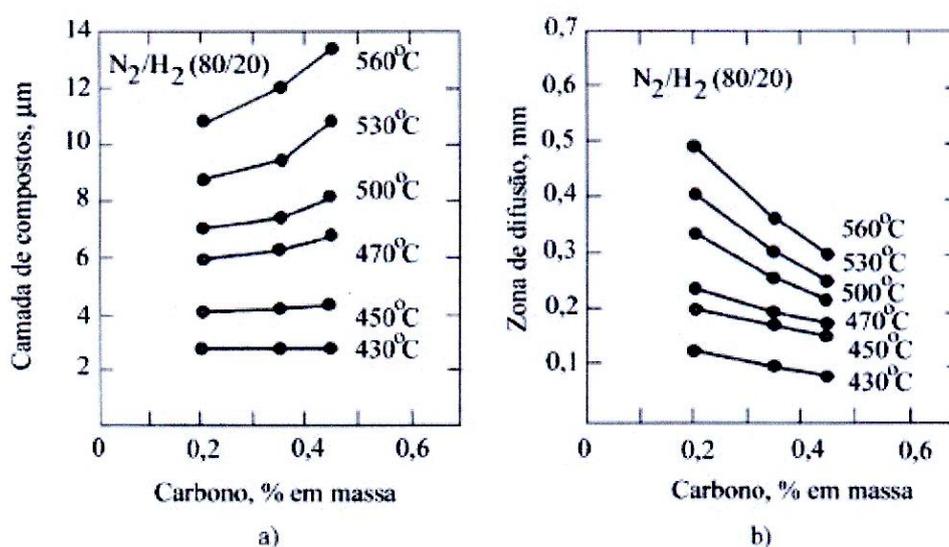


Figura 2.12 – Influência da temperatura e do teor de carbono na espessura da camada nitretada: a) zona de compostos e b) zona de difusão (Cho e Lee, 1980).

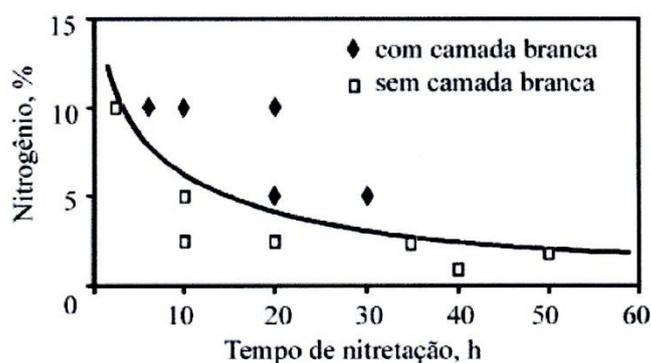


Figura 2.13 – Curva "potencial de início de formação de camada branca" para o aço ABNT 4140 (0,3% C; 1,0% Cr; 0,2% Mo). Temperatura de nitretação: 480 °C (Sun e Bell, 1991).

Sun e Bell (1997) também mostraram que a posição da curva "potencial de início de formação de camada branca" é influenciada pelos teores de elementos de liga e de carbono

do substrato. Verificou-se que os elementos de liga formadores de nitretos (no exemplo citado, o cromo e o molibdênio), deslocam a curva para cima, retardando a formação dos nitretos de ferro, por isso é mais fácil formar camada de compostos em um aço ao carbono do que num aço ligado como o aço M2, utilizado nesta investigação.

2.2. Fatores determinantes da adesão

Em se tratando de tratamentos combinados, convém fazer alguns comentários sobre alguns fatores que são importantes, e de certa forma determinantes para uma boa adesão entre o substrato e um revestimento duro, que é o caso do dúplex TiN/HSS. Os fatores enfatizados pela literatura podem ser resumidos em três grupos principais:

- a) Propriedades revestimento-substrato.
- b) Tipo de interface revestimento-substrato.
- c) Estrutura e tensões residuais do revestimento.

2.2.1. Propriedades do revestimento-substrato

Os diversos estudos sobre o assunto têm mostrado que a adesão entre revestimento-substrato melhora quando as propriedades físicas e mecânicas de ambos são compatíveis e/ou próximas. No caso particular do dúplex TiN/HSS, alguns dados compilados encontram-se nas Tabelas 2.2 e 2.3.

Tabela 2.2 – Propriedades físicas do TiN e HSS (**Hedenqvist, 1990**).

	TiN	HSS
Densidade (g/cm ³)	5,44; 5,2	8,16 – 8,26
Temperatura de fusão (°C)	2948 ± 50; 2930	1450-1500
Condutividade térmica (W/mK)	21 (100 K) e 67,8 (1773 K)	16,8 – 23,9 (300K) e 25,1-28,5 (773 K)

Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas do TiN e HSS em temperatura ambiente (**Hedenqvist, 1990**).

	TiN	HSS
Módulo de elasticidade (GPa)	251; 616	229-237
Expansão térmica (K ⁻¹)	8 x 10 ⁻⁶	8,4-10,7 x 10 ⁻⁶
Dureza (HV)	2000-2500	700-1000

Observa-se que as diferenças mais significativas são na temperatura de fusão, módulo de elasticidade (E) e na dureza (H). Como o módulo de elasticidade diminui com o aumento

da temperatura, para uma temperatura mais elevada espera-se que a rigidez do aço seja mais afetada do que a do TiN, pois a sua temperatura de fusão é praticamente a metade da do TiN. A dureza do aço além de ser menor também é limitada pela temperatura. A dureza do HSS diminui gradativamente até aos 600 °C. Acima desse valor, a dureza cai drasticamente (limite da dureza a quente do HSS). Dados sobre a dureza a quente do TiN na literatura são raros. Munz (**1985**) diz que é relativamente constante para temperaturas acima de 600 °C. Em contraste, Quito et al. (**1987**) mencionam uma dureza na faixa de 600 HV para 1000 °C. Resultados experimentais em operações de corte com ferramentas de aço rápido revestidas com TiN têm mostrado que em velocidades de corte relativamente elevadas (temperaturas acima de 600°C) ocorre a cedência do substrato e o colapso da ferramenta (**Kieckow et al., 2006**).

Coefficientes de expansão térmica diferentes entre o revestimento e o substrato geram tensões de cisalhamento na interface de ambos, quando ocorre variações de temperatura, podendo levar ao colapso a ferramenta. Essas tensões podem ser geradas por ocasião da aplicação do composto em serviço, como num processo de usinagem, ou da deposição do revestimento duro, dependendo do processo de deposição. Ahern e Hashmi (**1992**) alertam para este problema e sugerem temperaturas menores para a deposição do TiN para minimizar essas tensões.

A razão entre a dureza e o módulo de elasticidade (H/E), fornece uma indicação qualitativa da resistência ao desgaste do material (**Leyland e Matthews, 2000**). Quanto mais alta for esta razão, maior será a carga necessária para produzir deformação plástica e maior à recuperação elástica do material. Isso resulta em máxima resistência ao desgaste (**Lancaster, 1963**).

No caso de revestimentos duros, quanto mais próxima for a razão H/E do revestimento, e a razão H/E do substrato, maior será a adesão entre estes dois materiais envolvidos (**Sun, et. al., 1995; Zlatanovic, et. al., 1996; Leyland e Mattheus, 2000**).

Nesse contexto, a pré-nitretação do substrato de aço HSS aproxima a razão H/E do substrato à do revestimento de TiN, devido ao aumento significativo da dureza superficial (podendo atingir até 1500 HV), melhorando teoricamente a adesão. Além disso, há a questão da formação de um gradiente nas propriedades físico-químicas e mecânicas da camada nitretada.

2.2.2. Tipo de interface revestimento-substrato

A adesão entre o revestimento e o substrato também é fortemente influenciada pelo tipo de interface existente entre ambos. A interface deve promover uma região de transição de propriedades (físicas, mecânicas e químicas) entre o substrato metálico e o revestimento cerâmico (no caso particular estudado). Ohring (1992) classificou os tipos de interface em quatro grupos, de acordo com a Figura 2.14.

Interface abrupta – neste caso não existe afinidade química nem efeitos de difusão entre os átomos do revestimento e do substrato. A interface fica limitada a uma espessura de poucas camadas atômicas, dominada por ligações fracas do tipo *van der Waals*, o que determina uma adesão relativamente baixa.

Interface composta – é formada quando ocorrem reações químicas entre os átomos do revestimento e do substrato. Geralmente esse tipo de interface é frágil devido às tensões internas geradas pelas reações químicas com aumento de volume. Somente interfaces muito finas têm adesão satisfatória.

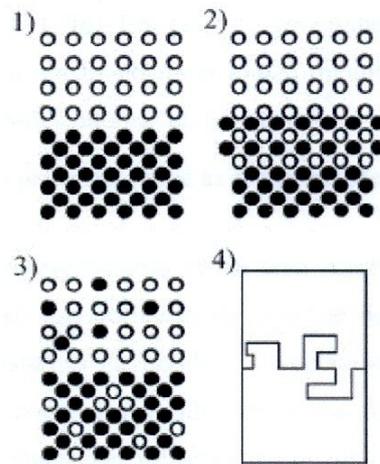


Figura 2.14 – Interfaces: 1) abrupta; 2) composta; 3) difusa; e 4) mecânica (Ohring, 1992).

Interface difusa – se caracteriza por uma transição gradual das propriedades de ambos os materiais envolvidos no sistema. A interface é caracterizada por uma interdifusão das espécies do revestimento e do substrato. A interface é mais espessa e apresenta uma alta adesão. Em algumas situações, é possível projetá-la, como no processo de implantação iônica, por exemplo.

Interface de união mecânica – é assim chamada quando a rugosidade, ou reentrâncias estruturais da superfície do substrato, promove ancoramento mecânico ao

revestimento depositado. Predominantemente, a resistência na interface é mecânica e não química.

2.2.3. Estrutura e tensões residuais do revestimento

A adesão e a coesão do revestimento dependem da estrutura e das tensões residuais deste. Por outro lado, estes dependem de outros fatores associados como: do material do substrato, da temperatura do substrato na deposição, do pré-tratamento mecânico, da limpeza superficial, do tipo e parâmetros do processo e da rugosidade, entre outros.

De um modo geral, as tensões internas em revestimentos são as conseqüências do acúmulo de defeitos cristalográficos que se formam na estrutura durante o processo de deposição. As tensões internas são muito sensíveis às condições de deposição, como o tipo de processo e os parâmetros envolvidos. Os filmes obtidos por processos em que o substrato está sujeito ao bombardeamento iônico durante a sua formação se caracterizam por possuírem altas tensões residuais (**Mattox, 1996**).

Milic et al. (**1988**) depositaram TiN sobre diferentes tipos de materiais (inox, HSS e aço carbono) e observaram que a adesão do filme aumentou na mesma direção que a afinidade a oxidação do substrato também aumentou. Hoffmann e Jehn (**1990**) também observaram que materiais que tinham mais facilidade à oxidação apresentaram adesão superior do filme. Alguns autores investigando as propriedades de oxidação do TiN chegaram à conclusão que a reação com o oxigênio, além de produzir óxidos de titânio, também formava oxinitretos de titânio na superfície (**Prieto e Kirby, 1995; Esaka, 1997**).

O crescimento do filme depende em grande parte da estrutura do substrato nas primeiras camadas de deposição. No caso do aço rápido, que possui diferentes fases, a nucleação do filme se dará preferencialmente sobre estruturas cristalinas similares a do TiN. Assim, por exemplo, o carbeto de vanádio (VC), que tem a mesma estrutura do TiN (tipo NaCl) e parâmetro de rede muito próximo (difere 1,6%), favorece a nucleação e o crescimento do filme (há boa solubilidade entre eles), e conseqüentemente, uma melhor adesão é obtida (**Hibbs, et. al., 1984**). Uma microestrutura caracterizada por grãos grandes epitaxiais rodeados por grãos menores é formada.

Estudos realizados em função da temperatura do substrato mostraram que a adesão e a dureza melhoram com esta aumenta (**Milic, et. al. 1988**). Segundo estes autores, o aumento da temperatura do substrato causa uma variação na orientação preferencial do TiN

de (111) para (200). Sanders (**1991**) menciona que o ganho de adesão devido ao aumento da temperatura do substrato deve-se a remoção ou redução dos óxidos metálicos presentes sobre a superfície. Mattox (**1996**) menciona que a elevação da temperatura do substrato contribui para a formação de um filme mais perfeito e mais denso.

O acabamento superficial (lixamento ou polimento) da superfície do substrato também interfere na morfologia e nas tensões residuais do filme. A rugosidade superficial (defeitos superficiais) influencia na nucleação e crescimento do filme. Segundo Franco Jr. (**2003**), certa rugosidade melhora a adesão do revestimento devido ao ancoramento mecânico, mas rugosidade excessiva resulta em um filme poroso.

Quanto à limpeza do substrato, seja por soluções não corrosivas ou bombardeamento iônico, é praticamente unânime a afirmativa de diversos autores que a esta melhora a adesão do revestimento (**Mattox, 1982; Sanders, 1991**). As sujidades e os óxidos superficiais modificam as características químicas da superfície do substrato, alterando assim as reais energias de ligação revestimento-substrato.

Assim como o processo de limpeza pode eliminar elementos químicos indesejáveis no processo de ligação química na interface, é comum a ativação da superfície com elementos que irão favorecer as ligações interfaciais e a adesão do revestimento. Esse tópico será abordado a seguir.

2.3. Técnicas para melhorar a adesão de revestimentos duros

Depois de alguns aspectos gerais relacionados à adesão, considerados no item anterior, detém-se agora às técnicas de interesse para melhorar a adesão e que estão associadas à interface revestimento-substrato, que é o foco deste trabalho.

Duas técnicas para melhorar o comportamento dos tratamentos dúplex se destacam na literatura: a deposição de uma camada intermediária de Ti e a pré-nitretação do substrato do aço.

2.3.1. Camada intermediária de Titânio

A adesão do revestimento ao substrato de aço está relacionada com a composição química da região interfacial e com a transição de propriedades nessa região. A deposição de uma fina camada de Ti sobre a superfície do substrato de aço antes da deposição do filme de TiN é um dos métodos utilizados para variar a composição química e a estrutura na

região interfacial. Esse procedimento é padrão em muitos processos industriais de deposição de TiN por PVD (*Physical Vapor Deposition*) (**Pan, 1998**).

Segundo Chen e Duh (**1992**), a camada intermediária de Ti melhora a adesão pela combinação de dois fatores: a absorção (*gettering*) química e o efeito mecânico. Espera-se um endurecimento do Ti em solução sólida pela presença do oxigênio, do carbono, e do nitrogênio. Além disso, essa camada intermediária pode atuar como uma região de redução de tensões residuais e de relaxação de tensões de cisalhamento na interface.

Para um melhor entendimento da interface TiN/Ti, convém analisar o diagrama de equilíbrio de fases Ti-N, Figura 2.15. No processo de deposição do revestimento TiN se espera um filme estequiométrico ($\text{Ti:N} \Rightarrow 1:1$), em função das propriedades superiores. Para esta condição estequiométrica, o filme apresenta uma coloração dourada. O excesso ou a falta de nitrogênio no TiN modifica a coloração do revestimento, passando a apresentar coloração marrom ou prateada, respectivamente (**Perry, 1987**).

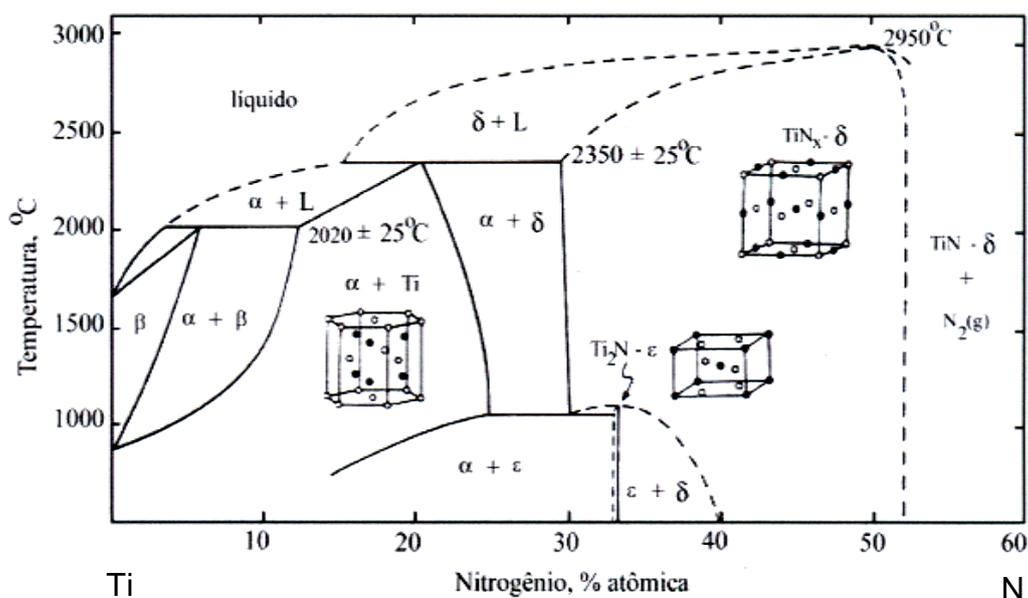


Figura 2.15 – Diagrama de fases Ti-N (**Molarius e Korhonen, 1985**).

O Ti pode apresentar duas formas alotrópicas. A temperatura ambiente, o titânio não-ligado ou comercialmente puro, tem estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP), denominada *fase α*. Na temperatura de 882 °C a estrutura passa a ser cúbica de corpo centrado (ccc), denominada *fase β*. O Ti puro pode absorver em solução sólida até valores próximos de 25% atômico de N a 1000°C. O Ti_2N , fase ϵ , é um composto com 33% atômico de N e que tem estrutura cristalina tetragonal. O TiN_x , fase δ , é um composto cerâmico com estrutura cristalina do tipo NaCl, que dissolve de 20 a 52% atômico de N, cujos átomos de

nitrogênio ocupam os sítios intersticiais octaédricos da estrutura. O parâmetro de rede do TiN é de 4,24 Å.

Quando se deposita TiN sobre Ti, uma interface semi-coerente, perpendicular à superfície livre, com uma orientação preferencial no plano (111) é formada. Sem a camada intermediária de Ti, a orientação preferencial do TiN também é (111) (**Pan, et al., 1998**).

Testes de adesão (*pull-off test*) em filmes de TiN/Ti/Aço de baixo carbono, realizados por Chen e Duh (**1992**), mostraram que nos filmes com forte orientação preferencial (111) a falha ocorre na interface entre o revestimento e o substrato. Em amostras sem uma forte orientação, a falha foi coesiva. As amostras com estrutura policristalina randômica exibiram boa adesão. Análises por difração de raios X (XRD) nesses filmes mostraram outras fases além do TiN e do Ti: as fases TiO e TiC (CFC) e Ti₂N (tetragonal). Aumentando a temperatura do substrato, estes autores observaram que a fase hexagonal (Ti) diminui, indicando possivelmente uma maior reação com O, C e N. A presença de O e C em temperaturas acima de 400 °C foi insignificante. Voevodin (**1997**) e co-autores em um estudo sobre transições estruturais em filmes finos de Ti-C observaram que a contaminação residual de oxigênio no filme puro de Ti foi reduzida na medida em que o conteúdo de carbono foi aumentando no filme.

O perfil de composição do filme TiN/Ti/aço AISI D2, obtido por Wu-Ling Pan, et. al., (**1998**) por SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), revela que as concentrações de Fe, C e N na camada intermediária de Ti são maiores do que aquelas mostradas no filme de TiN. O Ti da intercamada tende a se combinar com o carbono do substrato para formar o TiC, que, por possuir limites de escoamento e resistência maiores que o substrato, age como suporte duro, reduzindo as tensões de cisalhamento e dificultando a propagação de trincas na região interfacial (**Sun et al. 1995**). Testes de adesão (*scratch test*) realizados por Wu-Ling Pan e co-autores apresentaram maiores valores de carga crítica para as amostras com camada intermediária de Ti. Eles também observaram que a carga crítica aumenta com o aumento da espessura de interdifusão na interface substrato-revestimento e que esta pode ser entendida pelo aumento da temperatura do substrato.

2.3.2. Pré-nitretação do substrato

O sistema dúplex, onde o aço é previamente nitretado a plasma antes da deposição do revestimento duro, é bem documentado na literatura (**Bell et al., 1998**). Esses sistemas

podem ser divididos em dois grandes grupos: substratos com dureza até 500 HV e substratos com dureza superior a 800 HV. No primeiro grupo, o processo de nitretação deve promover uma espessa camada nitretada, com uma elevada dureza superficial, para dar sustentabilidade e aderência ao filme duro. No segundo grupo, os substratos já são capazes de sustentar o revestimento duro, uma fina camada nitretada é suficiente para garantir a boa adesão do filme.

Para aplicações severas e complexas, como é o caso de ferramentas de corte e ferramentas de trabalho a quente, é imprescindível a combinação das propriedades de diferentes tratamentos superficiais para que se alcance ganhos mais significativos de desempenho. O sistema dúplex TiN/aço pré-nitretado, apresenta baixo coeficiente de atrito e desgaste (características do revestimento cerâmico), e uma alta capacidade de sustentação de carga e alta resistência à fadiga (características da superfície pré-nitretada). Em adição a essas vantagens, a resistência das ligações na interface revestimento/substrato pré-nitretado pode ser aumentada, desde que esses dois processos sejam propriamente combinados e controlados (**Bell et al., 1998**).

A idéia de aproximar as propriedades do substrato às do revestimento de TiN foi introduzida por finlandeses (**Sirvio e Sulonen, 1982**), mas inicialmente apresentou desempenho inferior às peças simplesmente revestidas com TiN. Em 1985 (**Matthews, 1985**) verificou que o revestimento de TiN depositado por PAPVD sobre o aço pré-nitretado apresentava melhores resultados desde que a nitretação fosse realizada com misturas pobres em nitrogênio. Mais tarde, Gredic et al. (**1993**) e Zlatanovic (**1994**) comprovaram que a pré-nitretação aumenta a dureza do composto e melhora a adesão do filme.

A seguir, será abordada em diferentes tópicos, as principais teorias explicativas da literatura quanto ao ganho de desempenho da pré-nitretação nos tratamentos dúplex TiN/aço.

2.3.2.1. Efeito químico e estrutural

Ao estudarem as propriedades da camada nitretada a plasma, Zlatanovic e Münz (**1990**) mencionam que na zona de difusão o nitrogênio aparece inicialmente como uma solução sólida na fase α . No entanto, na medida em que aumenta a concentração do nitrogênio e a partir de carbeto complexos, começa a ocorrer a formação de nitretos especiais com os elementos de liga. Essas transformações aumentam a dureza e a

capacidade de sustentação de carga do substrato, porém, segundo estes autores, o principal efeito se reflete na adesão do revestimento duro (**Zlatanovic et al 1991**). Zlatanovic e colaboradores advertem sobre a possibilidade de uma rede de cementita se formar nos contornos de grão.

Tier (**1998**) comprovou que a partir da dissociação de carbonetos para a formação de nitretos, ocorre a precipitação de cementita nos contornos de grãos nas nitretações realizadas em temperaturas na faixa de 550°C. Ensaio de desgaste nestas amostras mostraram excessiva perda de material em tais condições, confirmando a fragilização da camada nitretada promovida por esse fenômeno.

As transformações de fase promovidas pela nitretação a plasma nas regiões superficiais do substrato exercem forte influência na nucleação e no mecanismo de crescimento do filme de TiN. Segundo Sanders (**1991**), a presença do composto ortorrômbico Fe₂N na superfície do aço pré-nitretado induz a uma orientação mais randômica do filme de TiN. Chen e Duh (**1992**) mostraram que revestimentos de TiN com estrutura policristalina randômica apresentam melhor adesão do que os que possuem orientação preferencial.

Segundo Millic, et. al. (**1988**), o bombardeamento iônico do substrato com argônio e nitrogênio facilita a transição Fe-N-Ti, entre o substrato e o revestimento de TiN, produzindo ligações mais fortes. Michalski et al (**1995**), em seu trabalho sobre propriedades de desgaste do TiN sobre HSS nitretado, também concluíram que o nitrogênio concentrado na superfície do aço é envolvido na formação do filme de TiN, variando a estrutura e a dureza tanto da camada nitretada como da estrutura do filme de TiN. Em outras palavras, a nitretação favorece a formação de uma interface difusa no composto TiN/substrato de aço.

Investigando o efeito da pré-nitretação em revestimentos de V(C,N) e VN, depositados em substrato de aço, Abisset et al. (**1998**) verificaram que o sistema dúplex com V(C,N) teve um aumento significativo da carga crítica (*scratch test*), enquanto que no dúplex com VN a carga crítica diminuiu. Analisando a interface revestimento-substrato por SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), estes autores observaram uma leve oxidação na interface do sistema dúplex com V(C,N), porém não a observaram no segundo caso (VN). No entanto, a amostra nitretada com filme de V(C,N) apresentou uma interface substrato-filme entendida, com picos de Cr, V e Fe. A análise também confirma a ampla difusão do nitrogênio nesta interface. A concentração de cromo, na forma de CrN, próximo a interface substrato-revestimento, foi apontada pelos autores como o principal fator para melhorar a

adesão do revestimento. Os autores também afirmam que a formação da fina camada de óxido deveria ter diminuído a adesão do revestimento de V(C,N), conforme outros pesquisadores já haviam proposto anteriormente para os revestimentos de TiN.

Os estudos encontrados na literatura, indicam o uso de temperaturas mais baixas para o processo de nitretação e misturas mais pobres em nitrogênio. Segundo essa linha de pensamento, o processo de nitretação deve promover somente a formação de uma zona de difusão no substrato, induzindo transformações de fase que endureçam a superfície e que melhorem a adesão e o desempenho do sistema dúplex. Vale lembrar que as transformações de fase que ocorrerão na superfície nitretada são diretamente dependentes do material (tipo e quantidade de elementos de liga) e dos parâmetros do processo de nitretação (principalmente temperatura, tempo e mistura gasosa).

2.3.2.2. Efeito da sustentação de carga do substrato

Essa teoria sustenta a idéia de que a pré-nitretação é primariamente importante para aumentar a dureza e resistência mecânica superficial do substrato para que o filme cerâmico (que é duro e de baixa ductilidade) não entre em colapso mecânico pela deformação plástica do substrato, quando sujeito a uma carga axial de trabalho. Segundo esse raciocínio, deve existir certa proporcionalidade entre a espessura da camada nitretada e à resistência mecânica do substrato. Por isso, substratos macios requerem maiores camadas nitretadas, enquanto substratos duros requerem camadas menores.

A distribuição de tensões em superfícies revestidas, quando sujeitas a uma carga normal, foi investigada por Sun et. al. (**1995**). Eles estudaram o problema através de modelamento numérico por elementos finitos, aplicando a teoria de Hertz (**Shigley, 2001**) para contato normal em esfera rígida sobre superfície plana para os sistemas TiN/Al, TiN/Ti e TiN/HSS. Os resultados mostraram que a deformação plástica inicial, para todos os sistemas analisados, ocorre onde a tensão de cisalhamento é máxima, primeiramente no lado do substrato e posteriormente no lado do revestimento. A única exceção foi para o sistema TiN/HSS com revestimento de 9 μ m de espessura cuja deformação inicial começou no interior do filme em função da grande espessura do revestimento e da alta tensão de cisalhamento do substrato.

A deformação plástica no substrato, próximo à interface, pode levar à iniciação de microtrincas, resultando em microfraturas localizadas no filme, devido à cedência do substrato e a deflexão do filme, (pode gerar decoesão ou delaminação do filme). Este

mecanismo de falha ocorre, preferencialmente, em revestimentos mais espessos devido ao estado de tensões no filme e é agravado pelo maior volume de micro defeitos que comprometem a coesão do filme.

Como a tendência dos revestimentos superficiais são filmes cada vez mais finos, a pré-nitretação passa a ser uma boa opção para o tratamento dúplex. Segundo Yumim e Xiutong (1983) e Bell e Sun (1990), a camada nitretada é fundamental para proporcionar uma boa sustentação de carga e um gradiente mais suave de dureza e de tensões residuais entre o revestimento cerâmico e o substrato (Figura 2.16). Quando ocorre a formação de compostos do tipo Fe_4N (γ') por ocasião da nitretação, há o risco desta camada se decompor formando uma camada macia e de baixa resistência de ferrita, freqüentemente chamada de *black layer*, durante o processo de deposição do filme (Woon-Seung Baek, et. al. 1999). Por isso, Bell et al. (1998) não recomendam a existência de camada de compostos na camada nitretada, pois esta viria prejudicar a adesão de um filme duro ao substrato. A recomendação é a nitretação brilhante, como já mencionado, ou a remoção da camada de compostos se esta for formada. Musil, et. al. (2000) aconselham o uso de argônio na mistura gasosa (N_2 -Ar- H_2) durante o processo de nitretação, para evitar a formação da camada de compostos e melhorar a adesão do revestimento. Bell e colaboradores também recomendam a realização do processo de deposição em temperaturas inferiores a $450^\circ C$.

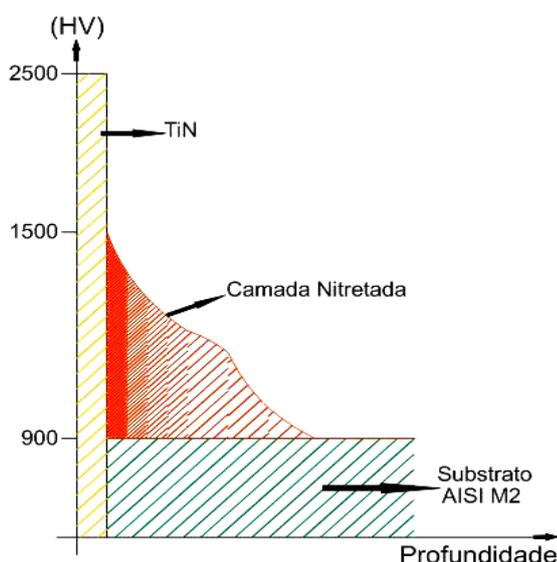


Figura 2.16 - Esquema do efeito da pré-nitretação do substrato na sustentação de carga do revestimento duro.

No entanto, para nitretação de aços de baixa liga sujeitos ao dúplex com TiN, Podgornik et al. (1999 e 2001), afirmam que uma densa camada intermediária de

compostos de Fe_4N melhora a capacidade de carga e a resistência ao desgaste do dúpex. Já para os aços de alta liga, como os aços rápidos, que possuem boa dureza (~ 900 HV) e boa estabilidade metalúrgica em temperaturas até $550^\circ C$, a camada nitretada não precisa ser espessa para dar sustentação de carga, mas sim adequada para garantir uma boa adesão do filme de TiN (**Hedenqvist et al., 1990; Franco Júnior, 2003**).

2.3.2.3. Efeito na redução do gradiente de tensões residuais

A literatura também aborda o efeito das tensões residuais na adesão de filmes duros. Esse fator exerce efeito importante sobre o comportamento tribológico de ferramentas de corte. Em geral, os revestimentos cerâmicos apresentam tensões residuais compressivas, com valores entre 1-3 GPa (**Perry, 1987**). Essas tensões melhoram o comportamento ao desgaste das ferramentas (**Oettel e Wiedemann, 1995; Souza et al., 2000**). Por outro lado, caso estes valores compressivos se tornem muito elevados, a aderência do filme ao substrato pode ficar comprometida, o que tende a piorar o desempenho tribológico do componente (**Evans, 1985; Roth et al., 1987**). O estado de tensões do revestimento vai depender da temperatura de deposição e das propriedades do substrato (**Ahern e Hashmi, 1992**). Perry (**1987**) observou que as tensões residuais compressivas aumentam com o aumento da temperatura de deposição do filme. Na nitretação, segundo Gawronski (**2000**), os processos conduzidos em pressões mais baixas favorecem o aumento das tensões residuais compressivas. Rocha (**2000**), analisando as tensões residuais em aço rápido nitretado, observou que as tensões compressivas crescem em função do aumento da temperatura do processo de nitretação. Lee et al. (**1995**), observaram que o sistema dúpex que apresentou melhor desempenho frente ao desgaste foi aquele depositado sobre substrato de aço rápido M2 pré-nitretado com estrutura polifásica (γ' e ϵ) e atribuiu o resultado a uma menor tensão residual desta camada em relação à monofásica γ' . Para Sanders (**1991**), os filmes de TiN, depositados sobre substrato de aço rápido pré-nitretado com formação de nitretos Fe_2N , apresentou tensões residuais menores que aqueles depositados sobre substratos sem nitretação.

Segundo os autores citados, a nitretação promove um gradiente mais suave de tensões residuais entre o substrato e o revestimento duro, produzindo uma melhor distribuição de deformações e reduzida tensão de cisalhamento na interface (**Sun et al. 1995, Podgornik, 2001**).

2.3.2.4. Efeito da morfologia superficial do substrato

O efeito da nitretação a plasma sobre a morfologia da superfície do substrato e sua relação com o filme depositado foi estudado por Jeong, et. al. (2000). Eles estudaram a influência do fator de trabalho (em fontes pulsadas) sobre as características superficiais do aço rápido nitretado a plasma. Foi constatado que a rugosidade e a espessura da camada nitretada diminuem com a diminuição do fator de trabalho no processo de nitretação, e esse efeito leva a um aumento significativo da carga crítica no scratch test para a falha adesiva do filme duro depositado. A rugosidade e a espessura da camada nitretada também diminuem, para menores frequências, menores temperaturas e menores pressões de trabalho no processo de nitretação (Jeong e Kim, 2001). Para essas condições de nitretação, a tendência é obter menores camadas de difusão, ausência de camada de compostos (menor microporosidade) e menor rugosidade.

2.4. Técnicas de caracterização de superfícies

O conhecimento e o uso adequado das diferentes técnicas de análise de superfícies têm frequentemente conduzido a importantes progressos no desenvolvimento de revestimentos e filmes finos. A estrutura, a composição química da superfície e a interdifusão interfacial é decisiva nas propriedades do revestimento, tais como: a adesão do filme, a reatividade química, o coeficiente de atrito, o desgaste e a estabilidade química. As técnicas de análise para a caracterização de superfícies estão subdivididas em basicamente dois grupos: espectroscopia iônica (caracterização utilizando feixes de íons) e espectroscopia eletrônica.

Nesse trabalho, a caracterização das amostras utilizando feixes de íons foi realizada através das técnicas: RBS (Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, do inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*), MEIS (Espalhamento de Íons de Média Energia, do inglês *Medium Energy Ion Scattering*), NRA (Análise por Reações Nucleares, do inglês *Nuclear Reaction Analysis*) e NRP ou NNRP (Obtenção do perfil de concentração utilizando ressonâncias estreitas na curva de seção de choque, do inglês *Narrow Nuclear Reaction profiling*). Também foi utilizada a espectrometria eletrônica através da técnica XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por raios X, do inglês *X-ray Photoelectron*

Spectroscopy). Antes de descrever cada técnica, convém introduzir o princípio físico do freamento de íons na matéria.

Quando um feixe de íons com certa energia incide sobre a matéria, ocorre o freamento desses íons (perda de energia) devido as suas interações com a matéria. Algumas grandezas físicas, como a taxa de perda de energia e o *straggling*², dependem dos processos de interação e freamento dos íons.

A perda de energia por unidade de comprimento é dada pela expressão:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx} \quad (1)$$

onde ΔE representa a perda de energia sofrida pelo íon incidente após atravessar certa espessura Δx dentro da amostra.

Nesse processo de perda de energia, dois mecanismos são relevantes: i) freamento devido a colisões inelásticas com os elétrons do alvo, através de excitações eletrônicas ou ionizações – chamado de freamento eletrônico; e ii) freamento devido a colisões elásticas com os átomos do alvo ou amostra – chamado de freamento nuclear (**Pezzi, 2004**). A magnitude relativa de cada mecanismo depende da energia do íon incidente e da combinação íon-alvo. Para faixas de energia de íons incidentes entre 100 keV e 10 MeV, típica das técnicas utilizadas nesta investigação, considera-se relevante somente o freamento eletrônico (o freamento nuclear deve ser levado em consideração somente para baixas energias incidentes, muito menores que 100 keV) (**Bird e Williams, 1989**).

A natureza probabilística do processo de perda de energia faz com que íons equivalentes, após percorrerem uma mesma distância no alvo, possam ter perdido energias diferentes. Essa “flutuação de energia” é chamada de *straggling* (S). A distribuição estatística do número e do tipo de colisões que cada íon pode sofrer em função da profundidade (x) faz com que um feixe incidente monoenergético adquira uma distribuição em energia cada vez maior conforme a profundidade aumenta na amostra, segundo a relação $S \propto \sqrt{x}$ (**Rosa, 2003**).

Além das interações que controlam seu processo de freamento, os íons sofrem também interações mais fortes, tais como retroespalhamento e reações nucleares. Os

² A palavra *straggling* será utilizada em inglês no texto, pois traduções para o português (como “flutuações na perda de energia” ou “dispersão na perda de energia”) podem não guardar a conotação original da expressão. Esse termo é utilizado correntemente no meio científico.

produtos dessas interações geram informação sobre o número, o tipo e a distribuição dos átomos presentes na amostra. A detecção desses produtos é a base das análises por RBS e por reações nucleares. A seguir descreveremos brevemente as técnicas baseadas em feixes de íons que foram utilizadas na caracterização das amostras dessa investigação.

2.4.1. Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Esta é uma das primeiras técnicas aplicadas à análise de filmes finos e provavelmente a mais difundida e bem descrita das técnicas de análise com feixes de íons (**Fieldmann, 1982; Chu et al., 1978**). Em RBS, utiliza-se um feixe de íons incidentes na faixa de centenas de keV (para íons de H^+) até alguns MeV (para íons de He^+ ou mais pesados). A técnica consiste em projetar um feixe de íons sobre uma superfície sólida e medir a distribuição de energia dos íons que são retroespalhados a partir dela. O espectro de energia pode ser facilmente convertido em espectro de massa e informações sobre a composição e estrutura da superfície analisada podem ser obtidas.

As principais vantagens dessa técnica são a relativa facilidade com que os espectros podem ser interpretados e a sua alta sensibilidade para detecção de elementos pesados em matrizes leves. Existem limitações no que diz respeito à detecção de elementos leves como carbono, nitrogênio e oxigênio, quando existentes sobre substratos de elementos mais pesados como o silício, por exemplo. Técnicas de canalização podem ser utilizadas para melhorar a sensibilidade nesses casos (**Vickerman, 2002**). Além disso, existem limitações também quanto à detecção de elementos com números de massa muito próximos, como é o caso de ^{27}Al e ^{28}Si , especialmente quando a quantidade do elemento leve é muito menor que a do pesado.

Para descrever o princípio de análise, consideremos a colisão entre duas massas M_p e M . No caso de espalhamento Rutherford, a distância de máxima aproximação entre o íon incidente e o núcleo do átomo alvo é menor que a soma dos raios atômicos, mas ainda maior que a soma dos raios dos núcleos atômicos (**Bird e Williams, 1989**). Nesse caso, a colisão é do tipo nuclear elástica e o processo de interação íon-alvo pode ser descrito precisamente pelo potencial Coulombiano. A Figura 2.17 apresenta uma representação esquemática do retroespalhamento das partículas.

Agora, consideremos que um feixe de partículas de massa M_p atinja um filme fino composto de uma mistura uniforme de dois elementos, de massas A e B , presentes em iguais concentrações no filme, sendo o primeiro mais pesado que o segundo. Um espectro típico de RBS deste caso pode ser visto na Figura 2.18.

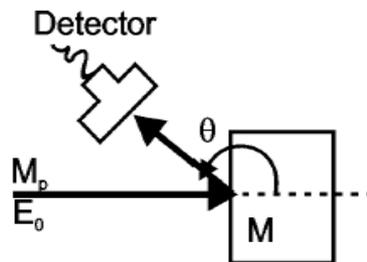


Figura 2.17 - Representação esquemática do retroespalhamento das partículas de massas M_p pelos átomos do alvo (de massa M). E_0 e θ representam, respectivamente, energia das partículas incidentes e ângulo de espalhamento (Rosa, 2003).

As partículas de massa M_p têm energia inicial E_0 , e os átomos alvo, de massas A e B , estão inicialmente em repouso. Das leis de conservação de energia e momentum, a energia das partículas retroespalhadas por cada um dos átomos-alvo (E_A e E_B) pode ser calculada como função do ângulo de espalhamento θ em que é feita a detecção:

$$\frac{E_A}{E_0} = K_A = \left\{ \frac{\left[1 - (M_p / A)^2 \sin^2(\theta) \right]^{1/2} + (M_p / A) \cos(\theta)}{1 + (M_p / A)} \right\}^2 \quad (2)$$

onde K_A é chamado de fator cinemático. Observe que K_A depende somente da razão entre as massas íon-alvo (M_p/A) e do ângulo de espalhamento θ .

A equação (2) mostra que através do fator cinemático K_A a energia do íon imediatamente após a colisão pode ser relacionada com a energia imediatamente antes da colisão. Assim, como K_A depende somente da razão entre as massas, pode-se converter a escala em energia do espectro de íons espalhados em uma escala de massas dos elementos presentes na amostra (Figura 2.18). Ao incidir o feixe de íons no filme sólido AB (Figura 2.18), uma pequena fração do feixe será espalhada pelos átomos da superfície e outra fração será espalhada por átomos localizados no volume da amostra. Esse processo de perda de energia do íon, descrito anteriormente, é bem conhecido para muitas combinações íon-alvo. Assim, os íons espalhados pelos átomos A , abaixo da superfície, originarão sinais em energia menores do que $K_A E_0$, de tal forma que quanto mais profundo tiver o elemento,

menor será a energia do sinal correspondente. Por isso, a escala em energia da Figura 2.18 pode ser convertida em escala de profundidade para cada elemento.

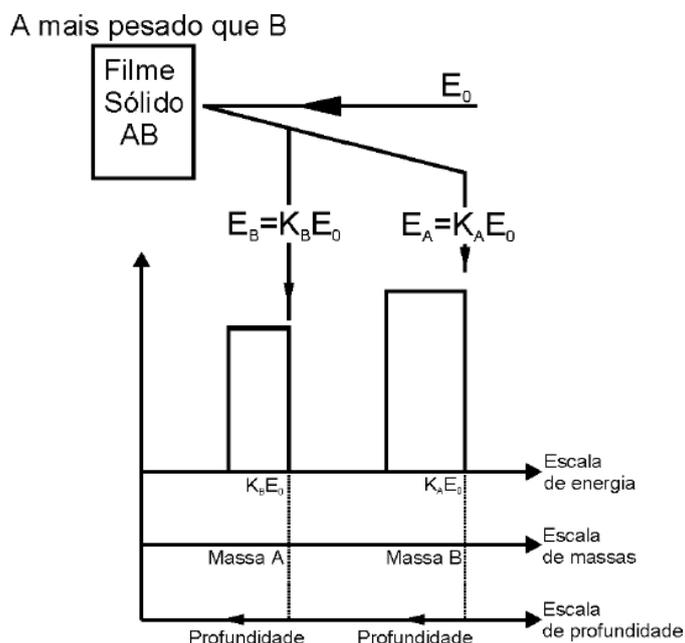


Figura 2.18 – Análise de RBS de um filme sólido contendo os elementos A e B (Radtko, 2003).

Se as massas dos elementos A e B são semelhantes, pode-se melhorar a resolução em massa (a menor diferença de massa entre os elementos do alvo que é capaz de produzir sinais distintos no espectro de RBS), através do aumento da energia e da massa dos íons incidentes, do ângulo de espalhamento e da resolução em energia do sistema de detecção.

O fator de escala para o número de partículas retroespalhadas por diferentes elementos, indicando em que quantidade esses elementos estão presentes na amostra, é dado pela seção de choque de espalhamento. A seção de choque de espalhamento é, basicamente, a área efetiva que cada átomo representa para os íons incidentes, dada em unidades de cm^2 ou barns, onde $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$. A razão de concentração de dois elementos, se transforma em "alturas" relativas dos sinais (quando a perda de energia dos íons no filme é maior ou igual à resolução em energia do detector), através da relação dada pela razão entre as seções de choque dos elementos, ou por $(Z/z)^2$ (onde Z e z são, respectivamente, os números atômicos dos elementos de massa A e B). A expressão da seção de choque de espalhamento é dada, no caso do elemento de massa A e número atômico Z_A , por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_p / Z_A e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4(\theta)} \frac{\left\{ \left[1 - (M_p / A) \sin(\theta) \right]^{1/2} + \cos(\theta) \right\}^{1/2}}{\left[1 - \left((M_p / A) \sin(\theta) \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (3)$$

onde $d\sigma/d\Omega$ é a seção de choque diferencial de espalhamento, Z_p é o número atômico da partícula incidente, e é a carga elementar, E_0 é a energia dos íons incidentes e M_p é a massa do íon incidente. Essa é a chamada seção de choque de Rutherford.

Na Figura 2.19 é representado um exemplo típico de espectro de partículas He^+ retroespalhadas por RBS.

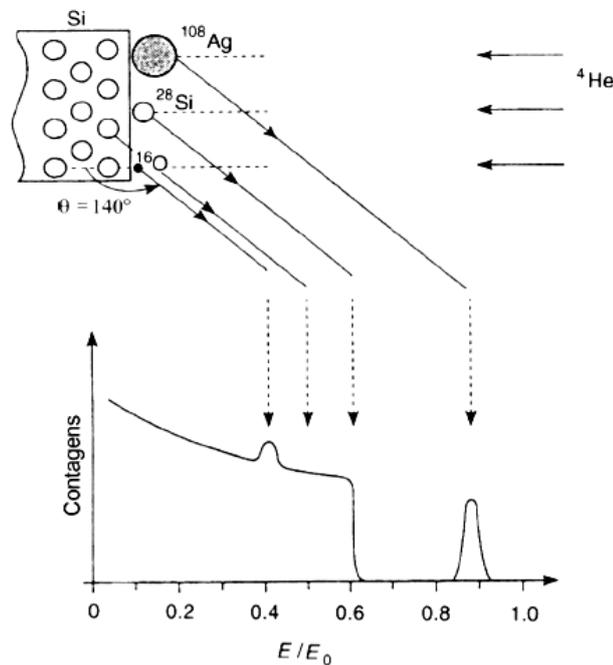


Figura 2.19 - Representação esquemática do espectro de energia de partículas He^+ retroespalhados de um filme contendo Ag, Si, e O, depositado sobre um substrato de Si monocristalino. $\theta = 140^\circ$ e $E_0 \cong 1 \text{ MeV}$ (Adaptada de **Taglauer, 1997**).

Na representação esquemática, o ângulo de espalhamento é $\theta = 140^\circ$ com relação à direção de incidência do feixe, de um filme contendo ^{108}Ag , ^{28}Si e ^{16}O depositados sobre Si. Pode-se identificar claramente o sinal de Ag em maior nível de energia (maior massa) e bastante isolado do sinal do Si. Como o filme de Si é infinitamente espesso para o feixe (por estar presente no filme e ser o material do substrato), o sinal do Si começa na posição correspondente ao Si na superfície do filme (dado por $E = K_S E_0$) e se estende até o limite inferior de energias. Já no caso do O, por ser mais leve que o substrato, a definição de seus sinais fica dificultada, assim como, a determinação da quantidade desse elemento na amostra.

2.4.2. Espalhamento de Íons de Média Energia (MEIS)

Os princípios gerais envolvidos no espalhamento de íons de médias energias são basicamente os mesmos presentes no caso de retroespalhamento Rutherford. A diferença entre MEIS e RBS é basicamente a faixa de energia das partículas incidentes. Enquanto as partículas incidentes em RBS têm energias na faixa de 0,7 a 3,0 MeV, em MEIS, as energias variam entre 50 e 200 keV. Tipicamente são utilizados íons de H^+ com energias ao redor de 100 keV. Isso leva a uma diferença na profundidade de informação que é analisada na amostra e na instrumentação usada em cada técnica:

- em altas energias (RBS) as partículas são espalhadas tanto na camada superficial quanto em camadas profundas (até 1-2 μm) da amostra. A detecção é realizada por detectores semicondutores;
- em médias energias (MEIS), as partículas espalhadas envolvem camadas mais superficiais da amostra. O MEIS exige um acelerador e uma câmara de análise em ultra-alto vácuo (UHV). O detector é sensível em duas dimensões e é acoplado a um analisador de energia eletrostático. Em uma direção o detector é sensível ao ângulo de espalhamento e na outra, à energia das partículas. Esse conjunto permite uma resolução em energia na ordem de 120 eV para íons incidentes de 100 keV. Assim, os espectros obtidos fornecem perfis de concentração com resolução em profundidade de até 0,3 nm.

A energia de incidência do feixe de íons é fundamental para a escolha apropriada do potencial de interação íon-alvo. A colisão entre o íon e o átomo alvo pode ser classificada em quatro diferentes categorias (**Bird e Williams, 1989**), conforme mostra a Figura 2.20.

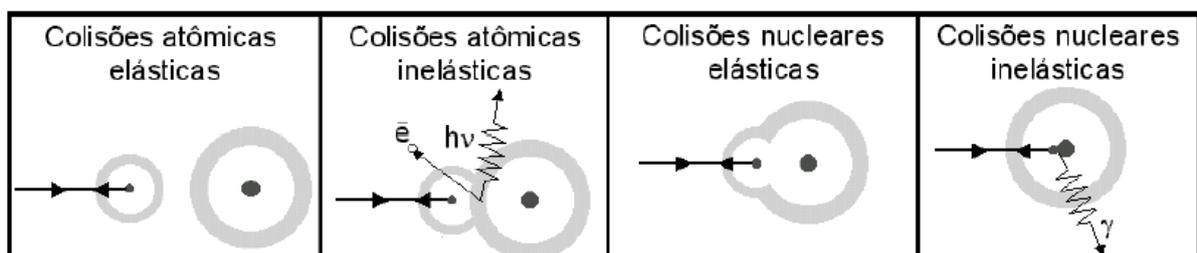


Figura 2.20 – Classificação das colisões em função da energia dos íons incidentes para um sistema íon-alvo específico. A energia do íon incidente correspondente a cada classe, aumenta da esquerda para a direita (de **Radtke, 2003**).

Colisões atômicas elásticas ocorrem com íons de energias muito baixas, na qual há pouca ou nenhuma superposição das nuvens eletrônicas dos átomos envolvidos. A segunda

categoria é composta de colisões atômicas inelásticas, na qual há emissão de elétrons secundários e/ou fótons do processo de colisão. Nessa interação, ocorre a perda de parte de energia cinética do íon. Nesses dois primeiros casos, uma vez que os núcleos positivos são blindados pelas nuvens eletrônicas dos átomos, o potencial de interação entre os núcleos não é apenas coulombiano. Assim, potenciais coulombianos modificados devem ser utilizados. No caso de energias de incidência mais elevadas, ocorrem colisões nucleares. No caso das colisões nucleares elásticas, a interação íon-átomo é totalmente coulombiano, pois a blindagem devido aos elétrons é desprezível. Aumentando-se ainda mais a energia de incidência dos íons, começam ocorrer reações nucleares com emissão de partículas ou outros tipos de radiação, que geralmente resultam na formação de novos isótopos, são as chamadas colisões nucleares inelásticas (**Radtke, 2003**).

A partir dessa descrição dos diferentes tipos de interação íon-átomo alvo em função da energia de incidência, fica claro que, para cada faixa de energia, diferentes tipos de potenciais devem ser utilizados no cálculo da seção de choque. No caso de RBS (colisão nuclear elástica) o potencial pode ser considerado coulombiano e a seção de choque é a de Rutherford. Porém, no caso de MEIS, a blindagem dos núcleos atômicos se torna relevante e é necessária a utilização de potenciais blindados, o que influencia na expressão da seção de choque. Os potenciais mais utilizados correspondem a um potencial coulombiano multiplicado por uma função de blindagem, também chamado de coulombiano blindado (**Taglauer, 1997; Krug, 2003**). O termo coulombiano é originado da interação repulsiva entre duas cargas positivas (os núcleos) enquanto que a função de blindagem modela a influência das nuvens eletrônicas.

Segundo Krug (**2003**), as teorias disponíveis não cobrem adequadamente o regime de energia do MEIS. Por isso, a maioria dos valores de perda de energia pelo comprimento (dE/dx) utilizados para analisar espectros MEIS, é experimental ou calculado numericamente com o programa SRIM – *The Stopping and Range of Ions in Matter* (**Ziegler, 2002**).

2.4.3. Análise com Reações Nucleares (NRA e NRP)

Reações nucleares ocorrem a partir de colisões íon-alvo de altas energias (Figura 2.20). O processo de análise consiste em detectar os produtos da reação nuclear. A análise por reações nucleares permite determinar as densidades superficiais (quantidades absolutas de um dado nuclídeo) e os perfis de concentração de nuclídeos de interesse nas amostras.

Determinação de quantidades absolutas (NRA)

A análise por reação nuclear consiste em incidir partículas com energia correspondente a uma região de platô na curva de seção de choque da reação nuclear de interesse e detectar os produtos dessa reação. A Figura 2.21 mostra a curva de seção de choque da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ ³. Na região de platô dessa reação (730 keV), a variação de energia da partícula incidente é tão pequena entre o momento em que ela atinge a superfície da amostra e o momento em que ela atravessa o filme e atinge a interface com o substrato ($E_0 - \Delta E_0 \cong E_0$), que a seção de choque é considerada constante ($\sigma_{\text{RN}}(E) \cong \sigma_{\text{RN}}(E_0)$). Esse fato é essencial quando se quer determinar a quantidade total de um elemento na amostra e não se conhece a expressão analítica de dependência da seção de choque com a energia de incidência (**Amsel, et. al.,1971**). Com isso, assegura-se que a reação nuclear tem a mesma probabilidade de acontecer em qualquer profundidade da amostra e, conseqüentemente, que toda a espessura do filme (sendo a espessura máxima do filme limitada pela largura em energia da região do platô) será igualmente analisada.

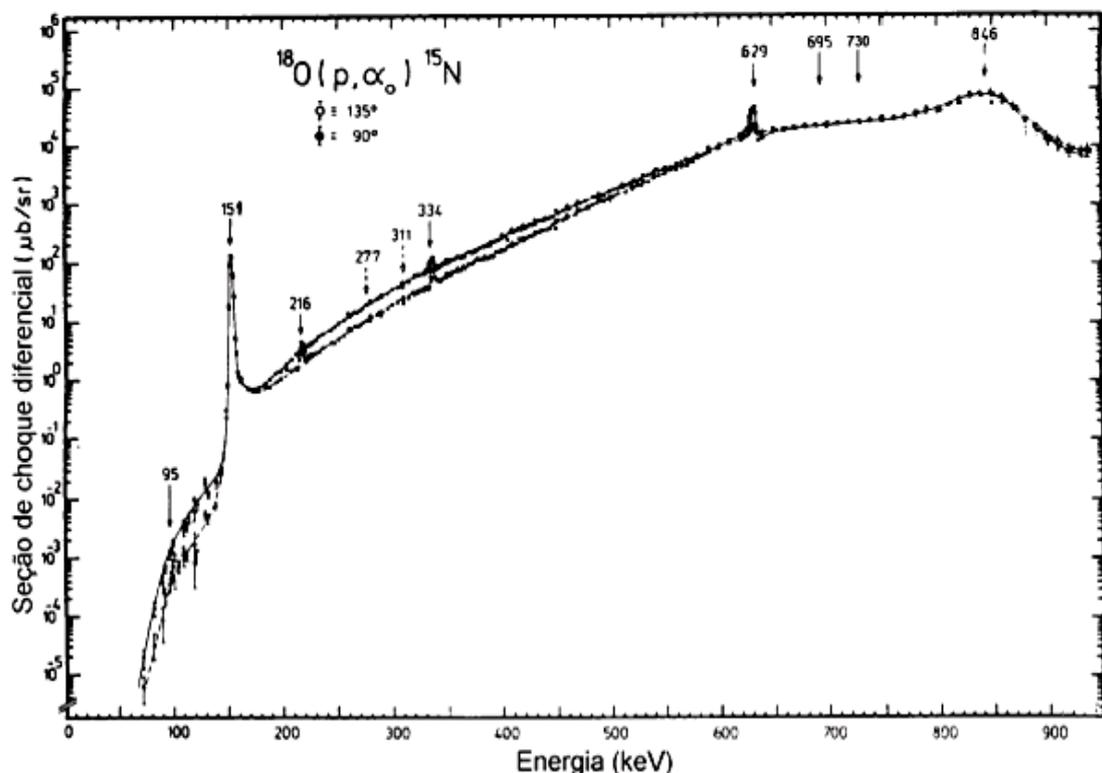


Figura 2.21 - Seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons para a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ (de **Rosa, 2003**).

³ A reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ representa a reação entre prótons incidentes e núcleos de ^{18}O do alvo, resultando na formação de um núcleo composto de ^{19}F instável, que, através da emissão de uma partícula α com aproximadamente 3,4 MeV de energia cinética, decai em um núcleo de ^{15}N .

O número de produtos detectados pode ser obtido pela expressão:

$$N(E_0) = n_0 \xi \sigma_{RN}(E_0) \Omega \int_0^{X_0} C(x) dx \quad (4)$$

onde n_0 é o número de partículas incidentes, ξ é a eficiência de detecção, $\sigma_{RN}(E_0)$ é a seção de choque diferencial correspondente à energia do platô e Ω é o ângulo sólido de detecção.

O termo $\int_0^{X_0} C(x) dx$ representa a quantidade total do nuclídeo de interesse na região analisada da amostra, dada em átomos por unidade de área. Esse valor também pode ser obtido através da comparação com amostras padrão cuja quantidade do nuclídeo de interesse seja conhecida. Nesse caso, a quantidade é proporcional à área sob o pico da amostra analisada comparada à amostra padrão.

Como a energia incidente é alta, uma parte das partículas é retroespalhada pela amostra. Então, para NRA é necessário que se utilize em frente ao detector semiconductor uma folha absorvedora de Mylar[®] aluminizado (ou outro absorvedor). De acordo com a espessura, o absorvedor permite a passagem das partículas geradas na reação nuclear, enquanto as partículas incidentes retroespalhadas são completamente freadas dentro dessa camada (**Rosa, 2003**).

Determinação de perfis de concentração (NRP)

Quando o objetivo da análise é determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade, isto é, o perfil de concentração do elemento, utiliza-se reações nucleares ressonantes estreitas, conhecidas como NNRP ou NRP (do inglês *Narrow Nuclear Resonance Profiling* ou *Nuclear Resonance Profiling*). A técnica permite determinar perfis de concentração com sensibilidade subnanométrica em profundidade, e, por ser uma técnica quantitativa, permite a determinação de quantidades totais. Além disso, uma das maiores vantagens de NRP em relação aos métodos de espalhamento elástico, como RBS e MEIS, está no fato da técnica poder ser sensível a um nuclídeo específico, negligenciando a contribuição de outros isótopos ou elementos da tabela periódica. Essa peculiaridade facilita a análise de elementos leves sobre uma matriz de elementos pesados, que é um dos fatores limitantes dos métodos de espalhamento devido ao retroespalhamento do substrato.

A técnica NRP está baseada na existência de ressonâncias estreitas na curva de seção de choque de algumas reações nucleares (**Maurel, et. al., 1982**). Na Figura 2.22, por exemplo, pode ser visualizada na curva de seção de choque da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$,

na energia de 151 keV, uma ressonância estreita, intensa e isolada, comumente chamada de “energia de ressonância” E_R . Tais ressonâncias ocorrem quando a energia do projétil é exatamente a energia necessária para a formação do núcleo composto em um estado excitado de energia bem definida.

Valendo-se de processos de perda de energia dos íons quando esses incidem sobre a matéria, é possível utilizar as ressonâncias estreitas na curva de seção de choque como um filtro de energia para priorizar a ocorrência das reações nucleares em diferentes profundidades da amostra. Consideremos um feixe de prótons com a energia de ressonância E_R incidindo na amostra. A probabilidade de ocorrência da reação nuclear nos átomos de interesse presentes junto à superfície é altíssima. Mas, na medida em que as partículas penetram na amostra elas perdem energia, atingindo uma energia para a qual a seção de choque é muito menos intensa (3 a 4 ordens de grandeza menor que na E_R – ver Figura 2.21). Esse conceito também é válido para prótons que chegam à superfície com energia maior que a da ressonância. Nesse caso, o feixe incidente atingirá a energia de ressonância em uma camada mais profunda, após atravessar certa espessura da amostra e perder energia. Assim, os produtos detectados devido às reações nucleares serão predominantemente aqueles induzidos pela energia de ressonância, pois os produtos das primeiras camadas superficiais são desprezíveis (3 a 4 ordens de grandeza menor que E_R). Deste modo, aumentando passo a passo a energia do feixe incidente, a reação nuclear ocorrerá com átomos presentes em profundidades cada vez maiores da amostra. O produto da reação nuclear detectados em cada procedimento gera um espectro. Uma vez que a área do espectro é proporcional à quantidade do elemento na “fatia” analisada da amostra, cada espectro é integrado e o resultado da integração é plotado em um gráfico, ponto a ponto, gerando a chamada “curva de excitação” medida, dada pelo número de produtos da reação nuclear de interesse em função da energia dos prótons incidentes. A Figura 2.22 mostra um esquema para a obtenção da curva de excitação. Observe que o espectro 2.22 (a) é representado mais largo que o 2.22 (b). Essa mudança de forma é devido ao aumento na dispersão em energia dos íons na medida em que eles penetram e saem do alvo (esse pico corresponde a regiões mais profundas da amostra), que é o *stragglings* comentado anteriormente e aumenta com a \sqrt{x} .

O gráfico da curva de excitação, embora represente o “mapeamento” da variação da concentração de um determinado elemento na amostra em função da profundidade, indica “contagens” (número de produtos da reação nuclear de interesse, detectados) em função da

energia do feixe. As informações sobre o perfil de concentração do elemento de interesse podem ser interpretadas a partir da determinação numérica da curva de excitação. Baseado na teoria estocástica (parâmetros que descrevam a interação dos prótons com a amostra, como o poder de freamento e a constante de *straggling*, entre outros) foi desenvolvido o programa FLATUS (**Pezzi, 2004**) que permite a simulação da curva de excitação medida e a sua análise.

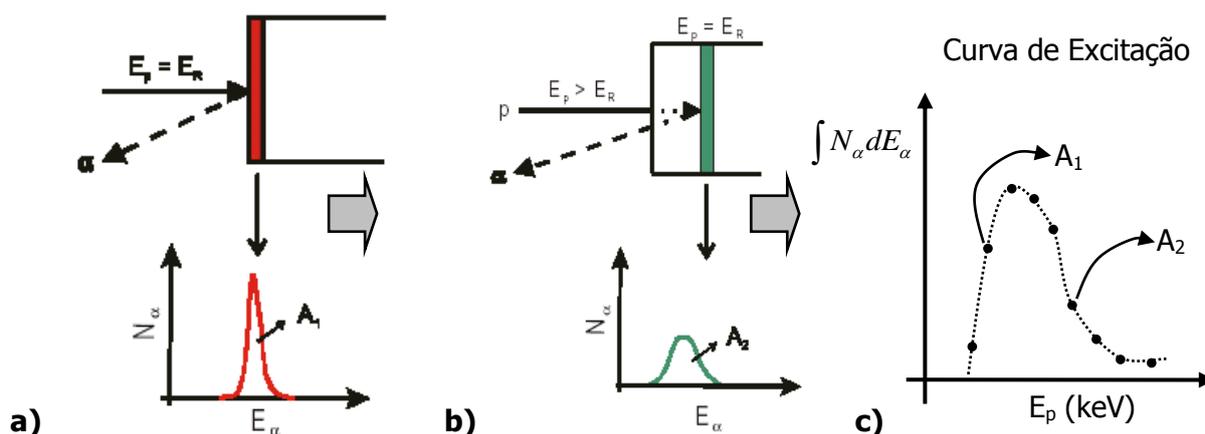


Figura 2.22 – Esquema ilustrativo para a obtenção da curva de excitação. Em (a) a energia do feixe de prótons atinge a amostra com $E_p \cong E_R$. A reação nuclear acontece de forma significativa próxima à superfície e o espectro tem um pico de área A_1 . Em (b) $E_p > E_R$. A reação nuclear acontece em uma região mais profunda da amostra gerando um espectro de área A_2 . Em (c) é apresentada a curva de excitação medida, onde o número de produtos da reação nuclear é integrado em função da energia do feixe de prótons incidente (Adaptado de **Rosa, 2003**).

O procedimento para estimar o perfil de concentração através do programa FLATUS, consiste em calcular a curva de excitação teórica para um perfil de concentração tentativa e modificá-lo até obter a concordância entre a curva experimental e a calculada numericamente. A curva de excitação teórica para um perfil de concentração $C(x)$ arbitrário, é dada por:

$$N(E_0) = n_0 \Omega \xi \sigma_{NR}(E) \cdot h(E) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} k_n f^{*n} \quad (5)$$

onde n_0 é o número de partículas incidentes, ξ é a eficiência de detecção, Ω é o ângulo sólido de detecção, $\sigma_{NR}(E)$ representa a função matemática que descreve a ressonância utilizada, $h(E)$ representa a distribuição de energia do feixe incidente e k_n são pesos

atribuídos a cada uma das autoconvoluções f^{*n} (espectro de colisão convoluído $n - 1$ vezes consigo mesmo).

Deve-se ressaltar que a determinação exata da distribuição $C(x)$ é praticamente inexequível devido a natureza probabilística do processo de perda de energia, porém, pode-se estimar o perfil do nuclide em questão com alta sensibilidade em profundidade.

2.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

A técnica de XPS é um método clássico de análise química superficial, também conhecida por espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) (**Ratner e Castner, 1997**). O método consiste em inserir a amostra a ser analisada em um ambiente em ultra-alto vácuo (10^{-10} mbar) e então irradiar a sua superfície com fótons na faixa de energia correspondente a raios X. A energia dos fótons é transferida aos elétrons mais internos dos átomos próximos a superfície e fotoelétrons são emitidos, conforme Figura 2.23. Os fotoelétrons são então separados em energia e contados. Como a energia dos fotoelétrons está relacionada com o ambiente molecular e atômico a partir do qual estes se originaram e o número de elétrons emitidos está relacionado com a concentração do átomo emissor na amostra, é possível, através da análise dessas informações, identificar as diferentes energias de ligação existentes na superfície da amostra e as proporções relativas entre elas. Além das informações sobre o estado químico da superfície analisada, o XPS permite a detecção de todos os elementos (exceto H e He) em concentrações maiores que 0,1% atômico em uma profundidade de informação de aproximadamente 10 nm.

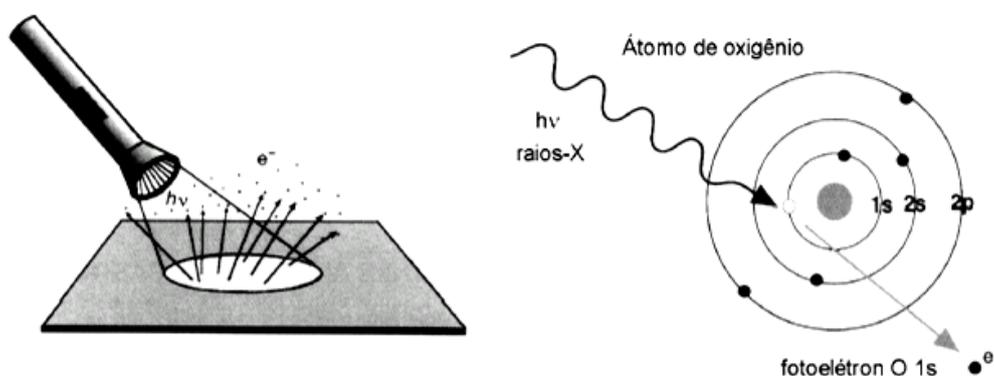


Figura 2.23 – Princípio básico da técnica XPS. A superfície é irradiada por uma fonte de fótons com energia na faixa dos raios X (esquerda), que possuem energia suficiente para emitir elétrons de níveis energéticos mais internos do átomo (direita) (**Ratner e Castner, 1997**).

Quando um fóton, com energia na faixa dos raios X atinge um átomo, um, dos três eventos podem ocorrer: (i) o fóton passa sem nenhuma interação; (ii) o fóton é espalhado por um elétron em um orbital atômico levando-o a uma perda parcial de energia – efeito Compton; (iii) o fóton interage com um elétron no orbital atômico com transferência total da energia do fóton para o elétron, ocasionando a emissão do elétron do átomo – efeito fotoelétrico. O evento de interesse na análise por XPS é o terceiro. Note que a condição essencial da fotoemissão é a transferência total da energia do fóton para o elétron. Nenhum elétron será ejetado a partir do átomo, a não ser que a frequência de excitação (energia) seja maior ou igual ao limiar característico para cada elemento. A energia cinética dos elétrons emitidos é proporcional à frequência de excitação dos fótons incidentes. Se forem usados fótons com energias maiores que o limiar característico do elemento, o excesso será transmitido para os elétrons emitidos. Outra característica da fotoemissão é que a quantidade dos fotoelétrons emitidos é proporcional à intensidade da radiação incidente.

A física básica do processo de fotoemissão, para amostras condutoras, pode ser descrita pela equação:

$$BE = h\nu - KE - \phi_s \quad (6)$$

onde BE é a energia de ligação (*Binding energy*) do elétron no átomo (que depende da identidade do átomo e do seu ambiente químico), $h\nu$ é a energia dos raios X, KE é a energia cinética do elétron emitido, medida em um analisador eletrostático devidamente calibrado, e ϕ_s é a função trabalho do analisador de energia, obtida a partir de calibração. Uma vez que as variáveis da equação (6) são conhecidas ou medidas, então, a energia de ligação BE sobre o átomo emissor é facilmente obtida.

O fenômeno de fotoemissão, o único de interesse em XPS, também restringe a profundidade de análise dessa técnica. Enquanto que raios X de 1 keV (ordem de magnitude típica para fonte de excitação XPS) são capazes de penetrar 1000 nm ou mais dentro da matéria, elétrons excitados com essa energia são extraídos de uma profundidade de aproximadamente só 10 nm (ver Figura 2.24). Por isso, somente estes fotoelétrons emitidos dessas regiões mais superficiais, e que não sofreram nenhuma perda de energia, contribuirão para o pico de fotoemissão. Os demais, que perderam algum tipo de energia devido às interações inelásticas, contribuirão apenas para o fundo do espectro (Figura 2.25). O número de contagens de fundo aumenta com o aumento da energia de ligação.

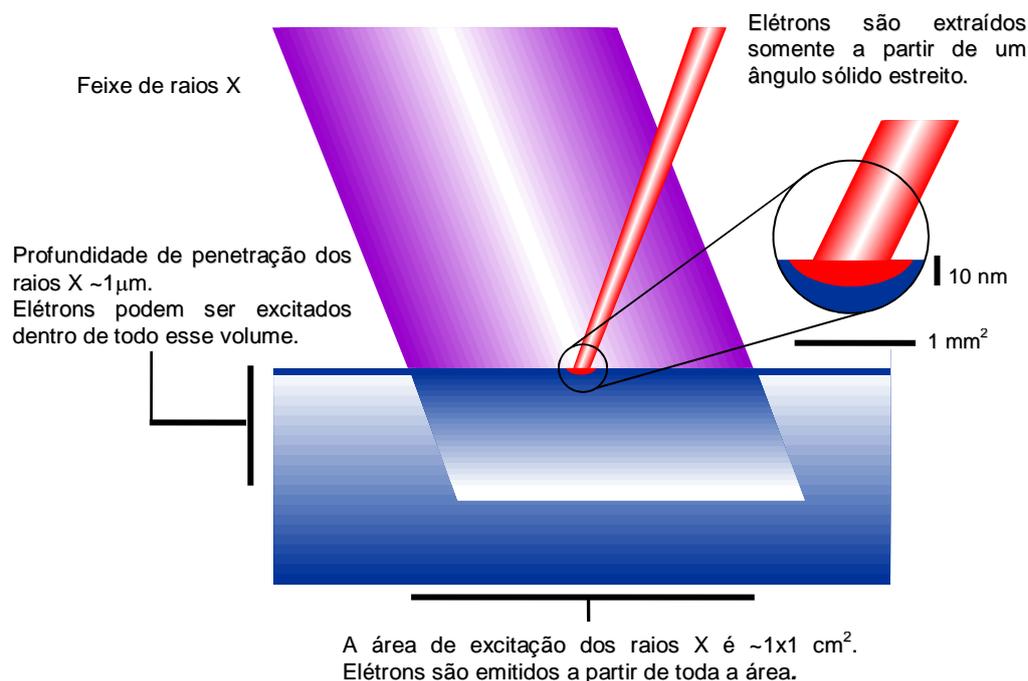


Figura 2.24 – Esquema do processo de excitação e emissão de elétrons na superfície da amostra nas condições típicas de análise por XPS. Note, no detalhe, a profundidade de análise da técnica.

Deve-se considerar também o fato de que a amostragem não é homogênea nesses 10 nm superficiais. A partir da primeira monocamada, o sinal de XPS sofre uma atenuação descrita pela lei de Beer, dada por $e^{-d/\lambda \cos \theta}$, onde d é a profundidade do átomo emissor na amostra, λ é o caminho livre médio inelástico (IMFP, *inelastic mean free path*) e θ é o ângulo de emissão dos fotoelétrons, ou seja, o ângulo formado entre a normal da superfície da amostra e o eixo do analisador de energia. O caminho livre médio inelástico é definido como a distância média (em nm) que um elétron com uma dada energia percorre entre sucessivas colisões inelásticas. Esse parâmetro já foi determinado para vários materiais e energias dos fotoelétrons. No transporte de elétrons em materiais, a definição de “profundidade de amostragem”, dada por 3λ , é a profundidade de camada onde a percentagem de fotoelétrons detectados, sem perda de energia, é de 95%. Assim, é possível variar a espessura efetivamente analisada da amostra (d) aumentando ou diminuindo o ângulo de emissão dos fotoelétrons θ , pois $d = 3\lambda \cos \theta$. Conforme θ aumenta, os fotoelétrons detectados serão cada vez mais superficiais à amostra. A Figura 2.26 ilustra o efeito da variação do ângulo de emissão de fotoelétrons. Essa variante da técnica XPS é conhecida por espectroscopia de fotoelétrons induzidas por raios X resolvida em ângulo

(ARXPS), e foi utilizada nessa investigação na análise das amostras de aço e aço revestido. Os ângulos de emissão θ utilizados foram 60° e 15°

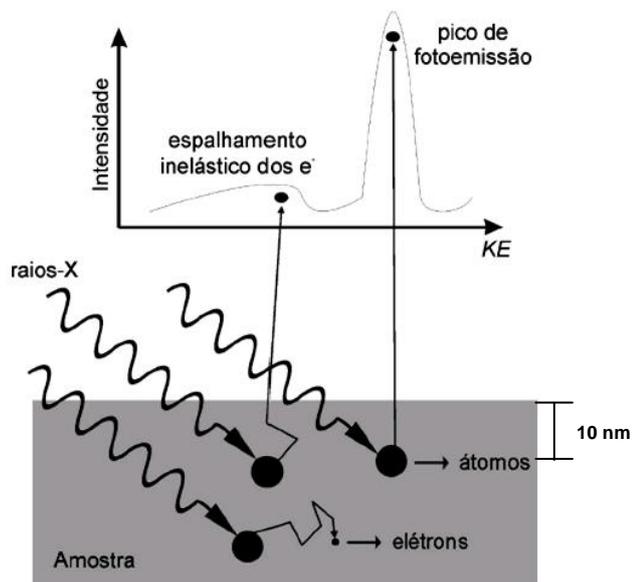


Figura 2.25 - Esquema do processo de fotoemissão. Somente os fotoelétrons que deixarem a amostra sem perda de energia contribuirão para o pico de fotoemissão de interesse. Os outros elétrons, que sofreram espalhamento inelástico, contribuirão para o fundo do espectro (Adaptada de **Ratner e Castner, 1997**).

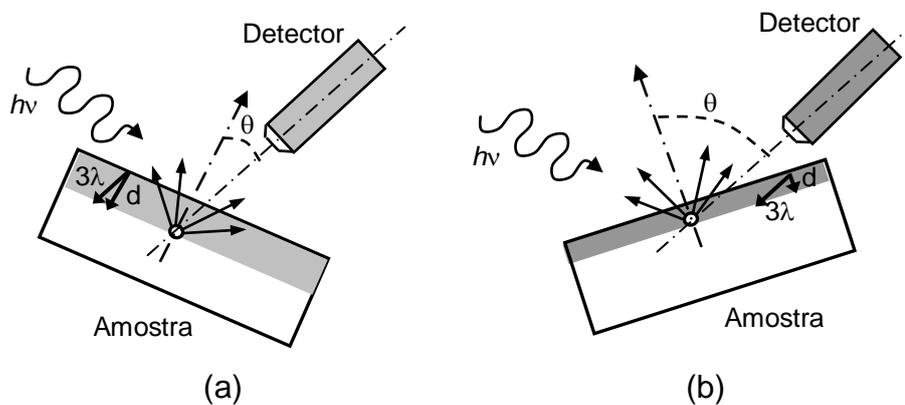


Figura 2.26 - Ilustração do efeito do ângulo de emissão de fotoelétrons θ sobre a espessura efetivamente analisada da amostra. Em (a) $\theta = 15^\circ$ e em (b) $\theta = 60^\circ$. O ângulo θ é ajustado pela inclinação da amostra. Normalmente a amostra é analisada na condição plana $\theta = 45^\circ$.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho está concentrado nas regiões interfaciais do composto TiN/Ti/substrato de aço nitretado a plasma. O objetivo é investigar a redistribuição dos elementos químicos produzidos na interface desse composto com o substrato nitretado. Considerando que esta interface representa uma região muito estreita (na ordem de nanômetros), e que, a sua análise por técnicas convencionais na Engenharia é bastante difícil, estabeleceu-se como estratégia a deposição de filmes ultrafinos (até 10 nm) de Ti e TiN e o uso de técnicas especiais de caracterização superficial e de filmes finos do Instituto de Física da UFRGS, que possuem resoluções subnanométrica ou atômicas.

Na estratégia adotada, supôs-se que numa análise em escala nanoscópica de filmes ultrafinos, estar-se-ia representando as regiões interfaciais reais de um filme espesso, como por exemplo, os filmes comerciais aplicados em ferramentas de corte (filmes de TiN com aproximadamente 1-3 μm ativado inicialmente com Ti).

3.1. Material do substrato

O substrato investigado neste trabalho foi o aço rápido AISI M2. A sua composição química está indicada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química (% em massa) do substrato de aço.

AISI M2	Composição Química					
	C	W	Mo	Cr	V	Fe
Nominal	0,78-0,88	5,50- 6,75	4,50 - 5,50	3,75- 4,50	1,75-2,20	----
Amostra	0,78	6,50	5,38	4,01	2,31	79,70

Os elementos de liga tungstênio, molibdênio, vanádio e cromo, combinam-se com o carbono e o ferro para formar carbeto fortemente ligados como o $\text{Fe}_3(\text{W},\text{Mo})_3\text{C}$, V_4C_3 e $(\text{Fe},\text{Cr})_3\text{C}$, entre outros. Esses carbeto estão distribuídos na matriz martensítica e são de

alta dureza: $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C} = 1150 \text{ HV}$ e $\text{V}_4\text{C}_3 = 2000\text{HV}$. A dureza e o tamanho dessas partículas dependem do tratamento térmico e do revenido. Os carbetos ocupam de 10 a 15 % do volume na matriz martensítica e promovem um leve aumento no módulo de elasticidade do aço.

Antes da produção das amostras de interesse, com o sistema dúplex, foram analisadas amostras do aço AISI M2 nitretadas a plasma com o objetivo de fazer uma avaliação prévia do processo de nitretação e da camada nitretada.

Substratos de silício também foram utilizados previamente com o objetivo de calibrar a taxa de deposição por *sputtering* reativo dos filmes de Ti e TiN a serem depositados sobre o substrato e avaliar a composição química do filme de TiN (a sua estequiometria). Nesses filmes também foi analisado o perfil da composição do Ti. Os filmes foram depositados sobre o plano (111) de lâminas de silício monocristalino polido produzidos comercialmente.

Definido os parâmetros dos processos, foram preparadas as amostras de aço com uma camada ultra-fina de TiN/Ti depositado sobre substratos nitretado e não nitretado.

3.2. Técnicas de Preparação

3.2.1. Amostras de aço

As amostras de aço utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir de barras de aço rápido comercial (bits), já tratado termicamente por têmpera e revenido. A dureza superficial das amostras ficou em 850 HV.

Dois dimensionais de amostras foram utilizados. Para os testes prévios, amostras de 22 x 22 x 5 mm. Para o sistema composto, amostras de 6 x 8 x 2 mm. As dimensões reduzidas destas amostras são em função do tamanho do porta-amostra para análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). O corte destas últimas amostras foi realizado por eletroerosão a fio a partir do bit.

A preparação das superfícies para o processo de nitretação seguiu o seguinte procedimento: lixamento até remover a “camada branca” induzida pelo corte por eletroerosão (martensita não revenida), com lixas de granulometria 220 até 1200, e depois polimento em feltro com pasta diamantada até uma rugosidade média, R_a , de 0,05 μm .

Após o processo de nitretação as amostras foram repolidas. O procedimento foi realizado para padronizar a rugosidade e as condições superficiais das amostras (nitretadas e não nitretadas). Estas amostras foram submetidas somente a limpeza ultra-sônica com acetona antes da deposição dos filmes de TiN/Ti. Usualmente, a limpeza da superfície é realizada *in situ* por *sputtering* de argônio antes da deposição do filme.

3.2.2. Nitretação a plasma

O processo de nitretação a plasma foi realizado no Laboratório de Engenharia de Superfície do Centro de Tecnologia da UFRGS.

A câmara de nitretação utilizada possui um volume interno de aproximadamente 15 litros, e sua fonte de potência elétrica DC pode fornecer até 1 kW. A variação da pressão dos gases no seu interior é efetuada por válvulas tipo agulha de controle manual. A composição do gás não é controlada pelo processo, sendo utilizada uma mistura previamente definida pelo usuário, cujo controle de qualidade é assegurado pelo fornecedor do gás. O controle da temperatura de tratamento é obtido pela variação da tensão elétrica aplicada, o qual é feito com a utilização de um Variac operado manualmente. A temperatura do processo é obtida através de um termopar tipo J inserido numa amostra espelho, ou no porta-amostra.

Depois de polidas, as amostras foram submetidas a uma limpeza por ultra-som em meio líquido de acetona, durante um tempo de 10 minutos, e então introduzidas na câmara de nitretação.

Para a avaliação do processo, as amostras de aço foram nitretadas em diferentes temperaturas e tempos, mantendo constantes os demais parâmetros, conforme dados da Tabela 3.2. A temperatura do processo foi medida em uma amostra espelho.

Tabela 3.2 – Condições de nitretação para os testes preliminares com aço AISI M2.

Parâmetros	Limpeza	Nitretação	
Gás	H ₂	H ₂ /N ₂ (95/5%)	
Pressão na câmara	100 Pa	400 Pa	
Temperatura	150°C	400°C	450°C
Tempo	30 min	15, 60, e 180 min	15, 30 e 120 min

Para a nitretação das amostras para o sistema dúplex, outro arranjo experimental foi necessário. Devido às dimensões reduzidas das amostras, a inserção do termopar numa amostra espelho para medir a temperatura, acarretaria um erro de medição muito grande, considerando que o diâmetro do termopar (1,5 mm) mais a espessura da missanga correspondem a aproximadamente ao tamanho da amostra. Os erros de medição devido a uma má instrumentação podem chegar a diferenças de temperatura na ordem de 50 °C, podendo comprometer os resultados na camada nitretada. Por isso, optou-se por usar suportes para as amostras com um dimensional de 10x10x15 mm, onde em um deles foi introduzido o termopar. O arranjo experimental esquemático pode ser visualizado na Figura 3.1.

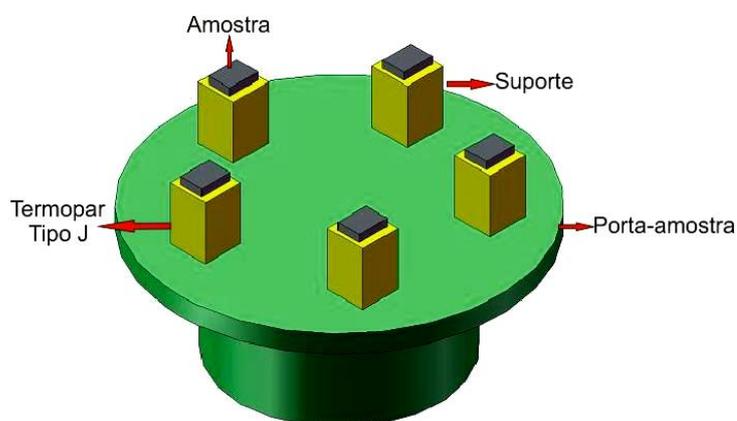


Figura 3.1 – Desenho esquemático da distribuição das amostras no porta-amostra da câmara de nitretação e da instrumentação utilizada.

Em trabalho anterior, o autor e outros colaboradores, investigaram influência da pré-nitretação a plasma sobre o comportamento tribológico do sistema dúplex com os filmes TiAlN e AlCrN. Os resultados indicaram que o processo de nitretação a plasma realizado com uma mistura pobre em nitrogênio (5%), baixa temperatura (400 °C) e em tempos relativamente curtos (até 30 min) é suficiente para promover boa adesão e boa sustentação de carga do substrato AISI M2 (**Kieckow, et al. 2006**). Outros autores (**Kwietniewski et al. 2004**) também obtiveram bons resultados com tratamento dúplex em aço rápido AISI M2, utilizando nitretação brilhante. Estes autores, analisando o tempo de vida (desgaste de flanco VB) de insertos com revestimentos simples de TiN, e sistema dúplex com nitretação realizada a 400 °C por 30 minutos, conseguiram obter um desempenho cinco vezes superior para o sistema dúplex.

Considerando os objetivos desta investigação, que está relacionado com o efeito químico e mecânico da nitretação no sistema dúplex com TiN, foram definidos os parâmetros do processo, conforme os valores indicados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros do processo de nitretação das amostras de aço AISI M2 para a deposição dos filmes ultrafinos de TiN/Ti.

Parâmetros	Limpeza	Nitretação
Gás	H ₂	H ₂ /N ₂ (95/5%)
Pressão na câmara	100 Pa	400 Pa
Temperatura	150°C	400 °C
Tempo	30 min	30 min

3.2.3. Deposição por *sputtering* reativo

Processos reativos e não reativos podem ser usados na formação de filmes depositados por *sputtering*. No processo não reativo um gás inerte é usado para gerar o plasma e o *sputtering* do material a ser depositado a partir do alvo. O gás de trabalho não participa diretamente na formação de compostos sobre o alvo ou substrato. No caso de filmes obtidos por processo reativo, o filme desejado é inicialmente formado sobre o alvo a partir da reação química entre o material do alvo e um ou mais gases utilizados. Normalmente dois gases são admitidos: o gás de trabalho (usualmente Ar) e o gás reativo (nesta investigação o N₂, tendo em vista a formação de TiN a partir de um alvo de Ti).

Filmes por *sputtering* reativo podem se depositados usando uma variedade de métodos, incluindo o diodo dc, radiofrequência, triodo, magnétron e algum outro método híbrido de geração do plasma. Em qualquer um dos métodos, há somente dois modos básicos do *sputtering* reativo: cátodo reativo composto e cátodo metálico. No primeiro modo, o gás reativo inicialmente forma o composto desejado sobre a superfície do alvo; este composto é então removido e redepositado sobre o substrato. Há pouca diferença entre esse processo e o processo por *sputtering* não reativo usando um alvo composto. Porém, em ambos os processos, as taxas de *sputtering* são pequenas (devido à redução do campo de *sputtering* e ao aumento na emissão de elétrons secundários que é absorvido) e, dependendo do processo (materiais e condições de deposição), o filme pode não possuir a composição química desejada (Rohde, 2001). Por essas razões, frequentemente, é preferível o *sputtering* no modo cátodo metálico. Nesse modo, o alvo é mantido com a sua

superfície metálica limpa e a formação de compostos é limitada ao substrato. O controle do processo deve ser cuidadoso para evitar contaminação do alvo ou deposição de filmes não estequiométricos. Há necessidade do controle das espécies reativas, como a pressão parcial do gás reativo.

Os filmes investigados neste trabalho (Ti e TiN) foram depositados por *sputtering* reativo em um equipamento DC da Balzers do IF-UFRGS. Uma das características desse equipamento é a possibilidade de obtenção de baixas taxas de deposição, requisito importante para a obtenção dos filmes desejados (menores que 10 nm nas amostras para análise por XPS). Um alvo metálico de Ti foi utilizado como cátodo e as deposições foram realizadas na temperatura ambiente. Os filmes foram depositados sobre substrato de silício e sobre aço rápido AISI M2. A Tabela 3.4 mostra os parâmetros utilizados no processo de deposição dos filmes.

Tabela 3.4 – Parâmetros do processo de deposição do Ti e TiN.

Parâmetros	Sputtering DC
Substrato	Aço AISI M2 e Si
Pressão de base	5.8×10^{-7} mbar (Ti)
Pressão parcial Ar	3.0×10^{-3} mbar
Pressão parcial N ₂	2.0×10^{-4} mbar
Dimensões do alvo de Ti	(70 mm × 170 mm × 6 mm)
Temperatura do substrato	ambiente
Corrente DC	0.2 A
Tensão DC	331 V
Densidade de potência	0.55 W/cm ²
Tempo de deposição	10 to 60 s (Ti) 20 to 200 s (TiN)
Distância fonte-substrato	85 mm
<i>Bias</i> - substrato	aterrado

3.3. Técnicas de Caracterização

Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas para analisar as superfícies, os perfis e as regiões de interface das amostras nitretadas e revestidas investigadas neste trabalho. A Figura 3.2 mostra um esquema geral do procedimento experimental adotado nesta investigação. A Tabela 3.5 apresenta um resumo das técnicas utilizadas com os seus respectivos objetivos.

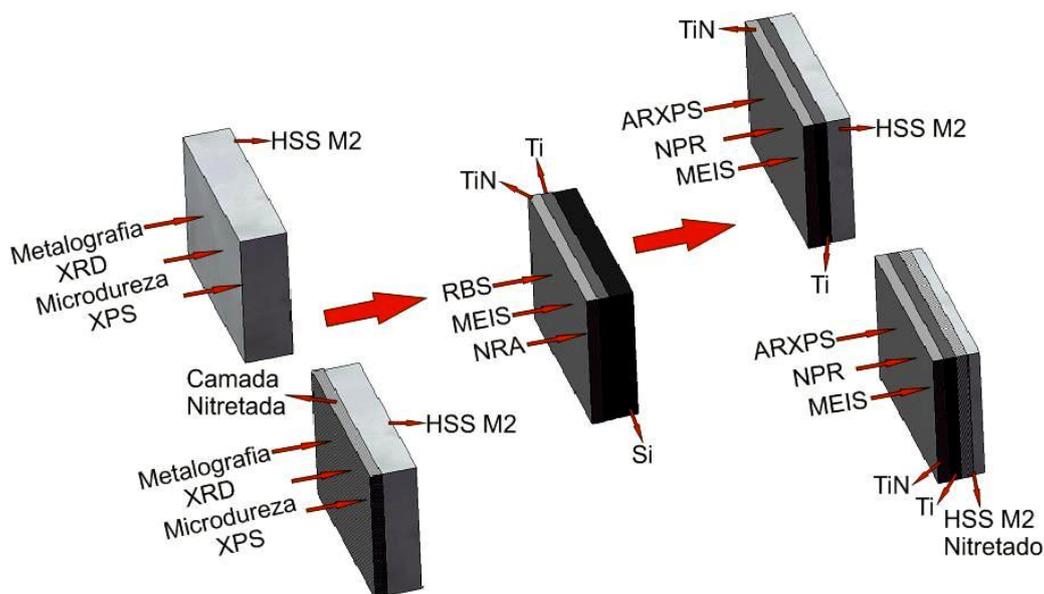


Figura 3.2 – Procedimento experimental para caracterização nas amostras.

3.3.1. Caracterização microestrutural (metalúrgica)

Microscopia óptica

As amostras de aço AISI M2 foram analisadas por microscopia óptica com o objetivo de avaliar a microestrutura e a espessura da camada nitretada. As amostras nitretadas, depois de seccionadas transversalmente, foram embutidas em baquelite especial com as faces nitretadas frente a frente, para evitar abaulamento das bordas, e então, lixadas e polidas em sistema automático de polimento da Bühler. O contraste foi obtido por ataque químico em reagente Nital 3% e a análise foi realizada em microscópio óptico metalúrgico. A espessura da camada de difusão foi medida por um sistema de medição digital devidamente calibrado.

Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para verificar se os resultados indicariam ou não a presença de nitretos na superfície das amostras nitretadas para os parâmetros de processo adotados. Para a análise foi utilizado um equipamento Philips, operando com energia de 40 kV e corrente de 17,5 mA. As fendas foram de 0,15 polegadas. A fonte de radiação foi de cobre e a faixa angular medida cobriu uma variação de 2θ entre 30° e 90° em intervalos de $0,05^\circ$ com tempo de aquisição por passo de 2s.

3.3.2 Caracterização das superfícies (físico-química)

Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

As análises de RBS nesta investigação, aplicadas às estruturas TiN/Ti/Si, foram realizadas no acelerador HV Tandetron de 3 MV (High Voltage Engineering Europa) do Laboratório de implantação Iônica do IF-UFRGS. Foram utilizados feixes de íons de He^+ com energia de 2 MeV. As partículas retroespalhadas foram detectadas em um detector do tipo semiconductor no ângulo de espalhamento de $\theta = 170^\circ$ com relação à direção de incidência do feixe. Os sinais gerados pelo detector passam por um pré-amplificador e um amplificador, que aumentam de cem, a mil vezes sua amplitude, antes de serem transformados em sinais digitais por um conversor analógico-digital. Então, os sinais são classificados em ordem crescente de amplitude, ou seja, em ordem crescente de energia, por um analisador multicanal. Dessa forma, o número de contagens em cada canal corresponde ao número de partículas retroespalhadas que depositaram certa energia no detector, que é proporcional à energia que essas partículas tinham após terem sido retroespalhadas. Uma fotografia da câmara de análise do acelerador pode ser vista na Figura 3.3.

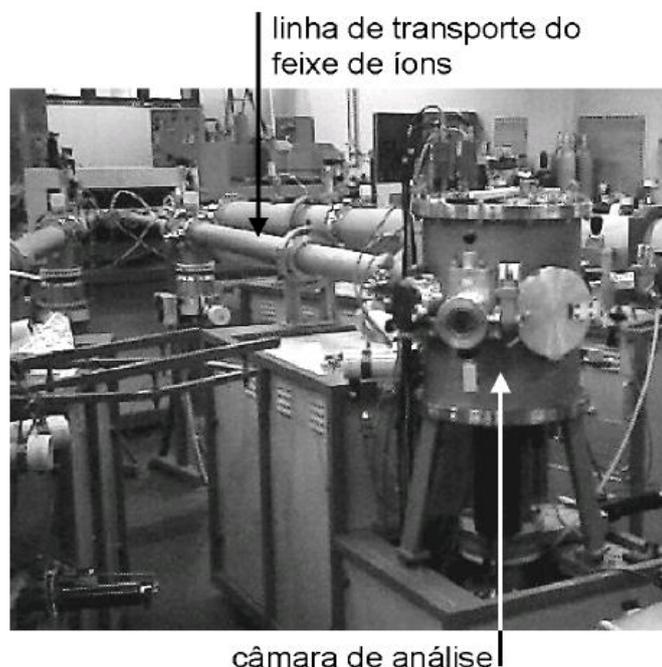


Figura 3.3 - Câmara de análise do acelerador Tandetron de 3 MV do IF-UFRGS.

Para fins de resultados quantitativos, os espectros das amostras foram comparados com o espectro da amostra padrão, em análise sob as mesmas condições. O padrão utilizado

foi um filme de Bi implantado em Si, contendo $5,65 \times 10^{15}$ átomos de Bi/cm² \pm 2%. A área sob o pico de interesse (o Ti) no espectro da amostra é comparada com a área sob o pico de Bi no espectro do padrão. Como a área dos picos é proporcional ao produto da quantidade do elemento pelo quadrado do número atômico, então, a quantidade do titânio pode ser calculada pela equação simplificada:

$$QTi = \frac{ATi}{ABi} \cdot QBi \cdot R \quad (7)$$

onde: $R = \frac{Z^2 Bi}{Z^2 Ti}$

Q_{Ti} = quantidade de titânio (Ti/cm²)

Q_{Bi} = quantidade de bismuto (Bi/cm²)

A_{Ti} = área do pico de titânio

A_{Bi} = área do pico de bismuto

Z_{Bi} = número atômico do bismuto

Z_{Ti} = número atômico do titânio

A partir das quantidades do elemento de interesse calculadas, é possível calcular a espessura dos filmes depositados, bastando fazer o produto das quantidades de átomos pela densidade e massa atômica do elemento e pelo n^o de Avogrado. A taxa de deposição é dada em Å/min.

Espalhamento de íons de média energia (MEIS)

Para se obter um espectro MEIS simulado, modela-se a amostra como um filme plano, composto de uma série de camadas suficientemente finas (~ 2 Å) paralelas à superfície, de modo que a perda de energia dentro de cada camada possa ser desprezada. O espectro final de espalhamento simulado é obtido através da integração dos espectros individuais destas diferentes camadas.

A incerteza dos resultados obtidos por MEIS chega a ± 10 % de erro, tanto na determinação da profundidade quanto na estequiometria do filme.

Análise com reações nucleares (NRA e NRP)

Nessa investigação, a técnica NRA foi utilizada para quantificar o ^{15}N no filme de TiN/Si. As quantidades de ^{15}N foram determinadas utilizando a reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ realizada em uma linha do acelerador Tandetron de 3 MV (High Voltage Engineering Europa) do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS (Figura 3.3). A quantidade de ^{15}N em cada amostra é obtida comparando a área sob o pico no espectro de partículas detectadas com a área sob o pico de um espectro com a incidência do mesmo número de prótons em um padrão de ^{15}N contendo $26,5 \times 10^{15}$ átomos/cm².

Os perfis de concentração do ^{15}N nos filme de TiN/Ti/aço (nitretado e não nitretado), obtidos por NRP, foram determinados utilizando a reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$, realizada no acelerador de 500 kV (High Voltage Engineering Europa) do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. A ressonância estreita da curva de seção de choque desta reação nuclear é observada em 429 keV, com uma largura meia altura (FWHM) de 120 eV. Como os filmes eram bastante finos (menores que 20 nm), as amostras foram inclinadas para aumentar a espessura aparente do filme.

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

As análises por XPS desta investigação foram realizadas no equipamento Omicron do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS. Fotografias do equipamento utilizado, com a identificação das partes principais, podem ser vistas nas Figuras 3.4 e 3.5.

Um sistema de vácuo composto por bombas turbomoleculares, uma bomba iônica e uma sublimadora de titânio, mantém a câmara de análise em uma pressão de base na ordem de 10^{-10} mbar. Conectado a câmara de análise, há um espectrômetro de massas para o monitoramento da composição do gás residual. A fonte de raios X possui dois diferentes ânodos: um de Mg e outro de Al. O ânodo com o metal escolhido é irradiado com elétrons de alta energia (15 keV). Nas análises desse trabalho, foi usado o ânodo de Al, linha de emissão $K\alpha$, cuja energia dos fótons é de 1486,6 eV e a largura de linha é de 0,85 eV. No interior da câmara de análise, o porta-amostra é montado sobre um manipulador que permite a movimentação da amostra em três direções e ainda girá-la para ajustar o ângulo θ para as medições em ângulo resolvido (ARXPS).

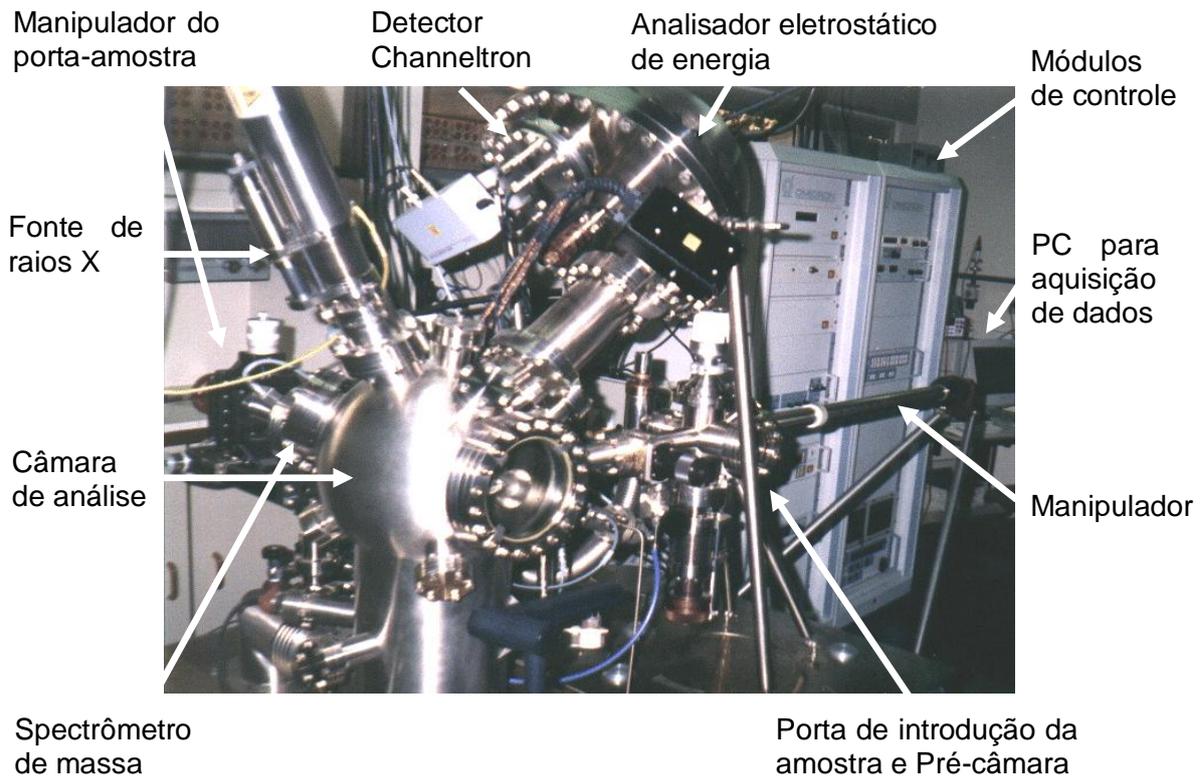


Figura 3.4 - Equipamento Omicron do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS utilizado nas análises por XPS.

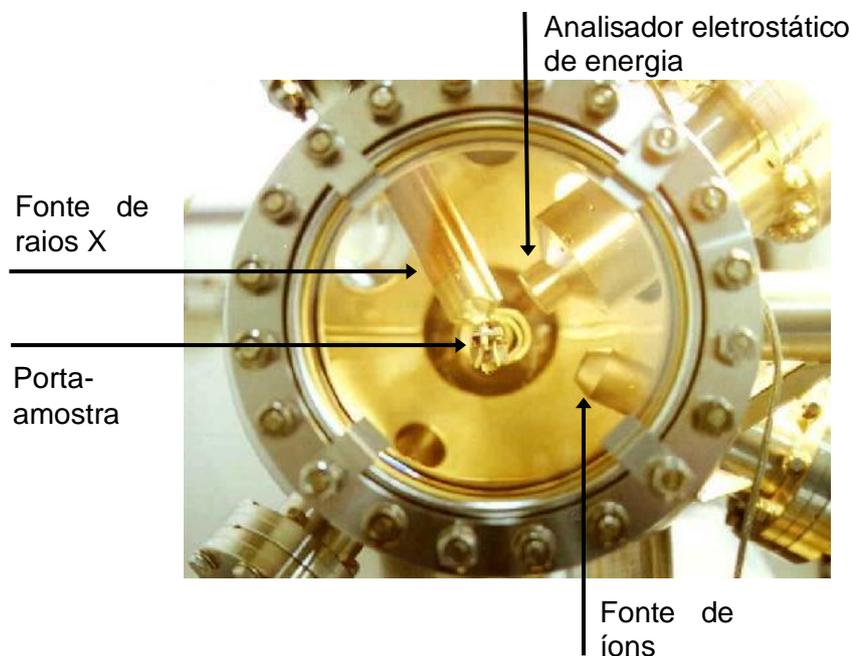


Figura 3.5 – Detalhe da câmara de análise do equipamento Omicron.

Outra parte importante do equipamento é o sistema de detecção e análise de energia de elétrons. O princípio de funcionamento do analisador hemisférico eletrostático consiste

em permitir a passagem de elétrons com energias específicas através da seleção do potencial elétrico de dispersão entre as calotas. Após passarem pelo analisador de energia, os elétrons chegam a um detector do tipo *channeltron*. Esse detector tem a função de amplificar o sinal através da geração de elétrons secundários. O sinal gerado é então processado e registrado. O processo de aquisição de um espectro XPS consiste em modificar passo a passo a polarização de lentes eletrostáticas localizadas na entrada das calotas hemisféricas. Assim, para cada etapa, correspondente a um valor de energia definido, determina-se o número de fotoelétrons gerados construindo-se o espectro (**Radtke, 2003**).

O procedimento de medição consiste em coletar um espectro geral na faixa de energias de ligação de 0 a 1000 eV. A partir dos picos observados nesse espectro e com base em tabulações de dados, identificam-se os elementos presentes na amostra. Então, faz-se uma medição mais acurada dos elementos de interesse nas suas respectivas faixas de energia de ligação (com boa estatística). Os espectros gerados são então analisados em programas específicos para esse fim, como o XPSPEAK4.1 (**Kwok, 1999**), onde procura-se identificar as possíveis ligações de cada elemento de interesse. Para o ajuste das curvas dos espectros, foram utilizadas as funções Gaussianas/Lorentzianas (80/20), com fundo Shirley, e a referência para as energias de ligação foi o sinal correspondente a fotoelétrons originados do nível de energia 1s do átomo de carbono (C 1s) em ambiente de hidrocarboneto (contaminante invariavelmente presente na superfície das amostras recém introduzidas na câmara de análise), em 284,8 eV.

Na Figura 3.5 pode ser visualizada uma fonte de íons dentro da câmara de análise. Um grupo de análise desta investigação, as amostras de aço, foi submetido a uma limpeza superficial (*sputter-cleaning*) com íons de Ar^+ . Utilizou-se um feixe de íons de 2 keV e 3 mA durante 30 minutos para a limpeza superficial das amostras antes da análise por XPS.

3.3.3. Caracterização mecânica

Microdureza

Para caracterização da dureza superficial das amostras nitretadas foi utilizado um microdurômetro Buhler com capacidade de carga de um grama até um quilo. Um penetrador Vickers foi utilizado para fazer as indentações. Considerando a microestrutura heterogênea do aço rápido, foram realizadas 6 indentações para cada microdureza indicada nos resultados. A carga utilizada para as indentações foi de 100 gramas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do substrato de aço AISI M2

4.1.1. Estudo preliminar do processo de nitretação a plasma

Os estudos relativos ao processo de nitretação do aço rápido incluíram os parâmetros tempo e temperatura, onde foram avaliadas a profundidade e a dureza superficial da camada nitretada em função destes parâmetros, conforme mostram as Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Os parâmetros do processo de nitretação utilizados encontram-se na Tabela 3.2.

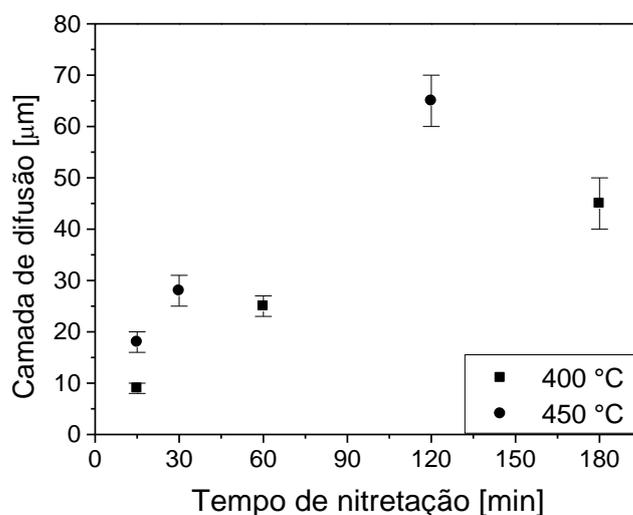


Figura 4.1 – Comportamento da camada nitretada do aço AISI M2 em função do tempo e temperatura do processo de nitretação.

Como era de se esperar, para uma menor temperatura de processo a profundidade da camada nitretada é menor em função do tempo, o que está de acordo com as leis da difusão (**Callister, 2001**).

A Figura 4.2 apresenta os resultados de microdureza obtidos por indentação Vickers, carga 100 gramas. A Figura mostra que a diferença de dureza superficial da camada

nitretada em função do tempo de nitretação não é tão significativa para ambas as temperaturas, a partir de 30 minutos de tratamento. No entanto, nos primeiros 30 minutos de processo as diferenças de dureza entre o substrato não nitretado e nitretado são bastante significativas. Um fato importante indicado, é que para 15 minutos de tratamento, a 400 °C, a dureza superficial medida foi superior àquela encontrada a 450 °C para o mesmo tempo de tratamento (15 min). A dureza média do substrato ficou em $938 \pm 7 \text{ HV}_{0,1}$.

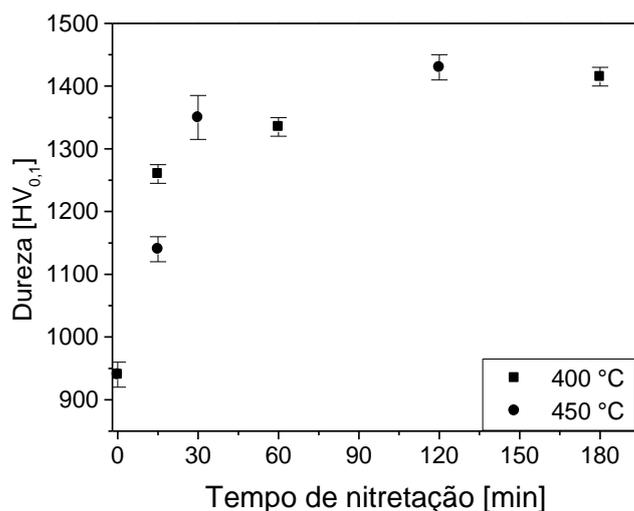


Figura 4.2 – Comportamento da dureza do aço AISI M2 em função do tempo e temperatura do processo de nitretação.

O trabalho de Kieckow et al (2006) mostrou que no ensaio de indentação Rockwell C, o sistema dúplex com TiAlN, nitretado a 400 °C durante 15 minutos, mostrou melhores resultados quanto a sustentação de carga do filme (colapso mecânico) do que o nitretado a 450 °C para o mesmo tempo. Outros trabalhos encontrados na literatura têm indicado bons resultados da pré-nitretação em aços rápidos ou aços ferramentas, utilizando tratamentos dúplex com TiN. Shengli Ma, et. al. (2001) mostraram que a adesão do TiN em aço H13 nitretado a plasma com formação de apenas camada de difusão, aumenta gradativamente até 1 hora de processo. Depois disso, caiu a adesão. Sato et al. (2003) conseguiram um maior número de furações para brocas submetidas ao sistema dúplex TiN/aço rápido nitretado, para amostras nitretadas em 30 minutos, a 450 °C. Franco Júnior (2003) investigando sistema dúplex TiN / AISI D2, obteve maior adesão para curtos tempos de nitretação (aproximadamente 42 minutos). Finalmente, Kwietniewski, et. al. (2004), obtiveram bons resultados no sistema dúplex TiN / AISI M2 nitretando o substrato durante 30 minutos, a 400 °C. Os resultados são positivos, indicam alguns parâmetros importantes, no entanto, não foi investigam a natureza química da camada nitretada.

Outra informação obtida das Figuras 4.2 e 4.2, é que os efeitos mais importantes da nitretação, e que estão associados aos dados da literatura que foram citados, ocorrem em espessuras de camada não maiores do que 25 μm .

É importante lembrar o leitor que para camadas superficiais muito finas, o uso de uma carga inadequada na indentação pode interferir no resultado da medição de dureza da camada. Uma carga excessiva em relação à espessura da camada resultará um valor medido que expressa um misto da dureza da camada e do substrato. Segundo Berg (1991), a razão da profundidade de penetração da indentação em relação a espessura do revestimento deve ser menor que um quinto. Considerando que a carga de 100 gramas foi constante, para as medições indicadas, as indentações realizadas nas menores camadas nitretadas podem ter um erro associado. Tomando como referência os dados de Berg, a indentação na camada obtida a 400 °C, 15 minutos, ficou abaixo da razão especificada.

4.1.2. Caracterização estrutural do substrato

A microestrutura do substrato de aço AISI M2, obtida a partir do bits de usinagem, é mostrada na Figura 4.3.

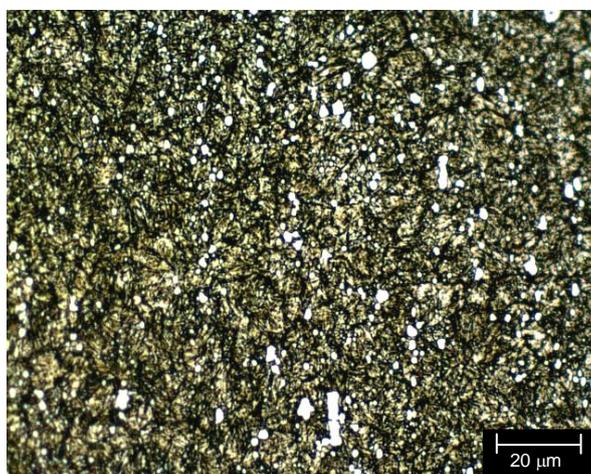


Figura 4.3 – Micrografia óptica do aço AISI M2. Microestrutura constituída de carbeto distribuídos em matriz martensítica. Nital 3%.

Após o processo de nitretação a plasma as amostras foram caracterizadas por difração de raios X. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5.

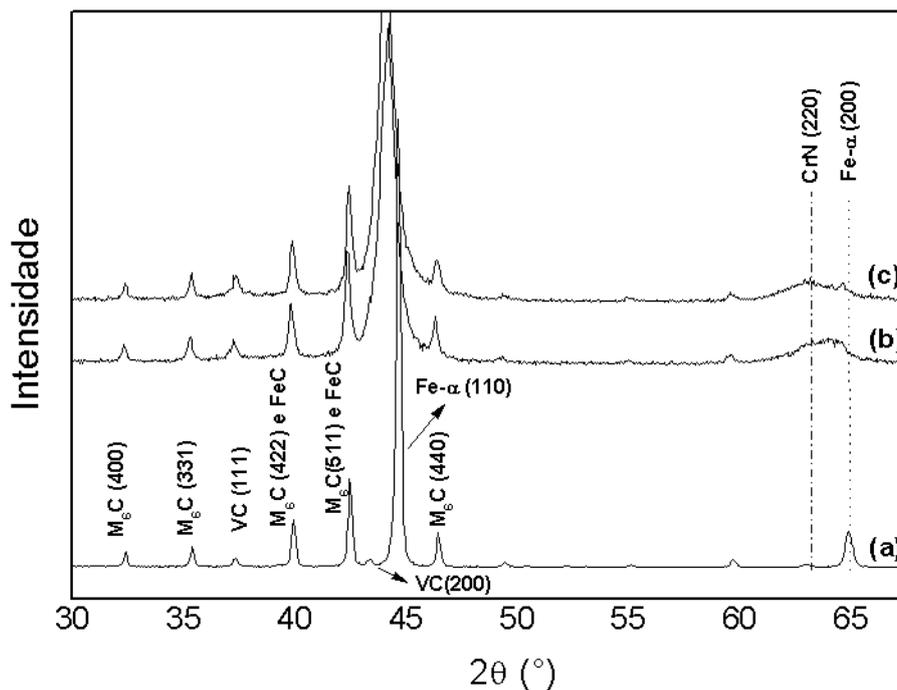


Figura 4.4 – Difratogramas das amostras nitretadas a 400 °C: (a) Substrato HSS M2; (b) 15 min; (c) 180 min.

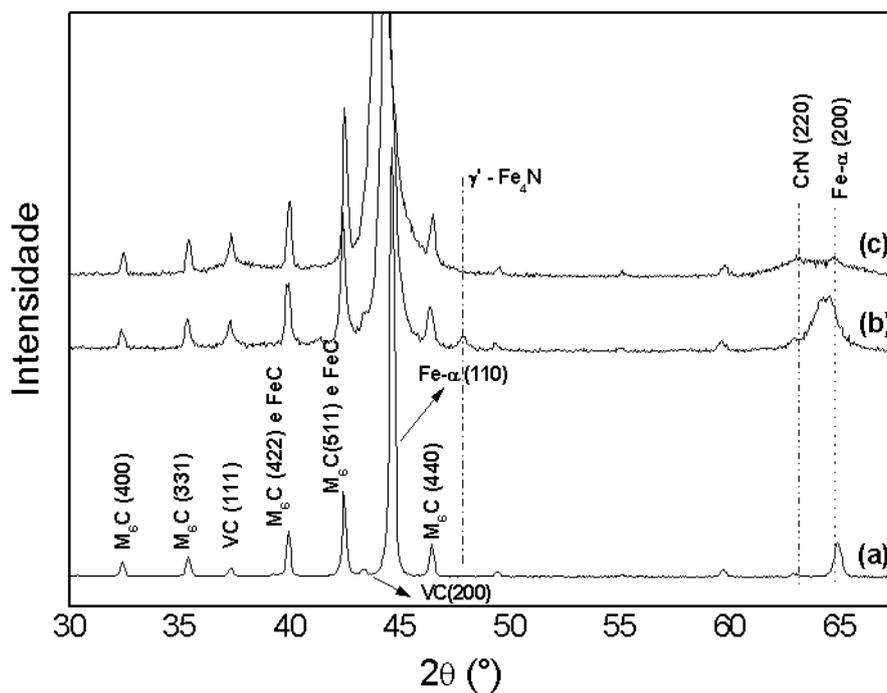


Figura 4.5 – Difratogramas das amostras nitretadas a 450 °C: (a) Substrato HSS M2; (b) 15 min; (c) 120 min.

Os difratogramas mostram que, para as condições de nitretração utilizadas, estas temperaturas e tempos de nitretração exerceram pouca influência na formação de nitretos na

superfície das amostras. Conforme aumentou o conteúdo de nitrogênio na zona de difusão, o pico do ferro α (110) sofreu um leve deslocamento de sua posição e ficou mais alargado, indicando um aumento das tensões residuais compressivas devido à dissolução do nitrogênio na rede de ferro e a possível formação de precipitados na zona de difusão (**Nayal, et. al, 1999**). Os difratogramas (b) e (c) da Figura 4, parecem indicar a presença de nitretos de cromo CrN (220) próximo ao pico do Fe α (200). O difratograma da Figura 4.5 (b) da amostra nitretada a 450 °C durante 15 minutos parece indicar a presença discreta de nitretos de ferro Fe₄N (γ'). Esse resultado ajuda a explicar a menor dureza medida nessa amostra na Figura 4.4.2, pois, segundo a literatura, o nitreto de ferro Fe₄N tem menor dureza que os nitretos de ferro Fe₂₋₃N e de cromo (**Pessim, et. al., 2000**).

Estes resultados prévios, associados às referências citadas, conduziram a investigação para o uso de amostras nitretadas a 400°C, durante 30 minutos, para a análise química da superfície nitretada e do seu efeito no sistema dúplex TiN/Ti.

O aspecto microestrutural da camada nitretada das amostras preparadas para a análise por XPS, bem como a sua espessura, podem ser visualizados na Figura 4.6. A dureza superficial média dessas amostras acusou o valor de $1350 \pm 15 \text{ HV}_{0,1}$.

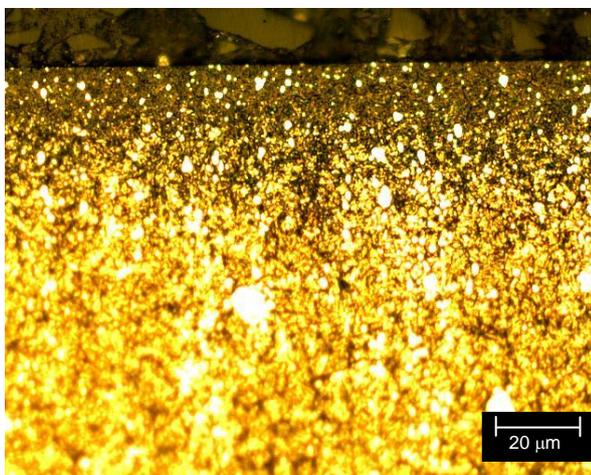


Figura 4.6 – Camada nitretada das amostras para XPS. Aço AISI M2, nitretado a plasma a 400 °C durante 30 minutos. Microscopia óptica. Nital 3%.

A imagem mostra somente uma zona de difusão na camada nitretada. Os carbeto presentes na microestrutura “afloram” junto à superfície da amostra. Esses carbeto exercem uma influência significativa no crescimento das primeiras camadas do filme a ser depositado. No caso de filmes de TiN, segundo Hibbs, et. al. (**1984**), a nucleação do filme se dará preferencialmente sobre estruturas cristalinas similares. Assim, o carbeto de vanádio

(VC) do aço rápido M2, que tem a mesma estrutura do TiN (tipo CFC) e parâmetro de rede muito próximo (diferem em 1,6%), favorecerá a nucleação e o crescimento do filme, pois haverá boa solubilidade entre eles. Este crescimento "induzido" pelos carbeto tende a melhorar as propriedades de adesão do filme. Além desse efeito, existe ainda a ativação química promovido pela nitretação, que será investigado a seguir.

4.1.3. Caracterização química do substrato (XPS)

As ligações químicas superficiais das amostras do aço rápido M2, nitretado e não nitretado, foram determinadas por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS). A espectroscopia fotoeletrônica foi realizada em uma câmara de alto vácuo, sem limpeza por sputtering na superfície da amostra antes da análise (apenas ultra-som em meio líquido de acetona). As amostras de aço sem o filme foram analisadas no modo normal de captação dos fotoelétrons, com ângulo de emissão θ a 45°. A fonte de raios X foi o Al K_{α} (1486,6 eV) e os espectros medidos foram ajustados por funções Gaussianas / Lorentzianas (80/20) com fundo Shirley. As energias de ligação foram obtidas de bancos de dados, como o *USA NIST XPS database*. A referência foi o C 1s em 284,8 eV.

As Figuras 4.7 a 4.10 mostram os espectros XPS do Fe 2p, O 1s, N 1s e Cr 2p da superfície da amostras de aço rápido M2 nitretado e não nitretado.

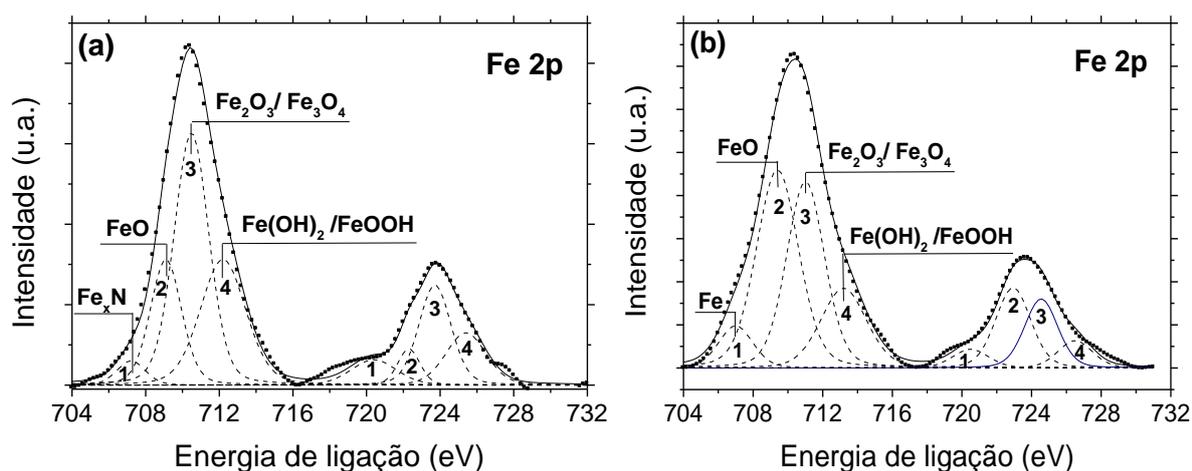


Figura 4.7 – Espectro XPS Fe 2p do substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).

É bem aceito na literatura (**Miola, et. al., 1999**) que nitretos de ferro não causam variações significativas nas energias de ligação do ferro metálico, Fe 2p (707 eV). No

entanto, o ombro formado na energia de ligação (BE) de 707,2 eV no substrato nitretado pode ser assinalado como sendo nitreto de ferro $\text{Fe}_{(2/3/4)}\text{N}$, uma vez que as duas amostras foram analisadas nas mesmas condições (**Alphonsa, et. al., 2002**). O espectro da amostra nitretada na região dos fotoelétrons do Fe 2p se apresenta mais estreito que o da amostra não nitretado, indicando menos oxidação.

O procedimento de ajuste da curva medida (a curva medida é a indicada com pontos e a com traço cheio é a curva soma dos picos ajustados) também assinala os picos do FeO, do Fe_2O_3 e Fe_3O_4 (**Lesiak, et. al., 2005; Gontijo, et. al., 2004; Grosvenor, et. al., 2004**), com BE's de 709 a 711 eV, bem como as ligações hidróxidos-ferro (OH-Fe), tais como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e FeOOH com BE em torno de 712 eV (**NIST XPS database**).

Com o auxílio da Tabela 4.1, analisando as áreas espectrais dos componentes do Fe 2p, percebe-se que a amostra nitretada de fato apresenta menos óxidos de ferro (FeO e $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$) do que a amostra não nitretada, sendo os últimos mais abundantes do que o primeiro. Gontijo e co-autores (**2004**), já haviam observado esse efeito na camada de compostos formada na nitretação de ferro puro.

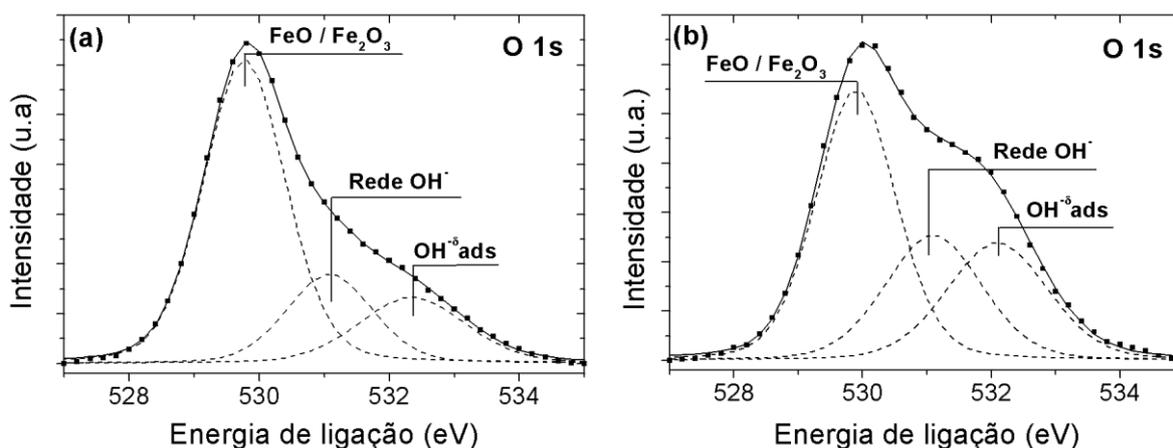


Figura 4.8 – Espectro XPS O 1s do substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).

Na Figura 4.8, os fotoelétrons com BE de 529,8 eV podem ser atribuídos à rede O^{2-} dos óxidos metálicos presentes na liga, como os óxidos de ferro (FeO, Fe_2O_3) e outros (**NIST XPS database**). O pico em 531,1 eV representa a rede OH^- dos hidróxidos metálicos ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeOOH). A componente com BE de 532,1 eV é atribuída a OH adsorvida ($\text{OH}_{(\text{ads})}$), localizada sobre a superfície do Fe depois da oxidação em vapor de água (H_2O). Ainda é possível ter a presença de H_2O adsorvida, cuja BE é de 533 eV (**Grosvenor et al., 2004**).

No espectro da Figura 4.9, os fotoelétrons dos nitretos metálicos se encontram entre 396,4 e 397,7 eV de BE. Dentro desse intervalo, o CrN tem energias de ligação mais baixas e o Cr₂N BE's mais elevadas (Liang, et. al., 2001; Zhou, et. al., 2003; Meskinis, et. al., 2005). Os nitretos de ferro apresentam BE na faixa de 396,9 -397,2 eV (Alphonsa et. al., 2002; Wang, et. al., 2003 e 2004; Meskinis, et. al., 2005). Outros nitretos da amostra nitretada também apresentam BE nesse intervalo, como o nitreto de vanádio VN (397,4 eV) e o de molibdênio Mo₂N (397,3 eV) (Wang e Lin, 2004). Em função dos fotoelétrons do Fe 2p, ajustou-se a curva para o CrN em 396,6 eV e o Fe_(2/3/4)N para 397,3 eV. Os componentes de mais alta energia, segundo Meskinis (2005), são atribuídos às ligações C(sp²)-N e às moléculas de N₂ capturadas, com 399,5 e 402 eV, respectivamente. Componentes de baixa energia podem ser explicados pela presença de molibdênio na amostra de aço HSS M2, cuja emissão de fotoelétrons se encontra na mesma faixa de energia medida na região N 1s. Estas energias estão em 394 eV para o pico de Mo 3p_{3/2} e 395,8 eV para o pico de MoO₂ 3p_{3/2} (Wang e Lin, 2004; Meskinis, 2005).

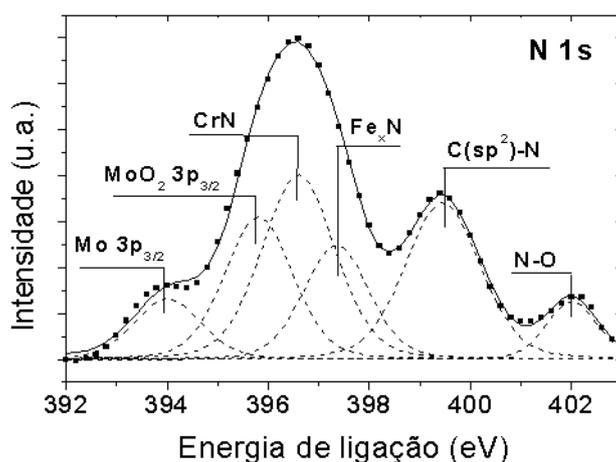


Figura 4.9 – Espectro XPS N 1s do substrato de aço nitretado.

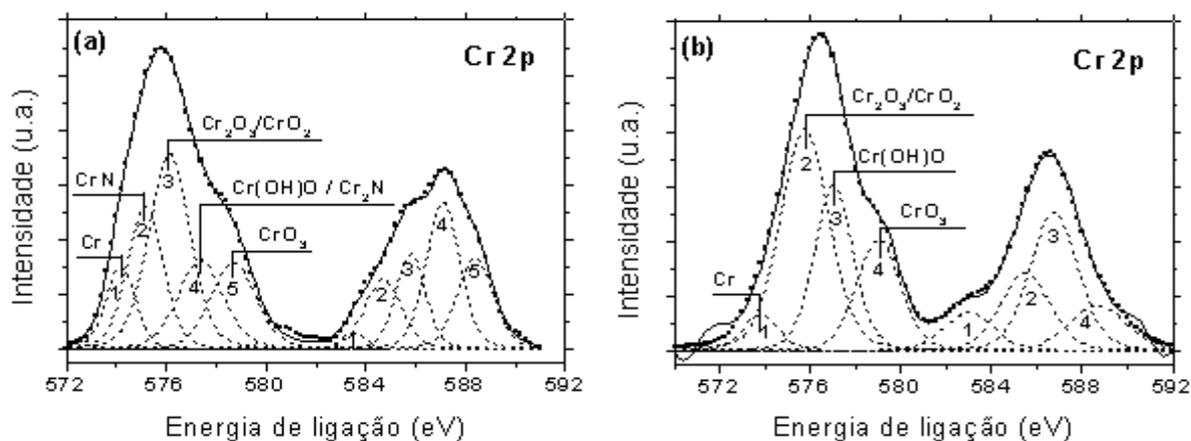


Figura 4.10 – Espectro XPS Cr 2p do substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).

Os fotoelétrons da região Cr 2p (Figura 4.10) mostram o cromo metálico com BE em torno de 574,0 eV. O CrN é ajustado para uma BE de 575,1 eV, o que concorda com resultados obtidos por Zhou, et. al. (2003). Meskinis et al. (2005) mencionam que a BE do Cr₂N é um pouco mais elevada, entre 576 – 577,7 eV. Eles fazem menção à possível formação de oxinitretos de cromo. Essa possibilidade é bem provável considerando que as BE's dos óxidos de cromo ficam nessa faixa de energia, o Cr₂O₃/CrO₂, com 576,1 – 576,8 eV, e o CrO₃, com 578,1 eV (Milosev, et. al., 1995 e Abisset, et. al., 1998). As ligações Cr(OH)O e Cr(OH)₃ também foram ajustadas para energias de ligação na faixa de 577,0 eV (NIST XPS database).

Jaeger et. al. (2002) estudando a nitretação a plasma do aço rápido HSS S6-5-2 foram capazes de produzir uma zona de difusão com o nitreto γ' (Fe₄N) finamente distribuído na camada. Por outro lado, Hock et al. (1995), estudando a nitretação brilhante no mesmo aço, afirmam que o nitrogênio está principalmente ligado na forma de nitretos de cromo. Abisset e co-autores (1998), estudando a nitretação a plasma de aços de baixa liga em tratamento dúplex, obtiveram uma camada de difusão sem a presença de nitretos de ferro, mas com CrN dispersos da zona de difusão revelados pela análise por XPS. Eles afirmam que a precipitação de CrN é a principal causa de endurecimento induzido pela nitretação. Os resultados obtidos por XRD das amostras nitretadas a 400 °C, Figura 4.4, confirmam essas afirmativas da literatura, e, embora as difrações não mostrem a formação de nitretos de ferro (não está claro), as análises por XPS têm indicado a sua presença.

Portanto, os espectros obtidos por XPS até o momento, indicam a existência de nitretos de ferro e cromo na zona de difusão do aço rápido AISI M2, claramente observado na região dos fotoelétrons N 1s, onde a intensidade dos fotoelétrons emitidos se concentra na faixa das energias de ligação dos nitretos. Estes resultados parecem comprovar que durante a nitretação a plasma, os carbeto se tornam instáveis e nitretos precipitam numa fina e distribuída fase na matriz martensítica, que é responsável, juntamente com os defeitos de rede, pelo endurecimento observado na zona de difusão (Zlatanovic et al 1990 e 1994; Santos et al., 2001). Sem dúvidas, estes efeitos aumentam a capacidade de sustentação de carga do substrato de aço rápido, produzindo uma transição de propriedades mais gradual entre o revestimento e o substrato, conforme varia a concentração de nitrogênio na zona de difusão.

Os compostos formados nas diferentes regiões analisadas, bem como as suas correspondentes percentagens das áreas espectrais, estão sumarizados na Tabela 4.1. Uma

análise mais pormenorizada desta tabela permite extrair mais algumas conclusões prévias. A região dos fotoelétrons O 1s para o substrato nitretado mostra um aumento relativo da área espectral dos óxidos metálicos e uma diminuição dos hidróxidos metálicos e hidróxidos adsorvidos, comparando com o substrato não nitretado. A região do Cr 2p evidencia que parte da área espectral dos óxidos e hidróxidos de cromo ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_2$ e $\text{Cr}(\text{OH})\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$) da amostra não nitretada se transforma em nitretos de cromo (CrN e Cr_2N) na amostra nitretada. Embora essa lógica não esteja bem clara na região do Fe 2p, a nitretação a plasma parece modificar as ligações químicas próximas à superfície, reduzindo a concentração de óxidos e hidróxidos metálicos, convertendo-os parcialmente em nitretos. Porém, esses resultados podem ser melhor evidenciados a partir da realização de uma limpeza por bombardeamento iônico das amostras no interior da câmara de análise por XPS (*sputter-cleaning in situ*).

Tabela 4.1 – Regiões dos fotoelétrons analisados, compostos formados para as diferentes energias de ligação em cada região e respectivas áreas espectrais para o substrato de aço rápido AISI M2 nitretado e não nitretado.

Amostra	Fe 2p _{3/2}			O 1s			N 1s			Cr 2p _{3/2}		
	Componente	BE (eV)	Área espectral(%)	Componente	BE (eV)	Área espectral (%)	Componente	BE (eV)	Área espectral(%)	Componente	BE (eV)	Área espectral(%)
Não Nitretada	Fe	707,0	8	FeO/Fe ₂ O ₃	529.9	47				Cr	573.8	8
	FeO	709.4	41	FeOOH	531.1	27				Cr ₂ O ₃ /CrO ₂	575.8	40
	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	711.0	35	OH ⁻ ads	532.1	26				Cr(OH)O	577.0	32
	Fe(OH) ₂ /FeOOH	713.2	16							CrO ₃	579.0	20
Nitretada	Fe _{2/3/4} N	707.2	7	FeO/Fe ₂ O ₃	529.8	63	Mo 3p _{3/2}	394.0	8	Cr	574.2	7
	FeO	709.1	18	FeOOH	531.1	19	MoO ₂ 3p _{3/2}	395.8	20	CrN	575.1	21
	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	710.5	46	OH ⁻ ads	532.3	18	CrN	396.6	27	Cr ₂ O ₃ /CrO ₂	576.1	29
	Fe(OH) ₂ /FeOOH	712.2	29				Fe _{2/3/4} N	397.3	15	Cr ₂ N/Cr(OH)O	577.4	23
							C (sp ²)-N	399.5	24	CrO ₃	578.7	20
							N-O	402.0	6			

Para amenizar o efeito da espessa camada de óxidos para a técnica utilizada, que, segundo Vasile et. al. (1990), pode chegar até a 50 Å, foi realizada uma limpeza com feixe de íons por 30 minutos nas amostras e depois novamente foram analisadas por XPS. A limpeza iônica com o argônio (*ion sputtering* de Ar^+) foi realizada com uma energia de 2 keV e uma corrente de 3 mA. A pressão na câmara de análise antes do *sputtering* foi de 4×10^{-9} mbar e durante o processo ficou em 5×10^{-8} mbar, conforme recomendado. Os resultados obtidos dessa nova análise do substrato de aço HSS M2, nitretado e não nitretado, estão apresentados nas Figuras 4.11 a 4.17.

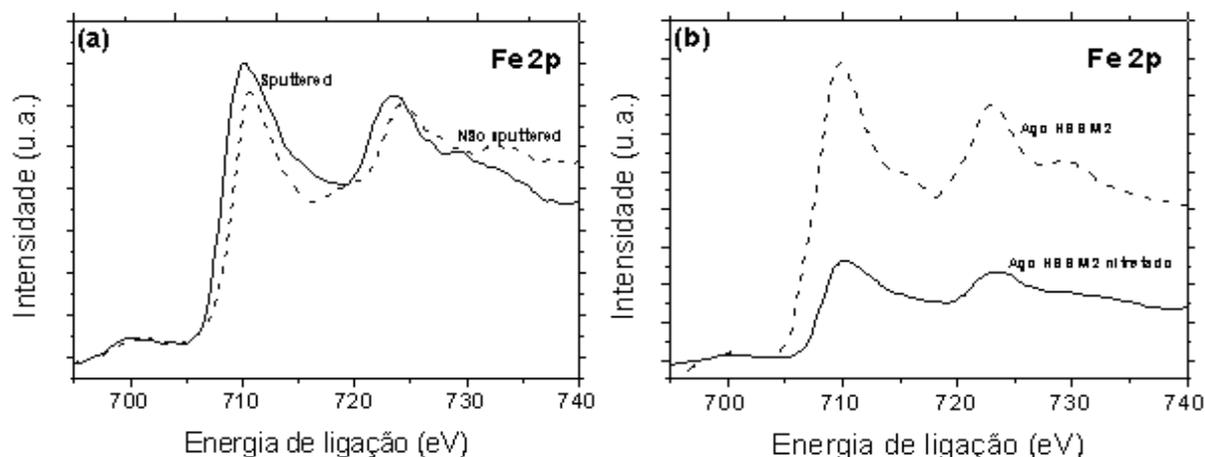


Figura 4.11 – Efeito da limpeza iônica nas amostras de aço HSS M2: (a) espectros da amostra nitretada; (b) espectros das amostras nitretada e não nitretada.

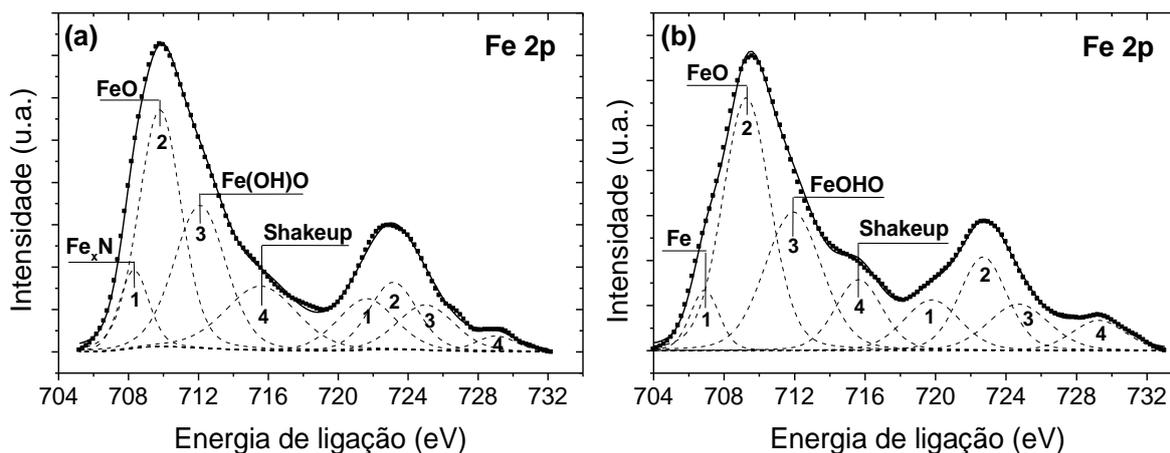


Figura 4.12 – Espectro XPS Fe 2p do aço HSS M2 após a limpeza iônica. (a) nitretado e (b) não nitretado.

Mesmo sendo insuficiente o tempo e/ou energia usados para a eliminação da camada de óxidos, o sinal do nitreto de ferro é mais aparente no espectro após a limpeza iônica das

amostras. Em ambos os espectros da região Fe 2p das amostras de aço, ocorreu um alargamento do espectro e um pequeno deslocamento do pico Fe 2p_{3/2} para valores menores de energias de ligação (Figura 4.11(a)), mostrando com mais clareza os picos do ferro e dos nitretos de ferro (Figura 4.12). A Figura 4.11(b), contrasta o espectro da amostra não nitretada com a da amostra nitretada, após a limpeza iônica. Nessa Figura fica mais claro que a nitretação provocou um *shift* mais significativo entre o Fe e o Fe_xN no espectro Fe 2p, do que o indicado na Figura 4.7 ou Tabela 4.1, que foi de apenas 0,2 eV. Assim, o pico do nitreto de ferro foi ajustado para uma energia de ligação de 708,3 eV. Gontijo et al. (2004) e Miola et al. (2000), estudando a camada nitretada a plasma em amostras de ferro, encontraram resultados semelhantes, eles ajustaram o pico do nitreto de ferro em 708,2 eV. A Figura 4.11 também mostra que, com a limpeza iônica da amostra nitretada, o pico do óxido de ferro (FeO) diminuiu em relação à amostra não nitretada. Este efeito pode ser melhor analisado com o auxílio da Tabela 4.2, que mostra as áreas espectrais relativas de cada componente. A Tabela 4.1 mostra que o FeO foi ajustado com uma BE de 709,1 eV, porém, com a limpeza iônica, os resultados parecem indicar que aquele pico foi ajustado para uma energia de ligação um pouco menor em função da presença dos nitretos de ferro, ocorrendo certa sobreposição destes picos. No espectro Fe 2p da Figura 4.12(a), o FeO foi ajustado em 709,8 eV, possivelmente também tendo uma contribuição do óxido Fe₂O₃, ajustado anteriormente em 710,5 eV (NIST XPS database).

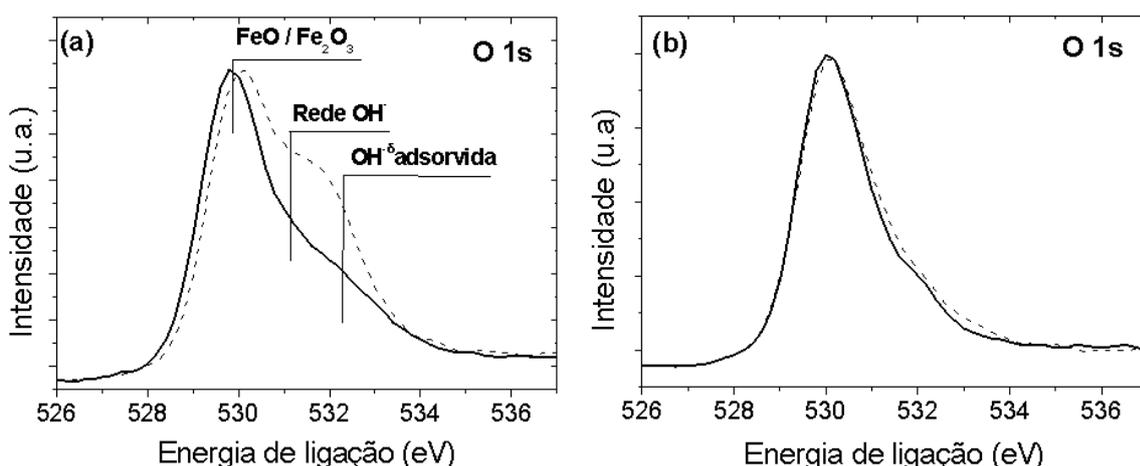


Figura 4.13 – Espectro XPS O 1s das amostras de aço HSS M2. (a) amostras sem limpeza iônica e (b) amostras com limpeza. A linha sólida indica a amostra nitretada e linha tracejada a amostra não nitretada.

Os fotoelétrons da região O 1s, apresentados na Figura 4.13(a), mostram que não aconteceram modificações significativas quanto a remoção de óxidos metálicos pelo processo

de limpeza iônica com argônio. Este comportamento, de certa forma é justificável, porque no processo de nitretação a pressão de base utilizada é na ordem de 10⁻² mbar e 4 mbar a pressão de trabalho, ou seja, não são suficientemente pequenas para evitar a presença do oxigênio no processo. No entanto, os espectros mostram que após o processo de nitretação, a amostra tornou-se menos ativa às ligações OH, OH adsorvida e H₂O adsorvida (a amostra nitretada é menos higroscópica). Após a limpeza iônica das amostras de aço (nitretadas e não nitretadas), Figura 4.13(b), percebe-se que os espectros da região O 1s são muito semelhantes e que a intensidade dos fotoelétrons no intervalo dos óxidos de ferro é praticamente a mesma. Os resultados obtidos por Gontijo e co-autores (2004) também mostram níveis de oxidação semelhantes em amostras de ferro nitretadas e não nitretadas, mesmo com a formação de camada de compostos em suas amostras nitretadas.

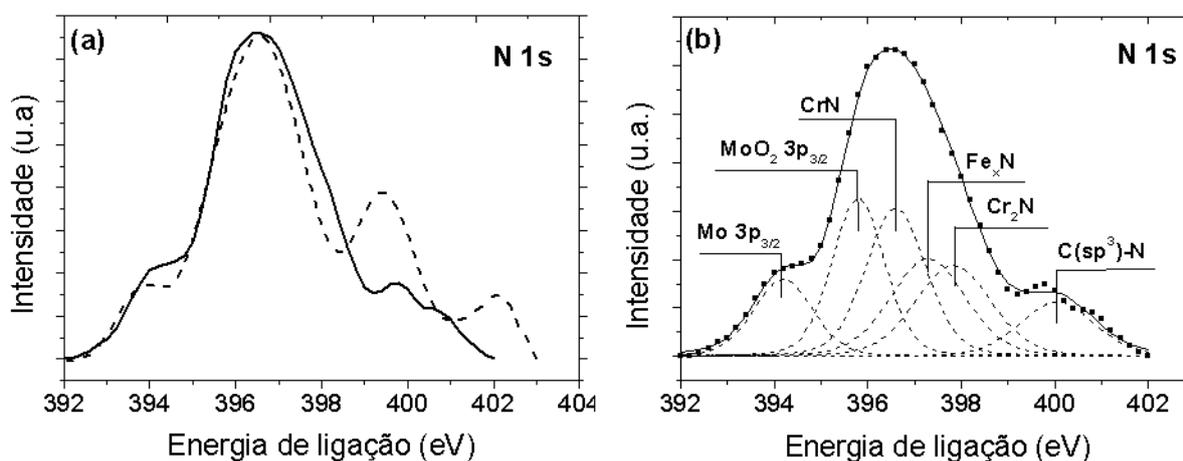


Figura 4.14 – Espectro XPS N 1s do aço HSS M2 nitretado. Em (a) linha tracejada indica os fotoelétrons da região antes da limpeza iônica e a linha sólida após esta. Em (b) são identificados os elementos no espectro após este processo de limpeza.

Os fotoelétrons da região N 1s da amostra nitretada após a limpeza iônica (Figura 4.14) mostra que boa parte do C e N adsorvidos pela amostra a partir do ar ambiente, foi removida. O pico do espectro correspondente à energia de ligação dos nitretos se mostra mais largo, o que indica a presença de outros nitretos não identificados anteriormente. No ajuste do espectro aparece o pico do Cr₂N, com BE de 397,8 eV, que está de acordo com os resultados obtidos por Meskinis et al. (2005). O nitreto de ferro foi ajustado com a mesma energia de ligação anterior, 397.3 eV.

Analisando o espectro do Cr 2p das amostras nitretadas (Figuras 4.15 (a) e 4.10 (a)), percebe-se que o pico atribuído ao Cr(OH)O e/ou Cr₂N na amostra sujeita bombardeamento

iônico cresceu em relação a não bombardeada. Com base nos fotoelétrons do N 1s, pode-se afirmar que esse crescimento é devido ao pico do Cr₂N e não ao Cr(OH)O, considerando que suas energias de ligação são muito próximas e podem estar sobrepostas. Nas amostras não nitretadas o hidróxido de cromo foi ajustado em 577,0 eV, e nas amostras nitretadas em 577,4 e 577,2 eV, para as amostras sem e com limpeza respectivamente.

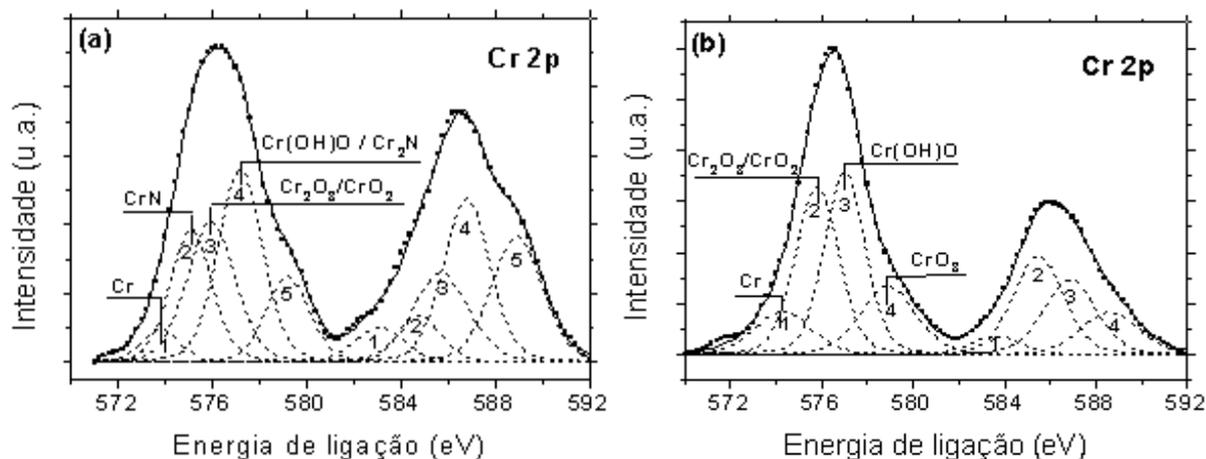


Figura 4.15 – Espectro XPS Cr 2p do aço HSS M2 após a limpeza iônica. Em (a) aço nitretado e em (b) aço não nitretado.

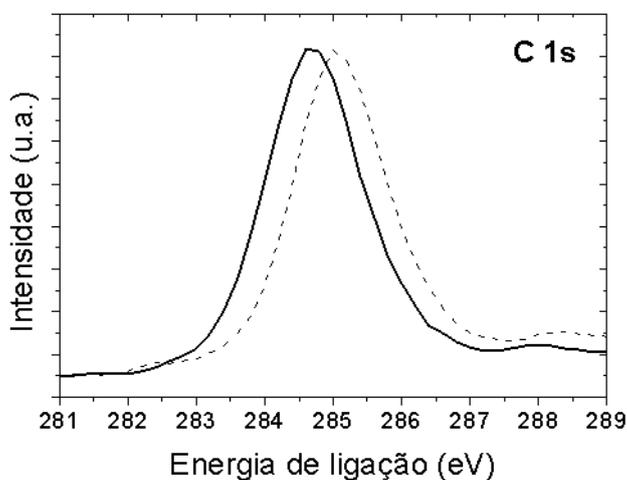


Figura 4.16 – Espectro C 1s das amostras de aço HSS M2 sem limpeza iônica com Ar⁺. A linha sólida representa o aço nitretado e a linha tracejada o aço não nitretado.

A Figura 4.16 mostra os espectros dos fotoelétrons da região do C 1s das amostras nitretada e não nitretada sem a limpeza iônica com Ar. Como pode ser observada, a amostra nitretada apresenta o pico do espectro do carbono um pouco deslocado para a esquerda, para uma energia de ligação menor. O *shift* é de aproximadamente 0,5 eV. Depois da

limpeza iônica, os espectros dos fotoelétrons da região do C 1s foram ajustados conforme como mostrados na Figura 4.17.

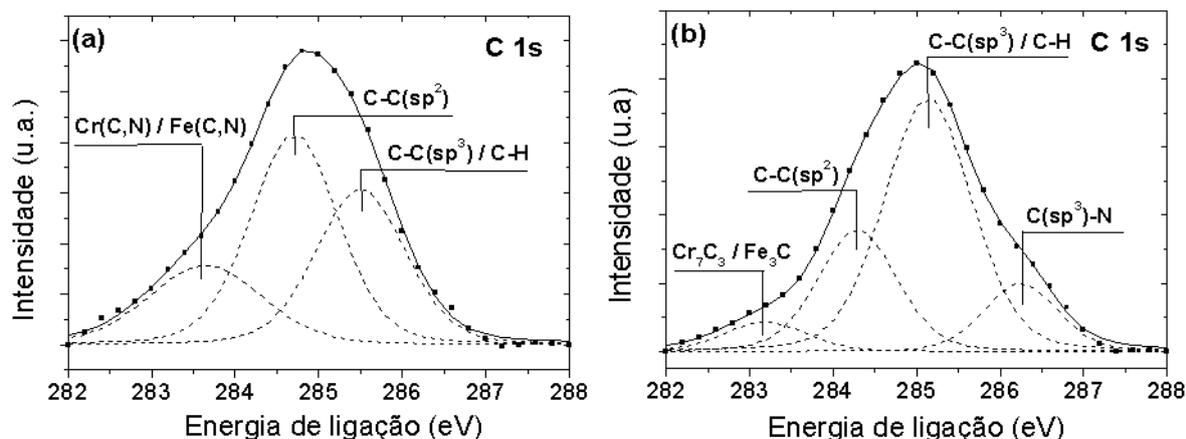


Figura 4.17 – Espectro C 1s do aço HSS M2 após a limpeza iônica. (a) aço nitretado e (b) aço não nitretado.

De acordo com a literatura, a energia de ligação mais baixa é reportada ao carbeto de cromo Cr_7C_3 , com 283,0 eV (Cekada, et. al., 2003; Meskinis, et. al., 2005). Os carbetos de ferro apresentam energias de ligação um pouco maiores, em torno de 283,2 eV (Detroye et. al., 1999). Segundo Meskinis e co-autores, os carbonitretos de cromo e ferro, $\text{Cr}(\text{C},\text{N})$ e $\text{Fe}(\text{C},\text{N})$, também apresentam energias de ligação ligeiramente acima dos 283,0 eV. Os picos em 284,6 eV são atribuídos as ligações $\text{C}-\text{C}(\text{sp}^2)$; em 285,5 eV, às ligações $\text{C}-\text{C}(\text{sp}^3)$ e $\text{C}-\text{H}$; e BE's mais elevadas, como 286,3 eV, as ligações $\text{C}-\text{N}$. O pico com BE em 283,6 eV é atribuído a formação dos compostos carbonitretos e nitretos de cromo e ferro.

A Tabela 4.2 apresenta o resumo dos resultados XPS após o procedimento de limpeza iônica com Ar^+ na câmara de análise.

Tabela 4.2 – Regiões dos fotoelétrons Fe 2p, N 1s e Cr 2p analisados nas amostras de aço HSS M2, nitretado e não nitretado, após a limpeza iônica. Indicação dos compostos formados, das energias de ligação e respectivas áreas espectrais.

Amostra	Região Fe 2p _{3/2}			Região N 1s			Região Cr 2p _{3/2}		
	Componente	BE (eV)	Área (%)	Componente	BE (eV)	Área (%)	Componente	BE (eV)	Área (%)
Não Nitretada	Fe	707.0	13				Cr	574.2	10
	FeO	709.4	46				Cr ₂ O ₃ /CrO ₂	575.8	37
	Fe(OH) ₂ /FeOOH	712.1	28				Cr(OH)O	577.0	33
	Shakeup	715.6	13				CrO ₃	578.9	20
Nitretada	Fe _x N / Fe(C,N)	708.3	16	Mo 3p _{3/2}	394.2	11	Cr	573.8	7
	FeO/Fe ₂ O ₃	709.8	40	MoO ₂	395.8	22	CrN	575.1	15
	Fe(OH) ₂ /FeOOH	712.1	29	CrN	396.6	22	Cr ₂ O ₃ /CrO ₂	576.0	24
	Shakeup	715.6	15	Fe _{2/3/4} N	397.3	18	Cr ₂ N/Cr(OH)O	577.2	33
				Cr ₂ N	397.8	17	CrO ₃	578.7	21
				C(sp ³)-N	400.1	10			

Comparando as Tabelas 4.1 e 4.2, que resumem as análises XPS para o substrato de aço AISI M2, pode-se fazer a primeira avaliação do efeito da nitretação nas regiões superficiais das amostras. A limpeza iônica com Ar⁺ (Tabela 4.1) revelou, na região dos fotoelétrons de Fe 2p, a presença de nitretos e carbonitretos de ferro Fe_xN / Fe(C,N) e uma leve redução dos óxidos metálicos FeO/Fe₂O₃ na amostra nitretada. Na região do N 1s, é mais aparente a presença dos nitretos de ferro Fe_{2/3/4}N e de cromo CrN e Cr₂N. Na região do Cr 2p, os resultados são mais conclusivos. Os óxidos Cr₂O₃/CrO₂ foram significativamente reduzidos (35%), assim como, os hidróxidos de cromo Cr(OH)O. Embora a energia de ligação destes óxidos tenha sofrido pouca variação, é certa, pelo menos a coexistência destes, com o nitreto de cromo Cr₂N. O resultado da região N 1s é bem claro em indicar a presença deste nitreto de cromo.

Então, pode-se afirmar que a nitretação brilhante ao incorporar nitrogênio dentro do substrato de aço, reduz a concentração de óxidos e hidróxidos na superfície metálica, ao mesmo tempo em que induz a formação de nitretos. Estes nitretos são os principais responsáveis pelo aumento da dureza da camada nitretada.

Conforme proposto por Anjing et. al., citado por Abisset et al (1998), uma camada de óxido sobre a superfície do substrato pode diminuir a adesão do revestimento de TiN.

Segundo Pan et al (1998), uma das principais razões para usar uma camada intermediária de Ti entre o filme de TiN e o substrato de aço, é melhorar a resistência a adesão do revestimento através da remoção desta camada de óxidos pela reação do Ti com o oxigênio. Assim, para os substratos de aços não nitretados, a camada de óxido próximo a superfície exercerá forte influência na formação da interface revestimento-substrato, diminuindo a resistência a adesão do revestimento. Por outro lado, a nitretação brilhante adotada neste trabalho, pelo efeito desoxidante, tenderá a melhorar a adesão do revestimento de TiN, porque proporcionará melhor contato entre o substrato e o revestimento. Além disso, a camada de óxidos age como uma barreira de difusão na interface. Portanto, a sua redução facilitará o processo de difusão do N e Ti na interface, formando uma interface difusa, que é mais resistente às tensões de cisalhamento na interface provocadas por ação mecânica.

4.2. Caracterização dos filmes de Ti, TiN e TiN/Ti em substrato de silício.

4.2.1. Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Antes da deposição dos nanofilmes de Ti e TiN, foi necessária a calibração das taxas de deposição e também da estequiometria do filme de TiN. A quantidade de titânio e a taxa de deposição dos filmes foram determinadas a partir de deposições sobre substrato de silício, em função da complexidade de se trabalhar com aço ligado. A técnica utilizada para obter essas informações foi RBS.

Foram preparadas amostras de silício para cada filme depositado, Ti e TiN. Os tempos de deposição para o filme de Ti variaram de 30 a 240s e para o filme de TiN, de 120 a 960s. A deposição por *sputtering* reativo seguiu os parâmetros especificados na Tabela 3.4. Os resultados obtidos sobre substrato de silício e que foram adotados para a deposição dos filmes no substrato de aço AISI M2, se encontram na Tabela 4.3.

As quantidades de titânio dos filmes depositados foram calculadas pela equação (7). A área dos picos dos espectros do titânio e do bismuto (Ti e Bi) é dada pelo próprio detector do acelerador Tandetron na técnica de medição por RBS e a quantidade do Bi é conhecida (padrão). O número atômico do Bi é 83 e o do Ti 22.

Tabela 4.3 - Quantidades de Ti nos filmes de Ti e TiN depositados sobre silício.

Filme depositado	Tempo [s]	Quantidade de Ti [$\times 10^{16}$ átomos / cm^2]
Ti	60	1,57289
TiN	120	3,54889

A partir dos dados da deposição em Si, foi possível calcular a espessura dos filmes depositados e obter as taxas de deposição. A espessura do filme é obtida pelo produto das quantidades de átomos de Ti pela sua densidade e dividindo pelo produto da sua massa atômica pelo nº de Avogadro. Os dados utilizados para o cálculo foram:

Densidade: Ti = 4,5 g/cm³ e TiN = 5,22 g/cm³.

Massa atômica: Ti = 47,88 g/mol e TiN = 61,9 g/mol.

As taxas de deposição do Ti e do TiN ficaram em 0,41 A⁰/s.

4.2.2. Análise com Reações Nucleares (NRA)

A técnica NRA foi utilizada para determinar a quantidade total ou absoluta de nitrogênio nas amostras revestidas de TiN. Com as quantidades de Ti obtidas por RBS, foi possível avaliar a estequiometria do filme.

A técnica utiliza a energia correspondente a região de platô na curva da seção de choque de uma determinada reação nuclear (Figura 2.21), de modo que a variação de energia da partícula incidente, desde o momento em que ela atinge a superfície da amostra, até o momento em que ela atravessa o filme e atinge o substrato, seja tão pequena, que a seção de choque é considerada constante. Com isso, assegura-se que a reação nuclear tem a mesma probabilidade de acontecer em qualquer profundidade da amostra e, conseqüentemente, em toda a espessura do filme. Prótons com energia acima de 1 MeV, correspondente a região de platô na curva de seção de choque da reação nuclear $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ foram utilizados.

As quantidades de ^{15}N foram determinadas através da comparação com uma amostra padrão cuja quantidade de ^{15}N era conhecida. A quantidade de nitrogênio ^{15}N na amostra de interesse foi obtida pela razão (área/carga da amostra) dividido pela razão (área/carga do padrão), multiplicado pela quantidade de ^{15}N do padrão. A tabela 4.4 apresenta esses resultados.

Tabela 4.4 – Quantidade de N^{15} nos filmes de TiN.

Amostra	Carga	Área	Área/Carga	Quantidade N^{15}
Padrão	60 k	3824	65,6	$26,5 \times 10^{15}$ at/cm ²
TiN 120s	360 k	152	0,42	$0,1706 \times 10^{15}$ at/cm ²

A estequiometria pode ser avaliada a partir do conhecimento da quantidade de nitrogênio N^{15} encontrada na natureza, que é 0,368 %. A quantidade de nitrogênio (N^{14}) nas amostras, será obtido dividindo a quantidade de ^{15}N calculada pela quantidade absoluta encontrada na natureza (0,00368). Considerando a quantidade de Ti já calculada (Tabela 4.3), obtem-se a estequiometria do filme, como mostra a Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Estequiometria do filme de TiN.

Amostra	Nitrogênio 15 [x 10^{15} átomos/cm ²]	Nitrogênio (14) [x 10^{15} átomos/cm ²]	Titânio [x 10^{15} átomos/cm ²]	Estequiometria do filme
TiN 120s	0,170573887	46,35159976	35.5	TiN _(1,3)

O resultado desta análise indica um filme não estequiométrico. Embora o resultado esteja fora do esperado, os filmes de TiN/Ti não são variáveis de interesse nesta investigação, mas sim o processo de nitretação a plasma. Portanto, os filmes sobre o substrato de aço rápido foram depositados nas mesmas condições usadas na deposição sobre o substrato de silício. As amostras de aço nitretado e não nitretado foram depositadas na mesma corrida.

A bicamada de TiN/Ti depositada em substrato de silício serviu de base para avaliar o perfil do Ti pela técnica de análise MEIS. Os filmes sobre substrato de aço, foram depositados em espessura aproximada de 5 nm para o TiN e 3 nm para o Ti.

4.2.3. Espalhamento de Íons de Média Energia (MEIS)

A técnica consiste na utilização de um feixe de íons de média energia, 100 keV, para detectar as partículas mais superficiais espalhadas. Espectros obtidos dessa forma fornecem perfis de concentração com resolução em profundidade de até 0,3 nm.

No caso de MEIS, como se trata de colisões inelásticas, a blindagem dos núcleos atômicos torna-se relevante e é necessária a utilização de potenciais blindados, o que influencia na expressão da seção de choque. O uso de potenciais blindados, onde a influência das nuvens eletrônicas é modelada, não é uma tarefa simples, por isso os modelos, experimental e numérico, são mais utilizados. Para o perfil do Ti sobre o substrato de silício, foram adotados ambos os modelos, pois o interesse era fazer uma avaliação prévia da bicamada adotada e utilizada para as amostras do substrato de aço.

A incidência do feixe de prótons foi normal à superfície e o analisador de energia foi posicionado com o seu centro em um ângulo de 60° com a normal. Os espectros foram obtidos a partir de uma varredura de 30° , em intervalos de décimos de graus ($0,1^\circ$), e depois, foram agrupados em valores médios (para diferentes profundidades de camada) para a obtenção do perfil. O espectro final de espalhamento, considerando um ângulo nominal de 60° , se encontra na Figura 4.18. O perfil simulado está indicado pela linha sólida.

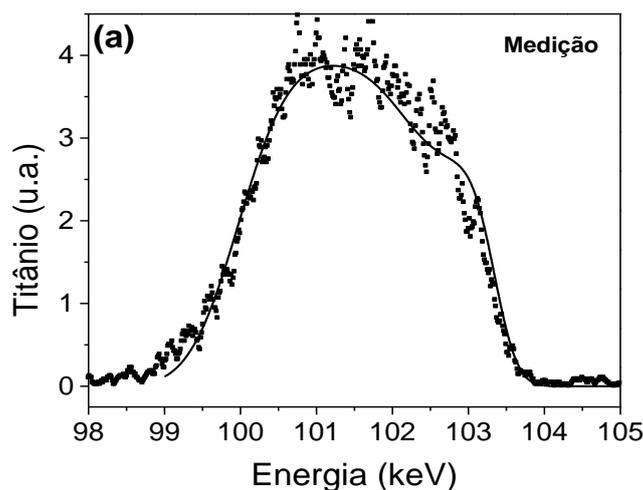


Figura 4.18 – Espectro da região do Ti obtido por espalhamento de íons de média energia a partir do composto TiN(120s)/Ti(60s)/Si. Perfil medido e simulado (linha sólida).

A Figura 4.18 mostra um bom gradiente químico na região de interface da bicamada TiN-Ti. Esse gradiente químico também indica gradiente de propriedades, justificando em muitas aplicações o uso de camada intermediária de Ti. Uma boa difusão das espécies na interface (interface difusa), segundo Ohring (1992), é a mais indicada para promover a adesão. O resultado também mostra que, apesar da deposição ser realizada a temperatura ambiente, ocorreu interdifusão na interface. Resta saber como o filme TiN/Ti irá se comportar sobre o substrato de aço, principalmente nesta interface, que é bastante crítica em aplicações mecânicas.

4.3. Caracterização dos filmes de TiN/Ti em substrato de aço.

Os filmes de TiN/Ti foram depositados sobre o substrato de aço HSS M2 nitretado e não nitretado, com os mesmos parâmetros de deposição, e sob as mesmas condições do substrato de aço analisado por XPS anteriormente, ou seja, as amostras não foram limpas com bombardeamento de argônio antes da deposição. Esse sistema composto foi analisado por NRP, MEIS e por ARXPS.

4.3.1. Perfil de Ressonância Nuclear (NRP)

A técnica é baseada na existência de ressonância estreita na curva de seção de choque de algumas reações nucleares e é utilizada para determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade – o perfil do elemento de interesse. No caso em particular, o elemento de interesse é o nitrogênio ^{15}N . Utilizando a ressonância estreita da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$, como um filtro de energia em 429 keV, aonde gradativamente vai se aumentando essa energia, da superfície para o núcleo da amostra; pode-se construir um gráfico indicando a variação da concentração (dada pelo pico de ressonância) em função da profundidade. Esse gráfico, chamado de curva de excitação, é mostrado na Figura 4.19.

A curva de excitação representa o “mapeamento” da variação da concentração do nitrogênio na amostra em função da espessura do filme. As informações sobre o perfil de concentração do elemento de interesse podem ser interpretadas a partir da determinação numérica da curva de excitação. Baseado no programa FLATUS, desenvolvido por Pezzi (2004), foi realizada a simulação da curva de excitação. A curva normalizada e o perfil do nitrogênio ^{15}N obtido pela simulação se encontram na Figura 4.20.

O perfil de ^{15}N , correspondente a curva de excitação normalizada (Figura 4.20), mostra que na amostra nitretada (linha tracejada), na região do filme de TiN, há uma clara indicação de maior quantidade de nitrogênio, sendo que os filmes depositados em ambas as amostras de aço foram iguais. A única diferença entre as amostras é o processo de nitretação a plasma. O perfil de nitrogênio na região do filme de TiN, para a amostra com substrato de aço nitretado, se apresenta ligeiramente mais alargada do que o filme de TiN sobre o substrato não nitretado. Merece destaque a região da camada intermediária de Ti. Esta aparece significativamente mais larga, indicando maior presença de nitrogênio nessa região de interface com o substrato nitretado. A região de transição aumenta, formando uma interface difusa, onde parece ter ocorrido a difusão do nitrogênio para a camada

intermediária de Ti. O perfil indica uma interação química muito forte na estrutura composta TiN/Ti/HSS nitretado.

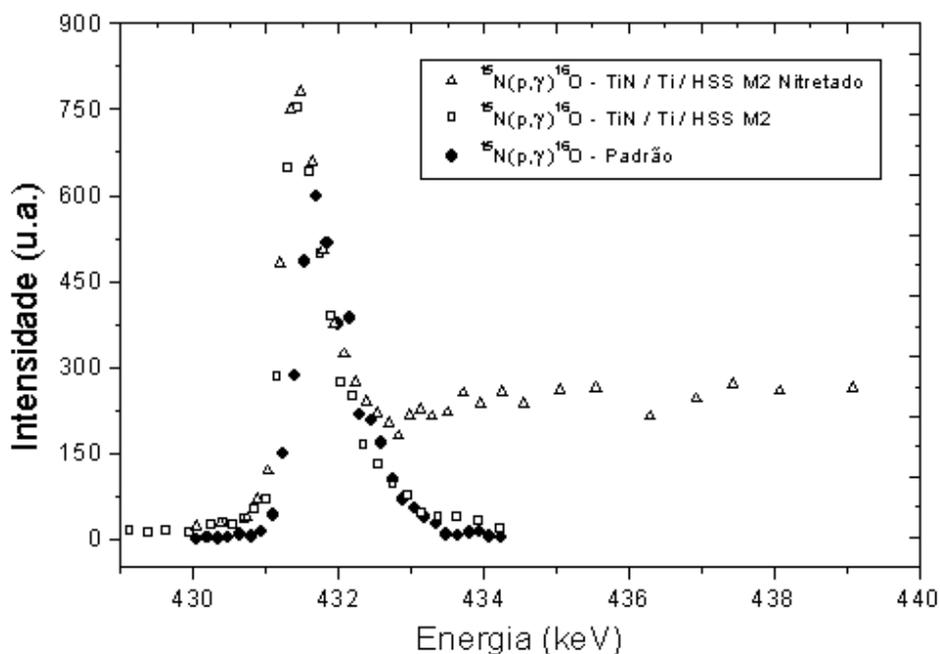


Figura 4.19 – Curva de excitação do $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{O}$ para ressonância em 429 keV. Composto TiN/Ti sobre substrato de aço.

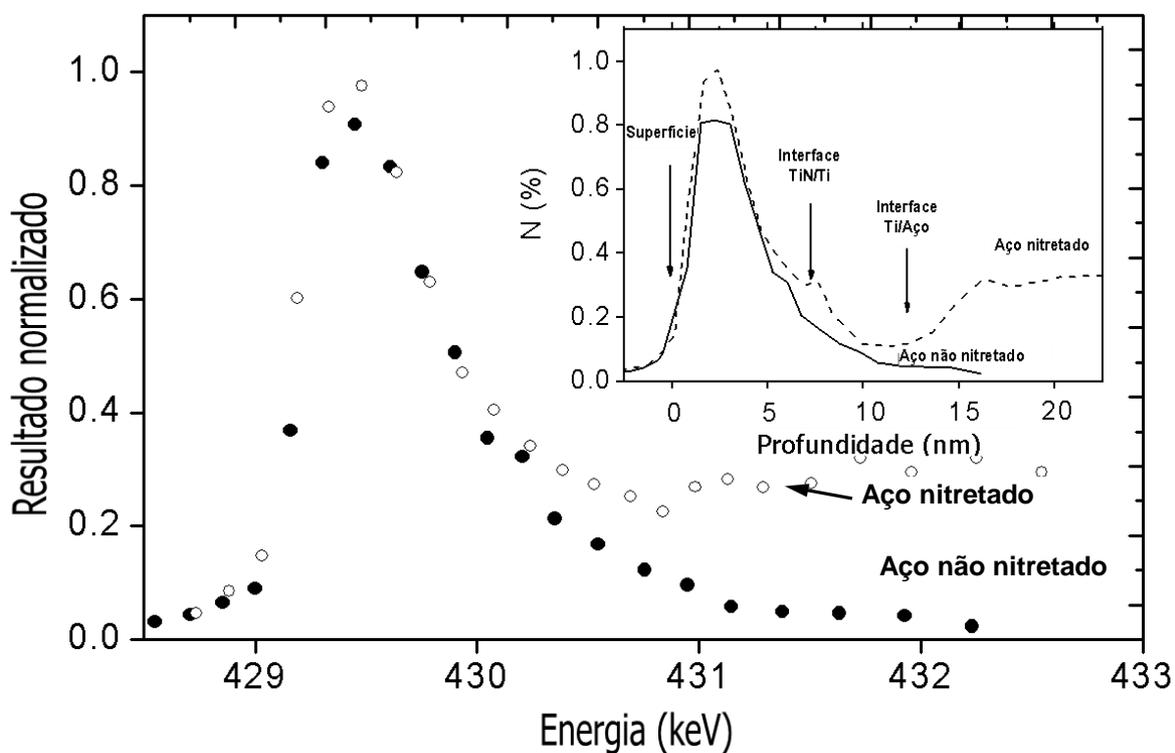


Figura 4.20 – Curva de excitação normalizada do $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{O}$ para ressonância em 429 keV, para o sistema TiN/Ti sobre substrato de aço. O perfil de ^{15}N correspondente encontra-se inserido no gráfico.

Segundo Millic et al (1988) o bombardeamento iônico do substrato com nitrogênio facilita a transição Fe-N-Ti, entre o substrato e o revestimento de TiN, produzindo ligações mais fortes. Michalski et al (1995), em seu trabalho sobre propriedades de desgaste do TiN sobre HSS nitretado, também concluíram que o nitrogênio concentrado na superfície do aço é envolvido na formação do filme de TiN, variando a estrutura e a dureza tanto da camada nitretada como da estrutura do filme de TiN. Em outras palavras, a nitretação favorece a formação de uma interface difusa no composto TiN/substrato de aço.

Investigando o efeito da pré-nitretação em revestimentos de V(C,N) Abisset et al. (1998) verificaram que o sistema dúplex aumentou significativamente a carga crítica (*scratch test*) do revestimento. Analisando a interface revestimento-substrato por SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), a amostra nitretada com filme de V(C,N) apresentou uma interface substrato-filme estendida, com picos de Cr, V e Fe. A análise também confirma a ampla difusão do nitrogênio nesta interface.

Em investigação de filmes dúplex com camada intermediária de Ti na presença de nitrogênio, Wu-Ling Pan et al, (1998) observaram que a carga crítica ao riscamento aumenta quando a espessura de interdifusão na interface substrato-revestimento também aumenta. Além disso, esta espessura pode ser estendida com o aumento da temperatura do substrato durante a deposição.

Estes trabalhos confirmam os resultados desta investigação indicando a interdifusão do N mesmo a temperatura ambiente. Segundo Milic et al. (1988), Sanders (1991) e; Mattox (1996), o aumento da temperatura do substrato melhora a adesão, a dureza, a remoção de óxidos e a própria formação do filme. Além disso, Chen e Duh (1992) mostraram que aumentando a temperatura do substrato diminui a presença da camada intermediária de Ti devido ao aumento das reações com O, C e N. Indicando que, no caso de filmes dúplex, com camada intermediária de Ti, a temperatura intensificará as reações na região de interface e a interdifusão das espécies.

4.3.2. Espalhamento de Íons de Média Energia (MEIS)

Assim como foi obtido o perfil de Ti para a bicamada de TiN/Ti sobre substrato de Si, utilizando MEIS, o mesmo composto sobre substrato de aço, também foi analisado nas mesmas condições. A Figura 4.21 mostra o espectro medido e o perfil simulado.

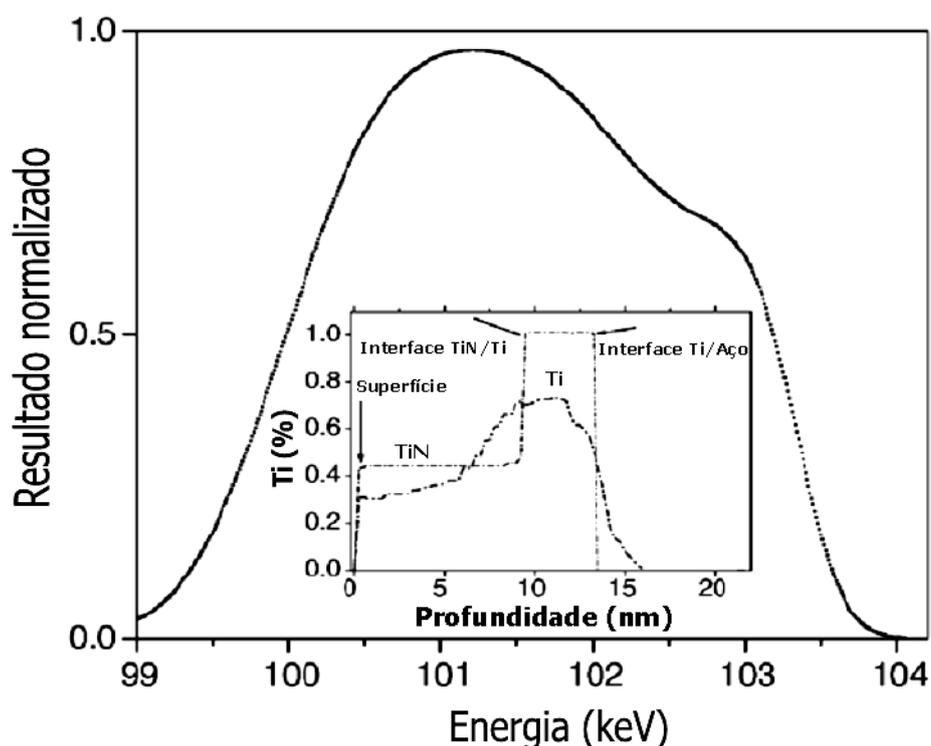


Figura 4.21 – Espectro da região do Ti obtido por MEIS para prótons incidentes a 100 keV a partir da estrutura TiN/Ti/HSS M2 nitretado. O perfil de Ti extraído do espectro é mostrado no gráfico inserido na Figura (ao fundo) e a linha sólida representa o perfil de Ti projetado.

O espectro MEIS da região do Ti torna ainda mais consistente os resultados obtidos por NRP. O perfil simulado do Ti mostra uma grande interação química da intercamada com o filme de TiN e com o substrato de aço nitretado. O Ti parece ligar-se quimicamente com o TiN e com o substrato de aço nitretado, diminuindo assim a quantidade de Ti puro da camada intermediária e alargando as interfaces Ti-TiN e Ti-substrato nitretado. O perfil de Ti projetado do gráfico confirma o comentário anterior, mostrando a redistribuição química ocorrida no composto. O empobrecimento superficial de Ti no filme de TiN é atribuído a formação de óxidos de titânio na região mais superficial do filme com o meio externo.

O perfil apresenta o comportamento mostrado na Figura 4.21 em função da espessura dos filmes analisados e da resolução das técnicas utilizadas nesta investigação. Em filmes comerciais, a oxidação do TiN deve ser verificada somente na superfície. Já a redistribuição química do Ti, somente nas interfaces. Espera-se que as dimensões aqui apresentadas sejam semelhantes àsquelas dos filmes comerciais.

4.3.3. Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X Resolvida em Ângulo (ARXPS)

Os filmes de TiN/Ti depositados sobre substrato de aço foram submetidos à análise por XPS para avaliar as ligações químicas presentes na estrutura do composto. Para uma melhor análise dessas ligações nas regiões superficiais, foi utilizada uma variante da técnica, o XPS em ângulo resolvido (ARXPS). O ângulo de emissão dos fotoelétrons (θ) foi ajustado em 60° para obter fotoelétrons mais superficiais das amostras nitretadas e não nitretadas, e em 15° para a obtenção de fotoelétrons de regiões mais profundas das amostras.

Os espectros XPS das regiões analisadas, Ti 2p, N 1s, O 1s, Fe 2p e Cr 2p, das amostras de aço HSS M2 nitretado e não nitretado, revestidas com a bicamada de TiN/Ti, estão apresentados nas Figuras 4.22 a 4.29. Os resultados contrastam o efeito do substrato e o efeito do ângulo de detecção (regiões mais superficiais 60° e regiões mais profundas 15°).

Os espectros ARXPS do Ti 2p dos fotoelétrons das regiões mais superficiais representados nas Figuras 4.22 e 4.23, indicam maior presença de TiN na amostra nitretada, o que também foi mostrado na análise por NRP (Figura 4.20). Nessa região superficial os fotoelétrons dos óxidos TiO_2 e TiO são os mais intensos, o que é confirmado pela literatura por diversos pesquisadores (**Robinson, 1984; Ernsberger et. al., 1985; Vasile et. al., 1989 e Esaka et. al., 1997**).

No entanto, Prieto e Kirby (**1995**) assinalam a presença de oxinitretos de titânio (TiN_xO_y) no intervalo de energia de ligação de 455,5-457,7 eV, o que referenda a possibilidade da presença de oxinitretos coexistindo com o TiO. Não há evidência da presença de Ti metálico nos espectros, conforme se esperava, e levando em consideração que uma intercamada de Ti foi depositada. Porém, esse resultado dá suporte para a interpretação de que o todo o Ti se encontra ligado quimicamente, na forma de óxidos, oxinitretos e outros compostos, dando consistência ao resultado obtido por MEIS do perfil do Ti simulado (Figura 4.21). Os resultados mostram que a nitretação do substrato e o uso de camada intermediária de Ti promovem uma melhor interdifusão de N na camada de TiN e do Ti na interface Ti-HSS.

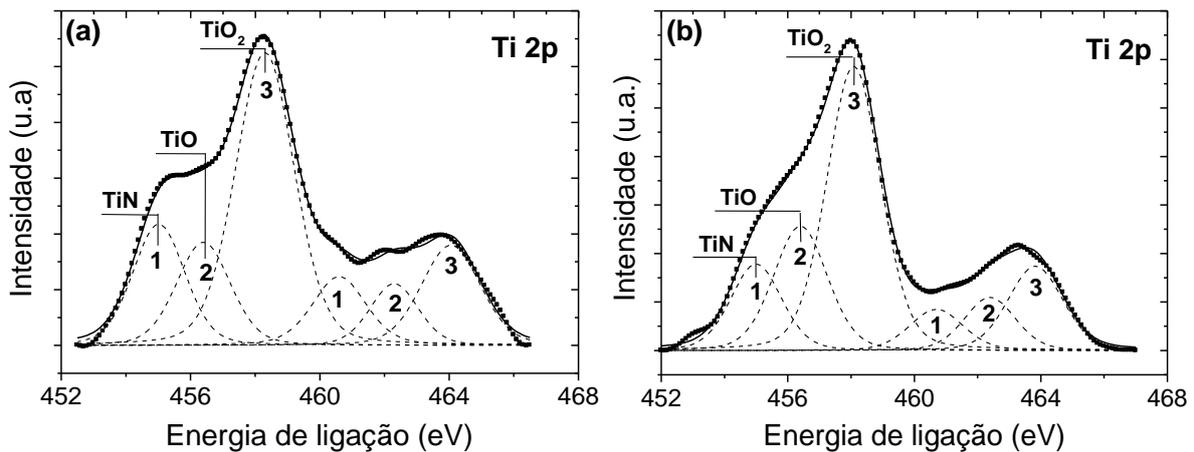


Figura 4.22 – Espectro XPS da região dos fotoelétrons do Ti 2p, com ângulo de detecção de 60°, do filme de TiN/Ti/HSS M2 nitretado (a) e não nitretado (b).

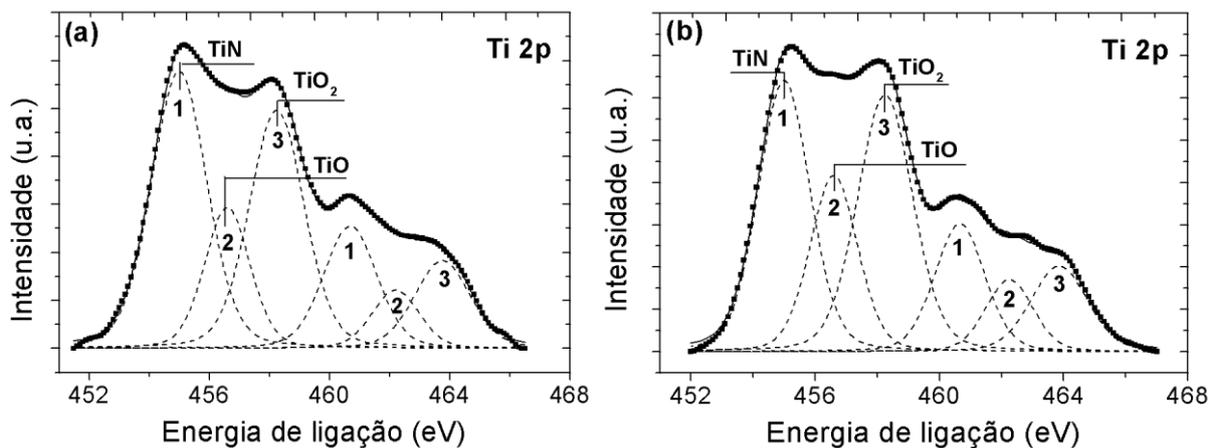


Figura 4.23 – Espectro XPS da região dos fotoelétrons do Ti 2p, com ângulo de detecção de 15°, do filme de TiN/Ti/HSS M2 nitretado (a) e não nitretado (b).

As regiões dos fotoelétrons N 1s das estruturas compostas (Figuras 4.24 e 4.25) mostram principalmente, as ligações TiN e TiO₂. As regiões mais superficiais ($\theta = 60^\circ$) indicam novamente maior quantidade de TiN. Oxinitretos de titânio foram reportados a se formar preferencialmente no topo da superfície (**Robinson, 1984; Ernsberger et al., 1985**), com BE pouco menor do que 395,8 eV. Picos em intervalos de energia ainda menores (1 eV ou mais), são associados com nitretos sub-estequiométricos. Portanto, os fotoelétrons da região N 1s indicam que a nitretação a plasma promove a formação de TiN em detrimento aos óxidos de titânio, especialmente abaixo da superfície, assim como eles confirmam uma maior concentração de oxinitretos nas regiões mais próximas à superfície.

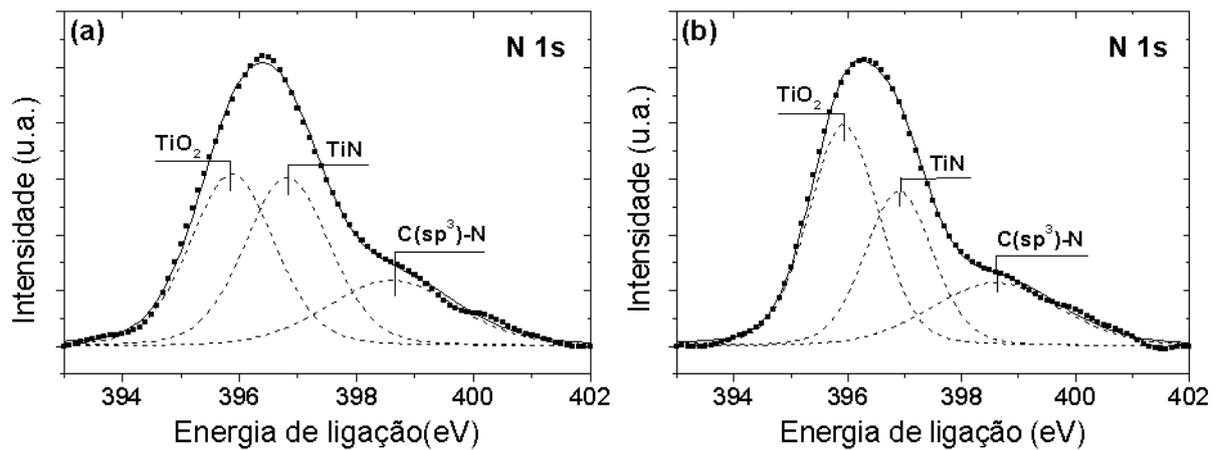


Figura 4.24 – Espectro XPS da região dos fotoelétrons N 1s, com ângulo de detecção de 60°, do filme TiN/Ti/HSS M2 nitretado (a) e não nitretado (b).

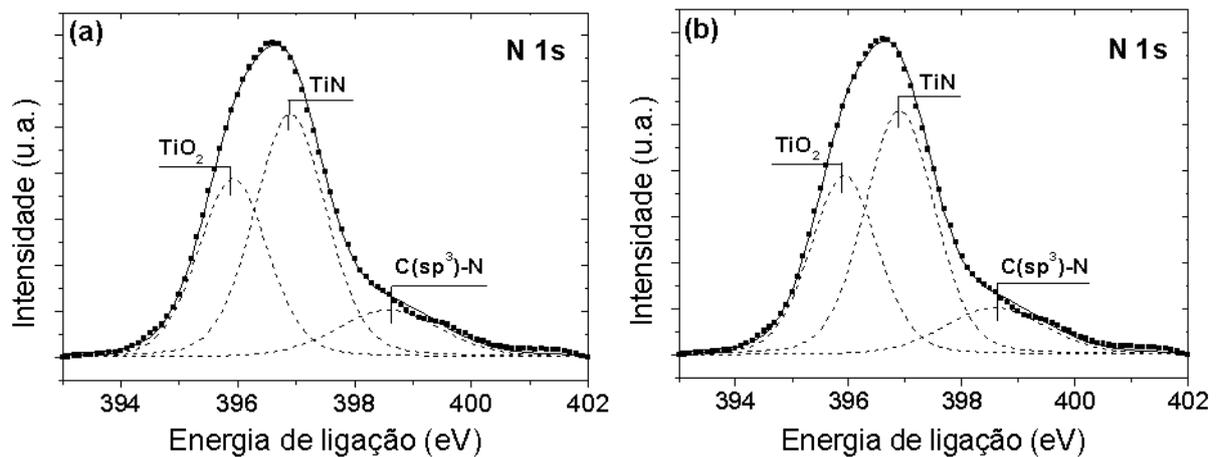


Figura 4.25 – Espectro XPS da região dos fotoelétrons N 1s, com ângulo de detecção de 15°, do filme TiN/Ti/HSS M2 nitretado (a) e não nitretado (b).

Os fotoelétrons da região O 1s (Figuras 4.26 e 4.27) mostram com mais clareza a coexistência dos óxidos TiO_2 (BE 530,0 eV) e oxinitretos de titânio TiN_xO_y (BE 531,5 eV), conforme assinalaram Ernsberger et al. (1985) e Prieto e Kirby (1995). O componente com energia de ligação em 533,0 eV, corresponde a H_2O adsorvida (Grosvenor et al., 2004). A análise dos picos dos compostos presentes na região O 1s (ver Tabela 4.6) mostra que a área espectral relativa do TiN_xO_y na amostra nitretada é mais alta que na amostra não nitretada. Por outro lado, o pico da H_2O adsorvida diminuiu na amostra nitretada.

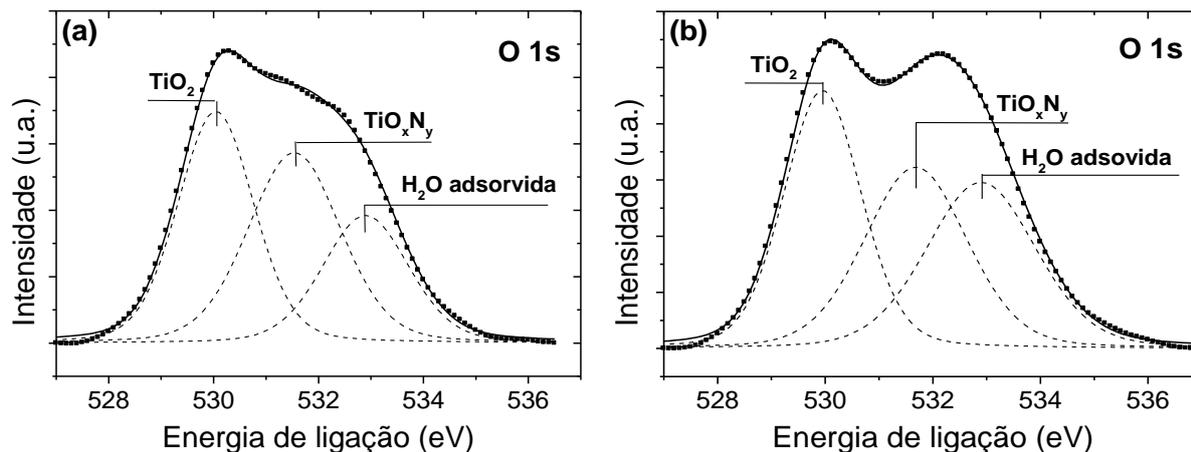


Figura 4.26 – Espectro XPS dos fotoelétrons da região O 1s, com ângulo de detecção de 60°, do filme TiN/Ti sobre substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).

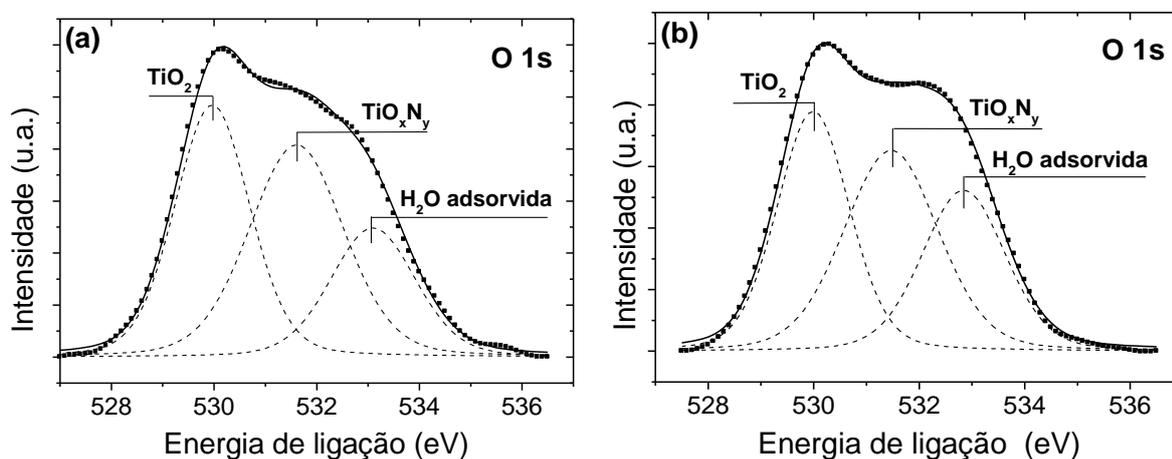


Figura 4.27 – Espectro XPS dos fotoelétrons da região do O 1s, com ângulo de detecção de 15°, do filme TiN/Ti sobre substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram os espectros das regiões mais profundas dos fotoelétrons do Fe 2p e do Cr 2p da estrutura TiN/Ti/HSS M2 nitretado. A Tabela 4.6 sumariza as regiões dos fotoelétrons analisadas por ARXPS desse composto analisado, indicando os componentes formados em cada região, suas energias de ligação e suas áreas espectrais relativas.

Fazendo uma análise comparativa entre os fotoelétrons das regiões Fe 2p e Cr 2p da estrutura TiN/Ti/HSS M2 com aqueles do aço HSS M2 (Figura 4.12 e Figura 4.15), percebe-se um aumento da área espectral de óxidos e hidróxidos. No entanto, no composto nitretado, há um aumento da área espectral do componente nitrato de ferro (Tabela 4.6) em relação ao substrato nitretado não revestido. Este fato pode estar relacionado às

interligações nas interfaces concernentes as Figuras 4.20 e 4.21, tais como as ligações Fe-N-Ti, sugeridas por Millic et al. (1998). Por outro lado, o componente Fe no composto não nitretado, não é ajustado no espectro, enquanto que no substrato de aço não nitretado ele estava presente.

Observa-se um forte aumento dos nitretos de cromo nos fotoelétrons da região Cr 2p da amostra nitretada, principalmente o nitreto Cr_2N . No substrato nitretado não revestido (Figura 4.15), havia sido interpretado certa sobreposição do nitreto Cr_2N e do hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})\text{O}$. A Figura 4.29(a), da amostra nitretada e revestida, indica que o óxido Cr_2O_3 e o hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})\text{O}$ são substituídos pelo nitreto Cr_2N ou coexistem com ele, pois possuem energias de ligação muito próximas. A redução dos óxidos também pode estar associada à camada intermediária de Ti.

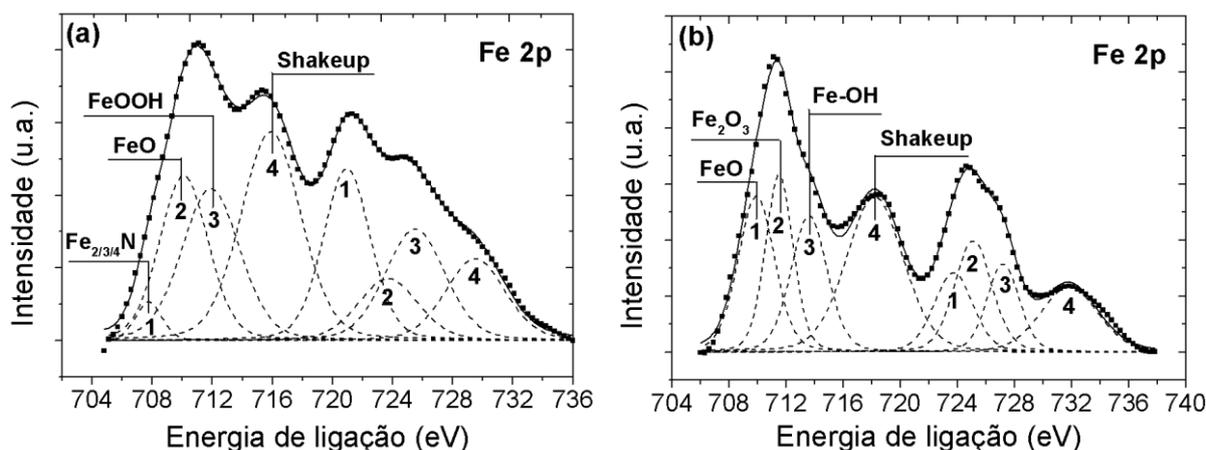


Figura 4.28 – Espectro XPS dos fotoelétrons Fe 2p, com ângulo de detecção de 15° , do filme TiN/Ti sobre substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).

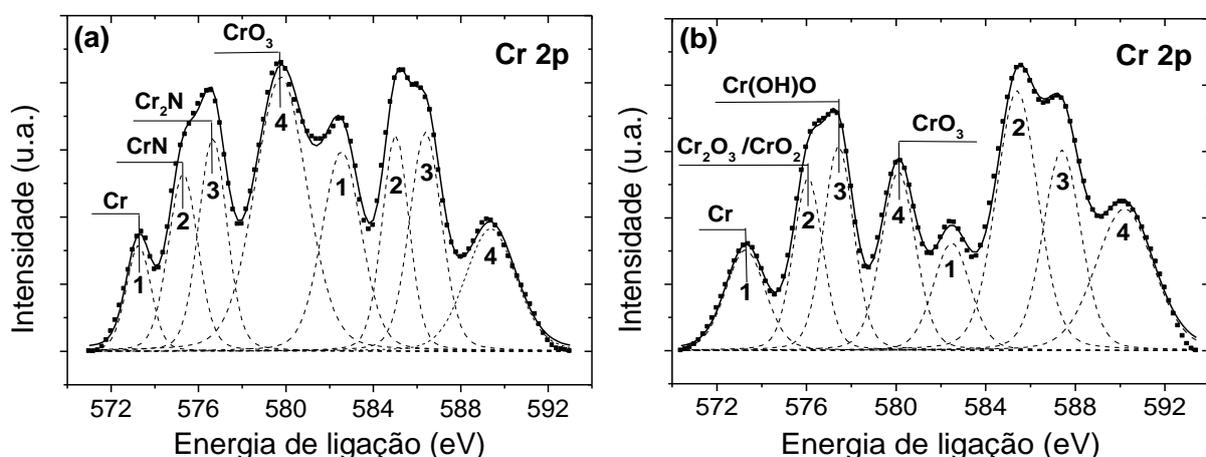


Figura 4.29 – Espectro XPS dos fotoelétrons do Cr 2p, com ângulo de detecção de 15° , do filme TiN/Ti sobre substrato de aço nitretado (a) e não nitretado (b).

Tabela 4.6 – Regiões de fotoelétrons, seus compostos e suas áreas espectrais relativas para as diferentes energias de ligação em cada região para o composto TiN/Ti/HSS M2 nitretado e não nitretado.

Composto TiN/Ti/HSS	Ti 2p _{3/2}		N 1s		O 1s		Fe 2p _{2/3}		Cr 2p _{2/3}		
	Componente	BE (eV)	Componente	BE (eV)	Componente	BE (eV)	Componente	BE (eV)	Componente	BE (eV)	
HSS Não Nitretado	60°	TiN	455.0 (18%)	TiO ₂	395.9 (45%)	TiO ₂	530.0 (35%)				
		TiO	456.4 (27%)	TiN	396.9 (31%)	TiN _x O _y	531.7 (33%)				
		TiO ₂	458.1 (55%)	C(sp ³)-N	398.6 (24%)	H ₂ O (ads)	532.9 (32%)				
	15°	TiN	455.0 (40%)	TiO ₂	395.9 (35%)	TiO ₂	530.0 (35%)	FeO	709.9 (22%)	Cr	573.3 (15%)
		TiO	456.6 (23%)	TiN	396.9 (50%)	TiN _x O _y	531.5 (38%)	Fe₂O₃	711.4 (25%)	Cr ₂ O ₃ / CrO ₂	576.1 (31%)
		TiO ₂	458.3 (37%)	C(sp ³)-N	397.5 (15%)	H ₂ O (ads)	532.8 (27%)	Fe-OH	713.5 (21%)	Cr(OH)O	577.4 (26%)
						Shakeup	718.2 (32%)	CrO ₃	580.1 (28%)		
HSS Nitretado	60°	TiN	455.0 (27%)	TiO ₂	395.9 (39%)	TiO ₂	530.0 (38%)				
		TiO	456.6 (22%)	TiN	396.8 (38%)	TiN _x O _y	531.5 (38%)				
		TiO ₂	458.4 (51%)	C(sp ³)-N	397.5 (23%)	H ₂ O (ads)	532.9 (24%)				
	15°	TiN	455.0 (45%)	TiO ₂	395.9 (31%)	TiO ₂	530.0 (38%)	Fe_{2/3/4}N	707.7 (17%)	Cr	573.3 (19%)
		TiO	456.6 (19%)	TiN	396.8 (55%)	TiN _x O _y	531.6 (40%)	FeO	709.9 (22%)	CrN	575.3 (20%)
		TiO ₂	458.3 (36%)	C(sp ³)-N	398.6 (14%)	H ₂ O (ads)	533.1 (22%)	FeOOH	711.9 (29%)	Cr ₂ N	576.7 (24%)
						Shakeup	715.8 (32%)	CrO ₃	579.8 (37%)		

Os resultados da Tabela 4.6 permitem alguns comentários importantes. A análise por ARXPS da bicamada TiN/Ti sobre o substrato de aço nitretado apresentou, para a região dos fotoelétrons do Ti 2p, uma maior quantidade relativa de TiN, tanto nas regiões mais superficiais (60°) como nas regiões mais profundas do filme (15°). Ou seja, o filme sobre o substrato de aço nitretado está menos oxidado. Na detecção a 15°, a análise dos fotoelétrons do Fe 2p, mostram claramente um menor índice de oxidação do ferro e a presença de nitretos de ferro.

Considerando que o substrato não nitretado tinha maior presença de óxidos na superfície (mostrado na análise anterior), supõe-se que o Ti da camada intermediária reduziu o TiN formando oxinitretos na interface com o TiN e se oxidou com o oxigênio do substrato, formando o TiO. Por outro lado, na amostra nitretada, na interface com o substrato, o nitrogênio e o oxigênio (em menor quantidade) se combinaram quimicamente com o Ti formando mais TiN e menos TiO (15°). Em consequência, na interface TiN/Ti, com menos Ti metálico disponível, ocorre menor redução da estequiometria do TiN.

Os resultados obtidos suportam a idéia de interdifusão do N na região de interface com o filme e de uma distribuição não abrupta deste na interface revestimento-substrato. Esse efeito tende a melhorar a adesão em função da interface difusa e das ligações químicas complexas nessa região de transição. Além disso, há o efeito da relaxação das tensões na interface devido a esta transição gradual na interface.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados e discutidos, conclui-se:

1. O processo de nitretação a plasma em aço rápido AISI M2, conduzido para formar apenas uma camada de difusão (nitretação brilhante), forma nitretos metálicos dispersos na matriz martensítica (ferro, cromo e outros). A precipitação dos nitretos metálicos é a principal responsável pelo aumento de dureza da camada. Curtos tempos de nitretação e temperaturas relativamente baixas são suficientes para promover esse processo. Os nitretos de cromo CrN e Cr_2N são os mais abundantes nas análises.
2. O processo de nitretação a plasma tem um efeito desoxidante no substrato de aço analisado, além de torná-lo menos sensível a adsorção de H_2O e hidróxidos OH^- . A cinética da precipitação dos nitretos metálicos parece reduzir os óxidos e hidróxidos metálicos, sendo esse efeito mais evidenciado no caso do elemento cromo. Em consequência, no sistema com substrato nitretado, a interface ficou mais estendida, o que não foi observado no sistema não nitretado, pois a camada de óxidos age como uma barreira de difusão na interface filme/substrato.
3. O sistema composto $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{substrato}$ de aço nitretado, apresentou maior quantidade relativa de TiN , possivelmente decorrente das ligações Ti-N na interface com o substrato. Nesta região e nas regiões superficiais também há formação de oxinitretos de titânio TiN_xO_y .
4. A interface mais estendida do filme junto ao substrato nitretado vai ao encontro de uma maior adesão do revestimento (melhor comportamento mecânico e tribológico do composto). Esse efeito tende a produzir ligações mais fortes entre o TiN e o substrato, facilitar a transição de propriedades revestimento-substrato, e ainda, diminuir as tensões residuais na interface. O aquecimento do substrato poderá potencializar os fenômenos constatados nesta investigação.

6. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Na continuidade da pesquisa sugere-se:

1. Investigar as superfícies analisadas até aqui, mas agora realizando *sputter-cleaning* antes da deposição dos filmes por *sputtering* reativo, para aprofundar o estudo dos óxidos.
2. Depositar Au/Ti/sobre substrato de aço nitretado para verificar se ocorre a formação de TiN a temperatura ambiente.
3. Avaliar o efeito da temperatura sobre a difusão e/ou interdifusão interfacial e sobre as ligações químicas e formação de compostos.
4. Testar mecanicamente o composto analisado (teste de indentação, teste de risco, teste de desgaste), considerando deposições de TiN e camada intermediária em espessura comercial, incluindo o efeito dos óxidos.
5. Comparar o desempenho dos tratamentos combinados TiN/HSS nitretado; TiN/Ti/HSS e o sistema estudado nesta tese: TiN/Ti/HSS nitretado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABISSET S.; MAURY F.; FEURER R.; DUCARROIR M., NADAL M. e ANDRIEUX M. *Gas and plasma nitriding pretreatments of steel substrates before CD growth of hard refractory coatings*. **Thin Solid Films**, n.315, p.179-185, 1998.
- AHERN, M.J e HASHMI, M.S.J. *The role of deposition parameters and adhesion effects on the formation of TiN films on high-speed steel*. **Journal of Materials Processing Technology**, v.31, p. 349-361, 1992.
- ALPHONSA, I.; CHAINANI, A.; RAOLE, P.M.; GANGULI, B.; JOHN, P.I. A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, n.150, p.263-268, 2002.
- ALVES Jr. C. MARTINELLI, A.E.; RODRIGUES, J.A. *Growth of nitrated layers on Fe-C alloys*. **Materials Science and Engineering A**, v. 279, n. 1-2, p10-15, 2000.
- AMSEL, G.; NADAI, J. P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARDI, E.; MOULIN, J. *Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graff*. **Nuclear Instruments and Methods**, Amsterdam, v. 92, n. 4, p. 481-498, Apr. 1971.
- BAEK, W-S.; KWON, S-C.; LEE, S-R. RHA, J-J.; NAM, K-S.; LEE, J-Y. *A study of the interfacial structure between the TiN film and the iron nitride layer in a duplex plasma surface treatment*. **Surface and Coatings Technology**, v.114, p 94-100, 1999.
- BATISTA, J.C.A. *Promising duplex coatings for tribological applications at elevated temperatures*. **Tese de Doutorado**, 156p., UFMG, Belo Horizonte, MG, 2001.
- BÉJAR, M.A. e VRANJICAN, N. *On of life of an ion-nitriding HSS cutting tool*. **Journal of Materials Processing Technology**, v.35, p. 113-119, 1992.
- BELL, T e SUN Y. *Load bearing capacity of plasma nitrated steel under rolling sliding contact*. **Surface Engineering**, v.6, n.2, 133-139, 1990.
- BELL, T.; DONG, H.; SUN, Y. *Realising the potential of duplex surface engineering*. **Tribology International**, v.31, n.1-3, p. 127-137, 1998.
-

- BELL, T. *Gaseous and Plasma Nitrocarburizing*. In: **ASM-Handbook – Heat Treating**, ASM International, 2001, v.4, p.425-436.
- BERG, S.; KIM, S.W.; GRAJEWSKI, V.; FROMM, E. *Effect of contamination on mechanical properties and adhesion of magnetron-sputtered TiN coatings on high speed steel substrates*. **Materials Science and Engineering A**, n.139, p.345-351, 1991.
- BIRD, J. R.; WILLIAMS, J. S. **Ion beams for materials analysis**. Sydney: Academic Press, 1989.
- BOUGDIRA, J.; HENRION, G.; FABRY, M.; REMY, M.; CUSSENOT, J.R. *Low frequency d.c. pulsed plasma for iron nitriding*. **Materials Science and Engineering A**, n.139, p 15-19, 1991.
- BOUGDIRA, J.; HENRION, G.; FABRY, M. *Effects of hydrogen on iron nitriding in a pulsed plasma*. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.24, p.1076-80, 1991
- BROKMAN, A.; TULER, F.R. *A study of the mechanisms of ion nitriding by the application of a magnetic field*. **Journal of Applied Physics**, v.52, n. 1, p. 468 - 71, 1981.
- CAICEDO, J.C.; BEJARANO, G.; GOMEZ, M.E.; PRIETO, P.; CORTÉZ, C.; MUÑOZ, J. *Nanostructured multilayer's of TiN/ZrN obtained by magnetron sputtering*. **Physical Status Solid**, v.4, n.11, p.4127-4133, 2007.
- CALLISTER, Jr. W.D. *Diffusion*. In: **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5TH ed. John Wiley, 2001. Cap. 6, p. 126-146.
- CEKADA, M.; MACEK, M.; MERL, D.K.; PANJAN, P. *Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar-C₂H₂-N₂ plasma*. **Thin Solid Films**, n.433, p.174-179, 2003.
- CHAPMAN, B. **Glow discharge processes - sputtering and plasma etching**. New York, Wiley International, 1980. 406p.
- CHEN, Y.I.; DUH, J.G. *Knoop hardness and adhesion strength in Ti interlayer modified TiN coatings on 1008 carbon steel*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 32, p. 352-360, 1992.
- CHENG, C.C.; ERDEMIR A.; FENSKE, G.R. *Correlation of interface of interface structure with adhesive strength of ion-plated TiN hard coatings*. **Surface and Coatings Technology**, v. 39/40, p 365-376, 1989.
- CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7^a ed. São Paulo, ABM, 1998.
-

- CHO, K.S.; LEE, C.O. *The effect of carbon on ion nitriding*. **Journal of Engineering Materials Technology**, v. 102, p. 229-233, 1980.
- CHU, W. -K.; MAYER, J. NICOLET, M. -A. **Backscattering spectrometry**. New York Academic Press, 1978.
- DETROYE, M.; RENIERS, F.; BUSS-HERMAN, C.; VERECKEN, J. *AES-XPS study of chromium carbides and chromium iron carbides*. **Applied Surface Science**. v.144-145, p.78-82, 1999.
- EDENHOFER, B. *Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part I*. **Heat Treatment of Metals**, v.1. p. 23-28, 1974 (a).
- EDENHOFER, B. *Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part II*. **Heat Treatment of Metals**, v.1. p. 59-67, 1974 (b).
- ERNSBERGER, C.; NICKERSON, J.; MILLER, A.E.; MOULDER, J. *Angular resolved x-ray photoelectron spectroscopy study of reactively sputtered titanium nitride*. **Journal Vacuum Science Technology A**, v.3, n.6, Nov/Dec 1985.
- ESAKA, F.; FURUYA, K.; SHIMADA, H.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; SATO, H.; NISHIJIMA, A.; KAWANA, A.; ICHIMURA, H.; KIKUCHI, T. *Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy*. **Journal Vacuum Science Technology A**, v.15, n.5, Sep/Oct, p.2521-2528, 1997.
- EVANS, A.G. *Engineering Properties requirements for high performance ceramics*. **Materials Science and Engineering**, v.71, p.3-21, 1985.
- FANCEY, K.S.; LEYLAND, A.; EGERTON, D.; TORRES, D.; MATTHEWS, A. *The influence of process gas characteristics on the properties of plasma nitrided steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.76-77, p.694-699, 1995.
- FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. **Materials analysis by ion channeling: submicron crystallography**. New York: Academic Press, 1982.
- FRANCO JR. A.R.; PINEDO, C.E.; VENCOSKY, P.K.; TSCHIPTSCHIN, A.P. *Efeito do acabamento superficial de aços-ferramenta AISI D2 na aderência de revestimentos de TiN depositados por PVD*. In: 14º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais...**(CD-ROM), p.44501-44512, São Pedro, SP, 2000.

- GAWRONSKI, Z. *Residual stresses in the surface layer of M2 steel after conventional and low pressure (nitrovac 79) nitriding processes.* **Surface and Coatings Technology**, v.124, p.19-24, 2000.
- GONTIJO, L.C.; MACHADO R.; MIOLA, E.J.; CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P. *Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS.* **Surface and Coatings Technology**, n.183, p.10-17, 2004.
- GREDEC, T.; ZLATANOVIC, M.; POPOVIC, N.; BAGDAVOV, Z. *Effect of plasma nitriding on the properties of (Ti, Al)N coatings deposited onto hot worked steel substrates.* **Thin Solid Films**, v.228 (1/2), p.261-266, 1993.
- GROSVENOR, A.P.; KOBE, B.A.; MCINTYRE, N.S. *Studies of the oxidation of iron by water vapor using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES.* **Surface Science**, n.572, p.217-227, 2004.
- HEDENQVIST, P.; OLSSON, M.; WALLÉN, P.; KASSMAN, A.; HOGMARK, S.; JACOBSON, S. *How TiN coatings improve the performance of high speed steel cutting tools.* **Surface and Coatings Technology**, v.41, p. 243-256, 1990.
- HELMERSON, U.; JOHANSSON, B.O.; SUNDGREN J.-E. *Adhesion of titanium nitride coatings on high-speed steels.* **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.3, n.2, p.308-315, 1985.
- HIBBS, M.K.; JOHANSSON, B.O.; SUNDGREN, J.-E.; HELMERSSON, U. *Effects of substrate temperature and substrate material on the structure of reactively sputtered TiN films.* **Thin Solid Films**, v.122, p.115-129, 1984.
- HÖCK, K.; LEONHARDT, G.; BÜCKEN, B.; SPIES, H-J.; LARISCH, B. *Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma-nitrided and PVD hard-coated high alloy tool steels.* **Surface and Coatings Technology**, v.74-75, p.339-344, 1995.
- HÖCK, K.; SPIES, H-J.; LARISCH, B.; LEONHARDT, G.; BÜCKEN, B.; *Wear resistance of prenitrided hardcoated steels for tools and machine components.* **Surface and Coatings Technology**, v.88, p.44-49, 1996.
- HOFMANN, S. e JEHN, H. *Effect of substrate material and residual atmosphere on the composition of the coating-substrate interface of nitride coatings.* **Surface and Coatings Technology**, v.41, p.167-177, 1990.
-

- HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coating Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering**. Ed., Elsevier Science B.V., 442 p., 1995.
- HUDIS, M. *Study of ion-nitriding*. **Journal of Applied Physics**, v.44, n.4, p. 1489-96, 1973.
- HULTMAN, L.; HENTZELL, H.T.G.; SUNDGREN, J.-E.; JOHANSSONB.-O.; HELMERSSON, U. *Initial growth of TiN on different phases of high speed steel*. **Thin Solid Films**, v.124, p.163-170, 1985.
- JACK, D.H.; JACK, K.H. *Invited review: carbides and nitrides in steel*. **Materials Science and Engineering**, v.11, p. 1-27, 1973.
- JAEGER, G.; ENDLER, I.; BARTSCH, K.; HEILMAIER, M. e LEONHARDT, A. *Fatigue behavior of duplex treated TiC_xN_{1-x} and $Ti_{1-x}Al_xN$ -hard coating steel compounds*. **Surface and Coatings Technology**, v.150 (2-3), p.282-289, 2002.
- JEONG, B-Y. e KIM, M-H. *Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of the plasma nitrided stainless steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.137, p.249-254, 2001.
- JEONG, B-Y. e KIM, M-H. *Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.141, p.182-186, 2001.
- JEONG, G-H.; HWANG, M-S.; JEONG, B-Y.; KIM, M-H.; LEE, C. *Effects of the duty factor on the surface characteristics of the plasma nitrided and diamond-like carbon coated high-speed steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.124, p.222-227, 2000.
- JONES, C.K. et al. *Glow discharge nitriding in production*. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS, comp. Source book on nitriding, Metals Park, 1986. p.186-7.
- KIECKOW, F. KWIETNIEWSKI, C. F.; TENTARDINI, E.K.; REGULY, A.; BAUMVOL, I.J.R. *XPS and ion scattering on compound formation and interfacial mixing in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided tool steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.201, p.3066-3073, 2006.
- KIECKOW, F.; KWIETNIEWSKI, C.; FONTANA, W.; STROHAECKER T.R.; TIER, M.D.; SOUZA, A.J. de, *Influência da pré-nitreção a plasma sobre o comportamento tribológico dos filmes TiAlN e AlCrN depositados em aço rápido AISI M2*. In: 61º CONGRESSO INTERNACIONAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA – ABM, 2006, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...**(CDROM) p.3992-4001.

- KNEWSTUBB, P.F.; TICKNER, A.W. *Mass spectrometry of ions discharges - III nitrogen and its mixtures with hydrogen and oxygen*. **Journal of Chemical Physics**, v.37, n.12, p. 2941-9, 1962.
- KRUG, C. **Filmes finos dielétricos para dispositivos microeletrônicos avançados**. 2003. 136 f. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- KUNRATH NETO, Tratamentos térmicos em plasma. **Apostila**, Porto Alegre, LAMEF-UFRGS, 1995.
- KURNEY, A.S.W.; MOHAN, R.M.; MALLYA, R.M. *Nitriding of steels - an overview*. In: GUPTON, P.S. (Ed.) **The heat treating source book**, Metals Park, ASM, 1986. p. 127-133.
- KWIETNIEWSKI, C.; Fontana, W.; Moraes, C.; Rocha, A.S.; Hirsch, T.; Reguly, A. *Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.179, p.27-32, 2004.
- KWOK, R.W.M. *XPSPEAK4.1*. Disponível em: <<http://www.xpspeak4.1>> Acesso em março de 2008.
- LAKHTIN, M.YU.; KRYMSKII, M.YU. *Physical processes in ionic nitriding*. **Protective Coating on Metals**, v. 2, p. 179-81, 1970.
- LANCASTER, J.K. – *The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic module*. **British Journal of Applied Physics**, v. 14, p. 497-509, 1963.
- LEE, S-C.; HO, W-Y.; PAO, W-L. *Process and properties of CrN coating deposited on plasma nitrided high-speed steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.73, p.34-38, 1995.
- LEINWEBER, A.; *Ordnungsverhalten von Stickstoff sowie Magnetismus in binären Nitriden einiger 3d-Metalle: Mn/N, Fe/N und Ni/N*. 1999. **Tese (Doutorado)**, Faculdade de Química, Universidade de Dortmund, RFA.
- LESIAK, B.; JABLONSKI, A.; ZEMEK, J. JIRICEK, P.; CERNANSKY, M. *Studies of iron and oxide layers by electron spectroscopes*. **Applied surface Science**, v.252 (2), p. 330-338, 2005.
- LEYLAND A.; FANCEY K.S.; MATTHEWS A. *Enhanced plasma nitriding at low pressure: a comparative study of d.c. and r.f. techniques*. **Surface and Coatings Technology**, v 41, p. 295-304, 1990.

- LEYLAND A. e MATTHEUS A. *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior.* **Wear**, v.246, p. 1-11, 2000.
- LIANG, W.; XIAOLEI, X.;JIUJUN, X.; YAQIN, S. *Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature.* **Thin Solid Films**, n. 391, p. 11-16, 2001.
- MATTHEWS, A. *Developments in ionization assisted processes.* **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.3, n.6, p.2354-2363, 1985.
- MATTOX, D.M. *Adhesion and surface preparation.* In: **Deposition Technologies for films and coatings**, cap. 3, ed. Bunshah R.F. et al. Noyes Publications, 585 p., Park Ridge, New Jersey, 1982.
- MATTOX, D.M. *Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings.* **Surface and Coatings Technology**, 81, pp. 8-15 1996.
- MAUREL, B; AMSEL, G; NADAI, J.P.: *Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use.* **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, Amsterdam, v. 197, n.1, p. 1-13, June 1982.
- MESKINIS, S.; ANDRULEVICIUS, M.; KOPUSTINSKAS, V.; TAMULEVICIUS, S. *XPS study of the ultrathin a-C:H films deposited onto ion beam nitrided AISI 316 steel.* **Applied Surface Science**. v.249 (1-4), p.295-302, 2005.
- MICHALSKI, J., LUNARSKA, E. WIERZCHON, T. AND ALGHANEM, S. *Wear an corrosion properties of TiN layers deposited on nitrided high speed steel.* **Surface and Coatings Technology**, n.72, p.189-195, 1995.
- MILIC, M.; MILOSAVLJEVIC, M.; BIBIC, N.; POPOVIC, N.; BOGDANOV, Z. *The influence of the physicochemical characteristics of the substrate surface on the deposited TiN film properties.* **Thin Solid Films**, v.163, p.309-316, 1988.
- MILOSEV, I.; STREHLOW, H.-H.; NAVINSEK, B. *XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings.* **Surface and Coatings Technology**, n.74-75, p. 897-902, 1995.
- MIOLA, E.J.; SOUZA, S.D. de; NASCENTE, P.A.P; DYONISIO, M.O.; OLIVIERI, C.A.; SPINELLI, D. *Surface characterization of plasma-nitrided iron by X-ray photoelectron spectroscopy.* **Applied Surface Science**, 144-145 (1999) 272.
-

- MOLARIUS, J.M.; KORHONEN, A.S. *Ti-N phases formed by reactive ion plating*. **Journal Vacuum Science Technology A**, v.3, n.6, p 2419-2425, 1985.
- MUNZ, W.D. *Lecture Notes: Nitride and Carbide Coatings*, LSRH, Neuchatel, Switzerland, September, 9-13, **Leybold Hereaus Special Publication** 11-SO 7.2, 18-22, 1985.
- MUSIL, J.; VLCEK, J.; RUZICKA, M. *Recent progress in plasma nitriding*. **Vacuum**, v.59, p. 940-951, 2000.
- NAYAL, G.; LEWIS, D.B.; LEMBKE, M.; MUNZ, W.-D.; COCKREM, J.E.; *Influence of samples geometry on the effect of pulse plasma nitriding of M2 steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.111, p.148-157, 1999.
- NIST XPS database: banco de dados. Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps/>> Acesso em março de 2008.
- OETTEL, H. e WIEDEMANN, R. *Residual stresses in PVD hard coatings*. **Surface and Coatings Technology**, v.76-77, p.265-273, 1995.
- OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. Academic Press, Harcourt Brace 7 Company Publishers, 704 p., San Diego, CA EUA, 1992.
- OLIVEIRA, S.D.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P. *On the α'' to γ' nitride transformation after plasma nitriding and aging a low carbon steel*. **Journal of Materials Science Letter**, n.9, p.689-691, 2002.
- PAN, W-L.; YU, G-P.; HUANG, J-H. *Mechanical properties of ion-plated TiN films on AISI D2 steel*. **Surface and Coatings Technology**, n.110, p.111-119, 1998.
- PERILLO, P. *Mejora de la adherência de recubrimientos duros sobre aceros em base a métodos de pretratamiento del sustrato por procesos plasma*. **Tesis de Maestria**. Instituto Tecnológico Prof. J.A. Sábato/CNEA, Buenos Aires, 94p., 1998.
- PERRY, A.J. *Scratch adhesion testing of hard coating*. **T. Sol. Films**, v.107, p.167-180, 1983.
- PERRY, A.J. *Tempering effects in ion-plated TiN films: texture, residual stress, adhesion and color*. **Thin Solid Films**, v.146, p.165-174, 1987.
- PESSIN, M.A.; ROCHA, A.S.; TIER, M.D.; STROHAECKER, T.R. *Estudo da influência da pressão gasosa no processo de nitretação a plasma do aço ABNT M2*. In: 2º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS – ABM. **Anais...** São Paulo, outubro 1997.
-

- PESSIN, M.A.; TIER, M.D.; STROHAECKER, T.; BLOYCE, A.; SUN, Y.; BELL, T. The effects of plasma nitriding process parameters on the wear characteristics of AISI M2 tool steel. **Tribology Letters**, v.8, p.223-228, 2000.
- PETITJEAN, L.; RICARD, A. *Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding*. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.17, p.919-29, 1984.
- PEZZI, R.P. **Avanços na determinação da distribuição em profundidade de elementos leves com resolução subnanométrica utilizando reações nucleares ressonantes**. 2004. 75 f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- PODGORNIK, B. *Coated machine elements – fiction or reality?* **Surface and Coatings Technology**, v.146-147, p. 318-323, 2001.
- PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J.; WÄNSTRAND, O.; LARSSON, M.; HOGMARK, S. *Wear and friction behavior of duplex-treated AISI 4140 steel*. **Surface and Coatings Technology**, v.120-121, p. 502-508, 1999.
- PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J.; WÄNSTRAND, O.; LARSSON, M.; HOGMARK, S.; RONKAINEN, H.; HOLMBERG, K. *Tribological properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel*. **Wear**, v.249, p. 254-259, 2001.
- PRIETO, P. e KIRBY, R.E. *X-ray photoelectron spectroscopy study of the difference between reactively evaporated and direct sputter-deposited TiN films and their oxidation properties*. **Journal Vacuum Science Technology A**, v.13, n.6, Nov/Dec, p.2819-2826, 1995.
- QUITO, D.T.; WOLFE, G.J.; JINDAL, P.C.; **Thin Solid films**, n.153 (1987) L19.
- RADTKE, C. **Crescimento térmico de filmes dielétricos sobre SiC e caracterização das estruturas formadas**. 2003. 113 f. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- RATNER, B. D.; CASTNER, D. G. *Electron spectroscopy for chemical analysis*. In: VICKERMAN, J. C. **Surface analysis**. Chichester: John Wiley, 1997, p.43-98.
- RIE, K.-T Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING / CARBURIZING, 2º, Cincinnati, 1989. **Proceedings**: Materials Park, ASM International, 1989, p.45-54.
-

- ROBINSON, K.S. e SHERWOOD, P.M.A. *X-ray photoelectron spectroscopic studies of the surface of sputter ion plated films*. **Surface and Interface Analysis**, v.6, p.261-266, 1984.
- ROCHA, A.S. *Engenharia de Superfície*. **Apostila**, Porto Alegre, PPGEM-UFRGS, 2006.
- ROCHA, A.S. *Influência do estado superficial prévio na nitretação a plasma do aço AISI M2*. **Tese de Doutorado**, 182 fls, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2000.
- ROHDE, S.L. *Sputter deposition*. In: **ASM-Handbook – Surface Engineering**, ASM International, 2001, v.5, p.573-581.
- ROSA, E. B. O. da, **Filmes finos dielétricos para a tecnologia do silício: processamento térmico e caracterização**. 2003. 117 f. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- ROTH, T.H.; KLOOS, K.H.; BROSZEIT, E. *Structure, internal stresses, adhesion and wear resistance of sputtered alumina coatings*. **Thin Solid Films**, v.153, p.123-133, 1987.
- RUSNÁK, K.; VICEK, J. *Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N_2 - H_2 abnormal glow discharges for steel surface nitriding*. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.26, p. 585-9, 1993.
- SANDERS, F.H.M. e VERSPUI, G. *Influence of temperature on the growth of TiN films by plasma-assisted chemical vapor deposition*. **Thin solid Films**, v.161, L87-L90, 1988.
- SANDERS, F.H.M. *On the adhesion of plasma-deposited TiN on M2 steel*. **Materials Science and Engineering**, A139, p. 85-90, 1991.
- SANTOS, A.V.; TIER, M.D.; KRAUSE, J.C. *Estabilidade de nitretos e carbetos utilizando cálculo de estrutura de bandas em aços rápidos nitretados*. In: III SIMPÓSIO DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS PARA FERRAMENTAS. **Anais...** Gramado, RS, 2001, p.100-108.
- SATO, T.; SUGAI, K.; Ueda, S.; MATSUNAMI, K.; YASUOKA, M. *Development of a hybrid coating process as an advanced surface modification for cutting tools and moulds*. **Surface and Coatings Technology**, n. 169-170, p.45-48, 2003.
- SHENGLI MA; YANHUAI LI; KEWEI XU; *The composite of nitrated steel of H13 and titanium coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding*. **Surface and Coatings Technology**, n. 137, p.116-121, 2001.
-

- SHIGLEY, J.E. e MISCHKE, **Mechanical Engineering Design**, Ed. Mc Graw Hill, New York, 2001, p.144-148.
- SIRVIO, E.H. e SULONEN, M. *Abrasive wear of ion-plated titanium nitride coatings on plasma-nitrided steel surfaces*. **Thin Solid Films**, v.96, p93-101, 1982.
- SLYCKE, J. et al. Nitrocarburizing and the ternary Fe-N-C phase diagram. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.17, p 122-6, 1988.
- SOUZA, R.M.; QUEIROZ, A.A.P.; SINATORA, A. *Estudo da correlação entre as tensões residuais e o desempenho de ferramentas revestidas utilizadas em operações de torneamento*. In: II SIMPÓSIO DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS PARA FERRAMENTAS. **Anais...** Porto Alegre, RS, outubro de 2000.
- SPALVINS, T. *Advances and directions of ionitriding /carburizing*. In: 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON NITRIDING/CARBURIZING. **Proceedings:** ASM Internacional, Cincinnati, OH, 18-20 setembro 1989, p. 1-4.
- SPIES, H.-J.; LARISCH, B.; HOCK, K.; BROSZEIT, E.; SCHRODER, H.-J. *Adhesion and wear resistance of nitrided and TiN coated low alloy steels*. **Surface and Coatings Technology**, n.74-75, p.178-182, 1995.
- STEINMANN, P.A.; HINTERMANN, H.E. *Adhesion of TiC and Ti(C,N) coatings on steel*. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v.3 (6), p.2394-2400, 1985.
- SUN, Y.; BELL, T. *A numerical model of plasma nitriding of low alloy steel*. **Materials Science and Engineering A**, p 33-47, 1997.
- SUN, Y.; BELL, T. *Plasma surface engineering of low alloy steel*. **Materials Science and Engineering A**, v.240, p 419-434, 1991.
- SUN, Y.; BLOYCE, A.; BELL, T. *Finite element analysis of plastic deformation of various TiN coating/substrate systems under normal contact with a rigid sphere*. **Thin Solid Films**, v.271, p. 122-131, 1995.
- TAGLAUER, E. *Low-energy ion scattering and Rutherford backscattering*. In: VICKERMAN, J.C. (Ed.) **Surface Analysis**. Chichester: John Wiley, 1997. p. 215-266.
- TIBBETTS, G.G. *Role of nitrogen atoms in ion-nitriding*. **Journal of Applied Physics**, v.45, n.11, p.5072-3, 1974.
- TIER, M.D. *Avaliação da resistência ao desgaste do aço AISI M2 nitretado a plasma*. **Tese de Doutorado**, 138 fls., UFRGS, Porto Alegre, RS, 1998.

- TIER, M.D.; BLOYCE, A.; BELL, T.; STROHAECKER, T. *Wear of plasma nitrided high speed steel*. **Surface Engineering**, v.14, p.223-227, 1998.
- TIER, M.D.; KIECKOW, F.; STROHAECKER, T.R.; ROCHA, A.S.; BELL, T. Estudo da camada nitretada utilizando-se espectroscopia de emissão óptica em descarga incandescente. In: 61° CONGRESSO INTERNACIONAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA – ABM, 2006, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** (CDROM) p.2922-2930.
- VAN STAPPEN, M.; KERKHOFS, M.; QUAEYHAEGENS, C.; STALS, L. *Introduction in industry of a duplex treatment consisting of plasma nitriding and PVD deposition of TiN*. **Surface and Coatings Technology**, v.62, p.655-661, 1993.
- VASILE, M.J.; EMERSON, A.B.; BAIOCCHI, F.A. *The characterization of titanium nitride by x-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering*. **Journal Vacuum Science Technology A**, v.8, n.1, Jan/Feb 1990.
- VICKERMAN, J. **Surface Analyses – The Principal Techniques**. Ed. John Wiley, 2002, 457p.
- VOEVODIN, A.A.; CAPANO, M.A.; LAUBE, S.J.P.; CONLEY, M.S.; ZABINSKI, J.S. *Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin film*. **Thin Solid Films**, v.298, p.107-115, 1997.
- VOGUEL, J. e BERGMANN, E. *Problems encountered with the introduction of ion plating to large-scale coating of tools*. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.4, n.6, p. 2731-2739, 1986.
- WANG, X.; ZHENG, W.T.; TIAN, H.W.; YU, S.S., Wang, L.L. *Effect of substrate temperature and bias voltage on DC magnetron sputtered Fe-N thin films*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n.283, p.282-290, 2004.
- WANG, X.; ZHENG, W.T.; TIAN, H.W.; YU, S.S.; XU, W.; MENG, S.H.; HE, X.D.; HAN, J.C.; SUN, C.Q.; TAY, B.K. *Growth, structural, and magnetic properties of iron nitride thin films deposited by dc magnetron sputtering*. **Applied Surface Science**, n.220, p.30-39, 2003.
- WANG, Y.; e LIN, R.Y. *Amorphous molybdenum nitride thin films prepared by reactive sputter deposition*. **Materials Science & Engineering B**, n.112, p.42-49, 2004.
- WEISS, H. *Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment*. **Surface and Coatings Technology**, v. 71, p. 201-207, 1995.
-

- YUMIN, X. e XIUTONG, Z. *Analysis of load bearing capacity of nitrided layer*. In: HEAT TREATMENT SHANGHAI '83. **Anais...** 1983, p.118-126.
- ZHOU, Q.G.; BAI, X.D.; CHEN, X.W.; PENG, D.Q.; LING, Y.H.; WANG, D.R. *Corrosion resistance of duplex and gradient CrN_x coated H13 steel*. **Applied Surface Science**, n.211, p.293-299, 2003.
- ZIEGLER, J. F. *Particle interactions with matter*. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em: março de 2008.
- ZLATANOVIC, M. *Deposition of (Ti,Al)N coatings on plasma nitrided steel*. **Surface and Coatings Technology**, v. 48, p.19-24, 1991.
- ZLATANOVIC, M. e MÜNZ, W.D. *Wear resistance of plasma-nitrided and sputter-ion-plated hobs*. **Surface and Coatings Technology**, v.41, p.17-30, 1990.
- ZLATANOVIC, M.; GREDIC, T.; KUSONIC, A.; BACKOVIC, N.; WHITTLE, N. *Substrate induced changes in TiN and (Ti, Al)N coatings due to plasma nitriding*. **Surface and Coatings Technology**, v.6 (1-3), p. 187-193, 1994.
- ZLATANOVIC M.D.; KUNOSIC A.M.; BELOSEVAC R.B.; POPOVIC N.V.; *Plasma deposition of hard coating – Duplex treatment*. **Materials Science Forum**. V. 214, p. 179-188, 1996.