



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ

DIRETORIA DE ENSINO

DEPARTAMENTO DE INDÚSTRIA, SEGURANÇA E PRODUÇÃO CULTURAL

PEDRO LUCAS SOUSA LIMA

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO TITÂNIO ATRAVÉS DE
NITRETAÇÃO À PLASMA EM AMOSTRAS DE VIDRO UTILIZANDO
GAIOLA CATÓDICA**

TERESINA-PI

Abril/2021

PEDRO LUCAS SOUSA LIMA

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO TITÂNIO ATRAVÉS DE
NITRETAÇÃO À PLASMA EM AMOSTRAS DE VIDRO UTILIZANDO
GAIOLA CATÓDICA**

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia) apresentado como exigência parcial para obtenção do diploma do Curso de Engenharia Mecânica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. Campus Teresina Central.

Orientador(a): Prof. Me. Etevaldo Macedo Valadão

Teresina - PI

Junho/ 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Lima, Pedro Lucas Sousa

L732d Deposição de filmes finos de nitreto titânio através de nitretação à plasma em amostras de vidro utilizando gaiola catódica / Pedro Lucas Sousa Lima. - 2021.
56 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica)
- Instituto Federal do Piauí, Campus Teresina Central, 2021.
Orientador : Prof. Me. Etevaldo Macedo Valadão.

1. Nitretação à plasma. 2. Gaiola catódica. 3. Nitreto de Titânio - Filmes finos. 4. Deposição por plasma. 5. Vidro. I. Título.

CDD - 620

Elaborado por Sindya Santos Melo CRB 3/1085

PEDRO LUCAS SOUSA LIMA

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO TITÂNIO ATRAVÉS DE
NITRETAÇÃO À PLASMA EM AMOSTRAS DE VIDRO UTILIZANDO
GAIOLA CATÓDICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
(monografia) apresentado como
exigência parcial para obtenção do
diploma do Curso de Engenharia
Mecânica do Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do
Piauí. Campus Teresina Central.

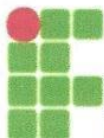
BANCA EXAMINADORA

Prof. Me. Etevaldo Macedo Valadão (Orientador)
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Dr. Ayrton de Sá Brandim
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Dr. Marcos Guilherme Carvalho Bráulio Barbosa
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Aprovada em: ____/____/____.



INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PIAUÍ
Campus Teresina-Central

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS TERESINA-CENTRAL
DIRETORIA DE ENSINO
DEPARTAMENTO DE INDÚSTRIA, SEGURANÇA E PRODUÇÃO CULTURAL

FOLHA DE APROVAÇÃO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ALUNO: **PEDRO LUCAS SOUSA LIMA**

MATRÍCULA Nº: **20141EME0169**

DATA: **06 de julho de 2021**

Este trabalho foi julgado adequado e aprovado para a obtenção do título de graduação em Engenharia Mecânica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí:

Assinado no original

Prof. Me. **Francisco José Patrício Franco**
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

COMISSÃO EXAMINADORA

Assinado no original

Prof. Me. **Etevaldo Macedo Valadão**
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - **Orientador**

Assinado no original

Prof. Dr. **Ayrton de Sá Brandim**
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - **Avaliador**

Marcos Guilherme Carvalho
Braulio Barbosa

Assinado de forma digital por Marcos
Guilherme Carvalho Braulio Barbosa
Dados: 2021.07.06 17:03:59 -03'00'

Prof. Dr. **Marcos Guilherme Carvalho Bráulio Barbosa**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ - Avaliador

Teresina, 06 de julho de 2021.

RESUMO

A nitretação é um processo de tratamento termoquímico comum para aumento de dureza superficial e resistência ao desgaste, sendo assim um processo que oferece bastante vantagens industrialmente. A nitretação iônica veio para oferecer mais rapidez e menos custos no tratamento de uma peça, sendo assim possível a adição de diversos materiais por conta da temperatura baixa de tratamento, e rapidez. Com o avanço das tecnologias foram feitas melhorias no processo de nitretação para evitar efeitos de borda, superaquecimentos, e uniformidade de camada. Com isso foi introduzida a técnica de nitretação a plasma com gaiola catódica onde o plasma retirava elétrons da gaiola, que se combinam com outros elementos reativos são depositados no substrato em potencial flutuante. As propriedades ópticas do TiN podem ter grande uso em placas solares como filtros de infravermelho. O presente trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre a análise da eficiência da técnica de nitretação com gaiola catódica em realizar deposições de Nitreto de Titânio (TiN) e suas influências em amostras de vidro. Foram realizadas leituras a partir de artigos, dissertações e teses a respeito dos tratamentos termoquímicos com determinadas temperaturas, modificações na gaiola e em condições de pressão e durações específicas. Foram evidenciadas as análises em que as amostras foram caracterizadas e comparadas de acordo com suas condições de tratamento. Os resultados obtidos desses testes comprovaram a deposição de um filme fino de TiN em todas as condições de tratamento, comprovando a eficiência e grande versatilidade desta técnica de deposição.

PALAVRAS-CHAVE: Nitretação à plasma, Gaiola catódica, Filmes finos de Nitreto de Titânio, Deposição por plasma. Vidro.

ABSTRACT

Nitriding is a common thermochemical treatment process for increasing surface hardness and wear resistance, and thus a process that offers many advantages industrially. The ionic nitriding came to offer more speed and less time in the treatment of a part, thus being possible to add various materials because of the low treatment temperature, and speed. With the advancement of technologies, improvements were made in the nitriding process to avoid edge effects, overheating, and layer uniformity. With this the technique of cathodic cage plasma nitriding was introduced, where the plasma drew electrons from the cage, which combined with other reactive elements are deposited on the substrate at fluctuating potential. The optical properties of TiN can have great use in solar plates as infrared filters. The present work presents a literature review on the analysis of the efficiency of the cathodic cage nitriding technique in performing Titanium Nitride (TiN) depositions and its influences on glass samples. Articles, dissertations and thesis were read about the thermochemical treatments with certain temperatures, modifications in the cage and in specific pressure and duration conditions. The analyses in which the samples were characterized and compared according to their treatment conditions were highlighted. The results obtained from these tests proved the deposition of a thin TiN film in all treatment conditions, proving the efficiency and great versatility of this deposition technique.

KEY WORDS: Plasma nitriding, Cathodic cage, Titanium Nitride thin films, Plasma deposition. Glass.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica (ALVES JR, 2001).....	13
Figura 2 - Formação de descarga brilhante (bainha de plasma) na nitretação. (NITRION BRASIL, 2019).....	14
Figura 3 - Diagrama esquemático mostrando um sistema (a) nitretação iônica (b) ASPN (LI, C. X. et al.,2002).....	17
Figura 4 - Vista em corte da gaiola catódica (ARAÚJO, 2006).....	18
Figura 5 - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola em função da pressão de trabalho: (a) P = 2,5 mbar e (b) P = 5,0 mbar (ARAÚJO, 2006).....	18
Figura 6 - Foto do aço AISI 420 nitretados através de (a) Nitretação iônica e de (b) Nitretação com gaiola catódica, respectivamente. (SOUSA, 2007).....	19
Figura 7 - Representação esquemática da sequência das etapas durante a formação de um filme (TENTARDINI, 2004)	23
Figura 8 - Espectro Raman das amostras depositadas por gaiola dupla de titânio nas temperaturas de 350°C e 420°C e nos tempos de 1,5h, 2h e 3h.(SOUSA et al., 2015).....	34
Figura 9 - Difratoograma de Raio X em incidência rasante nas amostras de vidro depositadas usando duas gaiolas de titânio nas temperaturas 350 °C e 420 °C e 1,5, 2 e 3 horas de tratamento.	35
Figura 10 - Gráfico de EDS mostrando a composição química do filme depositado em dupla gaiola catódica em 350 °C - 3 horas, 12 sccm de H ₂ + 4 sccm de N ₂ /H ₂ (80% N ₂).....	36
Figura 11 - Perfil das intensidades luminosas associadas às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H ₂ na mistura do plasma durante o processo de deposição por nitretação com gaiola catódica. Para gaiola com (A) 1 série de furos laterais, 4 furos na tampa com 8mm de diâmetros; (B) 1 série de furos laterais, 8 furos na tampa com 8mm de diâmetros; (C) 2 série de furos laterais, 4 furos na tampa com 8mm de diâmetros ; (D) 2 série de furos laterais, 4 furos	

na tampa com 8mm de diâmetros.....	37
Figura 12 - Perfil de intensidade luminescente associada às espécies no plasma em função do tempo de processo para gaiola com 1 série de furos laterais, 8 furos na tampa com 8 mm de diâmetro na atmosfera de plasma com 1 sccm de H ₂	38
Figura 13 - Perfil de intensidade luminescente associada às espécies no plasma em função do tempo de processo para gaiola com 1 série de furos laterais, 8 furos na tampa com 12 mm de diâmetro na atmosfera de plasma com 1 sccm de H ₂	38
Figura 14 - Difratoograma de raio X com ângulo de incidência rasante de 0,5° para os filmes depositados com a gaiola com 1 série de furos laterais, 8 furos na tampa com 12 mm de diâmetro para atmosferas de plasmas conforme indicado no gráfico.....	39
Figura 15 - Difratoograma de raio X com ângulo de incidência rasante de 0,5° para os filmes depositados com diferentes gaiolas para atmosferas de plasmas 4Ar-3N ₂ -1H ₂	40
Figura 16 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T8F12 na atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -0H ₂ . Imagem em (a) 3D e (b) 2D.....	41
Figura 17 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T8F12 na atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -1H ₂ . Imagem em (a) 3D e (b) 2D.....	41
Figura 18 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T8F12 na atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -2H ₂ . Imagem em (a) 3D e (b) 2D.....	42
Figura 19 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T8F8 na atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -1H ₂ . Imagem em (a) 3D e (b) 2D.....	42
Figura 20 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T4F12 na atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -1H ₂ . Imagem em (a) 3D e (b) 2D.....	43
Figura 21 - Micrografias obtidas com aumento de 50x para os filmes depositados em diferentes condições de processo sendo índice 0 referente a atmosfera de plasma 4Ar-3N ₂ -0H ₂ , 1 referente a	

atmosfera de plasma 4Ar-3N2-1H2 e 2 referente a atmosfera de plasma 4Ar-3N2-2H2 para gaiolas (A) L1T4F8; (B) L1T8F8; (C) L2T4F8; (D) L2T8F8.....	44
Figura 22 - Micrografias obtidas com aumento de 50x para os filmes depositados em diferentes condições de processo sendo índice 0 referente a atmosfera de plasma 4Ar-3N2-0H2, 1 referente a atmosfera de plasma 4Ar-3N2-1H2 e 2 referente a atmosfera de plasma 4Ar-3N2-2H2 para gaiolas (E) L1T4F12; (F) L1T8F12; (G) L2T4F12; (H) L2T8F12.....	45
Figura 23 - Perfil de transmitância para os filmes depositados nas diferentes atmosferas de plasma. Para gaiola (A) L1T4F8; (B) L1T8F8; (C) L2T4F8; (D) L2T8F8.....	46
Figura 24 - Perfil de transmitância para os filmes depositados nas diferentes atmosferas de plasma. Para gaiola (E) L1T4F12; (F) L1T8F12; (G) L2T4F12; (H) L2T8F12.....	47
Figura 25 - Perfil de transmitância para os filmes depositados para as diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de 4Ar-3N2-1H2.	48
Figura 26 - Perfil da refletância para amostra obtida com gaiola L1T8F12.	48
Figura 27 - Fotografia dos pares de filmes obtidos sobre o substrato de vidro. Os nomes E1, E2, E7 referem-se ao ensaio e os nomes G1 e G10	49
Figura 28- Difractogramas dos filmes finos as amostras E1G1, E1G10, E7G1 e E7G10.....	50
Figura 29 - Transmitância dos filmes depositados sobre substrato de vidro.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis do processo com fluxo de H ₂ = 0 sccm.....	28
Tabela 2 - Variáveis do processo com fluxo de H ₂ = 1 sccm.....	29
Tabela 3 - Variáveis do processo com fluxo de H ₂ = 2 sccm.....	29
Tabela 4 - Parâmetros utilizados à temperatura de 300 °C	30
Tabela 5 - Valores de espessura (φ) e composição.....	49
Tabela 6 - Parâmetros de ajuste das curvas teóricas de RRX.....	51
Tabela 7 - Percentual em peso dos elementos contidos no filme/subtrato	53

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	PLASMA	12
2.2	NITRETAÇÃO IÔNICA	12
2.3	NITRETAÇÃO A PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA	16
2.4	TEMPO E TEMPERATURA NUM TRATAMENTO TERMOQUÍMICO	19
2.5	FILMES FINOS	22
2.6	NITRETO DE TITÂNIO (TiN)	24
2.7	DEPOSIÇÃO DE TiN EM AMOSTRAS DE VIDRO	25
2.7.1	O vidro utilizado na deposição	25
2.7.2	Preparação das amostras de vidro	26
2.7.3	Características das gaiolas catódicas.....	26
2.7.4	Limpeza das gaiolas catódicas	27
2.7.5	Preparação do reator para o tratamento	27
2.7.6	O tratamento de nitretação a plasma com gaiola catódica	28
2.7.7	Instrumentos de análise	30
3	RESULTADOS ENCONTRADOS	33
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Nitretação é um processo de tratamento termoquímico comum para aumento de dureza superficial, propriedades mecânicas, resistência à corrosão e desgaste. Muitas partes de máquinas como engrenagens dentadas, peças de trabalho como eixos de comando e ferramentas como chaves de fendas são industrialmente nitretadas para obter melhoras nas suas propriedades tribológicas e químicas (SCHAAF, 2002).

A nitretação iônica é um processo que oferece bastante vantagens industrialmente, sendo utilizado na melhoria de várias propriedades físicas de superfícies metálicas. Ele possui várias vantagens em relação aos processos de nitretação gasosa ou em banho de sais, porém existem algumas desvantagens, mas que, várias alternativas já foram criadas para eliminá-las ou amenizá-las.

Os aços são materiais muito utilizados nos mais diversos setores da indústria, porém muitos apresentam propriedades tribológicas pobres. A tribologia é a ciência que estuda a fricção, o desgaste e a lubrificação que têm lugar durante o contato entre superfícies sólidas em movimento relativo, daí a indicação de se fazer tratamentos que são bem eficazes.

Os tratamentos superficiais de nitretação nos aços são uma realidade crescente, mas de uma forma geral, surgem indagações sobre usar o tratamento de nitretação à plasma em outros materiais. Por exemplo: se o vidro for submetido a um tratamento de nitretação à plasma, o que se pode esperar de resultado? Será se vai haver a deposição de um filme? E que utilização a indústria dará a esse novo material? De uma certa forma, é isso que queremos com esta pesquisa bibliográfica: discutir sobre a deposição de filmes de nitretos de titânio em amostras de vidro.

Filmes de nitreto de titânio podem obtidos através desta técnica e têm muitos usos para a indústria, como por exemplo elevação de dureza superficial e diminuição no desgaste por fricção (PENG et al., 2003), coberturas decorativas em substituição ao ouro, e no vidro, pode ter utilidade como cobertura para placas solares, janelas de controle solar (SMITH; BEN-DAVID; SWIFT, 2001), biomateriais (CHENG; ZHENG, 2006) e semicondutores microeletrônicos (WITTMER; NOSER; MELCHIOR, 1983).

Tendo em vista que a usabilidade do TiN é bastante elevada, o trabalho presente pretende realizar uma revisão bibliográfica sobre tratamentos superficiais em amostras de vidro utilizando-se uma gaiola catódica de titânio, sob condições variadas de temperatura e tempo de tratamento para uma mesma razão da mistura gasosa N₂-H₂, para responder ao questionamento: qual a influência da deposição de nitreto de titânio no vidro? e também avaliar as propriedades das amostras após nitretação.

Para tanto, devemos realizar um estudo sistemático sobre os diversos parâmetros de nitretação, como temperatura e duração do processo, bem como sobre a medição da profundidade da camada nitretada através de microscopia eletrônica de varredura, identificação do tipo de filme depositado com o auxílio de DRX e MEV, além, se possível, verificação da condutibilidade elétrica através de medidor de condutividade.

O atual trabalho foi realizado seguindo os critérios de pesquisa básica, tipo bibliográfica, com abordagem qualitativa e está dividido em 4 seções com 15 subseções com o intuito de facilitar o entendimento e apresentar de forma concisa os elementos mais relevantes sobre a referida pesquisa. O objetivo exploratório do trabalho foi alcançado com sucesso através de pesquisa bibliográfica.

De acordo com os termos de busca já descritos utilizados nos campos de busca dos repositórios de trabalhos acadêmicos foram selecionados artigos, Dissertações de mestrado, Teses de doutorado e livros. Os critérios considerados na análise dos artigos científicos foram: conceitos abordados, tipos de nitretação, superfícies utilizadas, influência na temperatura, equipamentos de coleta de dados.

Dentro do grande tema de nitretação, a delimitação se deu na forma da aplicação da técnica em amostras de vidro, mais especificamente, na deposição de filmes finos de nitreto de titânio através de nitretação à plasma em amostra de vidro utilizando gaiola catódica. A fim de atingir a aplicação da técnica, os capítulos foram evoluindo desde o que se entende por Plasma, seguido de nitretação, nitretação a plasma com gaiola catódica até se chegar ao tratamento em amostras de vidro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PLASMA

Em relação ao conceito de plasma, Howatson (1976) utiliza o termo *plasma* para descrever uma grande variedade de substâncias macroscopicamente indefinidas contendo muitas interações entre elétrons livres, átomos, radicais e moléculas, neutras e ionizadas, que exhibe comportamento coletivo motivadas, principalmente, pelas forças de Coulomb. Esse conceito ainda é expandido, ressaltando que nem todo o volume de plasma contém partículas carregadas, mas pode ser classificado como plasma.

Alves Junior (2001) acrescenta que normalmente um plasma é eletricamente neutro e qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. Como resultado disso, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual a densidade de íons positivos.

E por conta desse fenômeno, denomina-se um importante parâmetro do plasma que é o grau de ionização, que representa a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. Alves Junior (2001) ainda acrescenta a existência de um plasma com grau de ionização muito menor que a unidade denominado de plasma frio e é utilizado no processo de nitretação iônica.

Segundo o mesmo autor, o plasma pode ser produzido quando há uma diferença de potencial entre dois eletrodos contidos num sistema com pressão suficientemente baixa e hermeticamente fechado. Elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico colidindo com outras partículas e produzem mais íons e elétrons através da equação química a seguir:



Onde G^0 é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e G^{+} representa um íon deste gás.

2.2 NITRETAÇÃO IÔNICA

Pinedo (2004) explica de forma geral que a nitretação é um termo utilizado

para se referir às técnicas nas quais se introduz nitrogênio na superfície de um material, objetivando-se a melhoria em propriedades específicas do mesmo. Um dos processos de nitretação que já se destacou foi o que utiliza o plasma como fonte energética e é denominado de nitretação à plasma ou nitretação iônica. Este processo, patenteado por J.J.Egan em 1931 nos E. U. A. e por Berghaus em 1932 na Suíça, teve seu uso comercial iniciado apenas nos anos 60, com grande avanço na década de 70.

A técnica ou processo de nitretação iônica ou nitretação a plasma baseia-se em um sistema hermeticamente fechado – reator, com uma diferença de tensão entre o cátodo (o porta-amostra) e ânodo (carcaça do reator), com uma bomba de vácuo para atingir pressão em torno de 10^{-2} torr e uma válvula para controle de vazão dos gases como mostrado na figura 1.

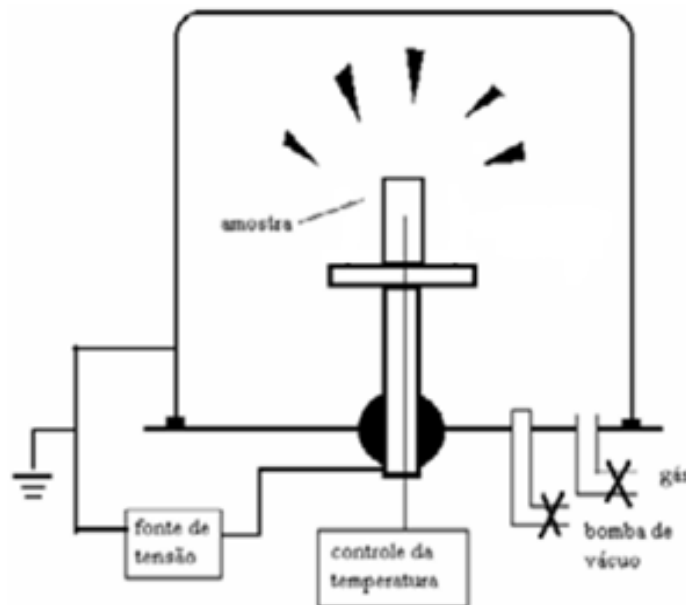


Figura 1 - Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica (ALVES JR, 2001)

No caso da nitretação iônica, põe-se a amostra a ser nitretada no porta-amostra e inicialmente um vácuo em torno de 10^{-2} torr é produzido no reator. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, entre 400 e 1200 V e então se introduz o gás nitretante (Tipicamente uma mistura de N_2/H_2) no reator até atingir a pressão de trabalho. E acordo com Pinedo (2004), quando a diferença de potencial é aplicada entre o cátodo (peças) e o ânodo (carcaça do forno), na presença da mistura gasosa, em condições de temperatura e pressão específicas, ocorre a geração de uma descarga brilhante, *glow discharge*, que determina a ocorrência do

plasma (figura 2). Nesse processo, as moléculas gasosas são dissociadas, os íons carregados positivamente são acelerados para a superfície do ânodo e os elétrons são direcionados para o cátodo.



Figura 2 - Formação de descarga brilhante (bainha de plasma) na nitretação. (NITRION BRASIL, 2019)

Durante a nitretação a região luminosa, chamada de luminescência catódica surge devido à excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. Entre o início dessa luminescência e o cátodo existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade denominada de luminescência negativa. A luminescência negativa juntamente com a região catódica (cátodo e bainha) é responsável pela liberação de elétrons e de alguns fenômenos como transferência de cargas, ionizações e excitações e produção de elétrons secundários (ALVES JR, 2001). Num meio nitretante (mistura de N_2/H_2) as reações mais frequentes podem ser classificadas:

Ionização - Os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons:



Excitação - Se a energia de colisão do elétron for inferior à necessária para

ionização, poderá haver as seguintes excitações



onde * representa o estado excitado.

Relaxação ou emissão - Após a excitação das espécies, haverá o decaimento dos elétrons para níveis menos energéticos, resultando na emissão de fótons:

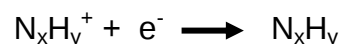
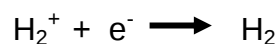
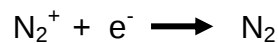


Através da análise dessa luz emitida pela descarga é possível fazer um diagnóstico do plasma.

Dissociação - Outra importante reação que ocorre no plasma pela colisão de moléculas com elétrons energéticos é a dissociação. Dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de átomos neutros, excitados ou ionizados, para o caso particular do nitrogênio, tem-se:



Recombinação - Quando espécies ionizadas chocam-se como uma superfície, elétrons dessa superfície são liberados, neutralizando as espécies pelos seguintes processos de recombinação:



A técnica de nitretação por plasma pode ser aplicada a vários tipos de materiais. Na utilização de aços ferramentas, o desgaste é um dos fatores mais importantes que conduz ao fim da vida de ferramentas. Portanto, a vida de uma ferramenta e sua integridade dependem principalmente das propriedades mecânicas de sua superfície, e a nitretação é um dos processos utilizados para otimizar a vida

destas. Este processo apresenta vantagens como, cita Alves Junior (2001), a redução do tempo e da temperatura de tratamento, melhor controle de camada nitretada, uniformidade na espessura da camada, nitretação em partes da peça, possibilidade de desnitretação, custo de energia menor em comparação a outros processos de nitretação.

Alves Junior (2001) também cita como por exemplo, efeito de cátodo oco, efeito da razão A/V (área/volume), que causa sobreaquecimento da amostra, abertura de arcos catódicos em peças com geometrias mais complexas, dificuldade de penetração em pequenos furos e a taxa de aquecimento lenta se quiser um plasma estável e sem riscos de arcos catódicos. Todas essas limitações podem ou extinguir o plasma ou comprometer o tratamento.

Nos últimos anos, grandes avanços ocorreram no projeto de equipamentos nas áreas de geração de potência, automação, método de aquecimento das peças e técnicas de nitretação com gaiola catódica que, além de eliminar os problemas antes existentes, também melhoraram no aspecto operacional e econômico do processo.

2.3 NITRETAÇÃO A PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA

Para a solução das limitações da Nitretação iônica LI, C. X. et al.,2002, propôs uma técnica de nitretação chamada de *Active Screen Plasma Nitriding* (ASPN) que consiste em adicionar uma tela metálica sem geometria definida para ser o cátodo enquanto as peças para serem tratadas ficavam no porta amostra sob um isolante elétrico para continuar em potencial nulo. Dessa forma o plasma atua na tela e não na superfície das amostras assim evitando efeitos de borda, desgastes na superfície como mostra a figura 3:

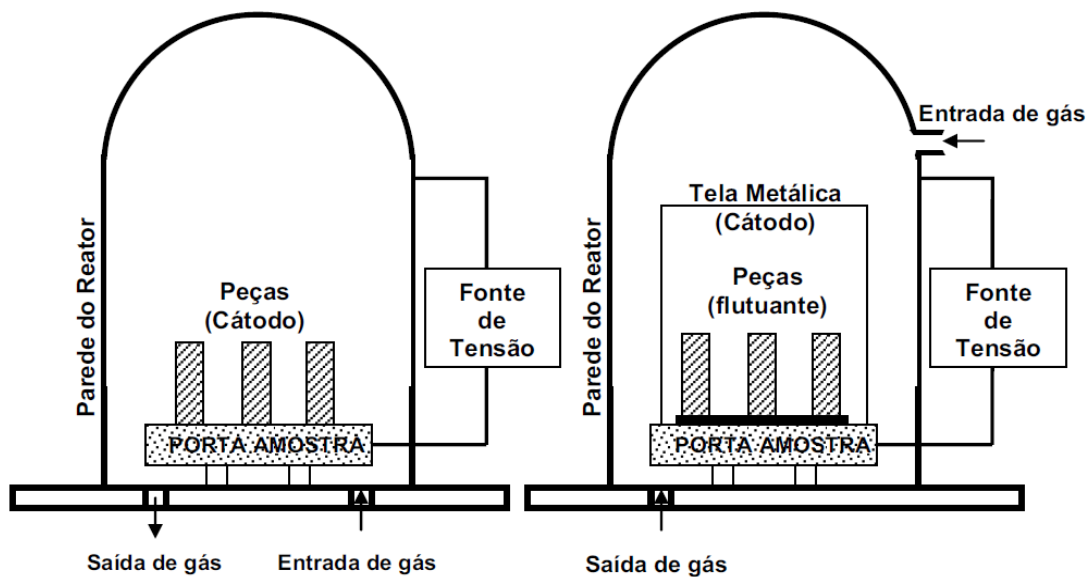


Figura 3 - Diagrama esquemático mostrando um sistema (a) nitretação iônica (b) ASPN (LI, C. X. et al., 2002)

Graças aos esforços de LI, C. X. et al. (2002) foi possível a investigação de um dispositivo ainda mais eficiente que o processo de nitretação em tela ativa, denominado Gaiola Catódica, a fim de obter tratamentos superficiais sem defeitos e que possibilitasse uma ampla série de aplicações industriais.

Essa nova técnica utiliza uma tela metálica de geometria bem definida, isto é, possui furos com diâmetro e distância entre os furos bem definidos e padronizado, para que se tenha o uso simultâneo de múltiplos cátodos ociosos.

Segundo Sousa (2007) em comparação com LI, C. X. et al. (2002), o tratamento por ASPN no tempo de 20 horas em aço inoxidável SAE 316 resultou em camadas nitretadas de 7 μm de espessura enquanto que na nitretação a plasma com gaiola catódica, tratando o mesmo aço, à mesma temperatura (450 $^{\circ}\text{C}$), obteve-se camadas de 18 μm em apenas 5 horas de nitretação.

A gaiola catódica consiste em uma chapa cilíndrica com furos e uma chapa circular com furos para ser a tampa, todos os furos com mesmo diâmetro e mesmo espaçamento como mostrado na figura 4. O princípio é baseado no experimento da Gaiola de Faraday, no qual a peça é colocada em cima de um isolamento elétrico e envolvida pela gaiola catódica fazendo com que o seu campo elétrico no interior seja nulo e os elétrons se distribuem na região exterior da gaiola.

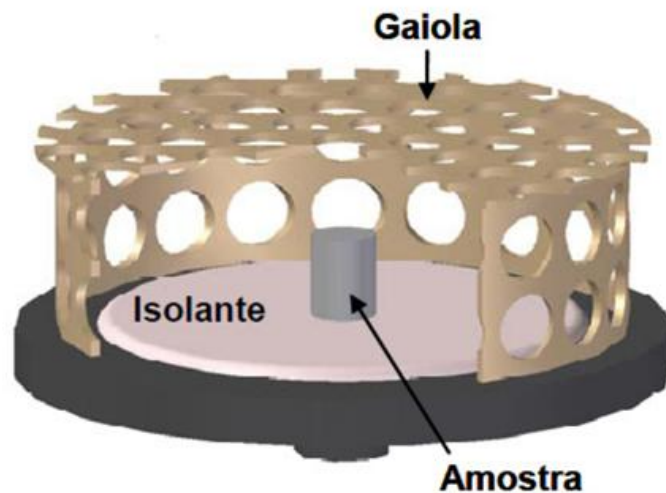


Figura 4 - Vista em corte da gaiola catódica (ARAÚJO, 2006)

A figura 5 mostra o aspecto visual do plasma formado sobre a gaiola que segundo Araújo (2006) e Daudt (2012) é possível observar a intensificação luminosa do plasma em cada furo sendo este efeito típico de cátodo oco com um direcionamento luminoso para fora dos furos da gaiola semelhante à multi cátodos cilíndricos devido à diferença de potencial entre essas regiões. Adicionam que esse efeito depende do diâmetro do furo e da pressão de trabalho, acontecendo em uma pressão específica para cada diâmetro do furo.

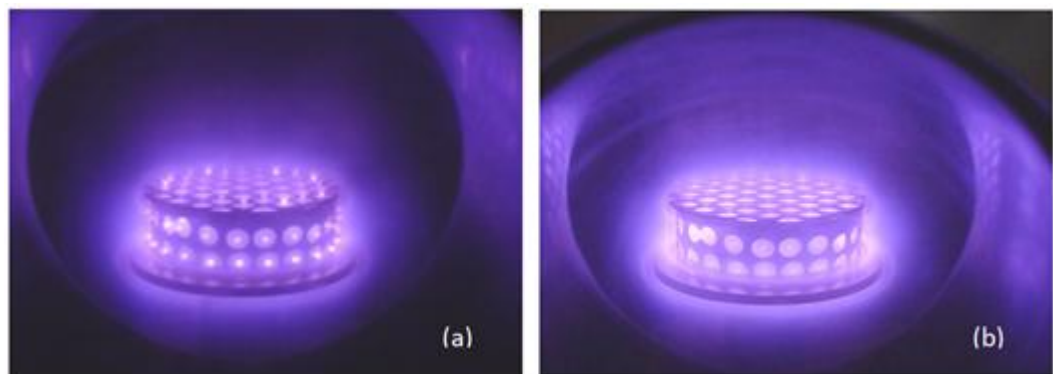


Figura 5 - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola em função da pressão de trabalho: (a) $P = 2,5$ mbar e (b) $P = 5,0$ mbar (ARAÚJO, 2006)

Silva et al. (2017) explica que o plasma atua na gaiola catódica e arranca material, principalmente, das paredes dos furos, que reage com gases do plasma, neste caso o nitrogênio, e se depositam sobre o substrato posicionado no interior da gaiola em potencial suspenso.

Nos furos das paredes da gaiola acontecem descargas de cátodo oco que produzem maiores densidades de íons do que as descargas convencionais, pois a

densidade do plasma dentro dos furos é muito maior, por isso uma quantidade elevada de íons é ejetada das paredes dos furos. Segundo Koch et al, o máximo espalhamento ocorre quando o produto pressão x tamanho da cavidade varia aproximadamente entre 0,375 e 3,75 cm.Torr.

Sousa (2007) conclui através de comparações com a nitretação iônica que a nitretação com gaiola catódica chega às mesmas propriedades, mas elimina os problemas comuns associados ao tratamento convencional, especialmente, o efeito de bordas, proporcionando camadas tridimensionais uniformes exemplifica a Figura 6.

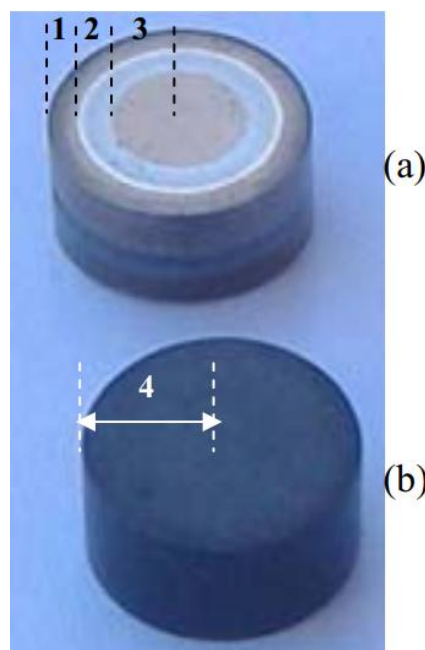


Figura 6 - Foto do aço AISI 420 nitretados através de (a) Nitretação iônica e de (b) Nitretação com gaiola catódica, respectivamente. (SOUSA, 2007)

Sabe-se que para amostras metálicas, a eliminação do efeito de bordas, que é uma característica dos processos utilizando Gaiola Catódica (SOUSA, 2007), só ocorre quando a amostra é nitretada em potencial flutuante, isto é, posicionada sobre o disco isolante, em virtude da deposição recobrir toda a superfície interna da base da gaiola.

2.4 TEMPO E TEMPERATURA NUM TRATAMENTO TERMOQUÍMICO

Aços inoxidáveis martensíticos, por exemplo, são sensíveis à temperatura de

nitretação por possuírem baixa resistência ao revenimento. A combinação entre temperatura e tempo de nitretação é fundamental para garantir um endurecimento superficial sem perda de dureza do núcleo. Ainda, sabe-se que a temperatura de nitretação pode afetar sensivelmente a resistência à corrosão destes aços em virtude da precipitação de nitretos de cromo na camada nitretada.

De acordo com Dos Reis et al. (2008), que ao estudarem a influência do tempo de tratamento na nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1, eles obtiveram resultados que evidenciaram o crescimento não difusivo da camada de compostos.

Perceberam que o aumento do tempo, de 1 para 3 h, promove uma maior incorporação de nitrogênio na superfície do material promovendo a formação de fases mais ricas nesse elemento, promovendo também o aumento da dureza e do ganho de massa, bem como crescimento da camada nitretada. Os processamentos realizados por 3 e 5 h apresentam resultados similares.

Já Wanke et al. (2000) estudaram a influência da temperatura de nitretação na formação das camadas de nitretos no aço rápido M2 convencional e sinterizado. Segundo os mesmos, estudaram a influência da temperatura sobre as propriedades (espessura e microdureza) e características das camadas de nitretos. Para tanto, nitretaram amostras nas temperaturas de 400 e 500 °C durante 2 horas em uma atmosfera composta por 80% N₂ + 20% H₂.

Os resultados mostram que a espessura da camada de nitretos aumenta com a temperatura e que a microdureza da camada é cerca de 50% maior que a do substrato tanto para o aço convencional como para o aço sinterizado. Outros estudos mais têm sido feitos em relação à temperatura de tratamento e todos chegam à uma conclusão aproximada.

É o que é visto no trabalho de Bôrtoli et al. (2012), que estudaram a influência da temperatura de nitretação à plasma na espessura e resistência ao desgaste de camadas de austenita expandida formadas em aço inoxidável AISI 316L. Os tratamentos termoquímicos foram realizados utilizando misturas gasosas de 75% de N₂ e 25% de H₂, por 6 horas, em temperaturas variáveis de 410, 420 e 430 °C.

Verificou-se, através de difração de raios-X, que em todas as condições foram produzidas camadas nitretadas constituídas de γ_N com espessuras de 3,5 – 6 μ m. Segundo o estudo a resistência ao desgaste das camadas de γ_N tende a

diminuir com o aumento da temperatura de tratamento, indicando a possível precipitação de fases prejudiciais à resistência ao desgaste do aço.

O aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretado sob atmosfera gasosa de $75\%N_2 + 25\%H_2$, durante 6 h, apresenta a máxima resistência ao desgaste abrasivo quando se usam temperaturas de tratamento de nitretação de $410\text{ }^{\circ}\text{C}$. A camada nitretada gerada nessa condição apresenta espessura de aproximadamente $3,6\text{ }\mu\text{m}$ e é constituída exclusivamente de austenita expandida (γ_N).

Apesar de essa camada ser mais fina que as obtidas em temperaturas de $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $430\text{ }^{\circ}\text{C}$, ela apresenta resistência ao desgaste mais alta, uma vez que o coeficiente de desgaste do material cai de $1,50 \times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{N}$ para $0,99 \times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{N}$.

Para os autores Prado et al. (2012), que estudaram o efeito da temperatura de nitretação sob plasma na microestrutura do aço inoxidável martensítico AISI 420, os efeitos da temperatura de nitretação podem afetar sensivelmente a resistência à corrosão destes aços em virtude da precipitação de nitretos de cromo na camada nitretada e que a alta temperatura a camada nitretada é endurecida pela precipitação de nitretos de ferro e cromo, e por outro lado, a diminuição na temperatura de nitretação inibe a precipitação de nitretos de cromo e promove a formação de martensita expandida com a precipitação de nitretos de ferro.

Eles utilizaram Aço Inoxidável Martensítico tipo AISI 420 e concluíram que o uso de diferentes temperaturas de nitretação sob plasma promove a formação de camadas nitretadas com diferentes características microestruturais, potencial de endurecimento e comportamento quanto à corrosão, ou seja, a utilização do ciclo em baixa temperatura, $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, promove a formação de uma camada nitretada composta de “martensita revenida expandida”, “ $\alpha'N$ ”- cúbica.

Conjuntamente ocorre a precipitação de nitretos de ferro do tipo $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\text{g}'\text{-Fe}_4\text{N}$. Não se verifica a precipitação de nitretos de cromo, enquanto que na alta temperatura ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$) o mesmo não ocorre. O potencial de endurecimento é diferente para as diferentes condições de nitretação. Na baixa temperatura o potencial de endurecimento é menor que na alta, mas ainda assim é capaz de elevar a dureza original do substrato de 600 HV para valores próximos de 1.000 HV. Na baixa o endurecimento é provocado pela expansão do reticulado da martensita revenida e pela precipitação de nitretos de ferro, não sendo possível isolar a contribuição de cada fenômeno. Na alta, o potencial de endurecimento é substancialmente maior, elevando a dureza para cerca de 1.400 HV por

consequência da intensa precipitação de nitretos na camada nitretada, principalmente dos nitretos de cromo.

A resistência à corrosão das amostras nitretadas, avaliada pela medida de resistência de polarização, é reduzida se comparada à condição sem o tratamento de nitretação; todavia, o efeito deletério introduzido por este tratamento é menor após a nitretação na condição baixa temperatura, provavelmente devido à ausência de nitretos de cromo na camada nitretada após este tratamento.

2.5 FILMES FINOS

Um filme fino é uma camada com uma espessura muito fina comparada às demais dimensões de um determinado material depositado sobre um substrato, da ordem de micrômetros (WASA 2004, apud DAUT 2012, p. 28). Também podem ser definidos por materiais fabricados a partir da deposição de partículas (átomos, moléculas, íons) em um substrato.

O uso da tecnologia para produção dos filmes está presente em diversos setores, desde as áreas de engenharia, às ciências médicas e até a prática decorativa (COSTA, 2014).

Para a formação dos filmes finos, são decorridos três processos (WASA, et al., 2004): 1. Produção adequada de espécies atômicas, moleculares ou iônicas; 2. O transporte destas espécies ao substrato através de um meio; 3. A condensação sobre o substrato, diretamente ou através de uma reação química e/ou eletroquímica, para formar um depósito sólido.

Os filmes normalmente são formados a partir da solidificação de um vapor comumente originado da evaporação térmica e/ou evaporação do material de origem sobre o substrato. O processo de condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato.

Forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela fixação dos átomos à superfície. O mecanismo de fixação é denominado adsorção química quando ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada e adsorção física se isto não ocorrer. A energia de ligação associada à adsorção química varia de 8 eV a 10 eV e a associada à adsorção física é de

aproximadamente 0.25 eV. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos. O processo é denominado nucleação aleatória, em que estes vão crescendo e formando aglomerados maiores até formarem ilhas.

Em seguida inicia-se o processo de coalescência em que as pequenas ilhas iniciam o processo de englobamento de outras até formarem um filme completamente contínuo. A figura 2.9 mostra a sequência das etapas durante a formação.

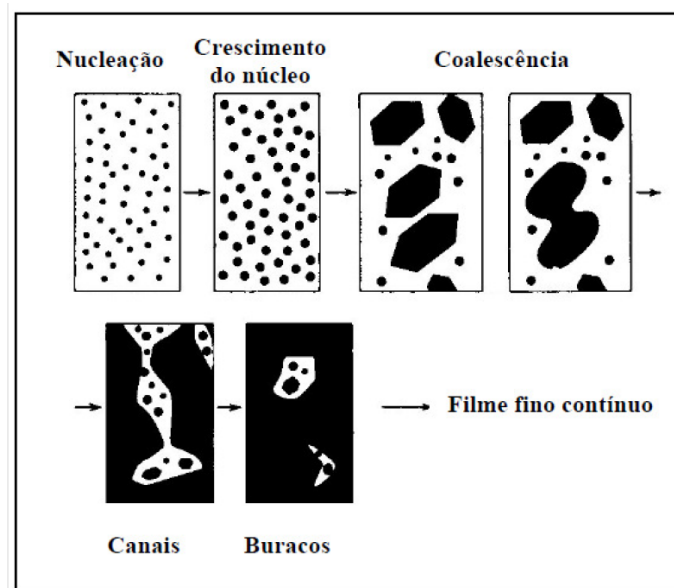


Figura 7 - Representação esquemática da sequência das etapas durante a formação de um filme (TENTARDINI, 2004)

Atualmente os tratamentos superficiais através da deposição de filmes finos têm grande importância em aplicações na indústria metal-mecânica como proteção para substratos sujeitos a esforços mecânicos como desgaste mecânico e corrosivo (TENTARDINI, 2004), também como revestimentos decorativos, além de ser usado na medicina e na odontologia como revestimentos com grande biocompatibilidade para implantes (CHUNG, 2004).

Um outro uso bastante evidente é na microeletrônica e no revestimento óptico, os quais são aplicados para efeito anti-reflexivo, em filmes de interferência nos painéis solares, chapas de vidro que refletem o infravermelho e o laser ópticos.

2.6 NITRETO DE TITÂNIO (TiN)

De acordo com Chung, et al., (2004), nas últimas décadas filmes finos de TiN vêm sendo largamente utilizados na medicina e na odontologia como revestimentos com elevada biocompatibilidade para implantes. Já Tentardini (2004) complementa que além da indústria biomédica, a indústria metal-mecânica vem estudando, desenvolvendo e aplicando filmes de TiN como revestimento para a proteção de substratos sujeitos a esforços mecânicos tais como desgaste mecânico e corrosivo.

Na verdade, os filmes de TiN foram desenvolvidos inicialmente para aplicação como revestimento em ferramentas de corte a fim de melhorar as propriedades superficiais como a dureza, a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste e por consequência prolongar a vida dessas ferramentas. Ainda hoje é muito utilizado com essa finalidade (PENG, et al., 2003).

O TiN é um composto refratário que combina propriedades das cerâmicas, tais como alto ponto de fusão, alta dureza, estabilidade térmica e química, resistência ao desgaste e à corrosão, com algumas propriedades metálicas tais como baixo coeficiente de atrito e alta condutividade térmica e elétrica (FOUILLAND, et al., 1998).

Os filmes de TiN foram desenvolvidos inicialmente para aplicação como revestimento em ferramentas de corte a fim de melhorar as propriedades superficiais como a dureza, a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste e por consequência prolongar a vida dessas ferramentas. Ainda hoje é muito utilizado com essa finalidade (PENG, et al., 2003).

Smith et al (2001) obtiveram filmes finos de TiN com elevada relação Ti/N (1:3) sem destruir as propriedades metálicas características do TiN estequiométrico. Segundo eles, a mudança na densidade de mobilidade eletrônica mostra que ao depositar filmes finos, o início no aumento da refletância foi deslocado para região vizinha ao infravermelho próximo; o que torna possível a produção de filmes capazes de transmitir a luz branca do dia em níveis razoavelmente altos, enquanto mantém o controle solar no infravermelho próximo e uma baixa emitância.

Isto pode ser aplicado em janelas com controle solar, visto que transmite de maneira uniforme os componentes da luz visível e bloqueia o infravermelho e o ultravioleta proveniente da radiação incidente do sol por reflexão. Yuste et al (2011)

também obteve revestimentos baseados em nitreto de titânio com elevada transmitância e baixa emissividade comprovando o alto potencial para ser aplicado em janelas com controle solar e em coletores solares térmicos.

Desde a década de 80, o nitreto de titânio também vem sendo estudado como revestimento para semicondutores. A baixa resistividade elétrica ($55 \mu\Omega\text{cm}$) em relação aos filmes de Ti puro ($65 \mu\Omega\text{cm}$), bem como a boa estabilidade metalúrgica e química torna-o muito atrativo para o uso em dispositivos semicondutores (WITTMER, et al., 1981 e WITTMER, et al., 1983).

Filmes compostos podem ser obtidos pela introdução de gases reativos numa câmara. Filmes de TiN podem ser obtidos a partir de um alvo de Ti e um plasma de hidrogênio e nitrogênio.

2.7 DEPOSIÇÃO DE TiN EM AMOSTRAS DE VIDRO

Os filmes finos de nitreto de titânio (TiN) possuem bastante usabilidade na indústria. Silva et al. (2017) expõem o motivo dessa usabilidade por conta da alta dureza, alto ponto de fusão, boa resistência ao desgaste e à corrosão dos filmes de TiN.

Os autores acrescentam que por conta dessas características ele é muito usado como cobertura em ferramentas de corte como fresas e brocas que adquirem alta dureza e baixo desgaste por atrito fazendo com que tenham maior vida útil e bom desempenho de corte. Yuste et al. (2011) e Zheng et al. (2007) afirmam que os filmes de TiN são uma opção mais viável para filtro de luz infravermelho por conta de sua alta reflexão dessa faixa de luz.

2.7.1 O vidro utilizado na deposição

Para a deposição no vidro Silva et al. (2017), Daudt (2012), Fernandes et al. (2018) utilizaram lâminas de borossilicato de dimensões de 25 mm por 10 mm com diferenças nas espessuras de cada um, respectivamente, 1 mm, 2 mm, 1,2 mm já Sousa et al. (2015) utilizaram amostras de vidro com dimensões de 20 mm x 20 mm

x 2 mm e composta por 72% de dióxido de Silica (SiO_2), 14% Óxido de Sódio (Na_2O); 9% Óxido de Cálcio (CaO); 4% Óxido de Magnésio (MgO); 0,7% Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e 0,3% Óxido de Potássio (K_2O).

2.7.2 Preparação das amostras de vidro

A preparação das amostras antes do início do tratamento é necessária para evitar contaminação da amostra nos resultados finais, assim resultando em desconsideração da amostra contaminada. Silva et al. (2017) limpam os substratos com detergente, água, banho de ultrassom por 1 minuto e em seguida secaram.

Após a secagem, os substratos foram colocados no interior da gaiola. Daudt (2012) lixou as bordas das amostras com lixa d'água de SiC com granulometria de 100, 220, 400. Após o lixamento, as amostras foram limpas em um banho de acetona p.a. em ultrassom por 10 minutos e secas com uma corrente de ar de 60 °C.

Sousa et al. (2015) realizou dois processos de limpeza, primeiramente, com uma solução de KOH seguida por uma solução de HNO_3 e, posteriormente, para um banho de acetona em ultrassom. Após a preparação das amostras, elas são posicionadas sob o isolante elétrico que posicionam no porta amostras, colocam a lateral da gaiola catódica de modo que as lâminas de vidro estejam mais próximas do centro da gaiola e, em seguida, instalam a tampa da gaiola catódica.

2.7.3 Características das gaiolas catódicas

Como explicado em seções anteriores, na nitretação com gaiola catódica a atmosfera nitretante arranca íons ou moléculas do cátodo, no caso, a gaiola catódica e para a deposição de TiN no vidro precisa-se de uma gaiola confeccionada com titânio, para que átomos de titânio sejam arrancados e se combinem com o nitrogênio reativo da atmosfera formando o composto TiN que será depositado no substrato, difundindo e formando o filme.

Silva et al. (2017) utilizaram gaiolas de titânio comercialmente puro, grau II, com 100 mm de diâmetro externo com a configuração de lateral com 45 mm de altura com 3 fileiras de furos e diversas tampas de 37 furos de 9 mm de diâmetro equidistantes de 12,9 mm.

Já Daudt (2012) usou 4 gaiolas com 4 tampas, com 70 mm de diâmetro, 1 mm de espessura em titânio comercialmente puro grau II com 2 diâmetros de furos distintos de 8 mm e 12 mm, sendo que para o diâmetro de 8 mm a distância entre o centro dos furos foi 9,2 mm e para o diâmetro do furo de 12 mm a distância foi de 13,2 mm.

Sousa et al. (2015) utilizou duas gaiolas, para dupla deposição, de 2 mm de espessura em titânio comercialmente puro grau II. A gaiola externa tem medida de 75 mm x 55 mm (diâmetro e altura) e a gaiola interna 45 mm x 35 mm as duas com furos de 8 mm equidistantes por 9 mm.

2.7.4 Limpeza das gaiolas catódicas

A gaiola, usualmente, deverá passar por uma limpeza antes de ser posicionada no reator de plasmas para evitar contaminantes nos resultados finais, assim, evitando resultados inesperados.

Daudt (2012) e Sousa et al. (2015) citam o processo de limpeza química. A primeira imergiu as gaiolas em uma solução ácida contendo água régia (33% em volume de água deionizada, 33,3% em volume de HCl e 33,3% em volume de HNO_3) por 12 horas, seguida por lixamento com lixas d'água 220 e 600.

O segundo autor primeiramente lixou e poliu as gaiolas seguidamente, mergulhou as gaiolas em solução contendo 50 ml de HNO_3 , 25 ml de HF e 425 ml de água destilada dentro de um limpador ultrassônico por 10 minutos e após esse processo as gaiolas foram limpas com acetona e secas com secador.

2.7.5 Preparação do reator para o tratamento

Após a limpeza das amostras de vidro e das gaiolas catódicas, a limpeza do reator é feita pelos mesmos motivos das anteriores e ela pode ser feita de acordo com Daudt (2012) uma limpeza mecânica utilizando-se lixas de modo a remover resíduos de processos anteriores.

Sousa et al. (2015) e Silva et al. (2017) não citam limpeza mecânica como o autor anterior. Após limpeza mecânica as amostras de vidro são posicionadas de modo que um isolante elétrico fique sob o cátodo e as amostras de vidro sob o isolante. Posteriormente, há uma segunda etapa de limpeza Daudt (2012) utilizou

plasma de H_2 a uma temperatura de 200 °C, com fluxo de H_2 8 sccm por 30 minutos.

Sousa et al. (2015) diferenciou-se limpando o reator com injeção de argônio e subsequentemente a evacuação dele. Essa operação foi repetida duas vezes. Anterior a deposição, as superfícies das amostras sofrem pré *sputtering* para remoção de óxidos.

2.7.6 O tratamento de nitretação a plasma com gaiola catódica

O tratamento de plasma com gaiola catódica inicia-se quando todos os tópicos acima são concluídos e assim atingida a temperatura e pressão de trabalho. Daudt (2012) utilizou a temperatura de 450 °C por 120 minutos com diferentes atmosferas de Ar, N_2 e H_2 como parâmetros de nitretação, o fluxo de H_2 foi a variável estudada, portanto, foram utilizados 0 sccm, 1 sccm e 2 sccm , enquanto os outros dois gases os valores dos fluxos foram de 4 sccm para o Ar e 3 sccm para o N_2 .

O mesmo autor justifica o uso dos gases: “O argônio foi utilizado devido ao seu conhecido poder de *sputtering*. O nitrogênio para promover a reação de formação do nitreto de titânio e o hidrogênio devido sua facilidade de ionizar foi utilizado como um 'catalisador'”. As tabelas 1,2 e 3 a seguir foram produzidas pelo autor para demonstrar as variáveis em cada nitretação estudada:

Tabela 1 - Variáveis do processo com fluxo de H_2 = 0 sccm

Gaiola	Pressão (mbar)	Corrente (A)	Tensão (V)	Potência (W)
$L_1T_4F_8$	2,36	0,31	815	252,6
$L_1T_8F_8$	2,38	0,32	822	263,1
$L_2T_4F_8$	2,40	0,37	812	300,4
$L_2T_8F_8$	2,37	0,35	795	278,2
$L_1T_4F_{12}$	2,35	0,30	877	263,1
$L_1T_8F_{12}$	2,38	0,33	868	286,4
$L_2T_4F_{12}$	2,40	0,35	846	296,1
$L_2T_8F_{12}$	2,35	0,35	890	311,5

Fonte: (DAUDT, 2012)

Tabela 2 - Variáveis do processo com fluxo de H₂ = 1 sccm

Gaiola	Pressão (mbar)	Corrente (A)	Tensão (V)	Potência (W)
L ₁ T ₄ F ₈	2,46	0,30	783	234,9
L ₁ T ₈ F ₈	2,45	0,30	805	241,5
L ₂ T ₄ F ₈	2,44	0,34	803	273,0
L ₂ T ₈ F ₈	2,49	0,35	824	288,4
L ₁ T ₄ F ₁₂	2,43	0,30	860	258
L ₁ T ₈ F ₁₂	2,47	0,31	820	254,2
L ₂ T ₄ F ₁₂	2,46	0,33	811	267,6
L ₂ T ₈ F ₁₂	2,49	0,36	878	316,1

Fonte: (DAUDT, 2012)

Tabela 3 - Variáveis do processo com fluxo de H₂ = 2 sccm

Gaiola	Pressão (mbar)	Corrente (A)	Tensão (V)	Potência (W)
L ₁ T ₄ F ₈	2,53	0,31	788	244,3
L ₁ T ₈ F ₈	2,53	0,32	800	256
L ₂ T ₄ F ₈	2,58	0,36	785	282,6
L ₂ T ₈ F ₈	2,54	0,36	800	288
L ₁ T ₄ F ₁₂	2,53	0,32	808	258,6
L ₁ T ₈ F ₁₂	2,47	0,31	820	254,2
L ₂ T ₄ F ₁₂	2,54	0,35	817	286
L ₂ T ₈ F ₁₂	2,54	0,36	828	298,1

Fonte: (DAUDT, 2012)

Sousa et al. (2015) utilizou temperaturas de 350 °C e 450 °C, com 1,5, 2 e 3 horas de duração, 150 Pa de pressão de trabalho e fluxo de 12 sccm de H₂ e 4 sccm de N₂/H₂ (Sendo 80% de N₂) de mistura.

Enquanto Silva et al. (2017) descreve seu tratamento utilizando uma bomba de vácuo, era acionada e a pressão reduzida para 1 Torr quando então era introduzido hidrogênio na câmara do reator com fluxo de 250 sccm. O reator era acionado e então o plasma se formava sobre o catodo com a gaiola.

O aquecimento do sistema era feito pelo próprio plasma com a utilização de hidrogênio nos primeiros 30 minutos em pressão de 1,0 Torr e fluxo de 250 sccm. Depois desse tempo era introduzido nitrogênio. Nesse momento, os fluxos de entrada dos dois gases na câmara do reator eram ajustados conforme mostra a tabela 4. Quando a temperatura atingia 300 °C, o plasma era mantido atuando na gaiola por mais 1 hora. a tabela a seguir demonstra os parâmetros dos 3 resultados escolhidos pelo autor para as análises.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados à temperatura de 300 °C

Ensaio	Fluxo de H ₂ (sccm(%))	Fluxo de N ₂ (sccm(%))	Pressão (Torr)	Pressão x diâmetro do furo (cm.Torr)
1	162 (64 %)	88 (36 %)	1,0	0,90
2	28 (11 %)	222 (89 %)	1,0	0,90
7	95 (38 %)	155 (62 %)	0,5	0,45

Fonte: (SILVA et al., 2017)

2.7.7 Instrumentos de análise

Sousa et al. (2015) refere os equipamentos utilizados para análise de composição e textura foram Espectroscopia Raman (laser 785 - Perkin Elmer) obtido usando um espectrômetro mono grade Bruker Senterra equipado com um dispositivo de carga acoplada, bem como um sistema de detecção (CCD).

Um laser de 785 nm foi usado para excitação. As lentes de um microscópio *Olympus* com a distância focal de $f = 20,5$ mm e lacuna numérica de $Na = 0,35$ foram usados para focar o feixe de laser na superfície da amostra. Lacunas no espectrômetro foram criadas para obter uma resolução de 3 cm^{-1} . A potência do laser foi aproximadamente de 25 mW na superfície da amostra e o tempo de

gravação foi de 20 segundos com vinte acumulações.

O autor utilizou, também, Difratorômetro de Raios X (DRX) e suas análises foram realizadas usando linhas de Cu K α com o comprimento de onda de 0,154 nm operando com um difratômetro de raios x modelo Shimadzu XRD-6000 40 KV.

Para observar a morfologia de uma camada nitretada, um microscópio *Olympus BX60M*, acoplado com uma câmera digital, e um *Image Pro - Plus* foi utilizado. Espessura de camada foi observada através de microscópio eletrônico de varredura. Um modelo Shimadzu SSX-550, acoplado com EDS, foi usado para identificar a composição química do filme depositado, assim como visualizar e medir a espessura da camada nitretada depositada em cortes transversais.

Os equipamentos que Daudt (2012) utilizou para recolhimento de dados foram um espectroscópio de emissão óptica a fim de estudar a influência das espécies ativas presentes no plasma na microestrutura e nas propriedades ópticas dos filmes de nitreto de titânio e consistia de um espectrógrafo *Ocean Optics USB 4000* com resolução óptica de 0,3 a 10 nm, comprimento local de 42 mm de entrada e 62 mm de saída e resposta óptica entre 200 - 1100 nm. Possui um detector Toshiba TCD1304AP série CDD linear. Também foi utilizado o espectrógrafo *Ocean Optics HR4000CG* para resolução de alguns picos.

As medidas de difração de raios X em ângulo rasante de Daudt (2012) foram realizadas no laboratório do Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN) na UFRN e laboratório de microanálise do Instituto de Física da UFRGS, utilizando um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, com acessório para filmes finos, com radiação de Cu K α . Utilizou-se uma varredura 2θ de 30° a 45°, uma vez que nesta faixa concentra-se a formação dos picos.

A microscopia óptica de Daudt (2012) foi realizada por um equipamento de marca *Olympus* modelo BX60M com câmera *Express - Series* acoplada e a captura de imagem foi feita através de um software *Image Pro - Plus*. A análise foi realizada com intuito de verificar a homogeneidade e as características superficiais do filme.

Daudt (2012) se difere de Sousa et al. (2015) e realiza análises de Espectrofotometria UV/VIS para caracterização óptica das amostras através da absorvância, da transmitância e refletância e enfatiza que as medidas foram coletadas considerando o ar como branco. As medidas de transmitância foram feitas utilizando um espectrofotômetro *Genesys 10 UV*, com lâmpada de xenônio, com capacidade de varredura na faixa de comprimento de onda entre 190 e 1100 nm,

com exatidão de ± 1 nm, com largura de banda espectral de 1,8 nm, com caminho óptico de 10 nm, com leitura de transmitância na faixa de 0,3 a 125 %T. Todas as medidas foram na mesma altura da amostra. As medidas de transmitância e refletância total para algumas amostras do autor foram feitas por outro espectrofotômetro modelo Cary-5000 da Varian Inc no Laboratório de Laser e Óptica no Instituto de Física da UFRGS. Este aparelho possui lâmpadas de tungstênio e deutério com precisão de 0,0006 nm. Foi feita a varredura de 350 nm a 1100 nm.

As medidas de transmitância para luz monocromática de Daudt (2012) foram feitas utilizando um laser monocromático, laser vermelho de HeNe com comprimento de onda de 632,8 nm. Para aquisição dos valores foi utilizado um espectrômetro de emissão Acton Spectrapro 2500i com comprimento focal de 500 nm e resolução focal mínima de 0,05 nm.

A leituras de elipsometria de Daudt (2012) foram feitas através de um Elipsômetro Sopra GES-5E que é composto por uma lâmpada de xenônio, um polarizador rotativo, um polarizador analisador fixo e um espectrômetro, permitindo, assim, a obtenção das constantes ópticas de filmes finos na faixa espectral de 0,25 a 1,88 μm . O autor explica que é uma técnica de análise não destrutiva que permite medir o índice de refração (n) e o índice de extinção (k) e a espessura de filmes finos, através da mudança do estado de polarização de feixes colimados de luz monocromática polarizada causada pela reflexão em superfícies.

Daudt (2012) fez uso de microscopia de força atômica com um aparelho microscópico da marca SHIMADZU modelo SPM 9600. É composto basicamente por uma ponta de prova que varre a superfície da amostra. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície e através de recursos computacionais os resultados são transformados em imagens da superfície das amostras em três dimensões. O modo utilizado para varredura da amostra foi o modo contato, obtendo imagens com áreas de 1 micron, analisando valores de rugosidade.

Silva et al. (2017) demonstra sua coleção de dados através da difração de raios X (DRX) que foi feita no Laboratório do Propem/Ifes/Vitória utilizando-se o difratômetro da marca Bruker, modelo D2 Phaser, radiação Cu- α ($\lambda = 0,1542$ nm), a 30kV e 10 mA. A varredura (2 de 20 a 80°) foi feita com passo de 0,01° por segundo. A reflectometria de raios x (RRX) foi realizada para determinar a espessura, rugosidade e densidade dos filmes e é uma técnica analítica que investiga estruturas de camadas finas de superfícies e interfaces com o uso do efeito do reflexo externo

total dos raios x. Para tanto, foi utilizado o difratômetro de Raios X Bruker D8 Discover pertencente ao departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, utilizando, também, radiação Cu K α e passo de 0,002°, 1 s por passo, 40 KV / 30 mA.

Os autores se diferenciam de Sousa et al. (2015) e Daudt (2012) buscando as propriedades elétricas (resistividade, mobilidade e número de portadores de carga) das amostras que foram medidas à temperatura ambiente por um aparelho de Efeito Hall, marca Ecopia, modelo HMS – 3000 com campo magnético de 0,556 T pertencente ao Laboratório de Superfície e Filmes Finos Propemmm/Ifes/Vitória.

Foi usado o método de quatro pontas, amostras quadradas e distância de 1 cm entre as pontas. As curvas de transmitância dos filmes foram determinadas utilizando-se o espectrofotômetro Cary 1E da marca Variant pertencente ao laboratório de Química da UFES. As varreduras foram feitas com comprimentos de onda na faixa de 300 nm a 1000 nm. O vidro borossilicato foi usado como branco.

Para a caracterização dos filmes e suas composições foram utilizadas microscopia eletrônica de varredura e sistema de energia dispersiva (MEV e EDS), marca ZEISS modelo EVO MA10, pertencente ao Propemmm/IFES. Além disso, as imagens e as análises foram usadas para comparar, constatar e quantificar presença de titânio e nitrogênio nos filmes depositados.

3 RESULTADOS ENCONTRADOS

Essa partição servirá para exposição e discussão de resultados encontrados nas publicações de Daudt (2012), Sousa et al. (2015) e Silva et al. (2017).

Com o intuito de dupla deposição, Sousa et al. (2015) procurou indícios de deposição através de espectroscopia Raman, difratograma de raios X e EDS, neste artigo não procurou investigar outras características dos filmes de TiN. A figura 8 mostra o gráfico do resultado da espectroscopia Raman e na faixa de 100 a 1100 cm⁻¹ no comprimento de onda, onde os picos em 210, 302 e 568 cm⁻¹ são observados no espectro se relacionam para acústico transversal (TA), acústico longitudinal (LA) e óptico transversal (TO) respectivamente e referem-se a vibração Raman de primeira ordem característicos de filmes finos de TiN.

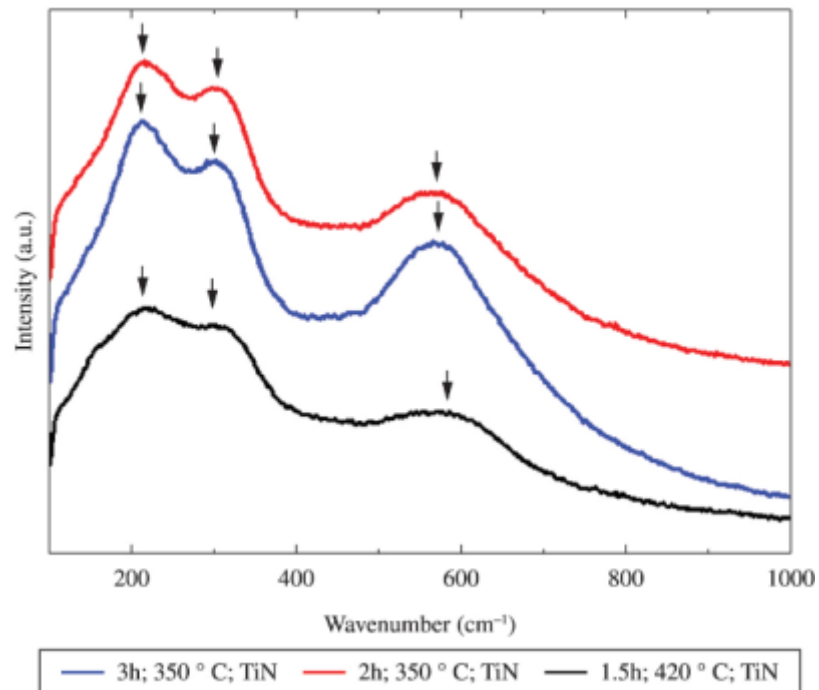


Figura 8 - Espectro Raman das amostras depositadas por gaiola dupla de titânio nas temperaturas de 350°C e 420°C e nos tempos de 1,5h, 2h e 3h.(SOUSA et al., 2015)

Outro modo de demonstrar que houve deposição de TiN por gaiolas duplas Sousa et al. (2015) usa DRX e expõe os padrões do difratograma de raio x picos característicos de filmes de nitreto de titânio de acordo com a figura 9

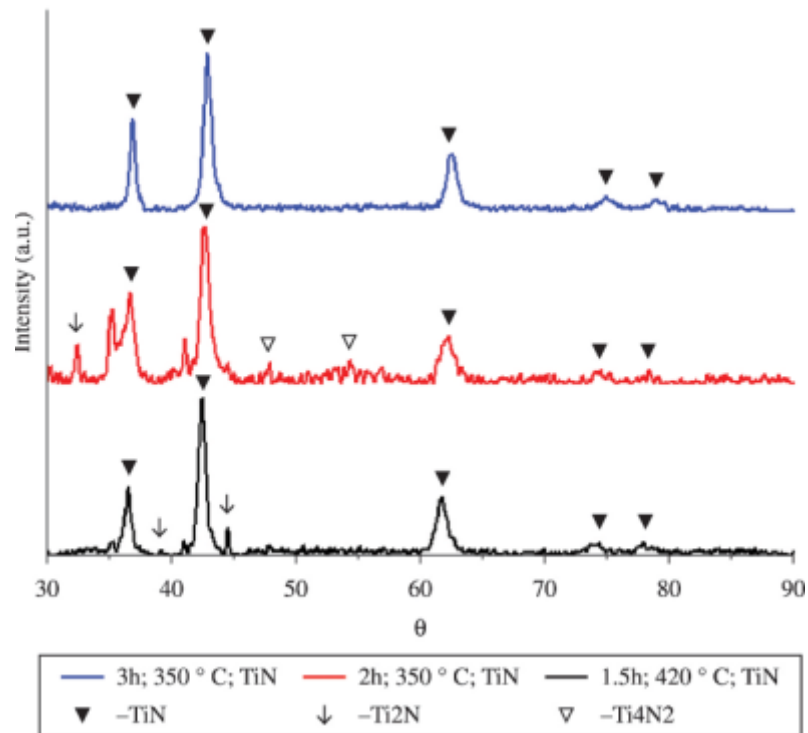


Figura 9 - Difratoograma de Raio X em incidência rasante nas amostras de vidro depositadas usando duas gaiolas de titânio nas temperaturas 350 °C e 420 °C e 1,5, 2 e 3 horas de tratamento.

O espectro de EDS, figura 10, serve para reforçar as duas outras leituras no artigo de Sousa et al. (2015), que mostra a composição química dos filmes depositados nas amostras de vidro. Nesses espectros, a porcentagem de titânio em todas as superfícies depositadas são destacadas.

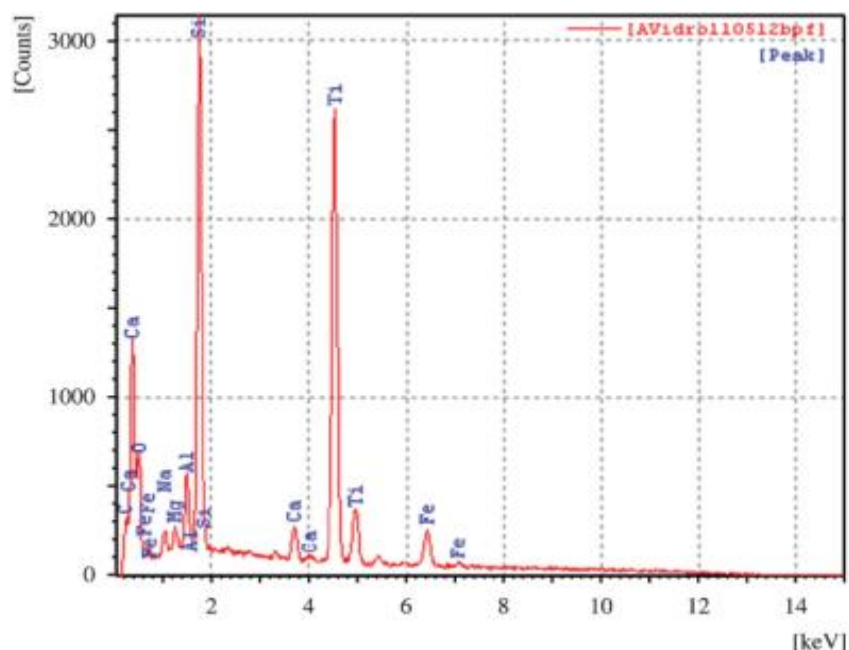


Figura 10 - Gráfico de EDS mostrando a composição química do filme depositado em dupla gaiola catódica em 350 °C - 3 horas, 12 sccm de H₂ + 4 sccm de N₂/H₂ (80% N₂)

Por sua vez, Daudt (2012), tinha como objetivo estudar os parâmetros de deposição e como as diferentes configurações de gaiolas catódicas influenciam as espécies presentes no plasma. Primeiramente, durante o tratamento, a autora utilizou Espectroscopia de Emissão Óptica (OES).

Dentre os gráficos presentes na análise, dois tipos deles se destacam, demonstrando os valores dos picos de intensidade luminescente associadas às espécies presentes no plasma em função do fluxo de H₂ para gaiolas diferentes como mostra a figura 11 e o outro tipo de gráfico demonstra os valores dos picos de intensidade luminescente associadas às espécies presentes no plasma em função do tempo de tratamento para gaiolas diferentes como mostra a figura 12 e 13.

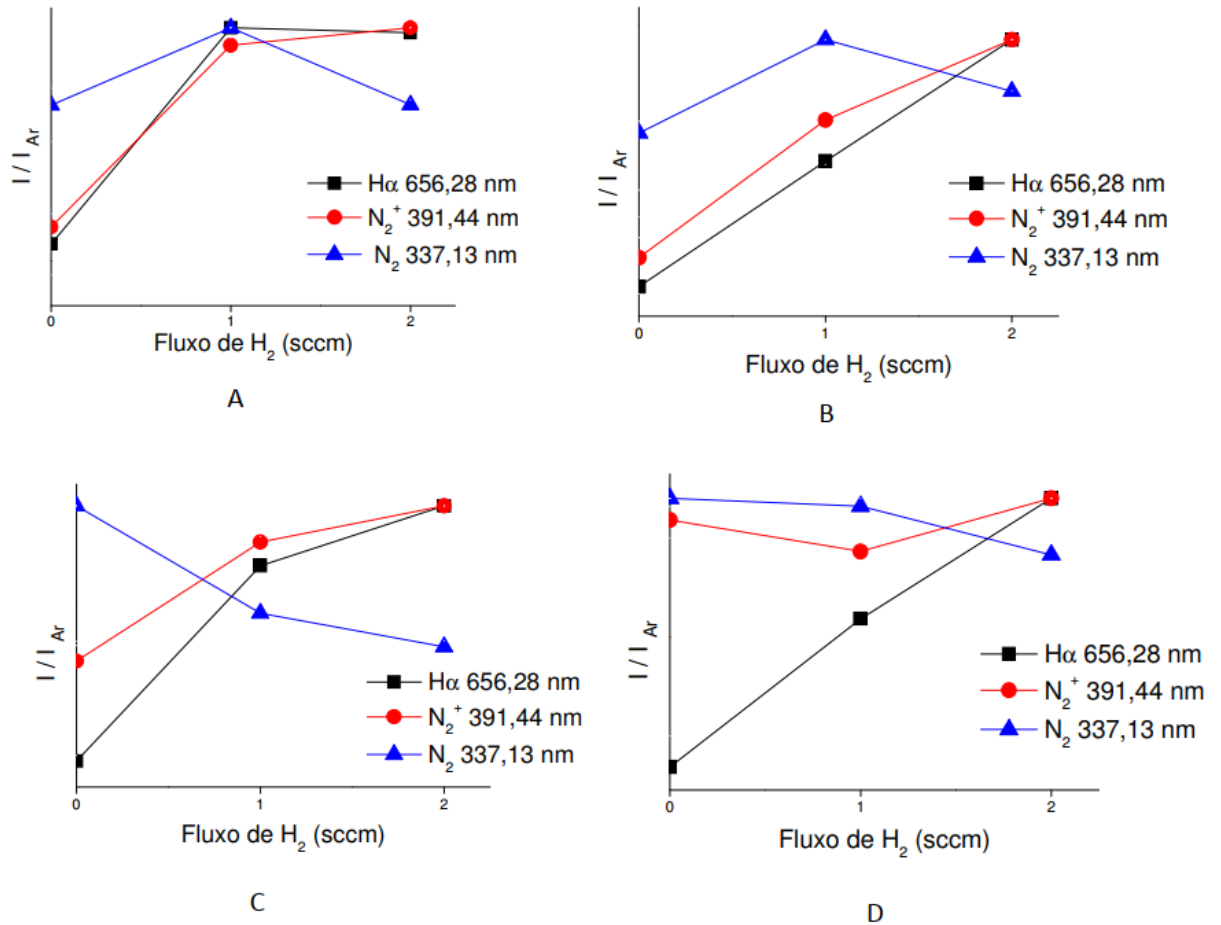


Figura 11 - Perfil das intensidades luminosas associadas às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H $_2$ na mistura do plasma durante o processo de deposição por nitretação com gaiola catódica. Para gaiola com (A) 1 série de furos laterais, 4 furos na tampa com 8mm de diâmetros; (B) 1 série de furos laterais, 8 furos na tampa com 8mm de diâmetros; (C) 2 série de furos laterais, 4 furos na tampa com 8mm de diâmetros; (D) 2 série de furos laterais, 4 furos na tampa com 8mm de diâmetros.

Pelos diferentes valores dos picos de intensidade luminosa dos espécimes para cada configuração de gaiola catódica, pode haver uma correlação entre a gaiola e sua configuração e sua influência, mas essas mudanças de picos podem, também ser frutos das correntes variáveis durante tratamento, a presença ou não de cátodos ocultos. Portanto é praticamente impossível somente com a OES afirmar se há ou não influência.

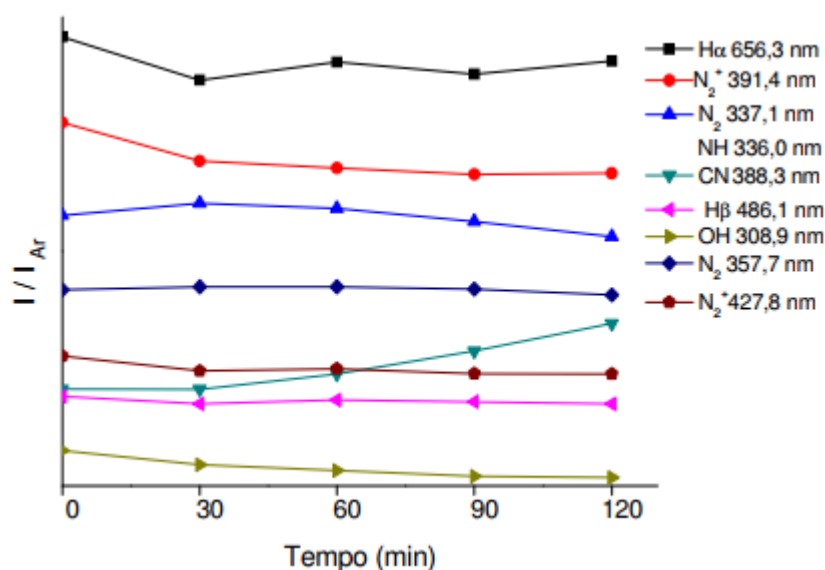


Figura 12 - Perfil de intensidade luminescente associada às espécies no plasma em função do tempo de processo para gaiola com 1 série de furos laterais, 8 furos na tampa com 8 mm de diâmetro na atmosfera de plasma com 1 sccm de H_2 .

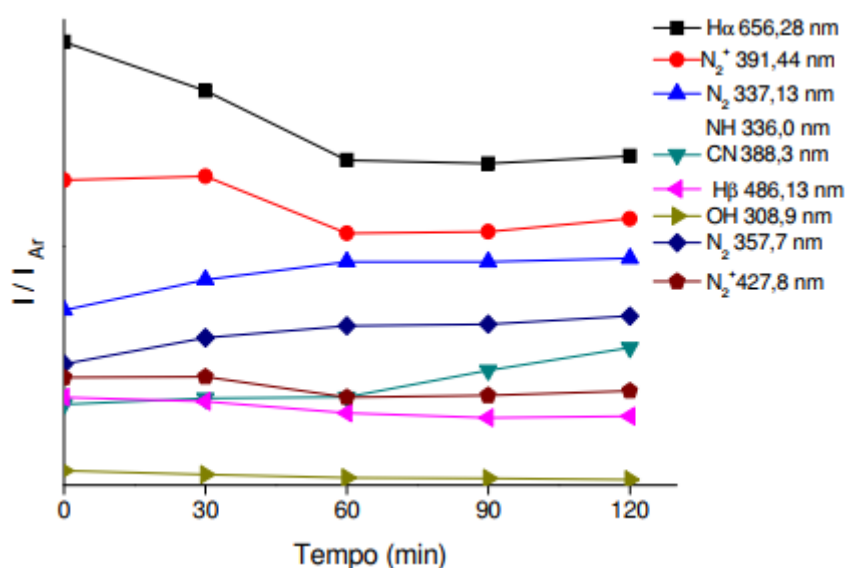


Figura 13 - Perfil de intensidade luminescente associada às espécies no plasma em função do tempo de processo para gaiola com 1 série de furos laterais, 8 furos na tampa com 12 mm de diâmetro na atmosfera de plasma com 1 sccm de H_2 .

Nas figuras 12 e 13 é possível observar diferentes comportamentos das espécies do plasma com diferentes gaiolas, nas duas o pico de OH vai diminuindo por conta da eficiência da limpeza do reator de plasma, já o pico de CN provém da borracha de vedação do reator que se liga ao Nitrogênio reagente. Na primeira imagem, a outras espécies praticamente não há mudanças na intensidade de

iluminação. Na segunda imagem vemos um decréscimo na intensidade nos picos de N_2^+ , $H\alpha$ e $H\beta$, e um aumento na intensidade relativa dos picos de N_2 e NH . Essa provável diminuição das espécies de H e N_2^+ pode estar relacionada à formação de NH .

Para verificação de filmes de TiN nas amostras dos diferentes tratamentos Daudt (2012) utiliza difração de raios X com ângulo de incidência rasante. Há picos característicos em todos os gráficos, alguns com menor ou maior incidência e podem estar relacionados a quantidade de TiN depositado na amostra, ou seja, a espessura do filme. Como mostram nas figuras 14 e 15.

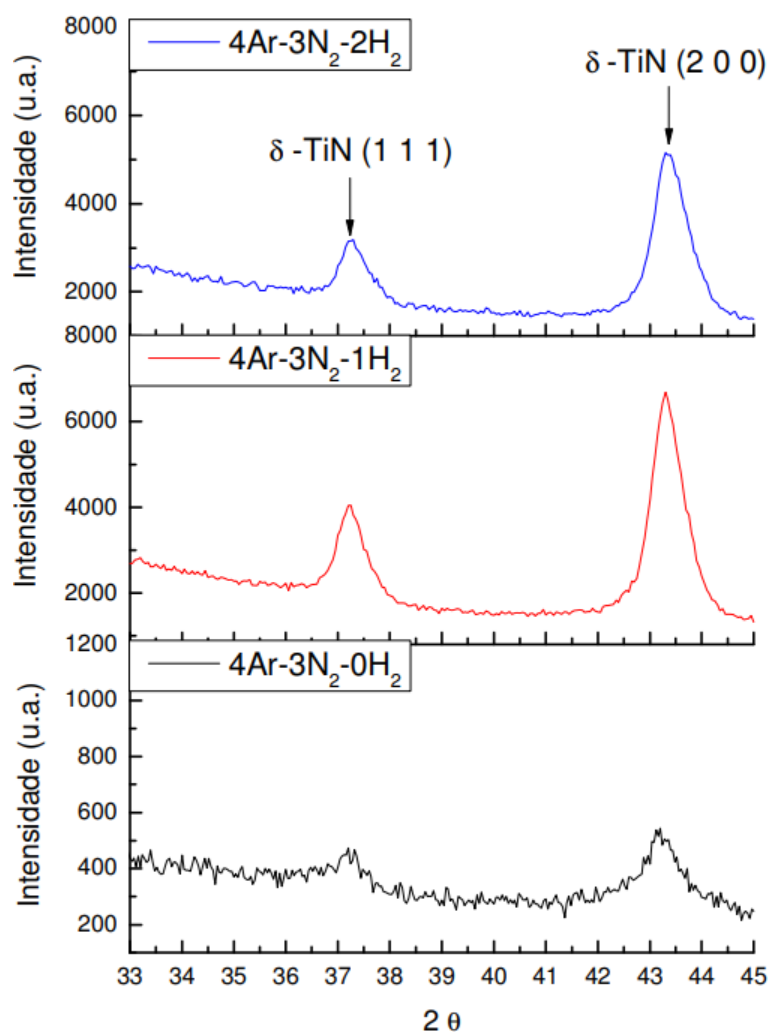


Figura 14 - Difratoograma de raio X com ângulo de incidência rasante de $0,5^\circ$ para os filmes depositados com a gaiola com 1 série de furos laterais, 8 furos na tampa com 12 mm de diâmetro para atmosferas de plasmas conforme indicado no gráfico.

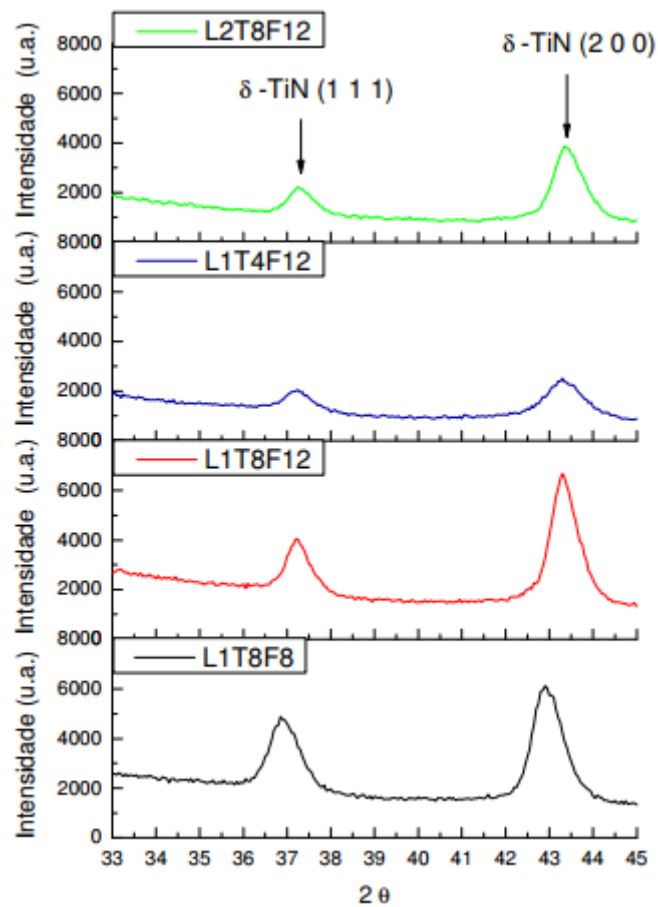


Figura 15 - Difratoograma de raio X com ângulo de incidência rasante de $0,5^\circ$ para os filmes depositados com diferentes gaiolas para atmosferas de plasmas $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$

É notável que os picos diferem a intensidade em função dos números de furos da tampa e da porcentagem do fluxo de gás hidrogênio.

As figuras 16, 17, 18, 19 e 20 apresentam as leituras da microscopia de força atômica por Daudt (2012).

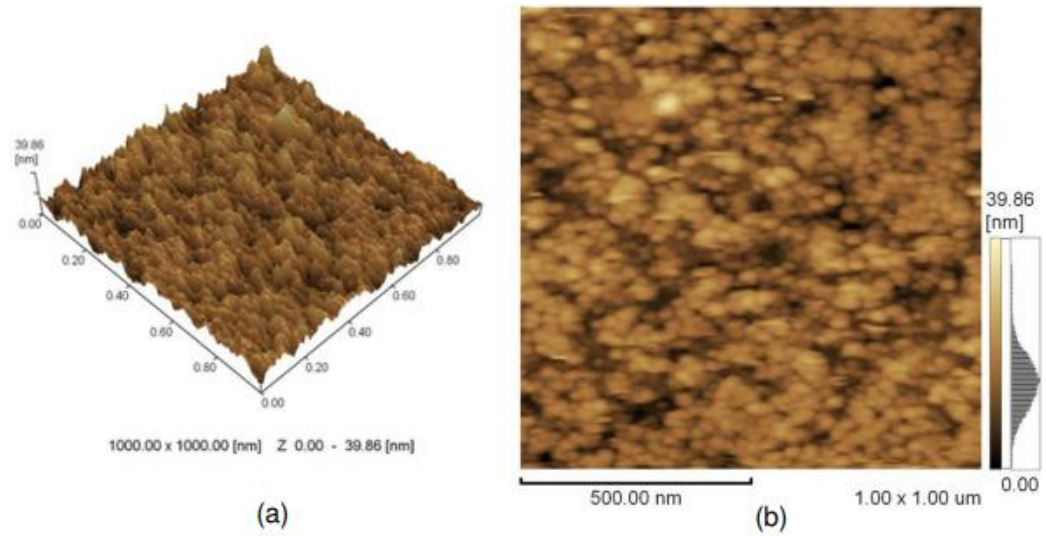


Figura 16 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T8F12 na atmosfera de plasma de 4Ar-3N₂-0H₂. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

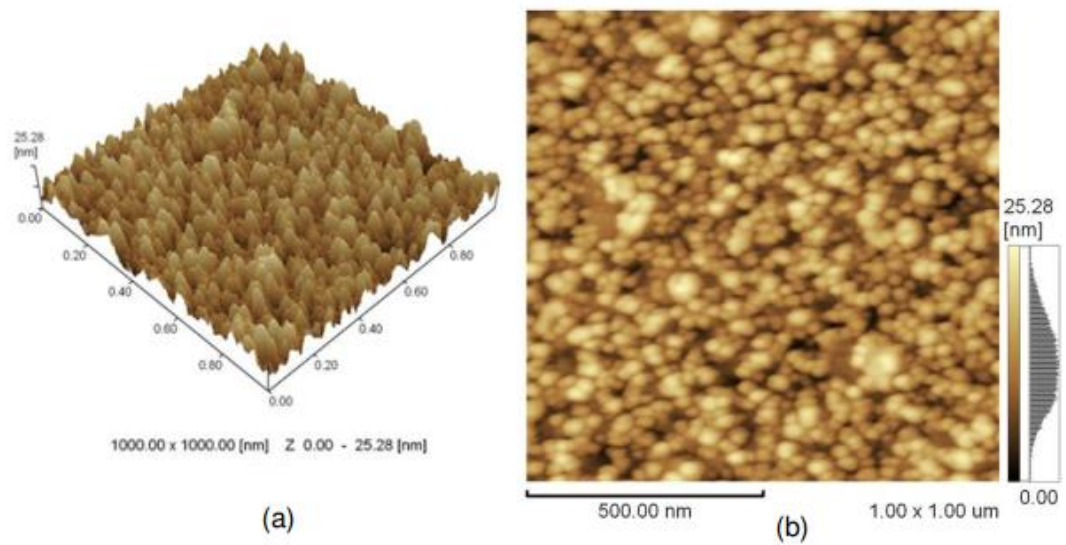


Figura 17 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T8F12 na atmosfera de plasma de 4Ar-3N₂-1H₂. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

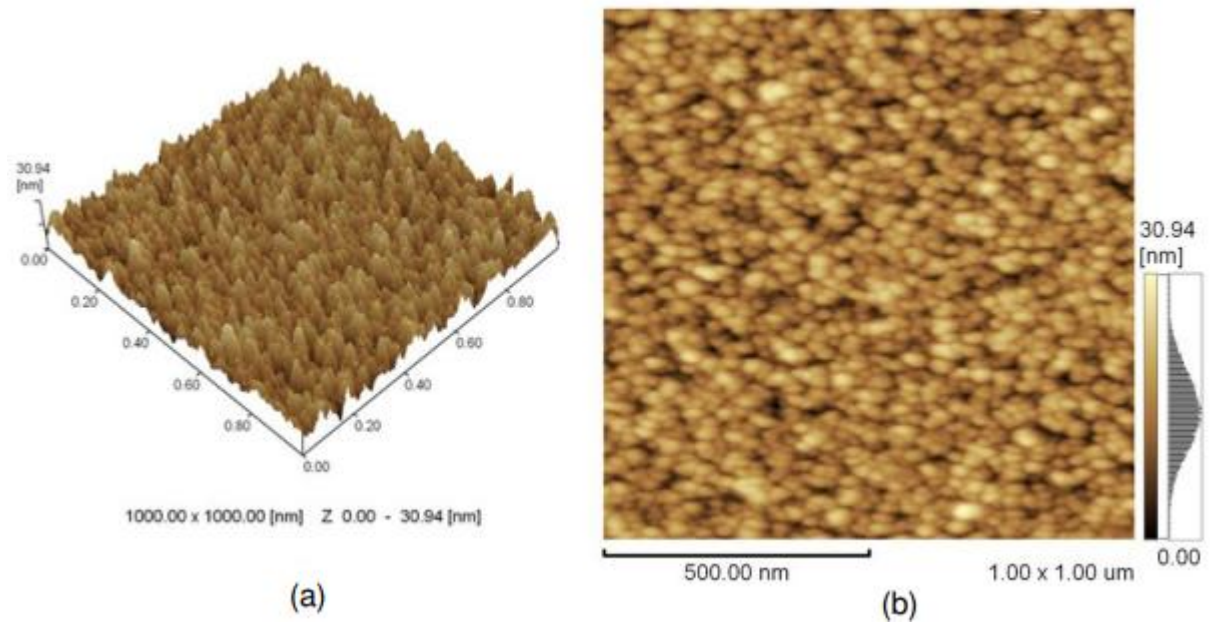


Figura 18 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T8F12 na atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-2\text{H}_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

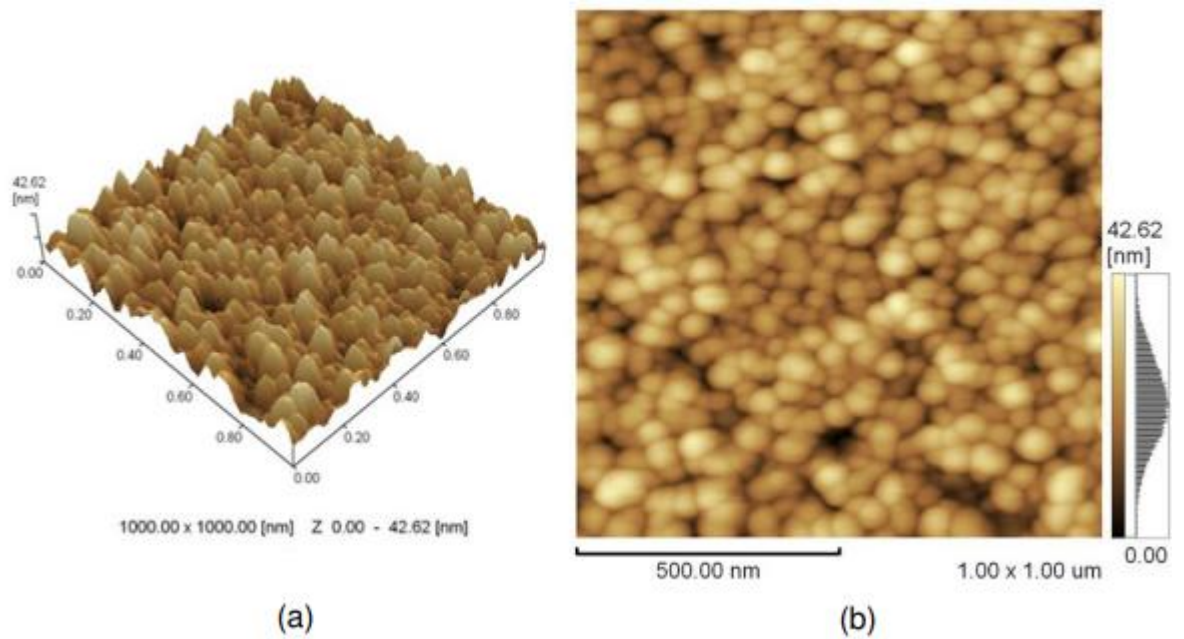


Figura 19 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T8F8 na atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

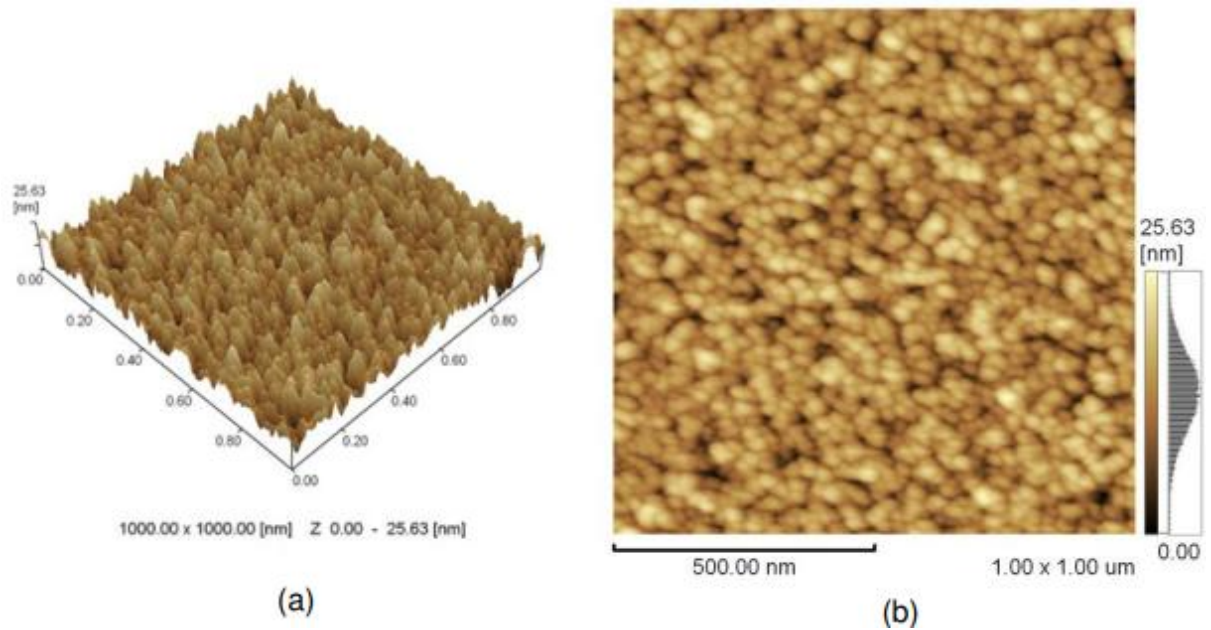


Figura 20 - Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com gaiola L1T4F12 na atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

Ao comparar as figuras 16, 17 e 18, segundo Daudt (2012), para os quais a variável foi o fluxo de hidrogênio durante a deposição, notou-se que sem a presença do hidrogênio (figura 3.8) o filme possui uma aparência amorfa, caracterizado por um crescimento desorganizado de partículas. Com o acréscimo no fluxo de hidrogênio observou-se um crescimento mais organizado do filme, um ligeiro aumento no tamanho das partículas e uma pequena diminuição na rugosidade.

Ao comparar as figuras 17, 19 e 20, segundo Daudt (2012), para os quais a variável foi a gaiola utilizada durante a deposição, quanto menor diâmetro do furo (figura 19), as partículas são maiores o que evidencia uma maior taxa de crescimento dos grãos em detrimento da taxa de nucleação, observou-se também um maior parâmetro de rugosidade, ocasionado pelo maior tamanho das partículas.

As imagens de microscopia óptica por Daudt (2012) são apresentadas nas figuras 21 e 22.

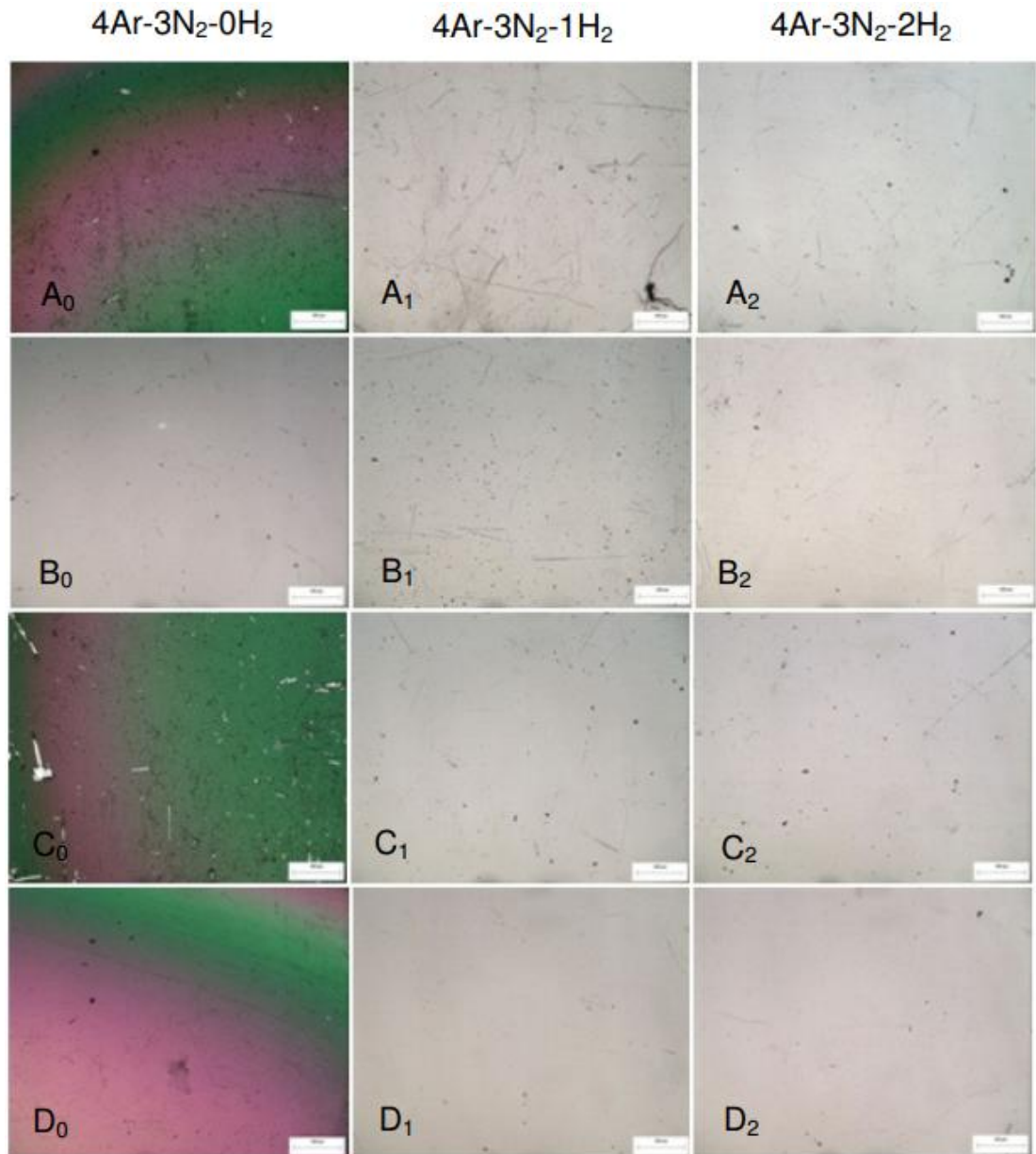


Figura 21 - Micrografias obtidas com aumento de 50x para os filmes depositados em diferentes condições de processo sendo índice 0 referente a atmosfera de plasma $4\text{Ar}-3\text{N}_2-0\text{H}_2$, 1 referente a atmosfera de plasma $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$ e 2 referente a atmosfera de plasma $4\text{Ar}-3\text{N}_2-2\text{H}_2$ para gaiolas (A) L1T4F8; (B) L1T8F8; (C) L2T4F8; (D) L2T8F8.

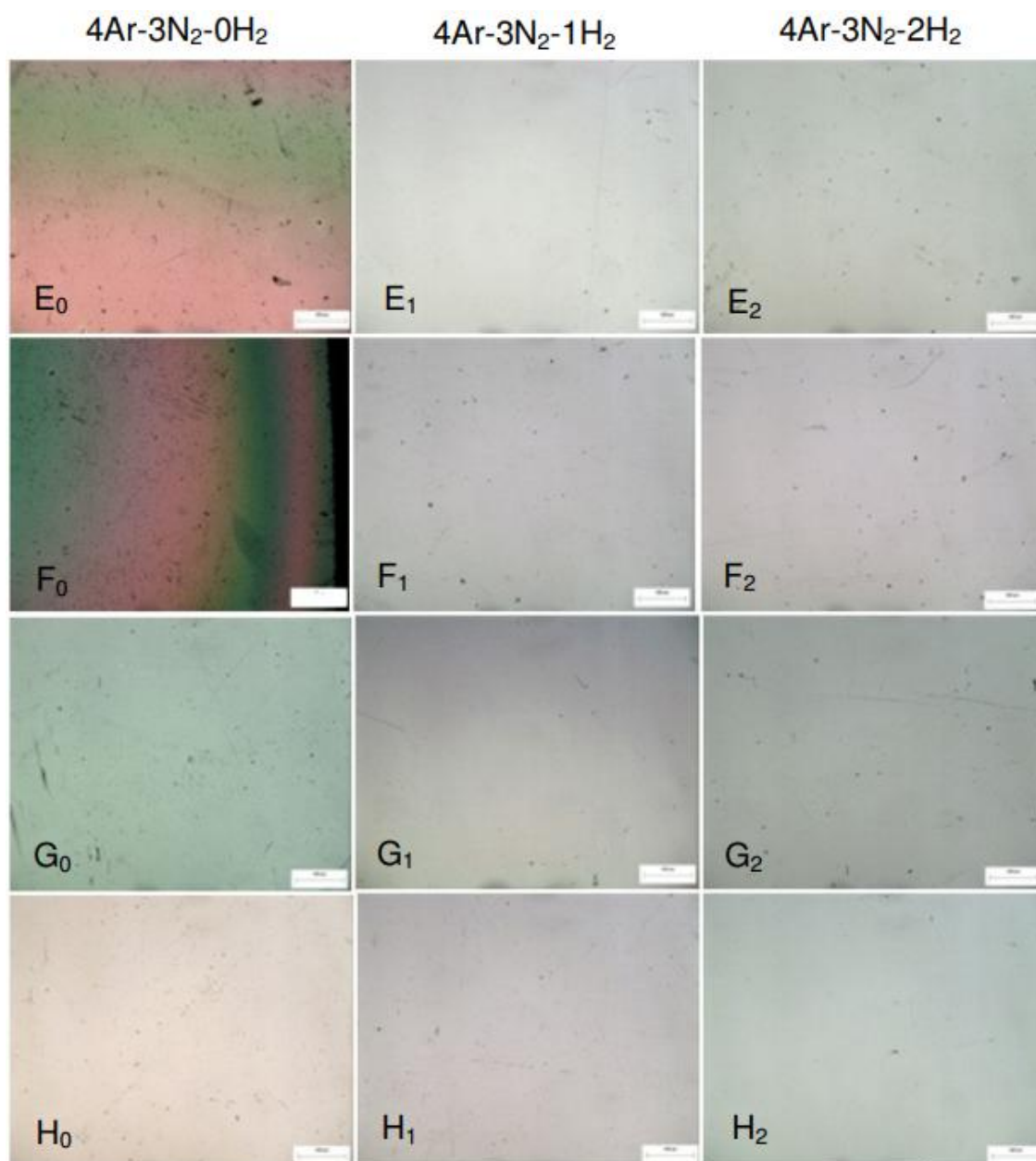


Figura 22 - Micrografias obtidas com aumento de 50x para os filmes depositados em diferentes condições de processo sendo índice 0 referente a atmosfera de plasma $4\text{Ar}-3\text{N}_2-0\text{H}_2$, 1 referente a atmosfera de plasma $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$ e 2 referente a atmosfera de plasma $4\text{Ar}-3\text{N}_2-2\text{H}_2$ para gaiolas (E) L1T4F12; (F) L1T8F12; (G) L2T4F12; (H) L2T8F12.

As amostras visualmente não tiveram tanta mudança, somente as da coluna 0 evidenciando que a falta de hidrogênio leva a uma deposição não homogênea.

As propriedades ópticas de Daudt (2012) foram estudadas através de espectrofotometria a partir dos resultados de transmitância e refletância total e por elipsometria segundo as figuras 23, 24, 25 e 26.

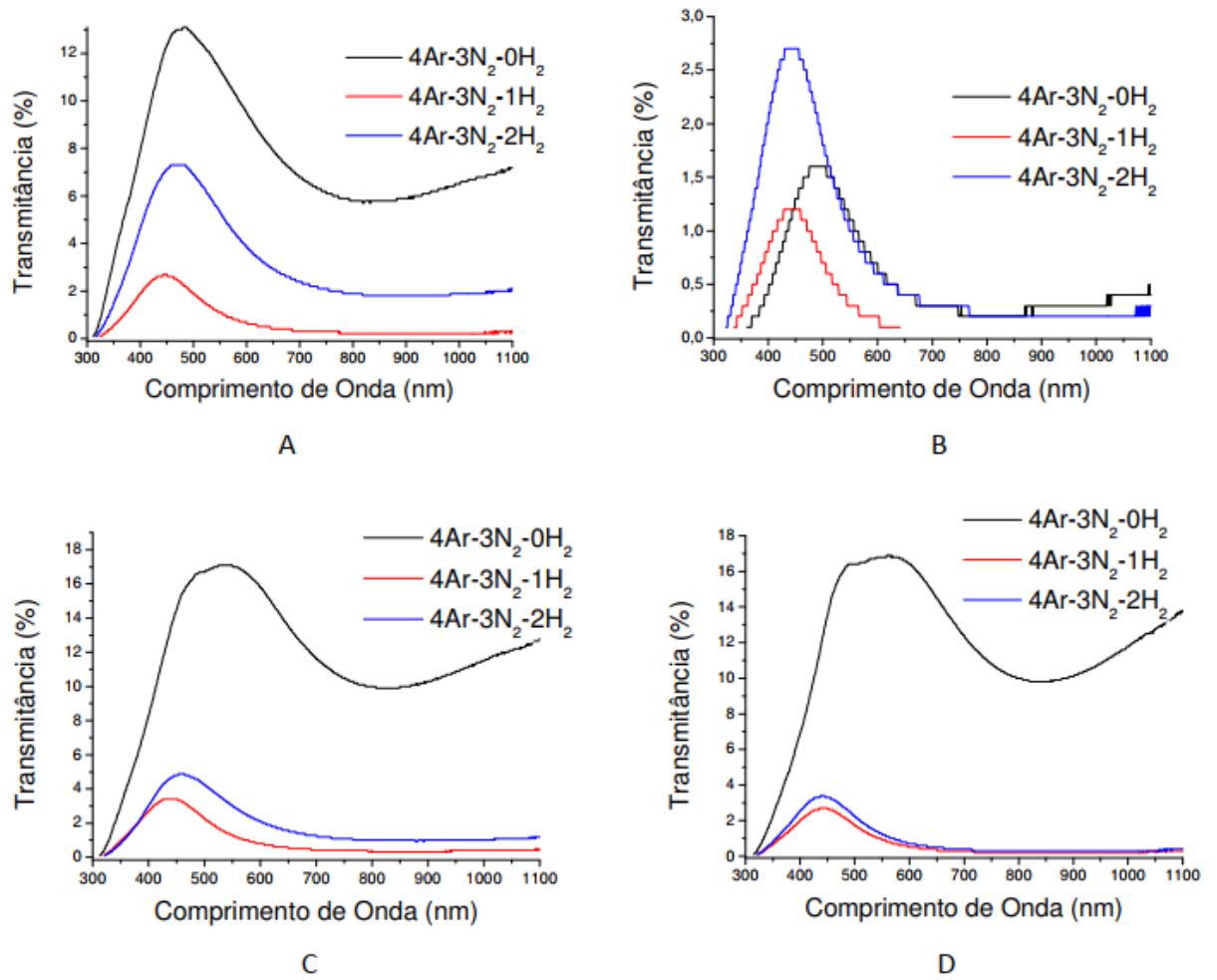
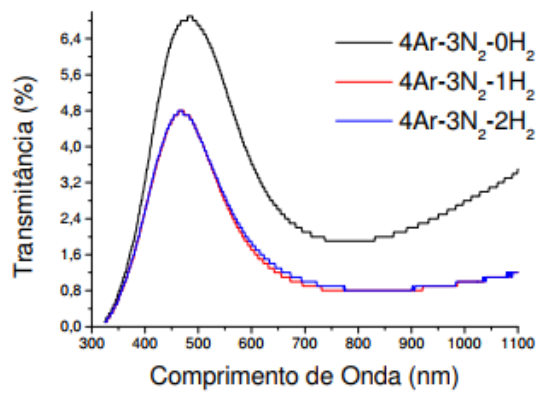
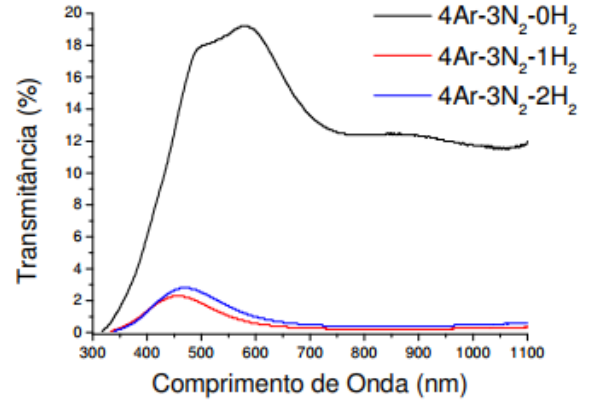


Figura 23 - Perfil de transmitância para os filmes depositados nas diferentes atmosferas de plasma.

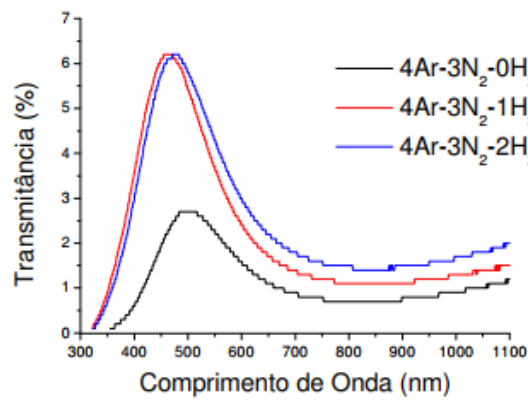
Para gaiola (A) L1T4F8; (B) L1T8F8; (C) L2T4F8; (D) L2T8F8.



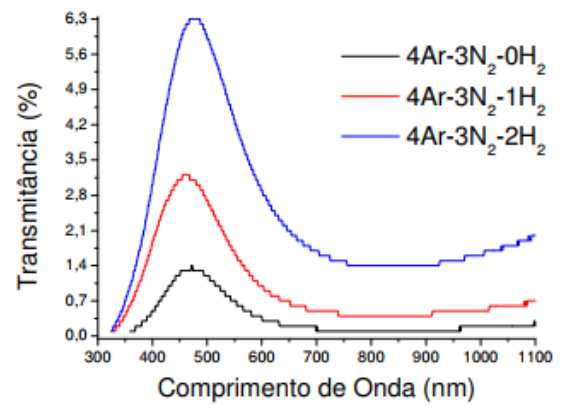
E



F



G



H

Figura 24 - Perfil de transmitância para os filmes depositados nas diferentes atmosferas de plasma.

Para gaiola (E) L1T4F12; (F) L1T8F12; (G) L2T4F12; (H) L2T8F12..

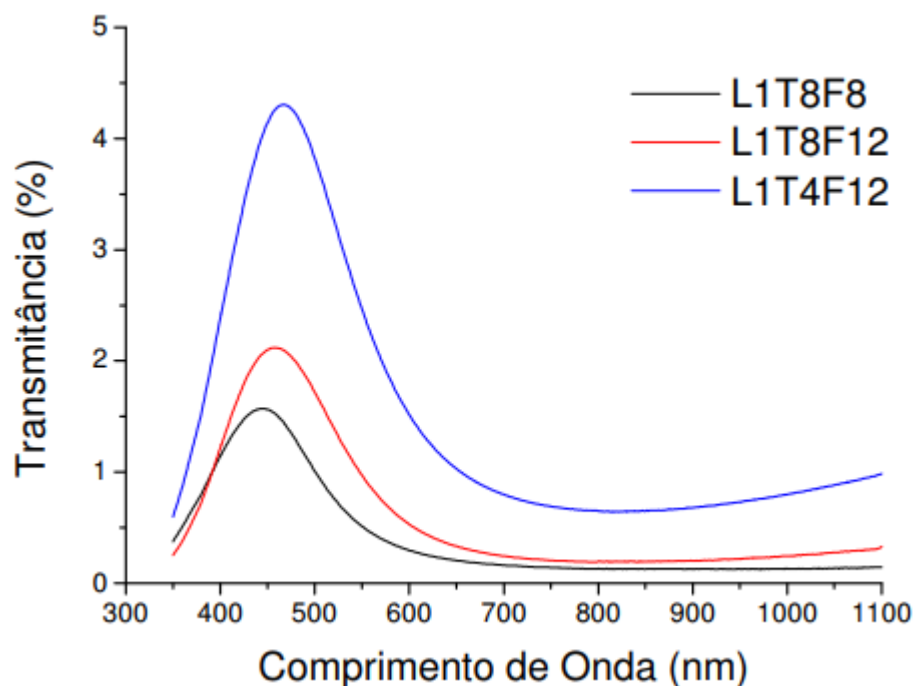


Figura 25 - Perfil de transmitância para os filmes depositados para as diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$.

A partir desses resultados observou-se que a transmitância diminui com a diminuição do diâmetro do furo para todas as configurações de gaiolas estudadas, o que está relacionado com o aumento da espessura do filme. Este aumento é, provavelmente, ocasionado pelo aumento no número de furos, uma vez que com menor diâmetro de furo há mais furos na gaiola.

Os resultados da refletância são expostos na figura 26 por Daudt (2012).

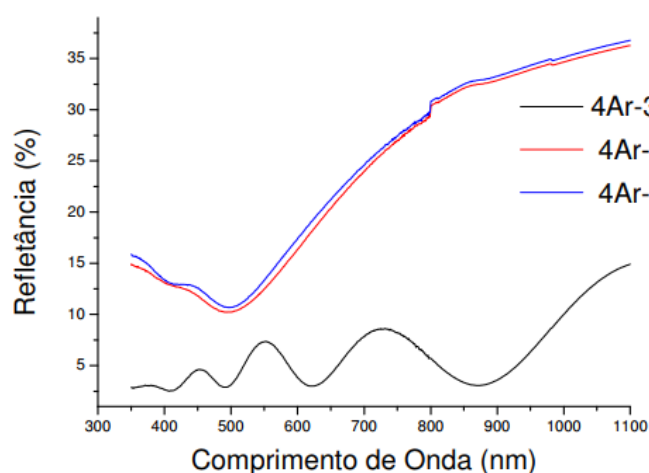


Figura 26 - Perfil da refletância para amostra obtida com gaiola L1T8F12.

Segundo Daudt (2012), os resultados de refletância confirmam os resultados da transmitância.

A tabela 5 confeccionada por Daudt (2012) mostra os valores de espessura e composição para diferentes amostras analisadas por elipsometria.

Tabela 5 - Valores de espessura (ϕ) e composição

Gaiola	Atmosfera	ϕ (nm)	TiN (%)	Titânio (%)	Porosidade (%)
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -2H ₂	21,4 $\pm$ 5,3	40,7	16,9	42,4
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	21,1 $\pm$ 5,2	39,9	15,9	44,1
L ₁ T ₈ F ₈	4Ar-3N ₂ -1H ₂	44,5 $\pm$ 7,7	35,0	15,0	50,0
L ₁ T ₄ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	21,1 $\pm$ 5,4	38,3	17,8	43,8

Fonte: (DAUDT, 2012)

Os resultados da tabela 5 mostram que ao se comparar as diferentes configurações da gaiola, como esperado, o filme de menor transmitância (gaiola L₁T₈F₈) possui a maior espessura. para os demais filmes analisados a espessura é praticamente a mesma, tendo variações dentro do erro.

Silva et al. (2017) referenciou as amostras de vidro de acordo com a espessura da tampa e o número do ensaio como mostra a figura 27. Os autores tinham como objetivo verificar as taxas de deposição e propriedades ópticas.



Figura 27 - Fotografia dos pares de filmes obtidos sobre o substrato de vidro. Os nomes E1, E2, E7 referem-se ao ensaio e os nomes G1 e G10

Na figura 28, Silva et al. (2017) traz os difratogramas de raios X para três pares de filmes

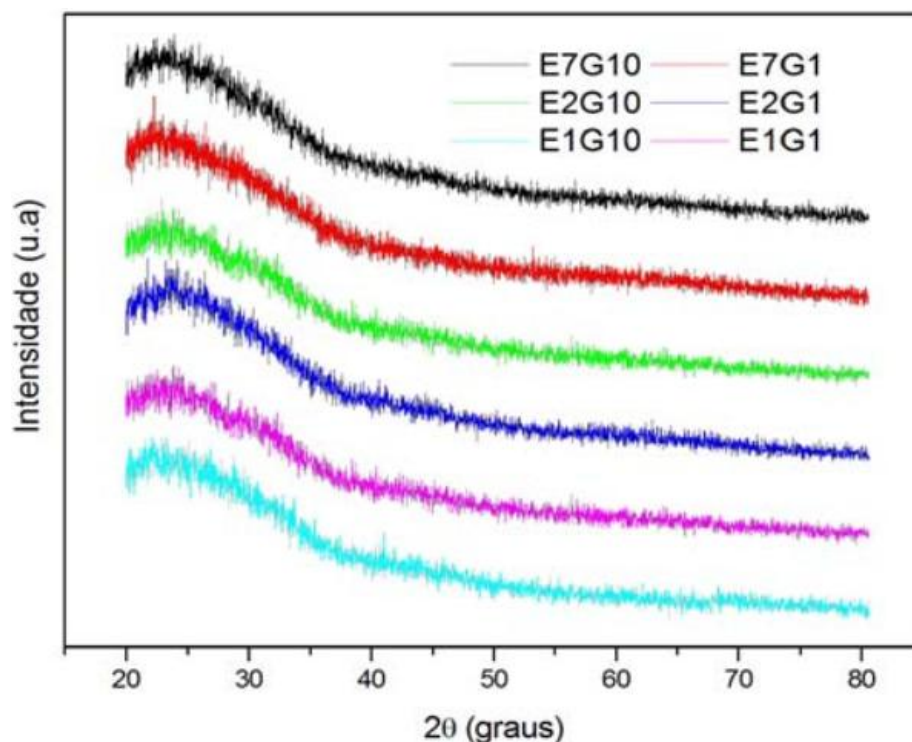


Figura 28- Difratogramas dos filmes finos as amostras E1G1, E1G10, E7G1 e E7G10

Os gráficos não mostram nenhum pico característico de deposição de TiN como as mesmas análises de Daudt (2012) ou Sousa et al. (2015). Justifica os autores, em comparação com outros autores, a baixa temperatura e pequena duração as possíveis causas de filmes amorfos.

Os reflectogramas dos filmes são sintetizados na tabela 6. Para ajustes das curvas teóricas usando o software Wingixa da Philips foram testados dois modelos. O primeiro modelo foi de um filme de uma única camada sobre o substrato e o segundo modelo, um filme composto de duas camadas, a primeira camada superficial mais fina e uma segunda camada mais espessa sobre o substrato. A densidade do vidro, no ajuste, foi mantida fixa em $2,2 \text{ g/cm}^3$. As demais variáveis foram deixadas livres.

Dos dois modelos, os melhores ajustes foram obtidos usando o modelo de duas camadas e os resultados dos ajustes são mostrados na Tabela 6. A segunda camada possivelmente pode ser resultado da oxidação superficial do filme de TiN

ocasionando (produzindo) uma camada superficial, possivelmente de TiON.

Tabela 6 - Parâmetros de ajuste das curvas teóricas de RRX.

Amostra	Espessura (nm)			Rugosidade (nm)			Densidade (g/cm ³)			χ^2
	TiN	TiON	Total	vidro	TiN	TiON	vidro	TiN	TiON	
E1G1	13,4	2,3	15,7	2,0	2,5	0,8	2,2	3,8	2,9	0,08
E1G10	35,9	2,6	38,5	2,0	4,7	0,7	2,2	3,7	1,3	0,08
E2G1	12,8	2,2	15,0	2,0	1,6	0,9	2,2	3,7	2,9	0,06
E2G10	36,9	3,2	40,1	2,1	2,3	0,6	2,2	3,6	1,4	0,03
E7G1	28,2	3,3	31,5	1,9	1,8	0,7	2,2	4,1	3,1	0,06
E7G10	122,0	3,0	125,0	2,0	4,8	0,5	2,2	5,0	1,4	0,09

Fonte: (SILVA et al., 2017)

Observa-se que independente dos fluxos utilizados, uma maior espessura da tampa produz um aumento nas espessuras dos filmes e, conseqüentemente, numa maior rugosidade superficial dos filmes, pois quanto maior a taxa de deposição maior a rugosidade. Além disso, partículas com energia mais alta, produzidas nas regiões de plasma mais denso na tampa de parede mais espessa, também podem contribuir para uma maior rugosidade destes filmes.

Na Figura 29 são mostradas as curvas de transmitância para os seis filmes estudados. O filme E7G10 apresentou menor transmitância e isso se deve provavelmente a sua maior espessura.

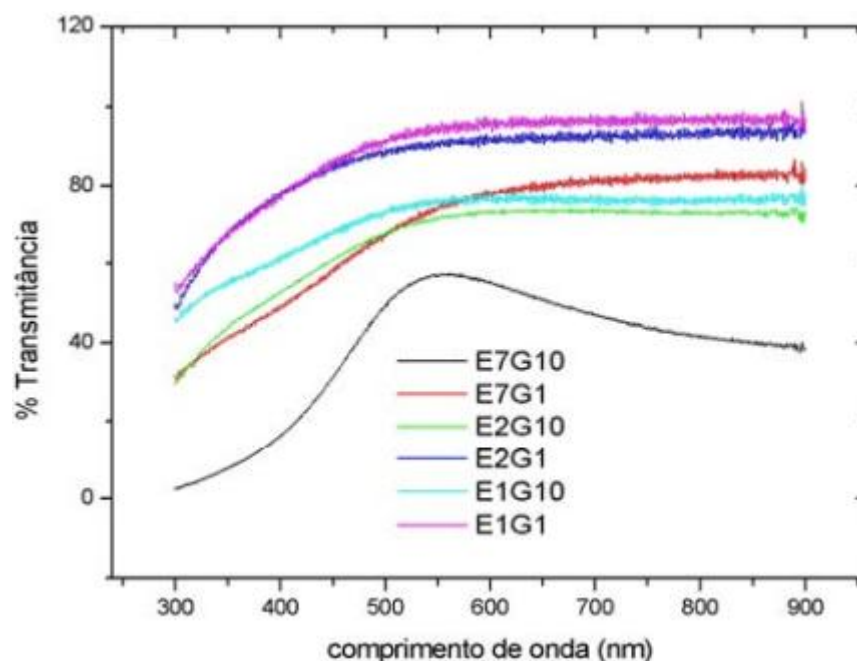


Figura 29 - Transmitância dos filmes depositados sobre substrato de vidro.

Esse filme apresenta uma queda mais acentuada na transmitância na região do vermelho que não ocorreu com os demais. Isso pode ser um indicativo que esse filme seja o que tenha se aproximado mais do nitreto de titânio estequiométrico já que este tem baixa transmitância no infravermelho.

A varredura feita pelo EDS da superfície de cada filme em uma região central quadrada de lado 100 μm identificou os elementos presentes no substrato/filme e suas respectivas quantidades em porcentual de peso. Esses dados estão na tabela 7. Observando a coluna do elemento titânio pode-se notar uma maior quantidade nos filmes que foram depositados utilizando-se a gaiola com tampa de espessura de 10 mm, como já tinha sido constatado pelos dados de reflectometria.

Tabela 7 - Percentual em peso dos elementos contidos no filme/subtrato

ELEMENTOS										
AMOSTRA	O	Si	Na	Ca	Mg	Al	Ti	N	K	total
E1G1	52,4	31,4	9,4	3,5	2,2	0,7	0,3	0,0	0,0	99,9
E1G10	52,0	31,9	8,1	3,4	1,9	1,1	0,8	1,1	0,2	100,5
E2G1	52,4	31,0	9,6	3,6	2,2	0,6	0,3	0,3	0,0	100
E2G10	51,6	31,8	9,2	3,7	2,3	0,0	0,8	0,4	0,0	99,8
E7G1	50,7	30,9	9,7	3,8	2,1	0,6	0,7	0,3	0,2	99
E7G10	43,9	32,5	8,7	3,9	2,1	0,6	3,0	5,1	0,0	99,8

Fonte: (SILVA et al., 2017)

Os resultados para os filmes E2 e E1 foram iguais, sendo 0,8 quando usada gaiola G10 e 0,3 quando usada a gaiola G1. Ou seja, por essa medida o aumento na quantidade de titânio no filme quando se usa a gaiola G10 e pressão 1,0 Torr, foi o mesmo, independente das duas concentrações de gases utilizadas. Já quando se utilizou uma pressão menor de 0,5 Torr e uma concentração de gás intermediária, o aumento da quantidade de titânio depositado foi muito maior quando se usou a gaiola G10.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Filmes de nitreto de titânio podem ser obtidos através da técnica de nitretação à plasma em gaiola catódica de titânio e têm muitos usos para a indústria. Segundo as referências e os autores estudados sobre a deposição de filmes finos de nitreto titânio através de nitretação à plasma em amostras de vidro utilizando gaiola catódica, sugerem que eles são formados e depositados no vidro, seja em função da proximidade da gaiola, seja em função da temperatura e do tempo de tratamento. Sugerem ainda que a espessura do filme aumenta com o aumento da espessura da tampa da gaiola e com a diminuição do diâmetro do furo desta, diminuindo consequentemente sua transmitância, comprovando sua utilização também como sistemas para controle solar.

REFERÊNCIAS

DAUDT, N. DE F. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica**. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part)—Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

FERNANDES, F. DE M. et al. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBRE POR GAIOLA CATÓDICA: ANÁLISE DO CONFINAMENTO DO PLASMA EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA ESPESSURA DA TAMPA DA GAIOLA CATÓDICA. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 15, n. 3, p. 296–302, 2018.

HOWATSON, A. M. **An Introduction to gas discharges**. 2d ed ed. Oxford ; New York: Pergamon Press, 1976.

SILVA, S. S. DA et al. Deposição de filmes finos de nitreto de titânio em plasma com efeito de comprimento de catodo oco em gaiola catódica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.

SOUSA, R. R. M. DE. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. Tese (Doutorado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part)—Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

SOUSA, R. R. M. DE et al. Thin Tin and Tio₂ Film Deposition in Glass Samples by Cathodic Cage. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 347–352, abr. 2015.

YUSTE, M. et al. Improving the visible transmittance of low-e titanium nitride based coatings for solar thermal applications. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 5, p. 1784–1788, dez. 2011.

ZHENG, P. et al. Study of titanium nitride for low-e coating application. **Chinese Science Bulletin**, v. 52, n. 13, p. 1860–1863, jul. 2007.

ALVES JUNIOR, Clodomiro. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: Edufrn, 2001. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/1/11807>. Acesso em: 21 abr. 2021.

RIBEIRO, Kleber José Barros. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em facas de corte**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Processamento de Materiais A Partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais A Part, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/12854>. Acesso em: 21 abr. 2021.

PINEDO, C. E. **Tratamentos superficiais para aplicações tribológicas**. Caderno técnico Metalurgia & Materiais. Abril de 2004.

MEDANHA, A; GOLDENSTEIN, H; PINEDO, C.E. **Tratamentos Térmicos do Aço Ferramenta AISI D2 para Conformação e Corte**. Disponível em: . Acesso em: 01 ago. 2011.

KOCH, H., FRIEDRICH, L.J., HINKEL, V., *et al.*, **Hollow Cathode Discharge Sputtering Device for Uniform Large Area Thin Film Deposition**, *J. Vac. Sci. Technol. A*, v.9, n.4, pp. 2374-2377, 1991.