Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Piauí – IFPI
Pró-Reitoria de Pesquisa e Inovação
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
Mestrado em Engenharia de Materiais

Dissertação de Mestrado

Deposição de Nitreto de Titânio (TiN) com Gaiola Catódica em aço ferramenta AISI D2 e aço SINTER 30

Yuri José Luz Moura

Teresina-PI, Março de 2017.

Yuri José Luz Moura

Deposição de Nitreto de Titânio (TiN) com Gaiola Catódica em aço ferramenta AISI D2 e aço SINTER 30.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto Federal do Piauí - IFPI como requisito parcial e obrigatório à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães De Sousa.

Teresina-PI, Março de 2017.

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico – IFPI
Biblioteca Dr. Francisco Montojos

Moura, Yuri José Luz
M929d
Deposição de nitreto de titânio (TIN) com gaiola catódica em aço ferramenta AISI D2 e aço SINTER 30 / Yuri José Luz Moura.- Teresina: 2017
66 f.:il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí,Teresina, 2017

Orientador: Profº. Dr. Rômulo Riberiro Magalhães de Sousa

1. Aço ferramenta. 2. Nitreto de titânio. 3. Gaiola catódica. I. Título

CDD **620**

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

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
DIRETORIA DE ENSINO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
Praça da Liberdade, 1597 - Centro - Teresina - PI CEP. 64.000-040
Fone: (86) 3215-5225 Fax: (86) 3215-5206 endereço eletrônico: http://ppgem.ifpi.edu.br/home

ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

YURI JOSÉ LUZ MOURA

Matrícula: 20142MEM0114

Às quatorze horas e meia do dia trinta e um do mês de outubro de 2016, reuniu-se no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – PPG-EM do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central a Banca Examinadora da Dissertação de Mestrado, indicada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, para julgar, em exame de defesa, o projeto intitulado **"DEPOSIÇÃO DE NITRETO DE TITÂNIO (TIN) COM GAIOLA CATÓDICA EM AÇO FERRAMENTA AISI D2 E AÇO SINTER 30"**, requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais**.** Abrindo a sessão, o orientador e presidente da comissão, **Prof. Dr. RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE SOUSA,** após dar a conhecer aos presentes o teor das Normas Regulamentares do trabalho, passou a palavra ao candidato, para a apresentação do seu trabalho. Seguiu-se a arguição pelos examinadores, com a respectiva defesa do candidato. Logo após, a Comissão se reuniu, para julgamento e expedição do resultado final. Foram atribuídas as seguintes indicações:

Prof. Dr. **Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa** indicou o candidato APROVADO,

Prof. Dr. **Eutrópio Vieira Batista** indicou o candidato APROVADO,

Prof. Dr. **Bartolomeu Cruz Viana Neto** indicou o candidato APROVADO.

Pelas indicações, o candidato foi APROVADO, com possibilidades de intervenções concretas na realidade educacional, científica e tecnológica. O resultado final foi comunicado publicamente ao candidato pelo Presidente da Comissão.

Nada mais havendo a tratar o Presidente encerrou a presente ata, que será assinada por todos os membros participantes da Banca Examinadora.

Teresina-PI, 31 de outubro de 2016.

Prof. Dr. **Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa**

Prof. Dr. **Eutrópio Vieira Batista**

Prof. Dr. **Bartolomeu Cruz Viana Neto**

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

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
DIRETORIA DE ENSINO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
Praça da Liberdade, 1597 - Centro - Teresina - PI CEP. 64.000-040
Fone: (86) 3215-5225 Fax: (86) 3215-5206 endereço eletrônico: http://ppgem.ifpi.edu.br/home

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: **"DEPOSIÇÃO DE NITRETO DE TITÂNIO (TIN) COM GAIOLA CATÓDICA EM AÇO FERRAMENTA AISI D2 E AÇO SINTER 30"**

ALUNO: **YURI JOSÉ LUZ MOURA**

DATA: 3**1 de outubro de 2016**

Este trabalho foi julgado adequado e aprovado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí:

Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana
Coordenador do PPG-EM/IFPI-Campus Teresina Central

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. **Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa**
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí
Orientador

Prof. Dr. **Eutrópio Vieira Batista**
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí
Avaliador Interno

Prof. Dr. **Bartolomeu Cruz Viana Neto**
Universidade Federal do Piauí
Avaliador Externo

Teresina-PI, 31 de outubro de 2016.

Dedico este trabalho a minha família, minha Noiva Rayssa e amigos que foram porto seguro perante as dificuldades encontradas neste percurso.

AGRADECIMENTOS

- A Deus pela força de me fazer batalhar por meus objetivos, e de permitir mais essa vitória em minha vida.
- A minha mãe, meu pai e minha irmã pelo amor e apoio de sempre.
- A Rayssa de Sousa, minha noiva, pela dedicação e companheirismo.
- Ao Prof. Rômulo Ribeiro pelo apoio, incentivo, ensinamentos, paciência e amizade.
- Aos amigos Sammuel Henrique e Marcos Guilherme pela ajuda e paciência na realização desse trabalho.
- Ao PPGEM – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do IFPI.
- Aos professores Bartolomeu e Eroni da Universidade Federal do Piauí – UFPI pela ajuda na caracterização dos filmes.
- Aos Professores que ajudaram na realização e correção desse trabalho, além da participação da qualificação e defesa do mesmo.
- A todos meus amigos, familiares, colegas que participaram e ajudaram nessa etapa importante de minha vida.
- A todos aqueles que contribuíram, diretamente ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

"O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar de novo com mais inteligência." (Henry Ford)

MOURA, Y. J. L. Deposição de Nitreto de Titânio (TiN) com Gaiola Catódica em aço ferramenta AISI D2 e aço SINTER 30. 2016. (Dissertação de Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais, INSTITUTO FEDERAL DO PIAUÍ, Teresina, 2016.

RESUMO

O presente trabalho apresenta a análise da eficiência da técnica de deposição com gaiola catódica em realizar revestimentos superficiais de Nitreto de Titânio (TiN) e suas influências em amostras de aço ferramenta AISI D2 e SINTER 30. Foram realizados tratamentos termoquímicos a temperaturas de 400°C em condições de pressão e durações específicas. Após o tratamento, as amostras foram caracterizadas e comparadas de acordo com suas condições de tratamento, as técnicas de caracterização utilizadas são a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para medir a espessura da camada depositada, Microscopia Óptica, para observar a microestrutura da camada de nitretos formada na superfície do substrato, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios–X (EDS), para identificar a composição química do filme depositado, Espectroscopia Raman, para indicar as fases presentes e Difração de Raios–X (DRX), para comprovar as fases presentes no processo. 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 chaves: Aço ferramenta. Nitreto de Titânio. Gaiola catódica.

MOURA, Y. J. L. Titanium Nitride (TiN) Deposition using the Cathodic cage technique in steel tool samples of AISI D2 and SINTER 30. 2016. (Master's Thesis) - Graduate Program in Materials Engineering, Institute Federal do Piauí, Teresina, 2016.

ABSTRACT:

This paper presents an analysis of the efficiency of the deposition using the cathodic cage technique to perform surface coating of thin layers of Titanium Nitride (TiN) and its influences on tool samples of steel AISI D2 and SINTER 30. In this study, thermo chemical treatments were performed at the temperatures of 400°C in specifics conditions of pressure and duration. After treatment, the samples were classified and compared according to the specific conditions that the sample was exposed to, the characterization techniques used were the Scanning Electron Microscopy (SEM) to measure the thickness of the deposited layer, Optical Microscopy, to observe the microstructure of the nitride layers formed on the surface of the sample substrate, energy dispersive X-ray (EDS) to identify the chemical composition of the deposited film, Raman spectroscopy, to indicate the chemical phases present on the sample and X-Ray Diffraction (XRD) to prove the chemical phases present in the process. The results of these tests confirmed the deposition of a thin film of TiN in all treatment conditions proving the efficiency and versatility of this deposition technique.

Keywords: Steel tool. Titanium Nitride. Cathodic cage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processos de deposição de filmes finos: (a) Tipo ilha, (b) Tipo camada, (c) Tipo misto 23
Figura 2.2 - Representação esquemática da seqüência de etapas durante a formação de um filme 24
Figura 2.3 - Curva característica de voltagem-corrente 26
Figura 2.4 - Processos de deposição por plasma.....29
Figura 2.5 - Esquema do sistema de deposição por *sputtering* 31
Figura 2.6 - Vista em corte da adaptação da gaiola catódica.....33
Figura 2.7 - Aspecto visual do plasma formado na gaiola catódica durante tratamento térmico de nitretação.....34
Figura 2.8 – Sistema de deposição a plasma com destaque para as duas gaiolas em corte mostradas à direita.....35
Figura 3.1 - Dimensões das amostras de Aço AISI D2 e Aço SINTER 30.....38
Figura 3.2 - Corte do reator de plasma destacando o posicionamento da gaiola, da amostra e do isolante.....41
Figura 4.1 – Imagem EDS e MEV do aço D2 depositado 4h a 400 ºC.....47
Figura 4.2 – Imagem EDS e MEV do aço D2 depositado 5h a 400 ºC.....47
Figura 4.3 – Imagem EDS e MEV do aço D2 depositado 7h a 400 ºC.....48
Figura 4.4 - MEV da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....48
Figura 4.5 – EDS do Ponto “A” da figura 4.4 (filme depositado) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....49
Figura 4.6 – EDS do Ponto “B” da figura 4.4 (substrato) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....50
Figura 4.7 – Microscopia Óptica (A) e MEV (B) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 4 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....51

Figura 4.8 - Microscopia Óptica (A) e MEV (B) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 5 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....52
Figura 4.9 - Microscopia Óptica (A) e MEV (B) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....52
Figura 4.10 - Resumo DRX Amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....54
Figura 4.11 - RAMAN das Amostras de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....55
Figura 4.12 – MEV da Amostra de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C – 4 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....56
Figura 4.13 – MEV da Amostra de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 5 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....56
Figura 4.14 – MEV da Amostra de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....57
Figura 4.15 - Resumo DRX Amostra de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti 12 sccm de H2 + 04 sccm de N2/H2 (80% N2).....58
Figura 4.16 - RAMAN das Amostras de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composições químicas das ligas (% em peso balanceado em ferro).....38

Tabela 3.2 – Condições utilizadas na produção do filme fino de TiN.....43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....16
2.1 Introdução a Engenharia de Materiais.....16
2.2 Aços Ferramenta. 18
2.2.1 Características para ferramentas. 19
2.2.2 Aço Ferramenta AISI D2.....20
2.2.3 Aço SINTER 30. 21
2.3 Tecnologia de filmes finos.....21
2.4. Plasma.....25
2.5 Técnicas de Deposição por Plasma.....29
2.5.1 Deposição por Sputtering.....30
2.5.2 Deposição por Sputtering de Corrente Contínua.....30
2.5.3 Deposições em Gaiola Catódica.....33
2.6 Nitreto de Titânio.....35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....38
3.1 Preparação das Amostras.....38
3.2 Preparação das Gaiolas.....39
3.3 Equipamentos de deposição por plasma.....39
3.3.1 Reator.....40
3.3.2 Sistema de vácuo.....41
3.3.3 Sistema de alimentação de gases.....42
3.3.4 Fonte de alimentação.....42
3.4 Parâmetros do processo de deposição por plasma. 42
3.5 Caracterizações.....43
3.5.1 Espectroscopia Raman.....43
3.5.2 Difração de RaioX- DRX.....44
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS).....45
3.5.4 Microscopia Óptica.....46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....47

4.1 Aço AISI D2.....47
4.2. Aço SINTER 30.....56
5 CONCLUSÃO.....60
REFERÊNCIAS.....61

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os tratamentos térmicos e termoquímicos têm sido os principais agentes da 'revolução' na era dos materiais. Possuem como benefício, o melhoramento das propriedades químicas, físicas e mecânicas dos materiais de construção mecânica. Os tratamentos termoquímicos destacam-se por tratarem de técnicas com temperaturas menores do que as técnicas de tratamento térmico, além de possibilitarem a aplicação em amostras de dimensões maiores através da formação de camadas superficiais e uniformes nos substratos, dentre eles destaca-se a deposição com gaiola catódica.

Dentre os materiais de construção utilizados, destacam-se os aços ferramentas, que são caracterizados pela elevada dureza e resistência à abrasão, em especial os da série D e da série SINTER, que são aços de elevadas porcentagens de cromo, cobalto e carbono, utilizados para trabalhos a frio. Esses aços, devido à maneira como suas ligações intermoleculares são feitas, apresentam altíssima resistência ao desgaste e pouca vulnerabilidade aos efeitos dos tratamentos térmicos, sendo considerados 'indeformáveis'.

O trabalho em estudo objetivou a discussão sobre a utilização de um dos aços desta série, o aço AISI D2 e SINTER 30, modificados pela técnica de deposição com gaiola catódica em ferramentas de corte e a análise dos fatores de microestrutura do material pós-tratamento. A aplicação desses aços, em seu estado natural, possui restrições, e o trabalho em questão busca diminuir os limites de aplicabilidade desse material.

A técnica de modificação por plasma através do uso de gaiola catódica visa depositar filmes finos de alta adesão ao substrato das amostras, a um baixo coeficiente de atrito. A tecnologia do uso de filmes finos tem permitido o aprimoramento e desenvolvimento de novos materiais. O uso desta técnica tem como objetivo aumentar o tempo útil das ferramentas, além do melhoramento das propriedades químicas e físicas do material. Com isso, tornou-se possível realizar tratamentos em amostras de dimensões maiores, sem que haja uma defasagem nas medições de dureza por superfície de área. Os filmes podem ser depositados, pela mistura da atmosfera dos gases e a composição da gaiola catódica de trabalho,

apresentando variações de uso de acordo com a mistura proposta. Fora escolhido dentre os filmes, o nitreto de titânio (TiN), utilizado largamente na indústria metal-mecânica por aumentar a resistência da ferramenta ao desgaste, diminuir efeitos de corrosão e à fadiga de componentes e ferramentas (REBENNE e BHAT, 1994).

Para a produção de filmes finos de TiN, técnicas como a de descarga elétrica, também conhecida como *magnetron sputtering* (HILTON, *et al*., 1987; GERTH e WIKLUND, 2008), tem sido tema de discussão, pois sua aplicação além de limitada a peças de tamanhos maiores, ou em tratamentos simultâneos, além de exigir condições de pressão específicas, como também é um processo de elevado custo.

Visando técnicas mais eficazes e econômicas, as deposições por *sputering* reativo estão sendo constantemente utilizadas para o revestimento de nitretos de metais de transição (RICHTER, *et al*., 1992; MENG, *et al*., 1995). Sua utilização também pode ser ajustada, podendo-se controlar parâmetros de sua aplicação (taxa de deposição, a estrutura e outras propriedades físicas dos revestimentos) (RIGATO, *et al*., 2001; JIANG, *et al*., 2004).

Controlar os parâmetros de deposição dos filmes de TiN, forma revestimentos com menos poros e sua estrutura apresenta menos vulnerabilidade à corrosão. Tão logo, a influência da temperatura auxilia na adesão da interface da amostra do aço e do filme produzido (BARBOSA, 2015).

Dentre as técnicas de produção de filmes, a utilização de gaiola catódica para deposição utilizando plasma oferece as seguintes vantagens em relação a outras técnicas: alta concentração de nitrogênio, tempo de tratamento curto, ambiente limpo, baixo consumo de energia, não toxicidade (SOUSA, *et al*., 2007; NISHIMOTO *et al*., 2010; MOHAMMADZADEH, *et al*., 2014). A utilização da gaiola catódica permite que as amostras sejam circundadas por uma 'tela' de geometria definida, e não estão em contato com o disco, possuem isolamento através da utilização de um disco cerâmico, alumina, e a 'ausência' de contato direto entre o disco e as amostras. Isso reduz consideravelmente o aparecimento de defeitos superficiais causados pela utilização do plasma, problema enfrentado previamente devido ao uso da técnica de nitretação iônica convencional, conhecidos como efeito de borda e catodo oco (DAULT, 2012).

Essa técnica prescinde do bombardeio das partículas ionizadas, sobre as 'paredes' internas da gaiola. Átomos são “arrancados” da gaiola e se combinam com as espécies ativas da atmosfera do plasma, formando os nitretos, que, pela ação de

um conduto direcionador, são encorajados a se depositar na superfície das amostras (ARAÚJO, 2006). A deposição por plasma ainda apresenta a viabilidade econômica como destaque, haja vista os equipamentos utilizados na técnica possam ser aplicados tanto para deposição quanto nitretação, e a 'baixa temperatura' de aquecimento da superfície do substrato.

As amostras dos aços AISI D2 e SINTER 30, foram revestidas através da técnica de gaiola catódica por plasma com filmes de TiN, na temperatura de 400 ºC e durações de 04, 05 e 07 horas. Foram utilizadas 02 (duas) gaiolas concêntricas para aumento da taxa de deposição nas amostras.

Após os tratamentos, os níveis de deposição dos filmes de TiN foram inspecionados por técnicas de caracterização, tais como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Óptica (MO), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios–X (EDS), Espectroscopia Raman e Difração de Raios–X (DRX), todos esses métodos para observação dos parâmetros microestruturais e comparação dos efeitos da deposição dos filmes.

Com as imagens e as devidas análises realizadas, conclui-se que a deposição dos filmes de TiN, formou uma fina camada de espessura (resultado MEV), confirmando a eficiência e aplicabilidade da técnica de modificação por plasma com uso de gaiola catódica. O experimento também serviu como reafirmação do aumento da taxa de deposição pelo uso de duas gaiolas, haja vista as deposições ocorreram, em todas as condições, micrometricamente.

O trabalho está estruturado em capítulos que vão do 1° ao 5°. No primeiro capítulo, encontra-se a introdução, no segundo, a fundamentação teórica. No terceiro, os materiais e métodos e no quarto, os resultados e discussões. Finalmente, no quinto, encontra-se a conclusão.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução à Engenharia de Materiais.

As técnicas para manuseio e fabricação de instrumentos e ferramentas estão associadas aos passos da humanidade desde os primeiros tempos. O uso dos materiais está diretamente associado às características de desenvolvimento mental do homem. A pedra, madeira, os metais, as ligas, os compósitos, e os polímeros constituem os materiais mais importantes da história da humanidade (SILVA e MEI, 2010).

Com o início da manufatura e o desenvolvimento da revolução industrial, o uso dos materiais teve suas aplicações e estudos enfatizados. O desempenho, a quantidade e as aplicações dos processos industriais demandavam investimentos na inovação de técnicas de produção. Os materiais encontrados na superfície já não eram, durante a revolução industrial, suficientes para satisfazer as necessidades. Daí expandiu-se a procura por materiais, pelas mais variadas técnicas. Assim, os metais foram os elementos responsáveis pelo aprimoramento do conhecimento técnico para a produção de ferramentas e instrumentos que facilitassem a sua vida e de aplicabilidade mais fácil.

Com a evolução dos estudos, a ciência dos materiais permitiu a composição e o desenvolvimento de propriedades melhores através de misturas de componentes. Dentre eles, o aço, uma liga ferro carbônica (Fe-C) que permitiu a produção de ferramentas com propriedades microestruturais melhores. Dos aços, surgiram variedades que tinham características particulares, dentre eles os aços inoxidáveis, devido à necessidade de melhorar as propriedades de baixa resistência à corrosão apresentado por materiais produzidos com a liga ou que possuíam matriz de ferro, os ferro fundidos, que também são ligas de carbono com percentuais maiores que 2,1% de carbono e que possuem elevada resistência mecânica e dureza, dentre outros com aplicações e qualidades específicas.

Além disso, a descoberta dos elementos de liga possibilitou o desenvolvimento de ligas com propriedades mais refinadas pela adição de elementos de acordo com as aplicações desejadas, dentre os elementos destacam-

se: cromo, molibdênio, tungstênio, vanádio, enxofre, cobalto, dentre outros; cada um com propriedades e vantagens específicas (NORTON, 2013).

Devido as suas propriedades, os aços ferramenta têm aplicabilidade, principalmente, na indústria metal-mecânica (GGD METALS, 2015). Sua classificação está definida, segundo a AISI, em sete variedades, com propriedades e características particulares.

Os aços AISI D2, da série D, são utilizados para trabalho a frio, possuem elevado teor de carbono com percentuais de cromo, sendo por este motivo ideal para aplicações que requeiram elevada dureza, por isso são utilizados em processos como conformação e corte a frio (GGD METALS, 2015). O aço SINTER 30 é sinterizado e possui adição de Cobalto, o mesmo pode ser aplicado em ferramentas de trabalho a frio que possuem elevada solicitação (VILLARES METALS, 2003).

Tratamentos de superfície têm assumido um papel de crescente importância entre as técnicas de processamento de materiais pela possibilidade de alterar as propriedades físico-químicas, morfológicas, estruturais, magnéticas, térmicas, elétricas e mecânicas dos materiais, para as mais diversas aplicações, sem a necessidade de reprocessamento de todo o material (MILANI et. al., 2010).

O objetivo da modificação de superfície de aços é melhorar o seu desempenho no processo de usinagem, que é a vida útil da ferramenta (definido como o período de tempo que a ferramenta perde a sua utilidade através de desgaste) (CAMPOS, *et al*., 2008).

Uma das técnicas viável, tanto economicamente quanto em critérios de desempenho, é a de deposição de filmes finos na superfície das amostras, desse modo dando a peça, propriedades adicionais que possibilitam o melhoramento das propriedades naturais do material (WASA, *et al*., 2004).

Para a técnica de deposição de filmes finos em materiais, são utilizados variados processos; estes se diferenciam por sua viabilidade econômica e desempenho. Dentre os métodos utilizados, destacam: a deposição química a partir da fase vapor, CVD (Chemical Vapor Deposition), a deposição física a partir da fase vapor, PVD (Physical Vapor Deposition) e a deposição a partir de líquidos (TATSCH, 2000).

Dentre essas técnicas, a deposição física a partir da fase de vapor, PVD destaca-se por sua aplicabilidade e viabilidade econômica, além disso, necessita-se

de temperaturas menores para a realização do processo, contrariando as outras técnicas alternativas (BARBOSA, 2015).

A técnica de deposição física é dividida em fases, uma delas, o *sputtering* reativo, fornece os átomos que se fundem com as partículas ativas do plasma gerando os compostos que serão depositados na superfície de uma amostra. Esse processo se dá por plasma de corrente contínua (ARAÚJO, 2006).

A técnica de gaiola catódica é um aprimoramento da técnica de nitretação iônica convencional, um disco isolante, no caso a alumina (isolante cerâmico), que evita o contato direto com o porta amostra e uma gaiola reveste totalmente a amostra. Os furos da gaiola atuam como cátodo oco, como resultado o plasma não atua na superfície e sim na gaiola metálica, reduzindo quase que totalmente os defeitos inerentes aos efeitos de borda, problemas inerentes a nitretação iônica convencional (ARAÚJO, 2006).

O presente capítulo discorre da revisão bibliográfica sobre os aços ferramentas, suas propriedades, aplicações, uso no revestimento de ferramentas, os métodos de deposição e a composição dos filmes também são evidenciados.

2.2 Aços Ferramenta.

Os aços ferramenta constituem uma classe de ligas ferrosas, empregadas em diversas situações na indústria. E são materiais utilizados em moldes, matrizes, dispositivos e demais componentes mecânicos designados de maneira genérica por “ferramentas”, empregados em processos de corte ou conformação de outros materiais. Apesar de comumente aplicados no setor metal mecânico – em ferramentas de corte ou conformação de metais – os aços ferramenta também são empregados em demais setores, como a indústria de moldes para processamentos de polímeros (plásticos e borrachas) ou para conformação de pós-cerâmicos (MESQUITA, 2004).

Segundo Roberts (1998), os aços ferramentas são produzidos a partir de um projeto de liga que contém elementos de transição, denominados formadores de carbonetos, como Cr, Mo, W e V. Nos aços para trabalho a frio tais elementos visam promover a grande fração volumétrica de carbonetos gerando alta dureza e elevada resistência ao desgaste. Por outro lado, a complexidade observada nestas

microestruturas leva esta classe de aços a apresentar baixos valores de ductilidade e tenacidade, além de difícil usinabilidade.

De acordo com a AISI, os aços ferramenta são classificados como (SILVA e MEI, 2010):

• T, M - Aços rápidos – Utilizados em ferramentas de corte de equipamentos de usinagem que trabalham em altas rotações;

• H – Aços para trabalho a quente – Utilizados em matrizes para trabalho a quente para forjamento, extrusão e fundição em moldes;

• D – Aços para trabalho a frio – Utilizados em matrizes para trabalho a frio de conformação de chapas, extrusão e forjamento a frio;

• W – Aços resfriados em água – Aços de alto carbono e baixa liga;

• S – Aços resistentes ao choque – Aplicados em ferramentas que necessitem de elevada tenacidade na conformação e dobramento de chapas;

• P - Aços para moldes – Aplicados em moldes para plásticos e borrachas.

Os aços da série D (aços para trabalho a frio) compõem uma importante classe dos aços ferramenta. São também chamados de indeformáveis, pois são os menos sujeitos a alterações de forma e dimensões durante o tratamento térmico. O fato de serem temperados em óleo ou ar favorece essa indeformabilidade. Por esse motivo, são indicados para aplicações que exijam cuidadoso controle dimensional, como matrizes para trabalho a frio (forjamento, estampagem, corte, compactação de pós-metálicos etc.) e ferramentas como brochas, alargadores e peças como punções, calibradores etc. (CHIAVERINI, 1996).

2.2.1 Características para aços ferramenta.

De acordo com Chiaverini (1996), os aços ferramenta apresentam características fundamentais como:

- Dureza à temperatura ambiente: a dureza da ferramenta ou matriz deve ser superior à dureza da peça sobre a qual exercerão sua ação de corte, usinagem ou conformação. A dureza depende essencialmente do teor de carbono, a não ser nos aços de elevados teores de elementos de liga.

- Resistência ao desgaste: o desgaste pode causar falhas em muitos tipos de ferramentas. Há, aparentemente, um grande número de fatores que afetam essa propriedade; a composição do aço (que determina o tipo e a composição dos

carbonetos), a suscetibilidade do aço em endurecer por encruamento da superfície, a resistência mecânica do aço, além de fatores estranhos ao material. Também para esta propriedade, o carbono é o elemento de maior influência; entretanto, nos aços altamente ligados, os elementos de liga podem influir, devido à dureza e à distribuição dos carbonetos que se formam.

- Tenacidade: é um característico desejável em qualquer ferramenta ou matriz. Entretanto, difícil é aliar-se os conceitos de elevada tenacidade e alta dureza. A tenacidade pode ser definida como a “capacidade do material deformar-se antes de romper” ou como “a capacidade do material absorver considerável quantidade de energia sem romper”.

- Resistência mecânica: uma elevada resistência mecânica é indispensável, visto que os aços para ferramentas e matrizes devem apresentar a capacidade de suportar esforços estáticos sem o aparecimento de falhas ou de deformação permanente. Exigem-se igualmente altos valores para os limites elásticos e de escoamento. A resistência mecânica é determinada pelos ensaios de tração e torção estática.

- Usinabilidade: evidentemente, não se pode associar às propriedades mencionadas, sobretudo alta dureza e resistência ao desgaste, uma usinabilidade satisfatória. A usinabilidade é tanto menor quanto maior o teor em ligas, visto que se forma um apreciável número de carbonetos duros. Por outro lado, aumentando o teor de carbono e de elementos de liga, mais difícil torna-se o recozimento do material para diminuir sua dureza.

2.2.2 Aço Ferramenta AISI D2.

Aço ferramenta para trabalho a frio com maior aplicação no segmento metal-mecânico, principalmente na indústria de conformação e corte a frio. Pode ser tratado termicamente para durezas elevadas, mantendo boa resistência à fratura. É um aço com alta penetração de dureza na têmpera e excelente estabilidade dimensional e de forma. É capaz de combinar dois ciclos de tratamento térmico diferentes, permitindo com isso o uso posterior de tratamentos superficiais, como a nitretação e o revestimento PVD. Devido sua estrutura, contendo carbonetos duros de cromo, e sua elevada dureza após tratamento térmico, o aço D2 possui excelente resistência ao desgaste, tanto abrasivo quanto adesivo (GGD METALS, 2015).

2.2.3 Aço SINTER 30.

Aço rápido produzido através da metalurgia do pó e sinterizado possuem estrutura de carbonetos extrafina, uniforme e isenta de segregação. Recomendado para ferramentas especiais para trabalho com velocidades de cortes e avanços mais elevados. A adição de cobalto fornece ao SINTER 30 uma resistência ao revenimento superior a outros aços sinterizados, como o SINTER 23. Aplicável em ferramentas para trabalho a frio, de elevada solicitação. As principais características são: usinabilidade, tratável termicamente, alta capacidade de retenção de corte, estabilidade dimensional após beneficiamento, alta tenacidade em durezas elevadas, resistência ao desgaste, e melhoramento de suas propriedades após recobrimento com TiN (VILLARES METALS, 2003).

2.3 Tecnologia de filmes finos.

Filmes finos podem ser definidos por materiais fabricados a partir da deposição de partículas (átomos, moléculas, íons) em um substrato que possui espessura menor que alguns micrometros (WASA, *et al*., 2004).

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 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.

Dessa maneira, a deposição de filmes finos ocorre na seguinte seqüência básica:

1. As espécies unitárias, por impactar o substrato, perdem o seu componente de velocidade normal no substrato (desde que a energia incidente não seja muito alta) e são fisicamente adsorvidas na superfície do substrato;

2. As espécies adsorvidas não estão em equilíbrio térmico com o substrato e inicialmente se movem sobre a superfície do substrato. Nesse processo, eles interagem entre si, formando aglomerados maiores;

3. Os agrupamentos ou *clusters*, como são chamados, são termodinamicamente instáveis e tendem a dissolver com o tempo, dependendo dos parâmetros de deposição. Os parâmetros de deposição são ajustados de modo que um aglomerado colida com outras espécies adsorvidas antes de ser dissolvido e comece a crescer em tamanho. Depois de atingir certo tamanho crítico, o *cluster* torna-se termodinamicamente estável, superando as barreiras da nucleação. Esta etapa envolve a formação de agrupamentos estáveis adsorvidos quimicamente; inicia-se então a fase de nucleação;

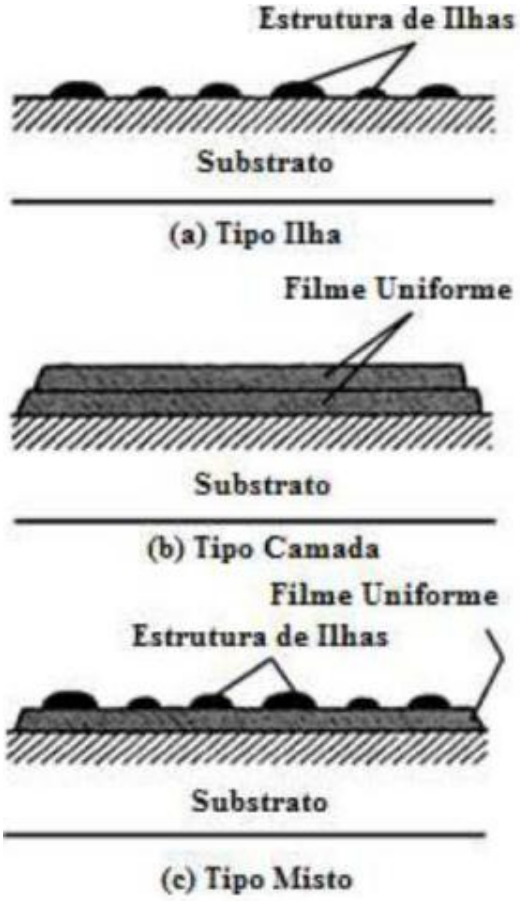
4. Os núcleos críticos crescem em número e em tamanho, até uma densidade de saturação, atingindo a nucleação. A densidade de nucleação e o tamanho médio do núcleo dependem de uma série de parâmetros, tais como a energia das espécies que colidem entre si, a taxa de impacto, as energias de ativação de adsorção, desorção, difusão térmica, temperatura, topografia e natureza química do substrato. Um núcleo pode crescer tanto em paralelo ao substrato por meio de difusão superficial das espécies adsorvidas, como perpendicular a ela por colisão direta das espécies incidentes. No entanto, em geral, a taxa de crescimento lateral nesta fase é muito mais elevada do que o crescimento perpendicular. Os núcleos cultivados são chamados de ilhas;

5. A etapa seguinte ao processo de formação da película é o estágio de coalescência, em que as pequenas ilhas iniciam o processo de englobamento de outras, numa tentativa de reduzir a área não depositada. Esta tendência para formar maiores ilhas, por termoaglomeração, é melhorada através do aumento da mobilidade de superfície das espécies adsorvidas, por exemplo, através do aumento da temperatura do substrato. Em alguns casos, a formação de novos núcleos pode ocorrer em áreas recentemente expostas como conseqüência da coalescência;

6. Ilhas maiores crescem juntas, deixando canais e furos no substrato descoberto. A estrutura dos filmes nesta fase descontínua muda de tipo ilha para o tipo rede porosa. O preenchimento dos canais e furos forma um filme completamente contínuo. Assim, o processo de crescimento pode ser resumido como um processo estatístico de nucleação, crescimento de superfície de difusão controlada dos núcleos tridimensionais, formação de uma estrutura de rede e o

preenchimento superficial do substrato para formar uma película contínua, conforme Figura 2.2. Dependendo dos parâmetros termodinâmicos de deposição e da superfície do substrato, as fases de nucleação e de crescimento inicial podem ser descritas como (a) tipo ilha, chamado de Tipo Volmer-Weber, (b) tipo de camada, chamada de Tipo Frank-van der Merwe, e (c) tipo misto, denominado Stranski-Krastanov, como é ilustrado na Figura 2.1. Em quase todos os casos práticos, o crescimento ocorre pela formação de ilha (WASA, *et al*., 2004).

Figura 2.1 - Processos de deposição de filmes finos: (a) Tipo ilha, (b) Tipo camada, (c) Tipo misto.



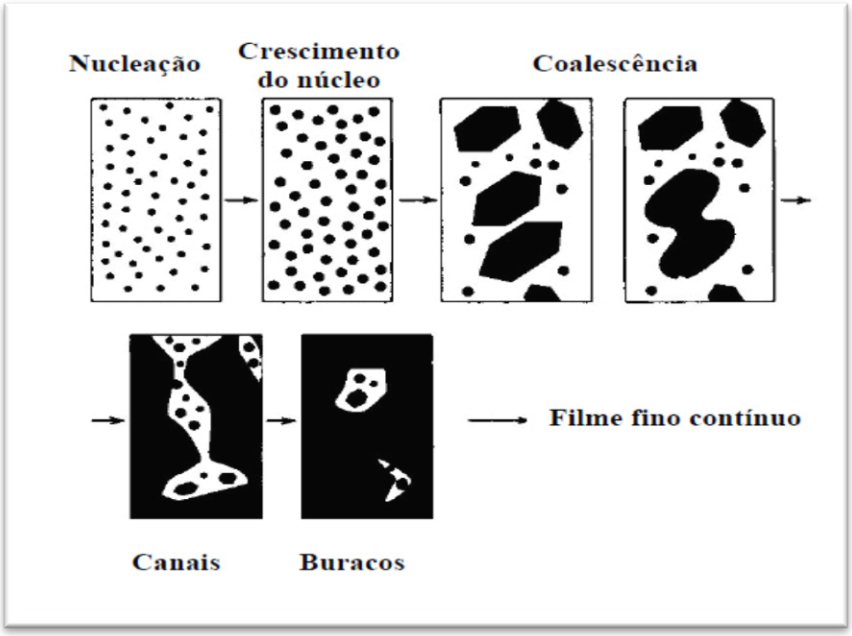
Fonte: Adaptado de Wasa, *et al* (2004).

Novos processos de fabricação de dispositivos eletrônicos, materiais ópticos, revestimentos de ferramentas de usinagem e corte, e peças decorativas foram criadas através do desenvolvimento de novas técnicas que envolvem a deposição de filmes finos. O uso desses filmes finos tornou possível a aceleração no

desenvolvimento de diferentes áreas da engenharia eletrônica e de materiais (KRUG, 2003; SESHAN, 2012).

A engenharia de materiais procura melhorar a deposição de filmes finos, com um melhor controle dos parâmetros de deposição e com uma qualidade cada vez melhor dos filmes formados. Por este motivo, técnicas vêm sendo desenvolvidas e aperfeiçoadas (SOUZA NETO, 2015).

Figura 2.2 - Representação esquemática da seqüência de etapas durante a formação de um filme.



Fonte: Adaptado de TENTARDINI (2004).

Inicialmente, as diferentes técnicas de deposição podiam ser divididas em dois grandes grupos: a Deposição Física de Vapor (PVD) e a Deposição Química de Vapor (CVD). Na deposição física são utilizadas câmaras de alto vácuo, e o material que irá compor o filme fino é levado desde a fonte até o substrato, por meio da diferença de pressão. Na deposição química o filme é formado a partir de uma reação química que ocorre nas proximidades do substrato. Neste caso, a utilização de câmaras de vácuo é descartada, no entanto são necessárias temperaturas elevadas para formar o filme fino no substrato (HÜBLER, *et al*., 1993).

Atualmente, com a busca por produtos cada vez melhores, várias técnicas de deposição se desenvolveram, cada uma com seus princípios físicos e químicos de

operação, e também com suas vantagens e desvantagens, logo a utilização de uma técnica ou outra fica condicionada à finalidade do produto que vai ser produzido.

Tatsch (2000) dividiu os processos de produção de filmes finos em dois grupos fundamentais:

a) Crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo, por exemplo, a oxidação e a nitretação térmica do Silício e a obtenção de Silicatos pela reação do Silício com filmes metálicos depositados.

b) Crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato, sendo subdividida em três subgrupos:

- Deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato. Quando o processo é utilizado para formar filmes monocristalinos ele é denominado epitaxia.

- Deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejada e centrifugada sobre o substrato.

- Deposição física a partir da fase vapor: neste processo, denominada PVD (*Physical Vapor Deposition*) as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*), em um ambiente de processo mantido em baixa pressão e deslocando-se até o substrato onde se condensam na forma de um filme.

Dentro do subgrupo deposição física a partir de fase vapor (PVD) se destacam as técnicas assistidas por plasma, pois as mesmas fornecem filmes finos com qualidade, custos relativamente baixos, e uma composição química pré-determinada (FERNANDES, 2011).

2.4. Plasma.

O plasma também conhecido como “descarga elétrica”, “descarga gasosa” ou “descarga luminescente” é uma diferença de potencial aplicada em um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregada como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas, formando um volume gasoso eletricamente neutro, ou seja, a densidade de elétrons e íons negativos é igual à densidade de íons positivos na região do plasma, e qualquer desequilíbrio eletrônico resulta em um

campo elétrico que movimenta as cargas como forma de restabelecer tal equilíbrio (ALVES JÚNIOR, 2001).

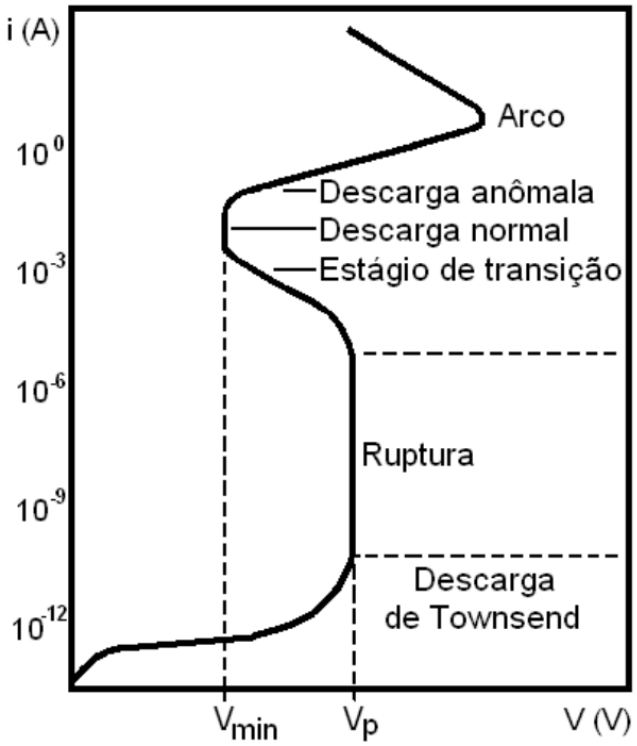
Quando a atmosfera gasosa é posta sobre influência de um campo elétrico, os íons e elétrons livres são acelerados, assim um gás não condutor se transforma em um gás mais ou menos condutor (gás ionizado), e as colisões entre os elétrons energizados e os átomos do gás resultam na produção de mais íons e elétrons através da seguinte equação:

$$e^- + G^0 \rightarrow G^+ + 2e^- \quad (1)$$

Onde G^0 é o átomo deste gás ou molécula do gás no estado fundamental, ou neutras, e G^+ representa os íons presentes na mistura gasosa (ALVES JÚNIOR, 2001).

Devido a essa produção de cargas, é gerada uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre eletrodos, dada pela curva da Figura 2.3. Nesse processo a intensidade do campo elétrico formado altera o regime da descarga.

Figura 2.3 - Curva característica de voltagem-corrente.



Fonte: Adaptado de ALVES JÚNIOR (2001).

Esta curva possui três regiões distintas: na primeira a corrente é baixa porque é proporcional a velocidade com que os íons podem mover-se para os eletrodos. Nestas condições o gás comporta-se como mal condutor. À medida que a voltagem aumenta, também aumentará a velocidade dos íons e elétrons, que serão neutralizados nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, decresce a taxa de aumento da corrente com a voltagem. Se o ritmo de produção de íons e elétrons permanece constante ao se aumentar a voltagem, chega-se a corrente de saturação. Continuando-se a aumentar a voltagem entre os eletrodos, a corrente aumentará porque elétrons adicionais são produzidos. Devido a esses elétrons adicionais uma avalanche de cargas é produzida e uma tensão de ruptura V_p surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura, é denominada de descarga de *Townsend* (SOUSA, 2005).

Nestas condições íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o cátodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga auto-sustentada. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados para o cátodo e produzem novos elétrons secundários. Este processo continua até que uma descarga se torne auto sustentada. O gás se tornará brilhante e haverá uma queda de tensão até um patamar mínimo. Essa região é denominada de descarga normal (SOUSA, 2006).

Quando a voltagem é aumentada ainda mais, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da voltagem para uma pressão constante. Esta região é usada em processos de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e, portanto maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme, é denominada de região “anômala” (ALVES JÚNIOR, 2001). Na descarga anômala, existe uma série de espaços escuros e luminosos que podem ser distinguidos pela distribuição de potencial, densidade de cargas e corrente.

Na deposição por plasma em gaiola catódica, o plasma pode ser composto predominantemente por H_2 e N_2, de forma que o gás hidrogênio serve para retirar óxidos remanescentes e ativar a superfície das amostras e o nitrogênio forma os nitretos os quais se quer depositar (COSTA, 2014).

No plasma formado por H_2 e N_2, as reações mais freqüentes são àquelas determinadas pelas colisões elétrons-moléculas, podendo ser classificadas como (ALVES JÚNIOR, 2001; WANKE, 2003; CHAPMAN, 1980):

- 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:

$$e^- + N_2 \rightarrow 2e^- + N_2^+ \quad (2)$$

$$e^- + H_2 \rightarrow 2e^- + H_2^+ \quad (3)$$

$$e^- + N_xH_y \rightarrow 2e^- + N_xH_y^+ \quad (4)$$

- Excitação - Se a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização, poderá haver as seguintes excitações:

$$e^- + N_2 \rightarrow e^- + N_2^* \quad (5)$$

$$e^- + H_2 \rightarrow e^- + H_2^* \quad (6)$$

$$e^- + N_xH_y \rightarrow e^- + N_xH_y^* \quad (7)$$

Onde * representa estados excitados.

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

$$N_2^* \rightarrow N_2 + h\upsilon \quad (8)$$

$$H_2^* \rightarrow H_2 + h\upsilon \quad (9)$$

$$N_xH_y^* \rightarrow N_xH_y + h\upsilon \quad (10)$$

- Dissociação - 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:

$$e^- + N_2 \rightarrow e^- + N + N \quad (11)$$

$$e^- + N_2 \rightarrow e^- + N^* + N \quad (12)$$

$$e^- + N_2 \rightarrow e^- + N^+ + N^* \quad (13)$$

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

$$N_2^+ + e^- \rightarrow N_2 \quad (14)$$

$$H_2^+ + e^- \rightarrow H_2 \quad (15)$$

$$N_xH_y^+ + e^- \rightarrow N_xH_y \quad (16)$$

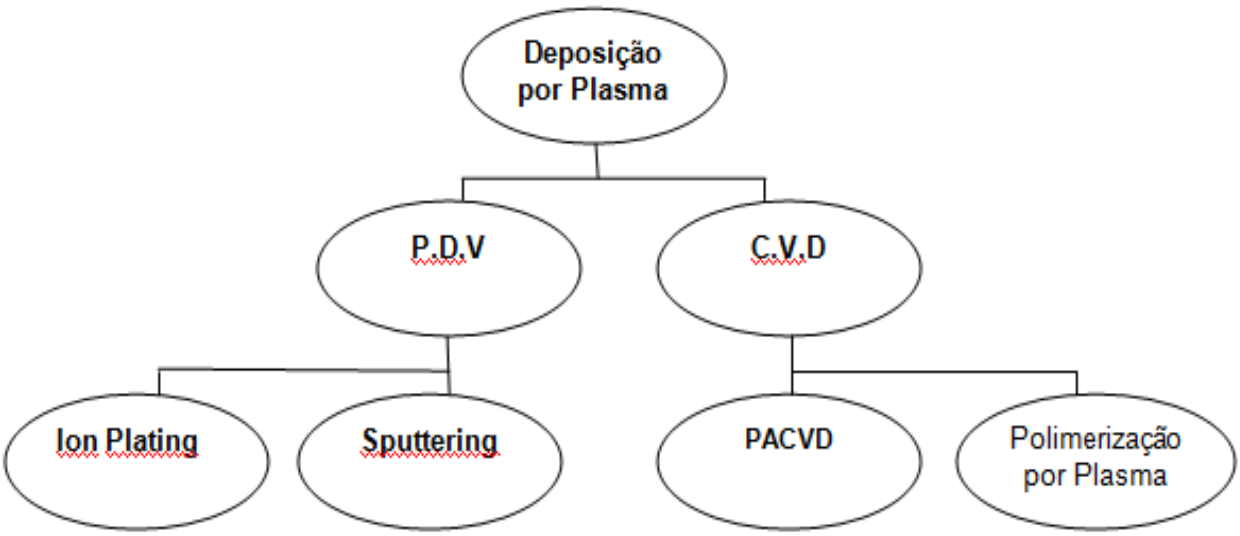
2.5 Técnicas de Deposição por Plasma.

São vários os tipos de deposição por plasma, conforme Figura 2.4. Eles são distribuídos em diferentes famílias que podem estar associados com a energia das partículas, aplicação, semelhança de configuração, dentre outros (ALVES JÚNIOR, 2001).

A deposição física a partir da fase vapor é um processo de deposição atômica no qual um material é vaporizado a partir de um sólido ou líquido na forma de átomos ou moléculas e conduzido na fase vapor através de um ambiente em vácuo ou com um gás ou plasma de baixa pressão, sendo normalmente utilizado para a deposição de filmes com espessuras nanométricas, com a possibilidade de ser utilizado para formar revestimentos com multicamadas ou muito espessos (micrométricos) (SOUZA NETO, 2015).

Uma das mais interessantes e importantes técnicas de deposição por plasma é a que envolve o *sputtering* de uma superfície. Esta técnica será enfatizada neste trabalho.

Figura 2.4 - Processos de deposição por plasma.



FONTE: Adaptado de ALVES JÚNIOR (2001).

2.5.1 Deposição por *Sputtering*.

Neste processo, também chamado de pulverização catódica, uma superfície sólida é bombardeada com partículas energéticas como íons acelerados, desta forma os átomos da superfície do sólido são espalhados devido a colisões entre os átomos da superfície e as partículas energéticas (WASA, *et al*., 2004).

As partículas ejetadas possuem uma energia entre 1 e 100 eV (OHRING, 2001), este fenômeno foi observado pela primeira vez no século XIX. Em 1852, WR Grove foi um dos primeiros a descobrir o *sputtering* enquanto estudava descargas luminescentes. Grove observou que aplicando uma diferença de potencial entre um fio e uma placa polida de prata a uma pressão de cerca de 0,65 mBar a superfície do fio ficava revestida com a prata (MATTOX, 2003). E o início de sua utilização como processo de deposição de filmes foi em 1877 (BURAKOWSKI e WIERZCHON, 1999).

Dessa maneira, o material a ser depositado (material alvo) deve ser colocado polarizado negativamente com respeito ao substrato que está aterrado. Quando um gás neutro é introduzido na câmara de reação, até uma pressão em torno de 0,67 mBar, aplica-se uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato (1 - 2 kV). Os íons positivos são acelerados para o catodo, removendo átomos superficiais (*sputtering*) que são então depositados no substrato (ALVES JÚNIOR, 2001).

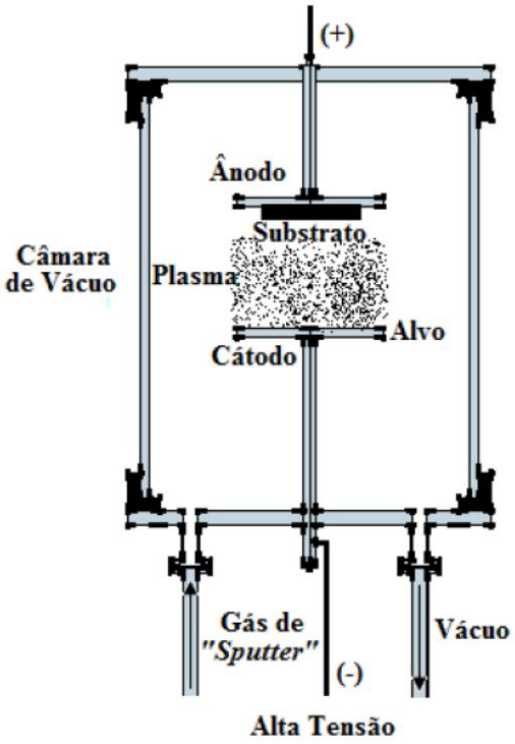
Diversos sistemas de pulverização (*sputtering*) são propostos para deposição filmes finos, incluindo fontes de plasma de corrente contínua, rádio freqüência, *magnetron*, micro-ondas e feixe de íons (MCCLANAHAN e LAEGREID, 1991).

Cada sistema apresenta vantagens e desvantagens em relação ao processo de deposição. Neste estudo o sistema de pulverização que utiliza fontes de plasma de corrente contínua será enfatizado.

2.5.2 Deposição por *Sputtering* de Corrente Contínua.

O caso mais simples de *sputtering* DC é aquele em que o sistema é operado por uma fonte de corrente contínua. Este sistema de deposição catódica é composto por um par de eletrodos planares dentro de uma câmara de alto vácuo, conforme Figura 2.5.

Figura 2.5 - Esquema do sistema de deposição por *sputtering.*



Fonte: Adaptado de COSTA (2014).

Um dos eletrodos é o cátodo e o outro o ânodo. A superfície frontal do cátodo é coberta com materiais-alvo a serem depositados. A câmara é preenchida com gás de pulverização catódica e nos eletrodos é aplicada uma diferença de potencial que provoca uma descarga luminescente formada pela aceleração dos íons livres entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo) através de um campo elétrico. Resultando na deposição de filmes finos sobre os substratos, o que pode ser explicado pelo fato de os átomos do cátodo adquirirem energia suficiente para serem ejetados de seu sítio na rede cristalina, devido ás coleções dos íons do plasma, sendo atraídos para a superfície do substrato por momentos de dipolos e quadripolo de átomos superficiais e perdem sua energia rapidamente para átomos da rede cristalina, se a energia cinética não for muito alta (LEWIS e ANDERSON, 1978; MENTHE *et al*., 1995). O choque e a fixação dos átomos à superfície ocorrem devido às forças de atração eletrostática.

O mecanismo de deposição por *sputtering* de corrente contínua pode ser demonstrado em diferentes fases. Os átomos pulverizados chegam ao substrato e podem ser temporariamente absorvidos, migrar através da superfície ou podem reevaporar. Quando um segundo átomo chega ao substrato, ele pode formar um

dupleto com o primeiro átomo que é mais estável do que um único átomo, e tem mais possibilidades de permanecerem presos. Neste momento novos átomos chegam ao substrato criando tripletos, iniciando-se a fase de nucleação, compondo pequenas ilhas atômicas que se aglutinam em coalescência até formar uma película continua (BOGAERTS, *et al*., 2002).

Normalmente os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas. O tamanho dos grãos depende da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores. A rugosidade de um filme está relacionada com o tamanho dos grãos, deposições em altas temperaturas tendem a produzir filmes menos rugosos e a densidade de um filme pode dar informações sobre sua estrutura física, ou seja, uma densidade menor que a da substância sem tratamento indica a presença de porosidade (THORNTON, 1974; TAKEDA, *et al*., 2001). Como o fluxo de partículas sob o substrato é multidirecional, as regiões mais altas do substrato recebem mais partículas do que os pontos mais baixos. Este fenômeno é conhecido como “efeito sombra”, devido à sombra que os átomos nas regiões mais altas fazem às regiões mais baixas. Como resultado, o filme apresentará rugosidade e em casos extremos poderá apresentar morfologia exclusivamente colunar (SOUZA NETO, 2015).

Uma alternativa ao *sputtering* DC é o *sputtering* reativo, onde o gás neutro é substituído por um gás ativo (O_2, N_2, NH_3, etc.) misturado ao gás inerte de trabalho (Argônio e/ou Hidrogênio) que reage com os átomos arrancados do alvo (ALVES JÚNIOR, 2001).

Segundo Alves Júnior (2001) as taxas de deposição para este tipo de técnica são muito baixas, o que levou ao desenvolvimento de técnicas alternativas que melhorassem estas características, como o *magnetron sputtering* e a pulverização catódica tipo tríodo.

Uma excelente técnica que tem como base uma variação do *sputtering* reativo foi desenvolvida com o objetivo de aumentar as taxas de deposição e eliminar os inconvenientes do *sputtering* DC convencional. Esta técnica é conhecida como deposição por plasma em gaiola catódica e se baseia na utilização de diferentes configurações de cátodo.

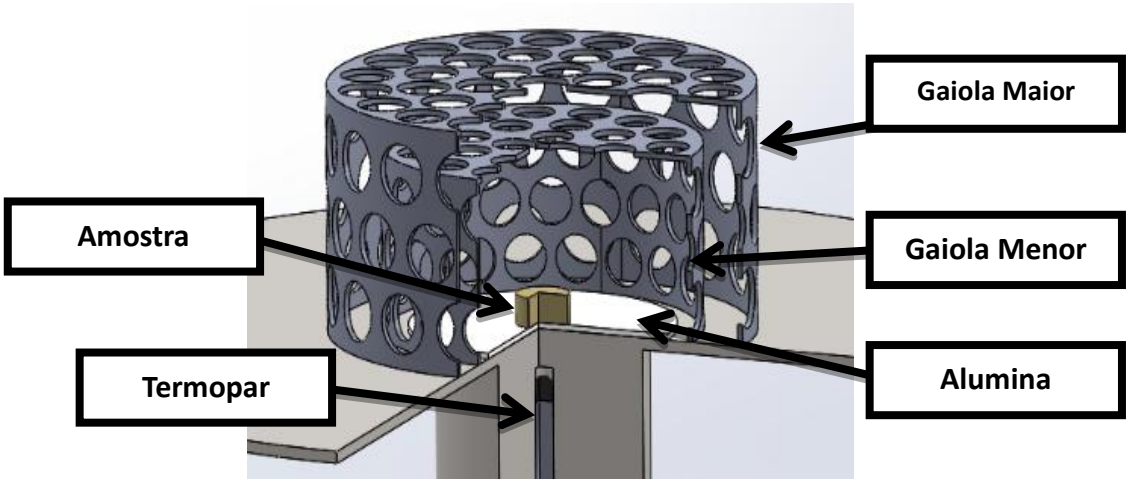
2.5.3 Deposições em Gaiola Catódica.

A técnica de deposição por plasma em gaiola catódica é um processo de *sputtering* reativo, as amostras estão isoladas eletricamente, sob um disco cerâmico isolante (alumina) e alimentada por uma fonte de tensão contínua onde existe uma diferença de potencial que tem atuação somente na parte exterior da gaiola, e não da parte interna da gaiola e nos elementos presentes no seu interior.

A principal vantagem desta técnica de deposição é a formação de uma camada uniforme, independente do formato e do tamanho da amostra utilizadas (SOUSA, 2007).

A gaiola catódica é um dispositivo que consiste em uma tela de formato cilíndrico com diâmetro e altura definidos a partir das dimensões da amostra que será tratada, conforme Figura 2.6.

Figura 2.6 - Vista em corte da adaptação da gaiola catódica.



FONTE: Autoria Própria (2016).

A técnica convencional não obedecia a critérios de geometria, porém a técnica (Depósito de Patente número PI0603213-3) obedece a critérios de geometria definida para a obtenção e potencialização do efeito de cátodos, assim uma infinidade de cátodos cilíndricos (furos) são feitos na gaiola, de modo a obter camadas de revestimento e tratamentos superficiais em três dimensões. Essa técnica também reduz os defeitos da técnica de catodo único, que requeria controle do posicionamento das amostras a sofrerem tratamento térmico (SOUSA, 2014).

Quando o plasma envolve a gaiola catódica e a pressão de trabalho atinge um patamar de 2,5 mBar observa-se a intensificação da luminosidade do plasma em cada furo da gaiola provocando o efeito de cátodo oco, mostrado na Figura 2.7, com o direcionamento da região luminescente do plasma para fora dos furos da gaiola provocado pela diferença de potencial entre essas regiões, indicando que o *sputtering* dos átomos se dá sobre a gaiola, evitando que a superfície das amostras sofra danos. Os átomos arrancados combinam-se com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra (ARAÚJO, 2006). Dessa forma, como no processo de deposição por cátodo oco único, a gaiola deve ser confeccionada com o material que reagirá com os gases na câmara de tratamento revestindo a superfície do substrato.

Figura 2.7 - Aspecto visual do plasma formado na gaiola catódica durante tratamento termoquímico de nitretação.

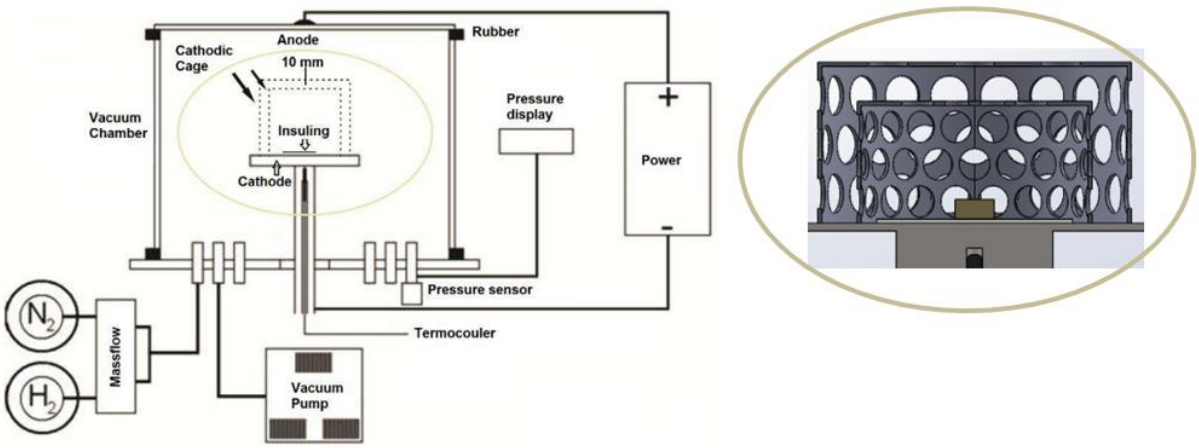
FONTE: Adaptado de ARAÚJO (2006).

Comparado com processo de deposição com cátodo oco único onde as partículas pulverizadas são direcionadas para a amostra pelo fluxo do gás e pela diferença de pressão parcial entre a câmara e a cavidade do cátodo, no processo de

deposição via gaiola catódica as partículas presentes são pulverizadas através da gaiola sobre as amostras com ajuda de um duto conectado ao sistema de vácuo, fazendo com que as espécies ativas atinjam todos os pontos da superfície da peça, permitindo a deposição de uma camada uniforme independente da forma geométrica e das dimensões das amostras (SOUSA, 2007; ARAÚJO, 2006).

A deposição em gaiola catódica (DGC) tem se mostrado uma técnica com aplicabilidade prática e econômica viável, além de reduzir os defeitos superficiais, garantindo assim qualidade e padronização na deposição das amostras.

Figura 2.8 – Sistema de deposição a plasma com destaque para as duas gaiolas em corte mostradas à direita.



FONTE: Adaptado de SOUSA *et. al* (2013).

2.6 Nitreto de Titânio (TiN).

Nas últimas décadas filmes finos de TiN vêm sendo largamente utilizados na medicina e na odontologia como revestimentos com elevada biocompatibilidade para implantes (CHUNG, *et al.*, 2004).

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 (TENTARDINI, 2004).

Apesar do titânio (Ti) estar classificado no grupo dos metais na tabela periódica, afirma-se que o nitreto de titânio é um composto cerâmico formado por

átomos de nitrogênio e titânio, sendo que a fase mais comum do nitreto de titânio é a composição estequiométrica TiN (DAUDT, 2012).

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).

Diferentes nitretos de titânio, com composição química distinta, podem ser formados dependendo da quantidade de átomos de nitrogênio presentes. Esses nitretos têm diferentes fases com estruturas cristalinas distintas, pode-se citar a fase TiN cúbica de face centrada com o nitrogênio nos sítios octaédricos, a fase ε-TiN tetragonal, a fase δ-Ti2N cúbica e a fase ε-Ti2N tetragonal (ZHECHEVA, *et al*., 2005).

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 conseqüência prolongar a vida dessas ferramentas. Ainda hoje o nitreto de titânio é muito utilizado como revestimento em ferramentas de corte e em rolamentos (PENG, *et al*., 2003).

Dependendo da fase presente, a composição química e a espessura, os filmes de nitreto de titânio podem ter diferentes colorações, de acordo com Roquiny *et al* (1999) a cor do nitreto de titânio depende da relação Nitreto e Titânio, variando desde o cinza claro até o marrom avermelhado, sendo em condições estequiométricas dourado. Facilmente obtém-se o TiN dourado, com aparência similar ao ouro, que é muito utilizado como revestimento decorativo substituindo o ouro em bijuterias e artigos de decoração em geral.

Smith *et al* (2001) obteve filmes finos de TiN com elevada relação Ti/N (1:3) sem destruir as propriedades metálicas características do TiN estequiométrico. Segundo ele, 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 uma janela 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 é interessante por promover uma economia no consumo de energia.

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 μΩcm) em relação aos filmes de Ti puro (65 μΩcm), 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).

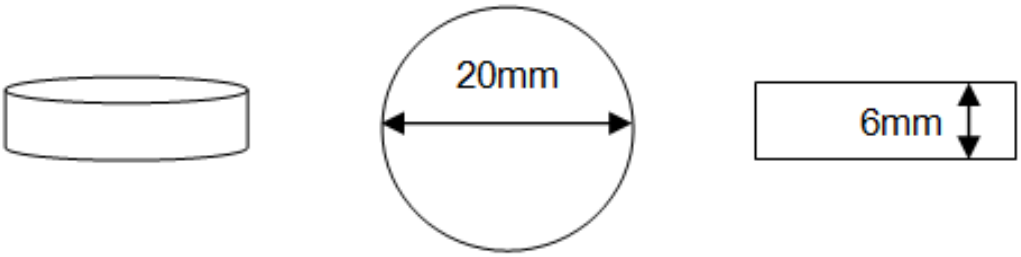
CAPÍTULO 03

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das Amostras.

Os materiais utilizados nesse estudo são amostras cilíndricas de aço AISI D2 e aço SINTER 30, com diâmetro de 20 mm e altura de 6 mm, de acordo com a Figura 3.1, para a deposição em gaiola catódica. Foram utilizadas 9 amostras de cada aço no total, sendo 03 amostras para cada duração dos tratamentos.

Figura 3.1 - Dimensões das amostras de Aço AISI D2 e Aço SINTER 30.



FONTE: Autoria própria (2016).

As amostras foram lixadas com lixas de granulometrias 200, 320, 400, 600, 1000 e 1200 mesh, polidas em disco de feltro em pasta de diamante de 6, 3 e 1 µm. Finalmente, foram limpas por ultra-som da marca Sonic-Teck (modelo Ultrasonic Cleaning), imersas em acetona e secas em jato de ar quente.

As Composições químicas das amostras estão indicadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composições químicas das ligas (% em peso balanceado em ferro).

Aço	C	Cr	V	Mo	Si	W	Co	Fe
AISI D2	**1,50**	**12,00**	**0,90**	**0,95**	**0,30**	**-**	-	**Balance**
Sinter 30	**1,29**	**4,20**	**3,10**	**5,00**	**-**	**6,30**	**8,40**	**Balance**

FONTE: Adaptado de Villares Metals, 2003.

3.2 Preparação das Gaiolas.

A gaiola catódica consiste numa tela feita de titânio que é montada sobre o porta amostra do reator e envolve as amostras de aço AISI D2 e SINTER 30.

As gaiolas foram feitas a partir de uma folha de titânio grau 2 com 2 mm de espessura. Elas consistem em dois cilindros concêntricos, a maior com dimensões de diâmetro e altura de respectivamente: 65 mm e 45 mm. A gaiola menor possui como dimensões de diâmetro e altura, respectivamente 45 mm e 35 mm. As tampas das gaiolas consistem em discos também feitos de titânio. Nas paredes das gaiolas são feitos furos com 08 mm de diâmetro cada, com distância entre os centros dos furos adjacentes de 9,2 mm, conforme Figura 2.6.

Um disco de alumina com 30 mm de diâmetro e 03 mm de espessura é utilizado para manter a amostra isolada, de maneira que a mesma não seja polarizada e que, conseqüentemente, o plasma não aja diretamente em sua superfície, e sim na superfície das gaiolas que estão polarizadas.

As amostras foram posicionadas no interior da gaiola menor, e sobre esta foi posicionada de forma concêntrica a gaiola maior, de acordo com a Figura 2.6.

As gaiolas também passaram por um processo de limpeza, que consiste em um lixamento com lixa de granulometria de 360 mesh e um banho em solução à base de HF e HNO_3. Este último também é realizado em um equipamento de ultrassom da marca Sonic-Teck (modelo Ultrasonic Cleaning) durante 10 minutos.

3.3 Equipamentos de deposição por plasma.

O sistema utilizado na produção dos filmes de nitreto de titânio consiste em um reator (câmara de vácuo), no qual é acoplado um sistema de alimentação de gases, uma fonte de tensão e sensores eletrônicos. Este equipamento foi desenvolvido pelo Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), sendo aperfeiçoado e modificado pelo Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI). De forma geral, é um sistema simples e de baixo custo.

Souza Neto (2015) e Daudt (2012) conseguiram revestimentos de TiN com maior qualidade, maior espessura e melhor estequiometria a partir de uma

atmosfera redutora composta por maior quantidade de H_2, tendo em vista que o mesmo auxilia na remoção de óxidos aderidos à superfície da gaiola.

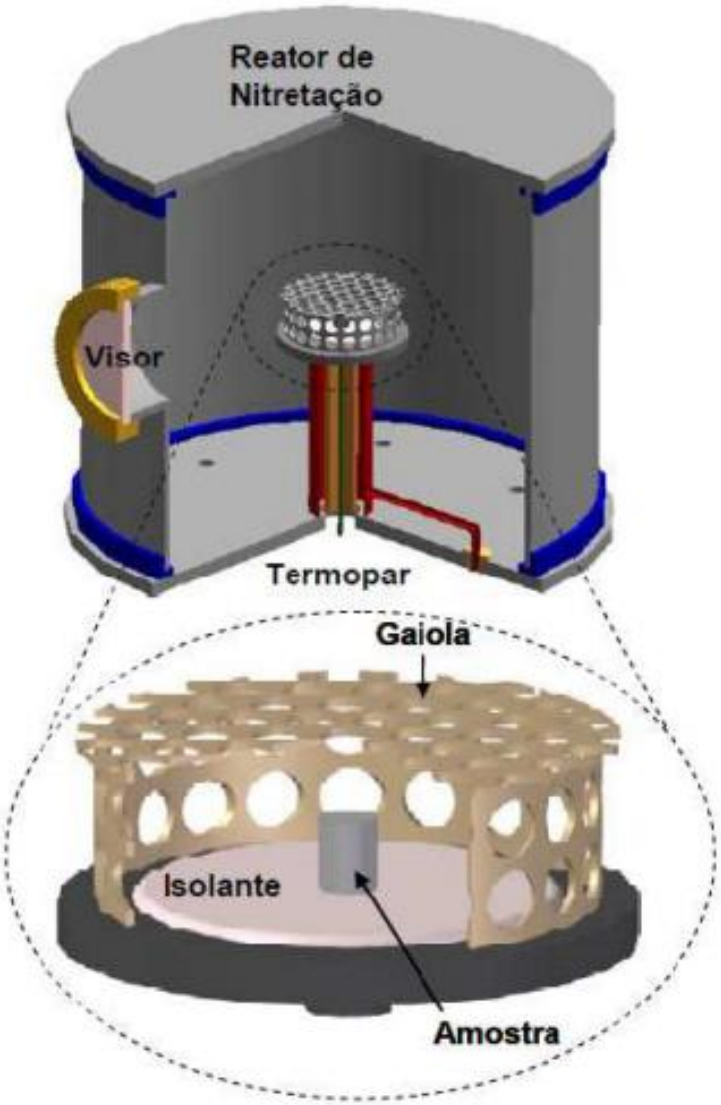
3.3.1 Reator.

A câmara do reator de plasma é fabricada em aço inoxidável austenítico e consiste em um cilindro com 30 cm de diâmetro e 40 cm de altura, resultando em um volume útil aproximado de 28 dm^3. Flanges circulares com o mesmo diâmetro da câmara são utilizados para fechar as extremidades e também são construídas de aço inoxidável austenítico. Na parte inferior a flange é vedada por solda, e na parte superior, que envolve a tampa, a flange é vedada por uma graxeta circular de borracha de fluorcarbono (*Viton*®) com perfil em “L”. O flange inferior dispõe de acessos radiais para a conexão do sensor de pressão, conexão da bomba de vácuo, entradas e saída de gás.

Um multímetro é utilizado para monitorar a temperatura, onde são fornecidos valores convertidos em graus Celsius, que está ligado a um termopar do tipo K (cromel-alumel) instalado na extremidade inferior do ponto central do porta amostra, servindo-o também de base de sustentação.

O ânodo do sistema está conectado ao terminal positivo da fonte de potência, no flange superior do reator (tampa do reator), através de um parafuso que o fixa no centro da circunferência, fechando o caminho da corrente no circuito do reator. Uma janela lateral confeccionada em quartzo permite observar todo o processo de deposição. A Figura 3.2 mostra um corte do reator, onde estão presentes uma gaiola e uma amostra em cima do isolante.

Figura 3.2 - Corte do reator de plasma destacando o posicionamento das gaiolas, da amostra e do isolante.



FONTE: Adaptado de SOUSA (2007).

3.3.2 Sistema de vácuo.

A obtenção da pressão de trabalho durante o processo de deposição por gaiola catódica é feita utilizando-se um sistema de vácuo. Este sistema é composto por uma bomba de vácuo de palhetas rotativas seladas a óleo, modelo M30, fabricada pela Edwards®, com capacidade de vácuo de até 0,2 mBar controlado por uma válvula do tipo agulha. Um sensor de pressão BARATRON® modelo 627D da Mks®, é utilizado para monitorar a pressão de trabalho, esse sensor é do tipo membrana capacitiva com temperatura controlada em 45°C e precisão de 0,12%

com fundo de escala de 13,3 mBar. Um leitor multicanal PDR 2000 da Mks® é utilizado para fazer a leitura da pressão. Tanto a bomba de vácuo quanto o sensor de pressão são acoplados na parte inferior do reator de plasma.

3.3.3 Sistema de alimentação de gases.

Mangueiras de material polimérico são utilizadas para as interligações entre os cilindros, controladores e reator. O ajuste e a medição da alimentação dos gases é feita por um sistema controlador de fluxo de massa formado por dois equipamentos sendo o primeiro da marca Mks® e modelo 1179A e o segundo da marca Mks® e modelo 247D, de quatro canais, este último é bifuncional, pois permite visualizar a leitura do fluxo de gases em um display.

3.3.4 Fonte de alimentação.

A fonte que gera a descarga luminescente característica do plasma é de potência em corrente contínua. Esta fonte de tensão é composta por um sistema variável de tensão de 5 kVA, com saída de 0 a 250 VaC, um transformador e um sistema de retificação em ponte que se divide em quatro, com ligações em série, formando um retificador de alta tensão. Tensão esta ajustável, com saída de 0 a 1,2 kV e intensidade de corrente contínua de até 2 A.

3.4 Parâmetros do processo de deposição por plasma.

Após as gaiolas e amostra estarem posicionadas na parte interna do reator de plasma é realizado o vácuo. É iniciado o processo chamado de *pré-sputtering*, que consiste em uma limpeza da superfície das duas gaiolas e da amostra feita em atmosfera de plasma de hidrogênio durante 30 minutos em uma temperatura de 300°C, que serve para a remoção de óxidos e possíveis contaminações, promovendo também a ativação da superfície. Foi realizado esse procedimento em todas as deposições.

Esta etapa é de grande importância para a deposição de nitreto de titânio através da gaiola catódica, pois a presença de óxidos e outras contaminações

dificultam o *sputtering* da superfície da gaiola, ou seja, fica mais difícil arrancar os átomos de titânio da superfície da gaiola, o que torna o processo ineficiente.

A deposição propriamente dita ocorre após o *pré-sputtering,* quando é inserida no reator de plasma uma mistura de hidrogênio e nitrogênio. Dessa maneira, os átomos de titânio que são arrancados da superfície da gaiola se combinam com o nitrogênio da atmosfera do plasma e formam os nitretos, que pela diferença de pressão se depositam na superfície das amostras.

As amostras foram tratadas nas condições descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Condições utilizadas na produção do filme fino de TiN.

Amostras (Aço)	**Pressão (Pa)**	**Temperatura (ºC)**	**Duração do Tratamento (horas)**	**Atmosfera Nitretante**
1, 2 e 3 (AISI D2)	150	400	4	12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2)
4, 5 e 6 (AISI D2)			5	
7, 8 e 9 (AISI D2)			7	
10, 11 e 12 (SINTER 30)			4	
13, 14 e 15 (SINTER 30)			5	
16, 17 e 18 (SINTER 30)			7	

FONTE: Autoria Própria (2016).

3.5 Caracterizações.

3.5.1 Espectroscopia *Raman.*

A espectroscopia *Raman* é utilizada para detectar vibrações nas moléculas e a partir destas vibrações fornecer informação sobre a composição química e estruturas físicas de materiais, identificando substâncias a partir dos padrões espectrais característicos “impressões digitais”, determinando assim quantitativamente ou semi-quantitativamente um composto ou fase em um material. As amostras podem ser examinadas em toda uma gama de estados físicos, por exemplo, na forma de sólidos, líquidos ou vapores, substâncias quentes ou frias, em grandes quantidades, na forma de partículas microscópicas ou como camadas de superfície. A espectroscopia *Raman* alcançou recentes avanços em termos de

tecnologia na simplificação do equipamento, reduzindo substancialmente problemas anteriores, melhorando assim a confiabilidade do uso desta técnica. Na prática, a espectroscopia *Raman* moderna é simples; os parâmetros variáveis do instrumento são poucos, a manipulação espectral é mínima e uma interpretação simples dos dados pode ser suficiente (SMITH e DENT, 2005).

De acordo com a literatura proposta por Cheng (2002), os modos vibracionais das bandas transversais acústicas (TA), transversais ópticas (TO), longitudinais acústicas (LA) e longitudinais ópticas (LO) estão inteiramente relacionados com a proporção N/Ti, assim, quando a disposição dos picos e larguras das bandas de vibrações indicadas pelo espectro *Raman* mudam, há influência direta na razão/proporção destes dois elementos, para o filme depositado. Assim, as frações das áreas relacionadas aos modos vibracionais transversal óptico (TO) e longitudinal óptico (LO) estão relacionadas aos átomos de N_2 que são mais leves, e os átomos de Ti à transversal acústica (TA) e à longitudinal acústica (LA), por se tratar de um átomo mais pesado. Para obtenção da razão de nitrogênio-titânio do filme tomou-se como base a afirmação de Cheng *et al* (2002) e discutida por Vasconcellos *et al* (2007), onde afirma que a razão N/Ti está relacionada às frações de áreas dos picos das bandas acústica e ópticas das curvas obtidas a partir dos espectros *Raman*.

Um espectrômetro *Raman* da marca BRUKER, modelo Senterra, equipado com câmera CCD, utilizando um feixe de 785 nm para excitação das amostras, foi utilizado para observar as propriedades vibracionais dos filmes de TiN obtidos.

Um Microscópio Óptico da marca Olympus, que é acoplado ao espectrômetro *Raman*, foi utilizado para focalizar as amostras, com um aumento de 50 vezes, potência incidente de 10 mW e resolução de 4 cm^{-1}, realizando 20 varreduras de 10 segundos. O espectrômetro é pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (Limav) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), localizado no Centro de Ciências da Natureza. Nove regiões distintas de cada amostra foram analisadas para avaliar a homogeneidade do filme depositado, sendo o resultado a média entre as mesmas.

3.5.2 Difração de Raios X- DRX.

A obtenção de difratogramas em diferentes ângulos de incidência torna possível a obtenção de informações estruturais de camadas superficiais com

espessuras distintas, de modo que a comparação das intensidades relativas de picos de diferentes fases permite concluir sobre a homogeneidade da distribuição de fases em profundidade (LIMA, 2010 e CULLITY, 1978).

A detecção e identificação das fases presentes na camada depositada na superfície das amostras foram feitas através de Difração de Raios-X e do *software* X'PERT DATA COLLECTOR da PHILIPS. As análises foram realizadas utilizando linhas Cu Kα (comprimento de onda: 0,154 ηm), operado a 40 kV no instrumento de DRX marca PHILIPS – modelo X'PERT do Laboratório de Materiais da Universidade Federal do Ceará - UFC. A identificação de fases foi feita por meio do *software* X'Pert High Score Plus.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de obtenção de imagens de uma superfície que utiliza fonte de elétrons ao invés de luz. A principal vantagem na utilização desta técnica é a larga profundidade de foco, que permite que uma grande área da superfície seja observada simultaneamente. Produz imagens de alta resolução e não requer uma elaborada preparação de amostras quando estas são condutoras (ARAÚJO, 2006).

A técnica de MEV foi usada para avaliar qualitativa e quantitativamente a camada depositada, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL30 ESEM da marca Philips pertencente ao Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

A medida da espessura das camadas depositadas através da técnica da gaiola catódica foi feita através da visualização da seção reta transversal das amostras.

O acessório EDX do MEV foi utilizado para realizar as espectroscopias de Energia Dispersiva de Raios-X das amostras, com tensão de aceleração de 20 kV, ângulo de saída ("*take off*") de 55,0º e distância de trabalho de aproximadamente 17 mm para a determinação dos elementos químicos presentes nos filmes depositados.

O EDS foi realizado para a determinação quantitativa das composições dos elementos presentes nos filmes. Foram detectados Raios-X característicos emitidos através da interação inelástica do feixe eletrônico com os elétrons dos orbitais

internos dos átomos do material, permitindo, dessa forma, a identificação dos átomos presentes no volume de interação; isso para averiguar quantitativamente a relação das espécies do filme de TiN depositado.

3.5.4 Microscopia Óptica.

A microscopia óptica foi utilizada para observar a microestrutura da camada de nitretos formada na superfície do substrato. Para isso as amostras foram embutidas em resina acrílica. Posteriormente foram lixadas e polidas, seguindo o mesmo procedimento para preparação das amostras, descrito em 3.1.

As amostras foram atacadas quimicamente com Nital a 3% para dar contraste e revelar as fases da microestrutura tanto da camada como do núcleo do material.

As imagens foram obtidas com aumento de 50 vezes e a espessura da camada e da zona de difusão mensuradas com microscópio óptico TOPCON e a captura de imagem foi feita através do *software Image Pro-Plus* pertencente ao Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

CAPÍTULO 04

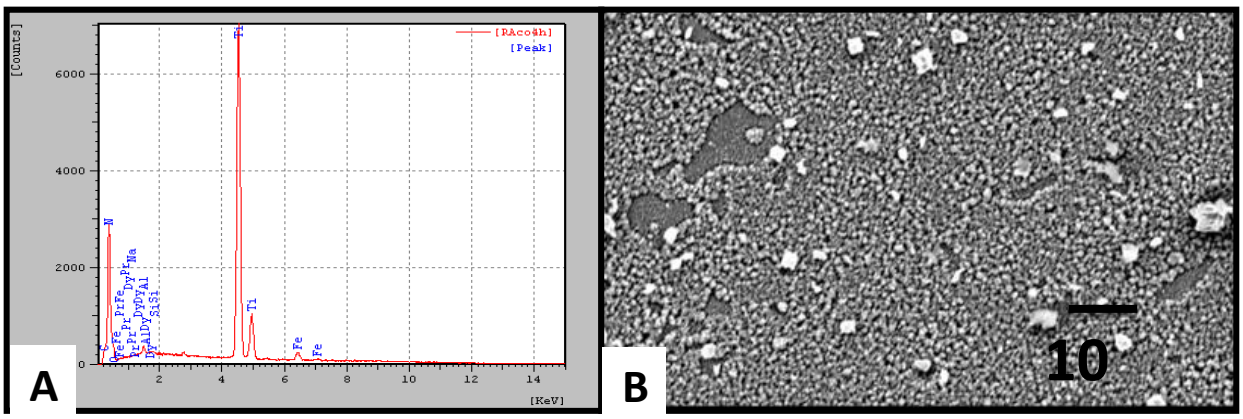
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para Espessura de Camada (MEV), Microscopia Óptica, EDS, RAMAN e DRX, com o intuito de avaliar a influência que o tempo exerce no desenvolvimento e nas propriedades da camada de nitretos depositada através da gaiola catódica.

4.1 Aço AISI D2

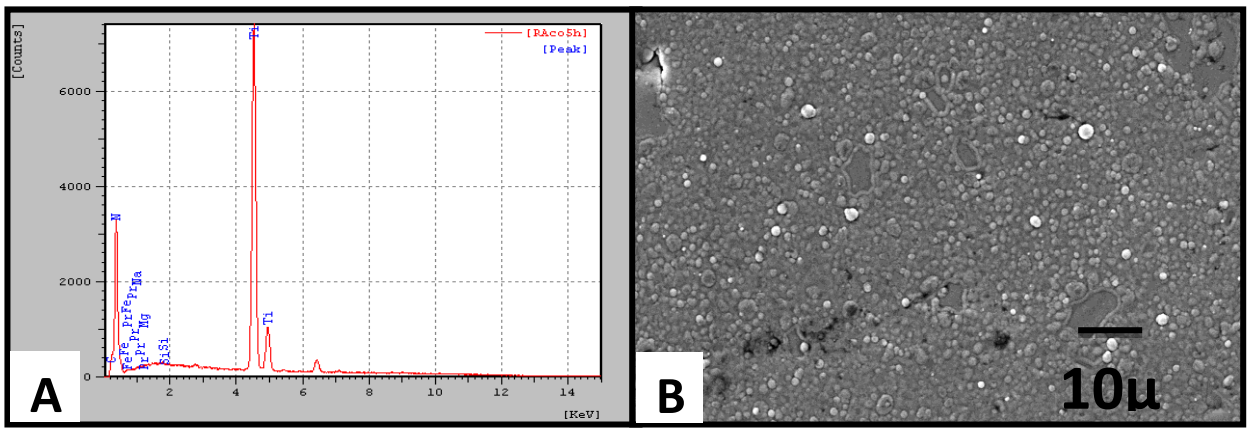
As Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 mostram as caracterizações de EDS e MEV.

Figura 4.1 – Imagem EDS (A) e MEV (B) do aço D2 depositado 4h a 400 ºC.



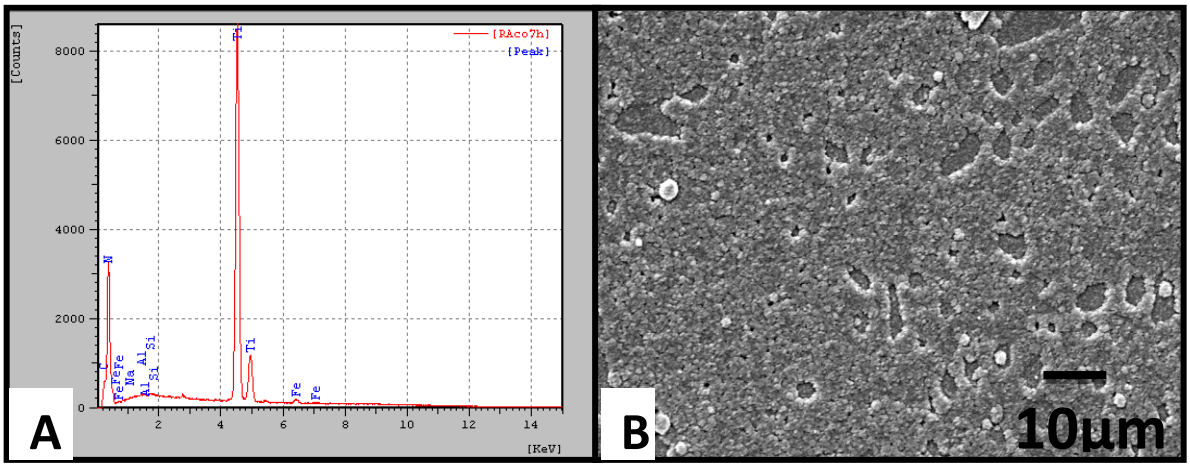
FONTE: Autoria própria (2016).

Figura 4.2 – Imagem EDS (A) e MEV (B) do aço D2 depositado 5h a 400 ºC.



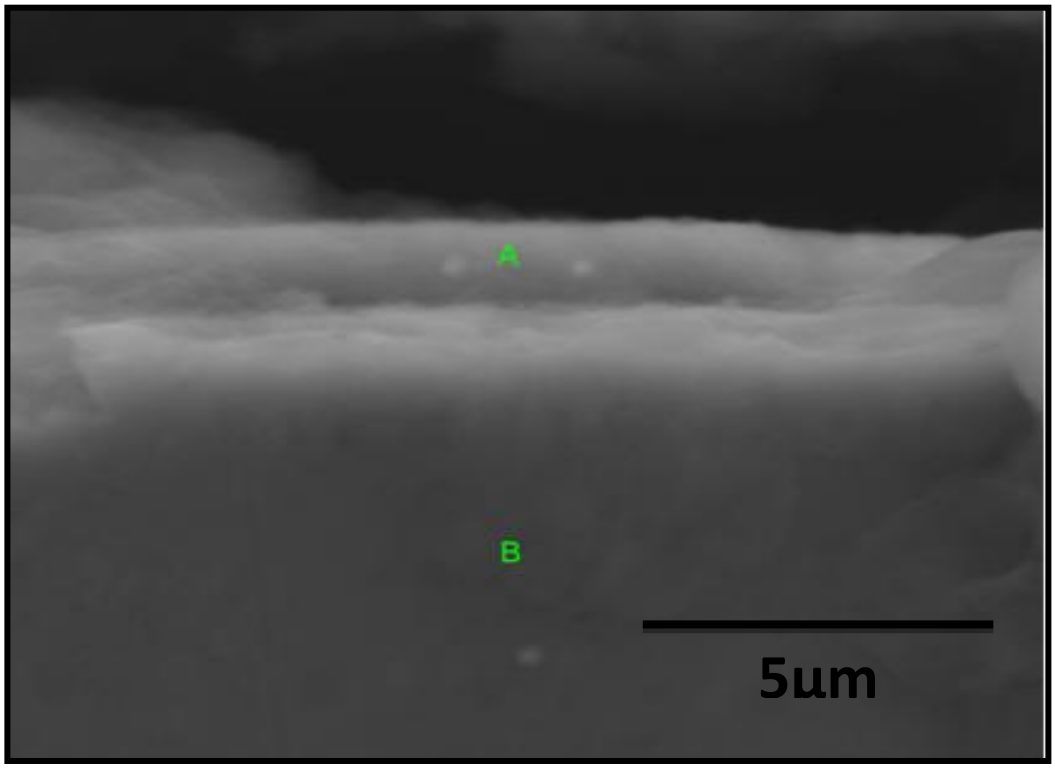
FONTE: Autoria própria (2016).

Figura 4.3 – Imagem EDS (A) e MEV (B) do aço D2 depositado 7h a 400 ºC.



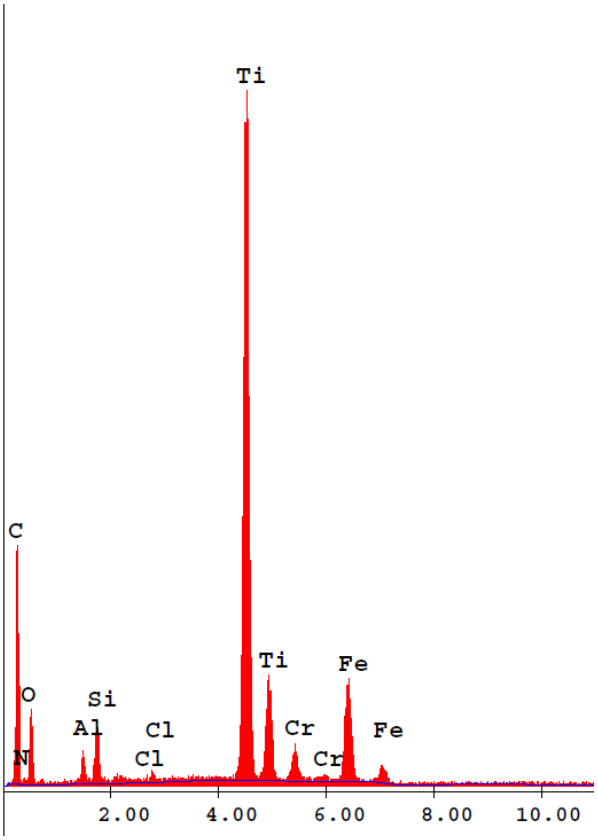
FONTE: Autoria própria (2016).

Figura 4.4 - MEV da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



FONTE: Autoria própria (2016).

Figura 4.5 – EDS do Ponto “A” da Figura 4.4 (filme depositado) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).

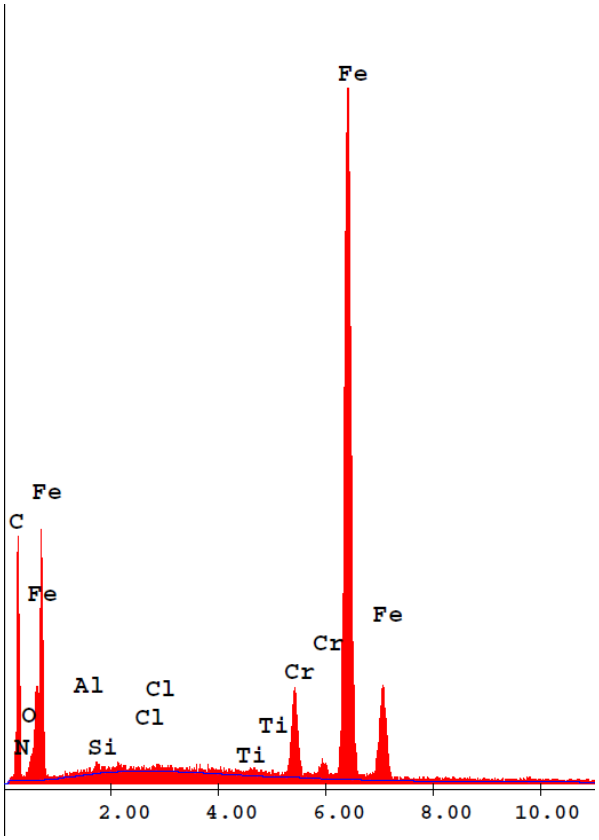


EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %
C K	52.26	64.89
N K	3.71	3.95
O K	26.93	25.10
AlK	1.41	0.78
SiK	2.36	1.25
ClK	0.07	0.03
TiK	10.00	3.11
CrK	0.71	0.20
FeK	2.57	0.69
Total	100.00	100.00

FONTE: Autoria própria (2016).

Figura 4.6 – EDS do Ponto “B” da Figura 4.4 (substrato) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %
C K	62.46	77.87
N K	5.27	5.64
O K	11.35	10.63
AlK	0.26	0.14
SiK	0.55	0.29
ClK	0.06	0.02
TiK	0.07	0.02
CrK	1.68	0.48
FeK	18.29	4.90
Total	100.00	100.00

FONTE: Autoria própria (2016).

As análises de EDS ajudam a comprovar, respectivamente, que as camadas apresentadas nas Figuras 4.1 (A), 4.2 (A), 4.3 (A) e 4.5 são compostas predominantemente por nitrogênio e titânio.

Foram realizadas em cinco pontos diferentes de cada amostra as análises de EDS. Em todas se obteve a presença de nitrogênio e titânio, com porcentagens atômicas muito semelhantes para esses elementos, o que comprova a uniformidade do filme depositado por gaiola catódica. Isso é devido à realização do tratamento com a utilização de duas gaiolas concêntricas, o que aumenta a taxa de deposição, formando em todas as condições camada micrométrica relativamente espessa nos substratos das amostras.

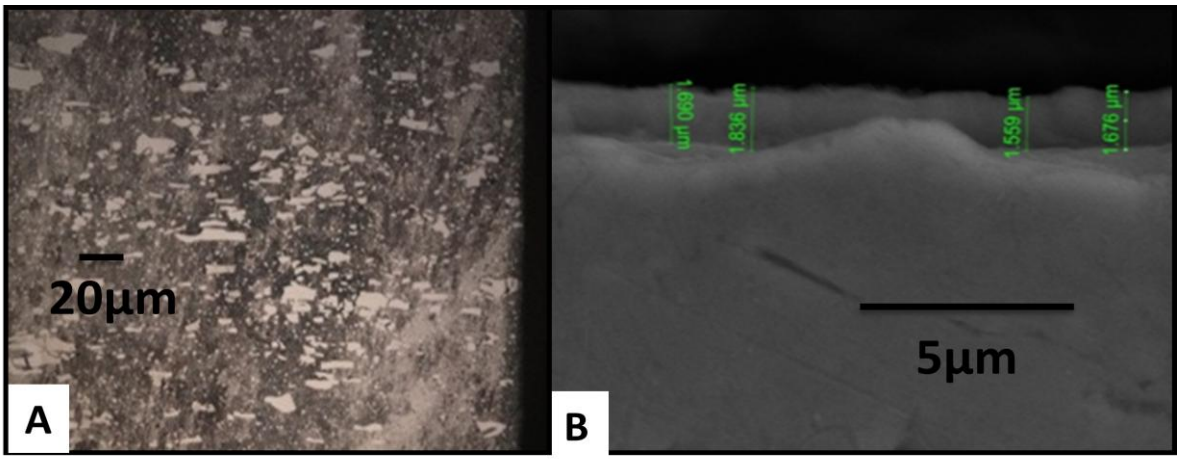
As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 destacam a comparação da composição química em dois pontos da amostra: (A) pertencente ao filme depositado e (B) pertencente ao substrato. O ponto (A) apresenta elevado percentual de titânio, conforme observado acima. Enquanto o ponto (B) apresenta elevado teor de ferro, sendo perfeitamente aceitável, pois as deposições foram feitas em um substrato de aço AISI D2, que é uma liga ferro-carbono.

As caracterizações do MEV nas Figuras 4.1 (B), 4.2 (B), 4.3 (B) e 4.4 mostram a superfície, destacando a microestrutura, e evidenciando a presença dos carbetos de cromo, característica marcante do aço D2 por apresentar elevados teores carbono e de cromo.

Os carbetos de cromo são responsáveis pela elevada dureza nesses aços, o que possibilita a aplicação em ferramentas de corte.

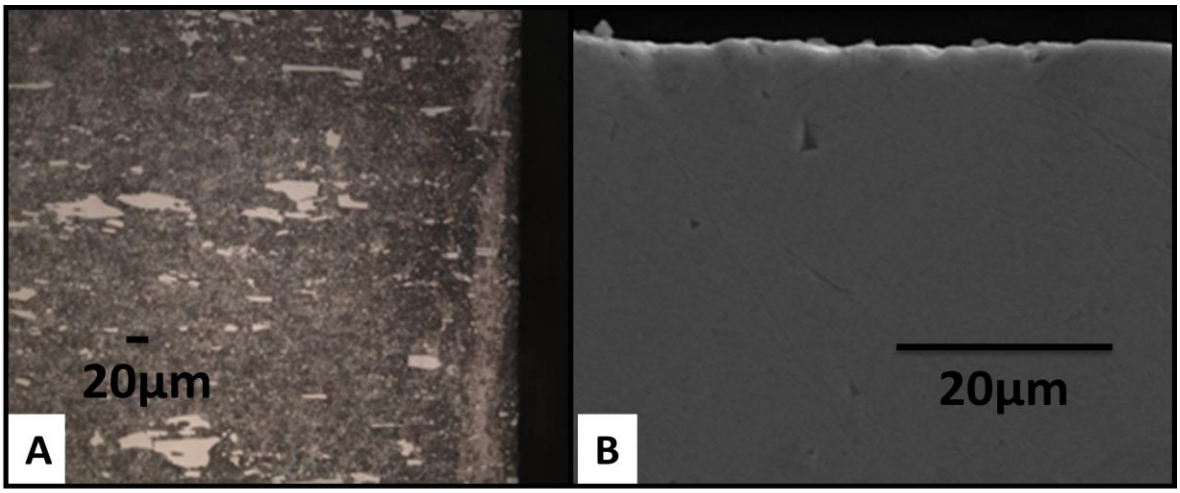
As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam imagens de MO e MEV destacando a espessura do filme de TiN depositado na superfície das amostras de aço AISI D2.

Figura 4.7 – Microscopia Óptica (A) e MEV (B) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 4 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



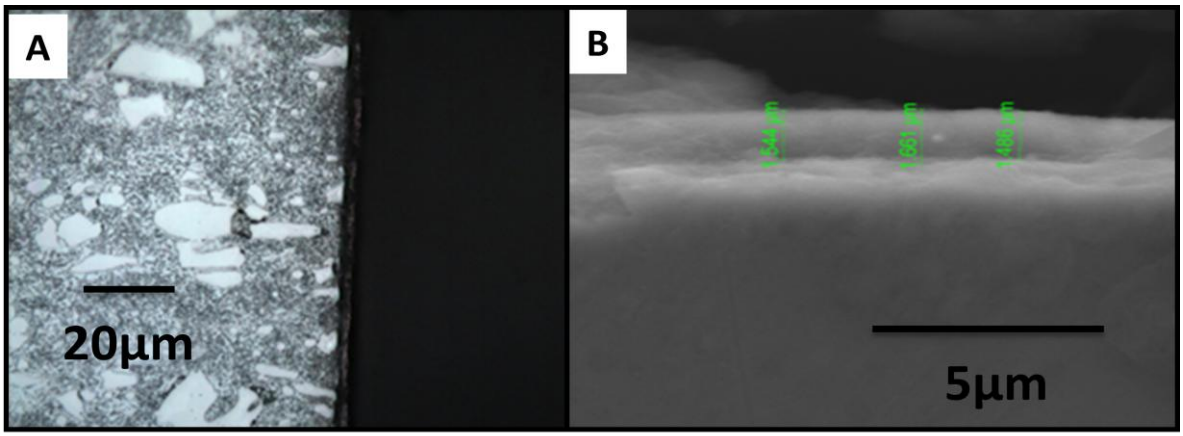
FONTE: Autoria própria (2016).

Figura 4.8 - Microscopia Óptica (A) e MEV (B) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 5 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



FONTE: Autoria própria (2016).

Figura 4.9 - Microscopia Óptica (A) e MEV (B) da amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



FONTE: Autoria própria (2016).

As micrografias de MEV das secções transversais verticais das amostras foram utilizadas para analisar qualitativamente e quantitativamente a espessura das camadas depositadas no substrato de aço D2. As Figuras 4.7 (B), 4.8 (B) e 4.9 (B) mostram as micrografias das amostras tratadas com a variação do tempo de tratamento de 4, 5 e 7 horas, respectivamente.

As Figuras 4.7 (B) (1,660 µm, 1,836 µm, 1,559 µm e 1,676 µm) e 4.9 (B) (1,554 µm, 1,661 µm, 1,486 µm) mostram claramente a formação de um filme fino na superfície das amostras. Para estes tempos de tratamento o filme mostra-se

uniforme e regular, completamente formado ao longo da amostra, sem separações do substrato.

Nos tratamentos com duração de 04 e 07 horas formaram-se filmes considerados espessos com, em média, 1,7 µm e 1,5 µm, respectivamente. A obtenção de uma camada relativamente espessa, para curtas durações de tratamento, mostra que, dependendo da aplicação, não são necessários tempos elevados de tratamento, o que gera economia de energia e tempo.

Não foi possível mensurar a espessura do filme fino depositado no tratamento com duração de 05 horas, conforme mostra a Figura 4.8 (B). Mas, pode-se afirmar que houve a formação do filme fino de TiN com os resultados das análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X, Difração de Raios X e Espectroscopia *Raman* mostrados nas Figuras 4.2 (A), 4.10 e 4.11, respectivamente. O filme fino de TiN foi destacado durante o corte, pois ele foi realizado com uma serra manual. Esse processo deveria ser realizado com uma máquina de corte metalográfico, mas esse equipamento não possui no Estado do Piauí.

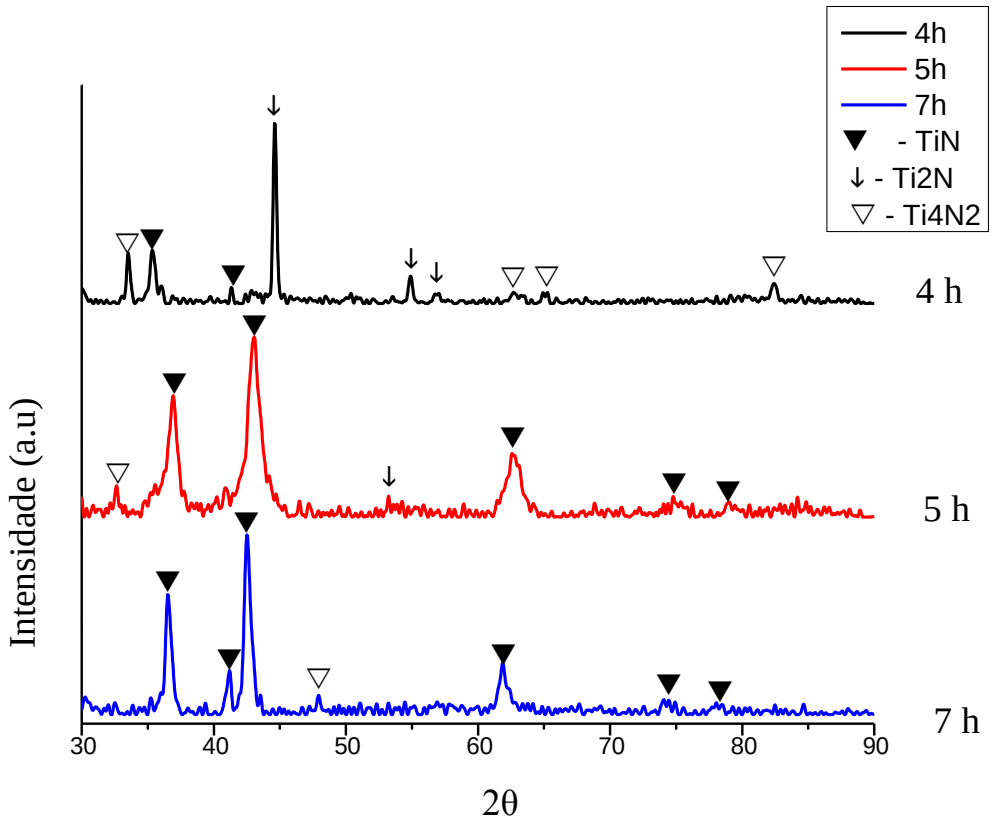
Na microscopia óptica observa-se a formação dos carbetos de cromo no substrato das amostras. Com o aumento da duração do tratamento observa-se o crescimento na granulação dos carbetos de cromo. Esse fato se deve ao aço AISI D2 possuir elevados teores de carbono e cromo.

A difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases formadas no material. A Figura 4.10 mostra os resultados desta técnica obtida para as 03 condições de tratamento.

Em todas as condições de tratamentos, foi formada a fase TiN, como era esperado. Além de picos de TiN, nos difratogramas também estão presentes as fases Ti_2N e Ti_4N_2.

As diferenças que podem ser observadas na intensidade dos picos para todos os difratogramas apresentados na Figura 4.10, podem indicar que para cada condição de tratamento o filme cresceu em uma direção preferencial diferente. Isso se relaciona diretamente com os efeitos de textura.

Figura 4.10 – Difratogramas de DRX Amostra de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



FONTE: Autoria própria (2016).

Na Figura 4.11 observa-se a análise de *Raman* nas amostras do aço AISI D2.

A estrutura cristalina do TiN é CFC, para essa estrutura, geralmente, cada íon é um sítio de simetria invertida, dessa maneira todas as derivadas de polaridade de primeira ordem são iguais a zero, sendo assim não há espalhamento *Raman*. No entanto, a presença de muitos sítios vacantes e de defeitos na rede cristalina permite que apareçam sinal *Raman* nos “modos de rede” do TiN (MONTGOMERY JR, 1972) dispersos em bandas acústicas e ópticas (SPENGLER, *et al*., 1978).

A espectroscopia *Raman* foi realizada em 9 diferentes pontos, para cada amostra, sendo utilizado o resultado da média das análises. Comparando os gráficos em relação à duração do tratamento, percebem-se poucas variações morfológicas de um ponto para outro, comprovando a uniformidade do filme.

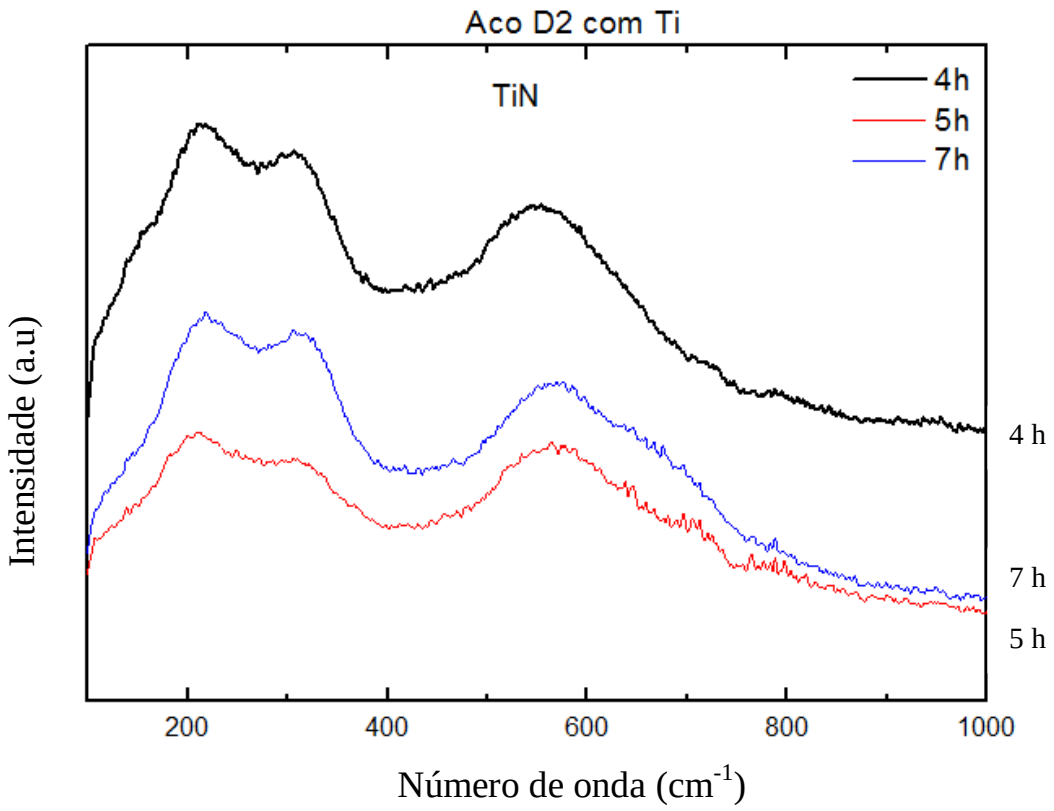
A deposição de nitreto de titânio pode ser comprovada, para todos os tempos de tratamento, a partir dos gráficos da Figura 4.11, onde as bandas ficaram em torno de 235 cm^{-1}, 300 cm^{-1} e 575 cm^{-1}. Montgomery (1972), Spengler (1978) e Chen *et al*.

(1994) atribuem o espalhamento *Raman* na faixa acústica principalmente às vibrações dos íons pesados de Ti (tipicamente 150 − 300 cm^{-1}) e na faixa óptica por vibrações dos íons mais leves de N (tipicamente 400 − 650 cm^{-1}).

Spengeler (1978) definiu que, para as condições estequiométricas do TiN, os picos dos modos de primeira ordem referentes as bandas transversais acústicas (TA) / longitudinais acústicas (LA) estão na região de 100 a 350 cm^{-1} e os picos das bandas transversais ópticas (TO) / longitudinais ópticas (LO) na região de 450 a 700 cm^{-1}.

As análises *Raman* corroboram com os resultados do EDS, da deposição de um filme de nitreto de titânio nas amostras de aço AISI D2, em todas as condições de tratamentos, além de, comprovar a uniformidade das camadas, pois ambas as análises foram realizadas em diferentes pontos das amostras e resultados muito semelhantes foram obtidos.

Figura 4.11 – Espectros RAMAN das Amostras de aço D2 depositada com duas gaiolas de Ti 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).

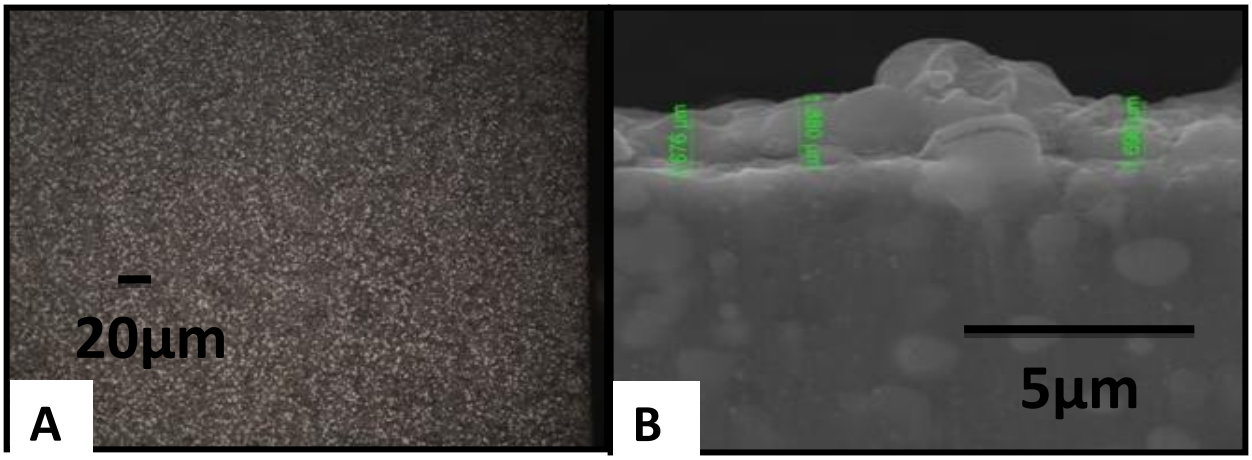


FONTE: Autoria própria (2016).

4.2. Aço SINTER 30

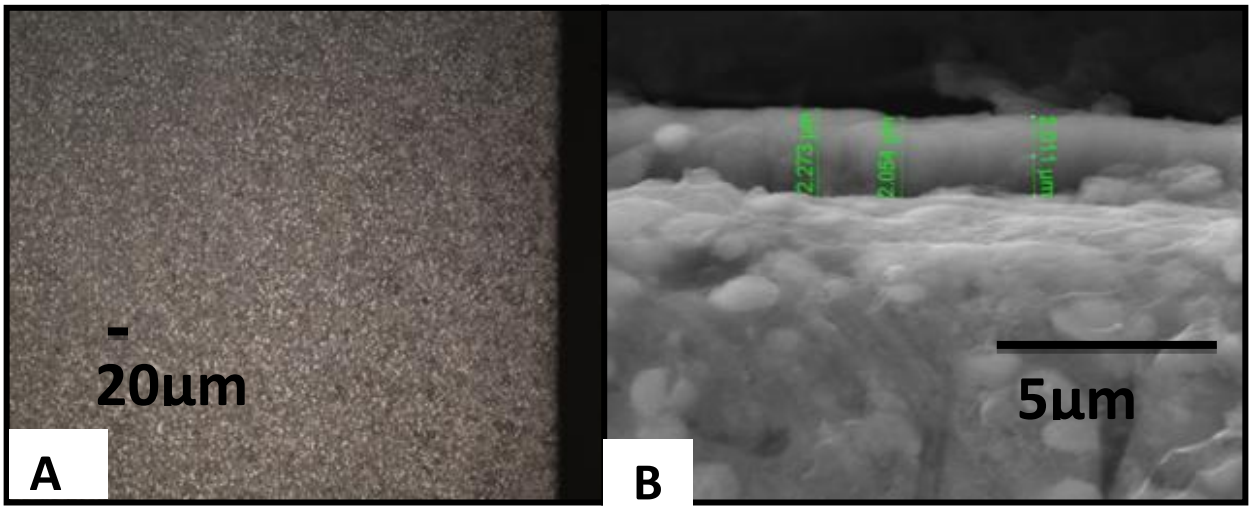
As Figuras de 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam imagens de MEV destacando a espessura do filme de TiN depositado na superfície das amostras de aço SINTER 30.

Figura 4.12 – MEV da Amostra de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C – 4 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



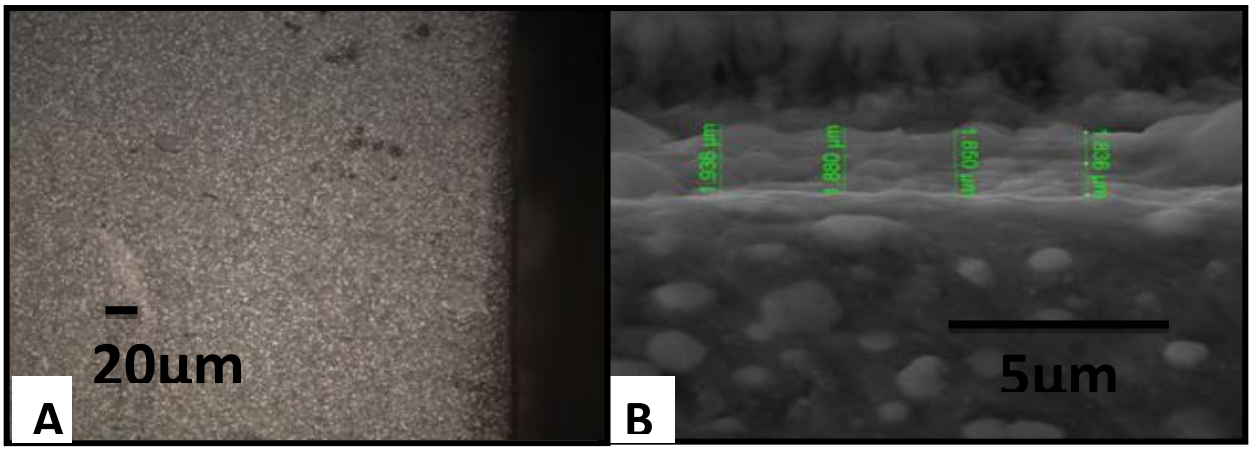
FONTE: Autoria própria (2016).

Figura 4.13 – MEV da Amostra de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 5 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



FONTE: Autoria própria (2016).

Figura 4.14 – MEV da Amostra de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti - 400°C - 7 horas 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



FONTE: Autoria própria (2016).

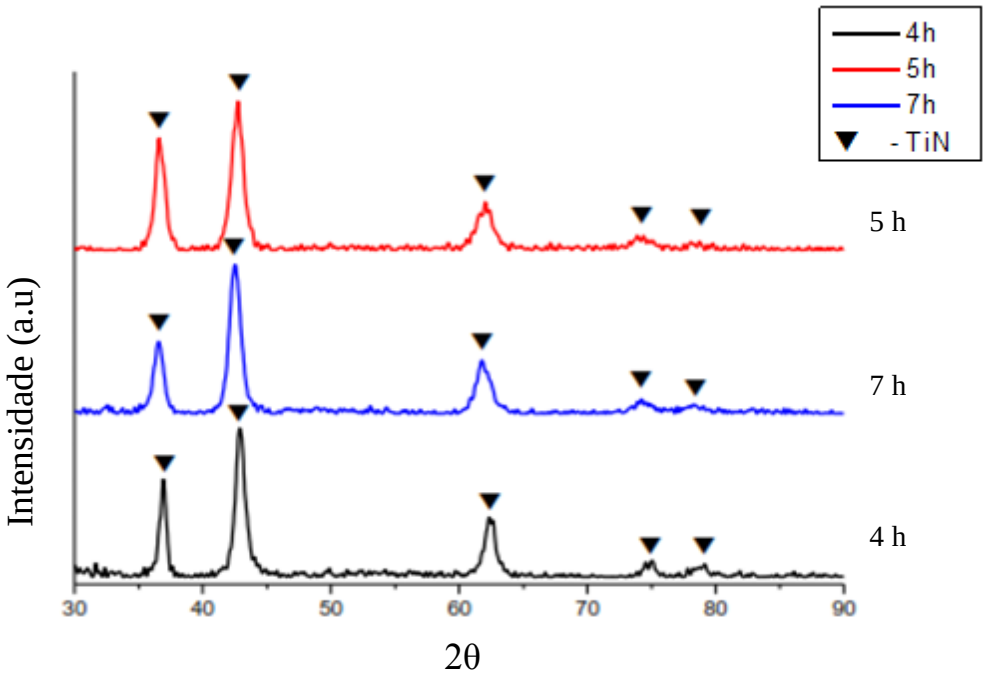
As micrografias de MEV das secções transversais verticais das amostras foram utilizadas para analisar qualitativamente e quantitativamente a espessura das camadas depositadas no substrato de aço SINTER 30. As Figuras 4.12 (A), 4.13 (A) e 4.14 (A) mostram as micrografias das amostras tratadas com a variação do tempo de tratamento de 4, 5 e 7 horas, respectivamente. É evidenciada uma granulação mais fina, pois esse aço é produzido por metalurgia do Pó e sinterizado, além da estrutura dos carbetos serem extrafina, uniforme e isenta de segregação.

A granulação mais fina fornece ao aço uma elevada tenacidade em durezas elevadas e alta resistência ao desgaste. Possibilitando o uso em ferramentas especiais para trabalho com velocidades de cortes e avanços mais elevados.

As Figuras 4.12 (B) (1,676 µm, 1,880 µm, 1,690 µm), 4.13 (B) (2,273 µm, 2,054 µm, 2,011 µm) e 4.14 (B) (1,938 µm, 1,880 µm, 1,850 µm, 1,836 µm) mostram claramente a formação de um filme fino na superfície das amostras. Para todos os tempos de tratamento o filme mostra-se uniforme e regular, completamente formado ao longo da amostra, sem separações do substrato. Nos tratamentos com duração de 04, 05 e 07 horas formaram-se filmes considerados espessos com, em média, 1,7 µm, 2,1 µm e 1,87 µm, respectivamente. A obtenção de uma camada relativamente espessa, para curtas durações de tratamento, mostra que, dependendo da aplicação, não são necessários tempos elevados de tratamento, o que gera economia de energia, além da própria economia de tempo.

A Figura 4.15 apresenta o gráfico de DRX destacando as fases presentes no filme depositado na superfície das amostras do aço SINTER 30, durante 4, 5 e 7 horas, para todas as amostras a fase presente é a mesma TiN. Há picos de difração relacionadas com o aço SINTER 30, confirmando a deposição bem sucedida de nitreto de titânio.

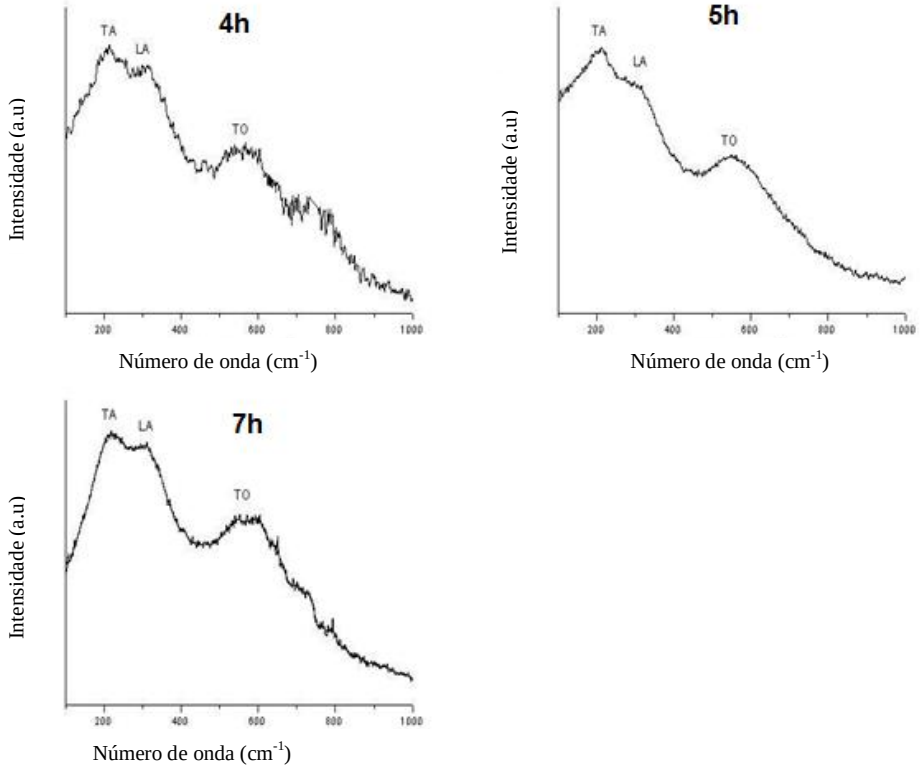
Figura 4.15 - Difratogramas de DRX da Amostra de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti 12 sccm de H2 + 04 sccm de N2/H2 (80% N2).



FONTE: Autoria própria (2016).

Na Figura 4.16 observam-se as análises de *Raman* nas amostras do aço SINTER 30.

Figura 4.16 – Espectros RAMAN das Amostras de aço SINTER 30 depositada com duas gaiolas de Ti 12 sccm de H_2 + 04 sccm de N_2/H_2 (80% N_2).



FONTE: Autoria própria (2016).

A espectroscopia *Raman* foi realizada em 9 diferentes pontos, para cada amostra, sendo utilizada a médias das análises. Comparando os gráficos em relação à duração do tratamento, percebem-se poucas variações morfológicas de um ponto para outro, comprovando a uniformidade do filme.

A deposição de nitreto de titânio pode ser comprovada, para todos os tempos de tratamento, a partir dos gráficos da Figura 4.16, onde as bandas ficaram em torno de 215 cm^{-1}, 276 cm^{-1} e 563 cm^{-1}.

CAPÍTULO 05

CONCLUSÃO

Neste trabalho, uma nova técnica foi usada para tratamento termoquímico com auxílio do uso de plasma, a mesma fora testada para a deposição de filmes de TiN (Nitreto de Titânio).

Verificou-se que, a partir da técnica, é possível depositar filmes metálicos a taxas de deposição maiores do que as das outras técnicas deposição, utilizando uma maior pressão (na ordem de 150 Pa), dispensando a utilização de bombas de vácuo mais caras. Sendo utilizada apenas uma bomba mecânica e uma faixa de temperaturas bem inferior, sendo totalmente impossível de acontecer nas técnicas conhecidas de deposição de filmes finos.

As amostras depositadas com uma dupla gaiola de aço de titânio, na pressão de 150 Pa e em diferentes condições de temperatura e duração de tratamento, apresentaram um filme fino de TiN, com a atmosfera de 20% N2/ H2. A deposição dos filmes foi confirmada através das técnicas de DRX e espectroscopia *Raman*, comprovando a eficiência e grande versatilidade desta técnica de deposição.

A combinação das técnicas de DRX e de Espectroscopia *Raman* indicam a deposição de nitretos de titânio, fases TiN, Ti_2N e Ti_4N_2 em todas as condições de tratamento nas amostras de aço AISI D2. E nas amostras de aço SINTER 30 foi depositado nitreto de titânio na fase TiN.

As análises de MEV mostraram a deposição de filmes, considerados espessos em média, 1,7 µm e 1,5 µm, nas amostras de aço AISI D2 tratadas na duração de 04 e 07 horas, respectivamente. Nos tratamentos com duração de 04, 05 e 07 horas das amostras de aço SINTER 30 formaram-se filmes com espessura, em média, 1,7 µm, 2,1 µm e 1,85 µm, respectivamente.

Assim, a técnica de deposição por plasma com gaiola catódica apresenta-se bastante versátil e altamente competitiva, uma vez que possibilita a nitretação e a deposição de filmes utilizando em ambos os casos, o mesmo equipamento.

REFERÊNCIAS

ALVES JÚNIOR, C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. 1º Edição. Natal, RN: EDUFRN, 2001.

ARAÚJO, F. O. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

BOGAERTS, A. *et al*. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Act Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 4, p. 609-658, 2002. ISSN 0584-8547.

BARBOSA, M. G. C. B (2015). **Deposição de TiN em aço ferramenta AISI D6: Influencia do tempo de tratamento.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Piauí. Teresina, UFPI: 2015.

BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. **Surface Engineering of Metals: Principles**. Equipment, Technologies CRC, v. 1, 1999.

CAMPOS, I., FARAH, M., LÓPEZ, N., BERMÚDEZ, G., RODRÍGUEZ, G., VILLAVELÁZQUEZ, C. (2008). **Evaluation of the tool life and fracture toughness of cutting tools boronized by the paste boriding process**. *Applied Surface Science,* 254, 2967–2974.

CHAPMAN, B. (1980). ***Glow discharges process***. New York, John Wiley & Sons.

CHEN, C. *et al*. **Raman Spectra of Titanium Nitride Thin Films**. Chinese Journal Of Physics-Taipei, v. 32, p. 205-210, 1994. ISSN 0577-9073.

CHENG, Y.H.; TAY, B. K.; LAU, S. P.; KUPFER, H.; RICHTER, F. **Substrate bias dependence of Raman spectra for TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc**. Journal of Applied Physics, v. 92, n. 4, 2002. ISSN 0021-8979.

CHIAVERINI, V. (1996). **Aços e Ferros Fundidos**, (7ª ed). São Paulo, ABM.

CHUNG, K. H.; LIU, G. T.; DUH, J. B.; WANG, J. H. (2004) **Biocompatibility of titanium aluminum nitride film coating on dental alloys**. Surface and Coatings Technology, v. 188-189, p. 745-749.

COSTA, D. M. P. **Deposition a plasma de nitretos de titânio: Análise comparativa das técnicas cátodo oco e gaiola catódica**. 2014. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais). Instituto Federal do Piauí, Teresina.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction.** 2ª Ed. Addison-Wesley, 1978.

DAUDT, N. D. F. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: UFRGN, 2012.

FERNANDES, A. C. S. M. R. (2011) **Desenvolvimento de filmes finos de TiCxOy**. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais. Universidade do Minho – Escola de Engenharia.

FOUILLAND, L. *et al*. **Composition and tribological characterization of chemically vapour deposited TiN layer**. Surface and Coatings Technology, v. 100, p. 146-148, 1998. ISSN 0257-8972.

GERTH, J.; WIKLUND, U. (2008). **The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on highspeed steel**. Wear; 264: 885-892.

GGD METALS. (2015) **Aços ferramenta**. Catálogo técnico.
Disponível em: http://www.ggd metals.com.br. Acesso em: 30 de Agosto 2016.

HILTON, M. R.; VANDENTOP, G. J.; SALMERON, M.; SOMORJAI, G. A. (1987).**TiN coatings on M2 steel produced by plasma-assisted chemical vapor deposition**. Thin Solid Films; 154: 377-386.

HÜBLER, R.; ALBERTS, L.; WOLF, G. The dependence of hardness and corrosion protection power of ion-beam-assisted deposition TiN coatings on the ion beam impact angle. **Surface and Coatings Technology**, v. 60, n. 1, p. 549-555, 1993. ISSN 0257-8972.

JIANG, N.; ZHANG, H. J.; BAO, S. N.; SHEN, Y. G.; ZHOU, Z. F. (2004). **XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias**. Physica B; 352: 118-126.

KRUG, C. (2003) **Filmes finos dielétricos para dispositivos microeletrônicos avançados**. Tese de doutorado em Ciências. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LEWIS, B.; ANDERSON, J. C. **Nucleation and growth of thin films**. Academic Press New York, 1978.

LIMA, S. C. **Desenvolvimento de um sistema de nitretação a plasma e investigação da influência da temperatura e composição da atmosfera na nitretação da liga Ti-6Al-4V. 2010**. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MATTOX, D. M.; **The Foundations of Vacuum Coating Technology**. Springer, 2003. Noyes Publications ISBN 0-8155-1495-6.

MCCLANAHAN, E. D.; LAEGREID, N. Production of thin films by controlled deposition of sputtered material. In: (Ed.). **Sputtering by Particle Bombardment III**: Springer, 1991. p.339-377. ISBN 3540534288.

MENTHE, E. *et al*. **Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 74, p. 412-416, 1995. ISSN 0257-8972.

MESQUITA, R. A. **Aços especiais para moldes e matrizes – uma abordagem voltada à indústria de conformação de metais, cerâmicas e polímeros**. 2º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes. São Paulo, 2004.

MILANI, R.; LORENZI, R. F. De L.; SOARES, G. V.; FIGUEROA, C. A.; CARDOSO, R. P.; BELMONTE, T.; BAUMVOL, I. J. R.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. (2010). **Dureza e resistência ao desgaste da camada de ZrN formada por nitretação a plasma sobre zircônia parcialmente estabilizada com ítria**. Cerâmica, 56, 300-304.

MOHAMMADZADEH, R.; AKBARI, A.; DROUET, M. (2014). **Microstructure and wear properties of AISI M2 tool steel on RF plasma nitriding at different N2–H2 gas compositions**. *Surface & Coatings Technology*, 258, 566–573.

MONTGOMERY JR, G. *et al*. **Raman scattering and far-infrared absorption induced by silver ions in sodium chloride**. Physical Review B, v. 6, n. 10, p. 4047, 1972.

NISHIMOTO, A.; NAGATSUKA, K.; NARITA, R.; NII, H.; AKAMATSU, K. (2010). **Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties**, *Surface and Coatings Technology,* 205, 365–368.

NORTON, Robert L. **Projeto de máquinas: uma abordagem integrada**. 4ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2013.

OHRING, M. **Materials science of thin films**. Academic press, 2001. ISBN 0080491782.

PENG, Z., MIAO H., LONGHAO QI, SIZE YANG, CHIZI LIU, **Hard and wear-resistant titanium nitride coatings for cemented carbide cutting tools by pulsed high energy density plasma**. Acta Materialia, v. 51, p. 3085-3094, 2003.

MENG, L.J.; AZEVEDO A, dos Santos M. P. (1995). **Deposition and properties of titanium nitride films produced by dc reactive magnetron sputtering**. Vacuum; 46:233-239.

REBENNE, H. E.; BHAT, D. G. (1994). **Review of CBD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance**. Surf Coat Technol; 63: 1-13.

RICHTER, F.; KUPFER, H.; GIEGENGACK, H.; SCHAARSCHMIDT, G.; SCHOLZE, F.; ELSTNER, F.; HECHT, G. (1992). **Fundamental mechanisms of titanium nitride formation by d.c. magnetron sputtering**. Surf Coat Technol; 54/55: 338-342.

RIGATO, V.; MAGGIONI, G.; PATELLI, A.; ANTONI, V.; SERIANNI, G.; SPOLAORE, M.; TRAMONTIN, L.; DEPERO, L.; BONTEMPI, E. (2001). **Effects of plasma non-homogeneity on the physical properties of sputtered thin films**. Surf Coat Technol; 142-144:943-949.

ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. **Tool steels**. 5ª edição. Materials Park, Ohio: ASM International, 1998.

ROQUINY, P.; BODART, F.; TERWAGNE, G. Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 C. **Surface and Coatings Technology**, v. 116, p. 278-283, 1999. ISSN 0257-8972.

SESHAN, K. (2012). **Hand book of thin film deposition**. William Andrew. ISBN 1437778747.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 3ª edição, 2010.

SMITH, G. B.; BEN-DAVID, A.; SWIFT, P. D. **A new type of TiN coating combining broad band visible transparency and solar control**. Renewable Energy, v. 22, p. 79-84, 2001.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0470011823.

SOUSA, R. S. DE. **Influência da geometria de peças e parâmetros do processo sobre as características da camada nitretada por plasma.** Natal, 2005. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUSA, R. R. M. (2006). **Nitretação iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. UFRN - Natal.

SOUSA, R. R. M.; SILVA, A. J.; PACHECO, J. W.; ROCHA, S. H.; NOGUEIRA, J. W. **Produção de filmes metálicos pela técnica da gaiola catódica em amostras de vidro**. In: V Encontro de Produtividade em Pesquisa e V Encontro de Iniciação Cientifica do Instituto Federal do Piauí, 2013, Teresina (PI). V ENCIPRO, 2013.

SOUSA, Rômulo Ribeiro M. de.; MOURA, Yuri José Luz.; SOUSA, Pedro Américo O. de.; MEDEIROS NETO, José Quinzinho.; COSTA, Thércio Henrique de C.; ALVES JÚNIOR, Clodomiro. **Nitriding of AISI 1020 Steel: Comparison Between Conventional Nitriding and Nitriding with Cathodic Cage**. Materials Research, vol.17, n.3, p.708-713, 2014.

SOUSA, R. R. M. (2007). **Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SOUZA NETO, J. V. (2015). **Deposição de *TiN* por gaiola catódica em *Si*: influência da razão N_2/H_2**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Piauí, Teresina.

SPENGLER, W. *et al*. **Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN**. Physical Review B, v. 17, n. 3, p. 1095-1101, 1978.

TATSCH, P. J. **Deposição de filmes finos**. **In: UNICAMP (Ed.). Oficina de Microfabricação: Projeto e Constução de CI´s MOS** (cap. 11). Campinas: Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, 2000.

TAKEDA, S. *et al*. Photocatalytic TiO2 thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 392, n. 2, p. 338-344, 2001. ISSN 0040-6090.

TENTARDINI, E. K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes.** Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, 2004.

THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 11, n. 4, p. 666-670, 1974. ISSN 0022-5355.

VASCONCELLOS, M. *et al*. **Micro-Raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4VELI.** Surface and Coatings Technology, v. 202, n. 2, p. 275-279, 2007. ISSN 0257-8972.

VILLARES METALS. (2003) **Aços ferramenta para trabalho a frio**. Catálogo técnico. Disponível em: http://www.villaresmetals.com.br. Acesso em: 30 de Agosto 2016.

WANKE, C. H. (2003). **Influência da temperatura e da atmosfera do plasma na nitretação iônica do aço rápido M2 convencional e sinterizado**. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC.

WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Films Materials Technology – Sputtering of Compound Materials**. Wiliam Andrew Inc., Springer, 2004.

WITTMER, M.; STUDER, B.; MELCHIOR, H. **Electrical characteristics of TiN contacts to *N* silicon**. Journal of Applied Physical, v. 52, p. 5722-5726, 1981.

WITTMER, M.; NOSER, J. R.; MELCHIOR, H. **Characteristics of TiN gate metaloxide-semiconductor field effect transistors.** Journal of Applied Physical, v. 54, p. 1423-1428, 1983.

YUESTE, M.; GALINDO, R. E.; CARVALHO, S.; ALBELLA, J. M.; SÁNCHEZ, O. **Improving the visible transmittance of low-e titanium nitride based coatings for solar thermal applications.** Applied Surface Science, Disponível em: doi:1016/j.apasuc.2011.10.046.2011.

ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S.; LONG, A. **Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods**. Surface and Coatings Technology v. 200, p. 2192-22017, 2005.