

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE NITRE-
TAÇÃO A PLASMA E INVESTIGAÇÃO DA
INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO
DA ATMOSFERA NA NITRETAÇÃO DA LIGA
Ti-6Al-4V**

Saulo Cordeiro Lima

Porto Alegre
2010

SAULO CORDEIRO LIMA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
IF-UFRGS

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

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Marcos Vasconcellos e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre
2010

Agradecimentos

Foram diversas as contribuições e auxílios que, nas mais diversas formas, foram essenciais (quando não imprescindíveis) para a realização desse trabalho. É difícil lembrar e citar todos que tiveram sua parcela de participação. Entretanto, me sinto voluntariamente obrigado a mencionar alguns nomes que foram muito importantes e não podem passar em branco. Assim, quero agradecer...

- ✘ Ao meu orientador, o Prof. Dr. Marcos A. Z. Vasconcellos pela sua dedicação e ensinamentos a mim direcionados. Da mesma forma, à Prof. Dra. Ruth Hinrichs, minha co-orientadora não-oficial, que sempre contribuiu de forma intensa e crítica.
- ✘ Ao Laboratório de Implantação Iônica, onde foram feitas as análises por reação nuclear, necessárias para o desenvolvimento do trabalho. Também ao Laboratório de Superfícies e Interfaces por disponibilizar o sistema “feiticeira” de aquisição de dados do experimento de reação nuclear, facilitando enormemente tal tarefa.
- ✘ À Oficina Mecânica do IF, em especial ao Paulinho (Honoris Causa?!) que sempre esteve disposto a ajudar, discutir e ensinar diversos quistos técnicos do sistema construído. Sem tal ajuda seria quase impossível!
- ✘ Ao Restaurante Universitário que me manteve alimentado.
- ✘ À Capes que financiou uma bolsa sem a qual nada teria acontecido.
- ✘ À uma galera com quem dividi o apartamento, o Rafael P. e Rafael O. Com eles tive um convívio direto e devo levar algumas lições.
- ✘ Ao pessoal do laboratório: César (durante um tempo), Sirlon e Gilson com os quais discuti assuntos relacionado ao trabalho ou não.

- ✘ Aos professores, estudantes e funcionários da Pós-Graduação com os quais tive algum contato e que certamente foram indispensáveis.

Atravessando algumas fronteiras e chegando ao estado da Bahia, não poderia deixar de falar das pessoas que, mesmo indiretamente, estiveram presentes nessa peleja. Minha sincera gratidão...

- ✘ Aos meus “broders” Jonas Tadeu, Jeciné e Leonardo com os quais vivi muitos bons momentos durante muito tempo e que hoje sempre demonstram a mesma alegria nos raros reencontros.
- ✘ À minha amiga Andrea (uma irmã) que sempre, sempre mesmo, preocupou-se comigo e que me tornou um cara mais feliz (ela vai se sentir quando ler isso!).
- ✘ Ao meu amor, minha namorada Deise, que embora esteja tão distante, me faz muito feliz e é sempre inabalável ao me compreender e incentivar. *“Eu chorando pela estrada, mas o que eu posso fazer?! 'estudar' é minha sina, eu gosto mesmo é d'ocê”*
- ✘ À minha família da qual tenho orgulho, meus pais Guilherme e Izabel, e meus irmãos Ivan e Alan. Sempre me deram força e sei que poderei contar com vocês. Aproveito para pedir desculpas à minha mãe, por sempre deixá-la chorosa e sem saber quando me verá.

No mais, que perdoem a falta, aqueles cujos nomes não foram aqui mencionados ou que a atenção merecida não foi dada.

¡Obrigado a Todos!

S mario

Agradecimentos

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Resumo	10
Abstract	11
1 - Introdu�o	13
2 - Revisão Bibliográfica	17
2.1 – Nitretac�o a Plasma.....	17
2.1.1 – O plasma.....	18
2.2 – O Titânio, suas Ligas e o Nitreto.....	23
2.2.1 – Aspectos gerais.....	23
2.2.2 – Estrutura, propriedades físicas e mecânicas do titânio.....	24
2.2.3 – Classifica�o das ligas de titânio.....	26
2.2.4 – A liga Ti-6Al-4V ou “TiVAI”.....	27
2.2.5 – Nitreto de titânio.....	30
2.2.6 – O processo de nitretac�o.....	32
3 – Materiais e Métodos	37
3.1 Descri�o da Câmara de Nitretac�o.....	37
3.2 Preparac�o das Amostras.....	43
3.3 Processo de Nitretac�o.....	43
3.4 Técnicas de Análise.....	46
3.4.1 Análise por rea�o nuclear (NRA).....	46
3.4.2 Difrac�o de raios X em ângulo rasante (GIXRD).....	49
3.4.3 Espectroscopia micro-Raman.....	51
4 – Resultados	58
4.1 Análise por Rea�o Nuclear.....	58
4.2 Difrac�o de Raios X em �ngulo Rasante.....	63
4.3 Espectroscopia micro-Raman.....	69
5 – Discussão	75
5.1 Forma�o das Fases e Estrutura�o.....	75
5.2 Estequiometria, Espessura das Camadas e Tamanho de Grão.....	78
5.3 Espalhamento Raman.....	85
6 – Conclusões	90
6.1 Sistema de Nitretac�o.....	90
6.2 Caracteriza�es.....	91
6.3 Propostas de Continuidade do Projeto de Nitretac�o.....	92
Referências	93

Lista de Figuras

Figura 2.1: Curva característica de Voltagem-Corrente [4].....	19
Figura 2.2: Desenho esquemático indicando as regiões de descarga luminescente em um plasma [5].....	19
Figura 2.3: Características gerais e aplicações do titânio e suas ligas [13].....	24
Figura 2.4: Estrutura cristalina do titânio: (a) fase α (<i>hcp</i>) e (b) fase β (<i>bcc</i>) [13].....	25
Figura 2.5: Diagrama de fases da liga Ti-6Al-V ilustrando a formação do padrão de <i>Widmanstätten</i> [15].....	28
Figura 2.6: O padrão de <i>Widmanstätten</i> dos contornos de grão de uma liga de Ti-6Al-4V em imagens obtidas com (a) microscopia ótica e (b) microscopia eletrônica de transmissão [19].....	29
Figura 2.7: Diagrama de fases Ti – N [23].....	30
Figura 2.8: Parâmetros de rede da fase TiN_x [24].....	31
Figura 2.9: Distribuição em profundidade do alcance de íons, energia entregue para recuo e vacâncias geradas pela irradiação de íons de nitrogênio com energias de 50 e 500 eV em direção a um substrato de Ti-6Al-4V.....	34
Figura 2.10: Modelo do mecanismo de nitretação iônica por corrente-contínua. Adaptado de [10].	35
Figura 3.1: Diagrama esquemático do sistema de nitretação: (a) vista frontal; (b) vista interna; (c) conexões do anel da câmara.....	39
Figura 3.2: Fotografia do sistema de nitretação. (a) Reator com equipamentos anexados: 1) válvula de bombeamento, 2) medidores de pressão, 3) controladores de fluxo e misturador de gases, 4) janela; (b) Sistema completo: 5) fonte DC, 6) leitores de pressão, 7) leitor e controlador de fluxo, 8) leitor de temperatura, 9) fonte RF, 10) conexão com os cilindros de gases....	40
Figura 3.3: Simulação das linhas equipotenciais com densidade de carga nula. (a) Amostra sobre o porta-amostra; (b) Amostra nivelada com o porta-amostra.....	41
Figura 3.4: Simulação das linhas equipotenciais com densidade de carga nula. (a) Sem a placa paralela; (b) Com uma placa paralela ao porta-amostra.....	42
Figura 3.5: Simulação das linhas equipotenciais com densidade de carga nula na sua configuração final com a adição do <i>Shield</i>	42
Figura 3.6: Arranjo da amostra, porta-amostra, isolante cerâmico e termopar durante o processo de nitretação.....	44
Figura 3.7: Ilustração do processo de reação nuclear.....	47
Figura 3.8: Ocorrência da reação nuclear em profundidades diferentes na amostra, a depender da energia das partículas incidentes.....	48
Figura 3.9: Geometria Seemann-Bohlin para difração de raios X.....	50
Figura 3.10: Fração G_x para a contribuição da total intensidade difratada para uma espessura x e para diferentes ângulos de incidência α	51
Figura 3.11: Representação esquemática dos processos de interação da radiação incidente com os modos vibracionais: (a) Espalhamento Rayleigh; (b) e (c) Espalhamento Raman Stokes; (d) Espalhamento Raman anti-Stokes (e) fluorescência.....	52
Figura 3.12: Representação da polarização induzida pelo campo incidente nos átomos da amostra.....	53

Figura 3.13: Modos de vibração de uma rede diatômica linear. (a) Bandas ópticas; (b) Bandas acústicas.	55
Figura 4.1: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 80% de nitrogênio e 20% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.....	58
Figura 4.2: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 60% de nitrogênio e 40% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.....	59
Figura 4.3: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.....	60
Figura 4.4: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 40% de nitrogênio e 60% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.....	61
Figura 4.5: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 20% de nitrogênio e 80% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.....	62
Figura 4.6: Difratoograma da liga Ti-6Al-4V, obtido por difração em ângulo rasante com $\alpha = 2^\circ$	64
Figura 4.7: Padrões de difração em ângulo rasante da amostra nitretada a 700 °C em 80% N ₂ + 20% H ₂ , com ângulos de incidência 0,5°, 1°, 2°, 4° e 6°. Os picos correspondentes aos planos (hkl) das diferentes fases estão indicados.....	65
Figura 4.8: Padrões de difração em ângulo rasante da amostra nitretada a 600 °C em 80% N ₂ + 20% H ₂ , com ângulos de incidência 0,5°, 1°, 2°, 4° e 6°.....	66
Figura 4.9: (a) Padrões de difração para a amostra nitretada a 500 °C. (b) Os mesmos padrões com o eixo vertical em escala logarítmica. Os ângulos de incidência estão indicados.....	67
Figura 4.10: (a) Histogramas das intensidades dos picos δ -TiN (200) e ϵ -Ti ₂ N (111) das amostras nitretadas a 700 °C em função da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação. (b) Soma das intensidades dos picos.	68
Figura 4.11: (a) Histogramas das intensidades dos picos δ -TiN (200) e ϵ -Ti ₂ N (111) das amostras nitretadas a 600 °C em função da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação. (b) Soma das intensidades dos picos.....	68
Figura 4.12: Espectro Raman das amostras nitretadas na atmosfera com 80% N ₂ , nas temperaturas de 500, 600 e 700°C . A indexação remete-se aos modos de vibração existentes.....	70
Figura 4.13: Identificação do <i>background</i> existente nos espectros obtidos.....	71
Figura 4.14: Separação e identificação das bandas do espectro Raman com subtração do <i>background</i>	72
Figura 4.15: Variação das razões das áreas dos picos em função da temperatura de nitretação.	72
Figura 4.16: Variação das razões das áreas dos picos em função atmosfera de nitretação.....	73
Figura 5.1: (a) Padrão de difração em ângulo rasante igual a 0,5°;(b) Perfil de nitrogênio..	76
Figura 5.2: Variação da estequiometria da fase TiN _x com os parâmetros de nitretação.....	78
Figura 5.3: Variação da concentração de nitrogênio da fase ϵ -Ti ₂ N com o percentual de nitrogênio na atmosfera nitretante.....	79
Figura 5.4: Micrografias obtidas no sistema FIB. (a) uma imagem no modo de elétrons secundários mostrando a região do recorte efetuado com o feixe de íons. (b) uma imagem obtida com o feixe de íons indicando, em detalhe, a camada nitretada com espessura maior que 2 micrômetros e a estrutura de grãos sob esta camada.....	80
Figura 5.5: Histogramas das intensidades dos picos δ -TiN (200) e ϵ -Ti ₂ N (111) das amostras nitretadas a 700 °C em função da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação.....	81
Figura 5.6: Histogramas das intensidades dos picos δ -TiN (200) e ϵ -Ti ₂ N (111) das amostras nitretadas a 600 °C em função da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação.....	82

Figura 5.7: Variação da tensão (a) e da corrente (b) de descarga em resposta à concentração de nitrogênio da atmosfera de nitretação.....	83
Figura 5.8: Dependência dos tamanhos de grão para as fases δ -TiN _x e ϵ -Ti ₂ N com a condição de nitretação.....	84
Figura 5.9: Variação da razão das áreas das bandas óptica e acústica com a estequiometria do nitreto de titânio.....	85
Figura 5.10: Variação da estequiometria da fase TiN _x com os parâmetros de nitretação. (a) cópia da figura 5.2; (b) cópia da figura 5.2 com a correção efetuada.....	86
Figura 5.11: Dependência da largura do pico referente à banda TO com a estequiometria da fase δ -TiN _x	87

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Valores das propriedades físicas do titânio comercialmente puro [13].....	25
Tabela 2.2: Valores das propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro [16].....	25
Tabela 2.3: Valores das propriedades físicas e mecânicas da liga Ti-6Al-4V [16,20].....	29
Tabela 2.4: Valores das propriedades físicas e mecânicas do TiN [16].....	32
Tabela 3.1: Composição química da amostra Ti-6Al-4V ELI (% em massa).....	43
Tabela 3.2: Parâmetros de nitreções das amostras.....	46

Resumo

A nitretação a plasma é um processo de tratamento superficial extensivamente usado para promover melhoria de propriedades física e mecânica de metais, tais como sua dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, que são necessárias em determinadas condições de uso mais severo. Neste trabalho foi inicialmente desenvolvido um sistema de nitretação funcional, com possibilidade de ajuste de diversos parâmetros influentes do processo, como temperatura, pressão, composição e fluxo da atmosfera nitretante e parâmetros elétricos. Utilizou-se esse sistema para nitretar amostras de Ti-6Al-4V em três temperaturas (500, 600 e 700 °C) e cinco misturas (80, 60, 50, 40, 20 Vol%N₂ com balanço de N₂).

Empregando as técnicas de reação nuclear e difração de raios X em ângulo rasante, obtivemos informações sobre a influência da temperatura e composição da mistura na formação das fases bem como suas estequiometrias e as espessuras dos filmes. Adicionalmente, foram adquiridos espectros Raman das amostras e então comparada às intensidades relativas entre os picos ópticos e acústicos com a composição obtida por NRA. Procedimento semelhante foi realizado tomando em conta a largura dos picos, resultando numa proposta de análise semi-quantitativa da estequiometria da fase δ -TiN_x via espectro Raman.

Abstract

Plasma nitriding is a surface treatment widely used to improve physical and mechanical properties of metals, such as hardness, wear resistance, and corrosion resistance that are necessary under conditions of severe use. In this work a nitriding system was built that allowed the setting of various process-parameters, such as voltage, current, temperature, pressure, flow and composition of the nitriding atmosphere. Ti-6Al-4V samples were nitrided in different treatment conditions and characterized with several analytical techniques. .

Nuclear Reaction Analysis (NRA) and Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) gave information about the influence of deposition parameters on the formation of phases, their stoichiometry, and film thickness. In addition, Raman spectra of the samples were acquired and the intensity ratio between the optical and acoustic peaks was compared with the composition obtained by NRA. Also the width of the peaks was compared with the deviation from stoichiometry, resulting in a proposal for semi-quantitative analysis of the δ -TiN_x phase via width of Raman spectrum peaks.

Capítulo 1

Introdução

1 - Introdução

Os materiais metálicos sempre foram, e continuam sendo, extensamente empregados nos mais diversos ramos da sociedade. Entretanto, uma preocupação se dá quanto a sua durabilidade, especialmente em situações em que esforços severos são presentes. Sua incompatibilidade com o meio pode comprometer sua sua vida útil, resultando em prejuízos econômicos e até mesmo humano.

A degradação dos materiais depende, principalmente, do tipo de interação que existe entre a fase presente em sua superfície e o ambiente em que se encontra, resultando em desgaste por abrasão, adesão, erosão, corrosão e desgaste térmico. É possível controlar o comportamento do material frente a esses efeitos alterando-se algumas de suas propriedades superficiais, como a energia de superfície, morfologia, composição e dureza. As modificações podem ser alcançadas por técnicas de tratamento térmico, recobrimento (PVD e CVD), implantação de íons e tratamentos termoquímicos como por exemplo a nitretação a plasma.

A técnica de nitretação a plasma foi desenvolvida na Alemanha e nos Estados Unidos na década de 30 e teve seu uso comercial iniciado nas décadas de 60. Atualmente, o uso deste tratamento termoquímico esta bem sedimentado na indústria e sua opção se deve principalmente por ser um processo não poluente, requerer menores temperatura para a nitretação, ser mais rápido e despassivar superfícies oxidadas. . Além disso, e ao contrário de outros métodos de nitretação convencionais como a nitretação gasosa e banho de sais, vários parâmetros podem ser regulados (temperatura, pressão, composição do gás, fluxo, tensão e corrente) de maneira a controlar as fases que serão formadas e a espessura dos recobrimentos.

Neste trabalho, a nitretação a plasma foi utilizada para o recobrimento da liga Ti-6Al-4V que é a mais importante dentre as ligas de titânio. Por combinar propriedades atrativas como alta resistência mecânica e baixa densidade, ela tem sido muito utilizada nas indústrias

aeronáutica e aeroespacial, particularmente para aplicações que requerem resistência em altas temperaturas. Essa liga também é usada na construção de próteses ortopédicas e ortodônticas.

O tratamento de nitretação a plasma nessa liga promove uma modificação da camada superficial, formando, por exemplo, a fase δ -TiN_x que possui alta dureza e baixo coeficiente de atrito, o que aumenta conseqüentemente a resistência ao desgaste. Essa camada também melhora a biocompatibilidade do material, pois esta sofre menores efeitos na presença de fluidos corrosivos, o que minimiza a liberação de alumínio no corpo humano, evitando o possível surgimento de distúrbios de ordem neurológica, como por exemplo o Mal de Alzheimer.

Além das características já citadas, essa fase exhibe, a depender da concentração de elementos intersticiais (nitrogênio), uma ampla faixa de propriedades que também são relevantes em caráter científico e tecnológico, tais como molhabilidade, reflectância, absorbância, fotocatalise e etc.

Neste contexto, os objetivos desse trabalho são:

- ✕ Reformar o sistema de nitretação a plasma existente no IF-UFRGS, de maneira a permitir o rígido controle de um grande quantidade de parâmetros de nitretação para a confecção desses compostos;
- ✕ Investigada a influência da temperatura do substrato e da composição da atmosfera nitretante nas propriedades físico-química do produto final. O intuito principal é verificar sob que condições se forma a fase estequiométrica δ -TiN, que é particularmente importante em aplicações tribológicas devido a sua dureza e reduzido coeficiente de atrito.

As técnicas de reação nuclear e difração de raios X em ângulo rasante foram utilizadas para caracterização das amostras nitretadas, proporcionando a determinação da concentração de nitrogênio das amostras e a avaliação das espessuras e estruturação das camadas. A espectroscopia micro-Raman permite uma rápida verificação da existência do nitreto de titânio e ainda, por meio de uma análise mais detalhada do espectro, é possível avaliar de maneira semi-quantitativa a estequiometria da amostra nitretada.

O texto está organizado da seguinte maneira: O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do processo de nitretação a plasma, detalha os aspectos da metalurgia do titânio e da classificação de suas ligas, dando atenção especial à liga Ti-6Al-4V. As propriedades físicas da fase de nitreto de titânio também são revisadas.

O capítulo 3 está dividido em duas partes. A primeira descreve o sistema de nitretação desenvolvido, detalhando a implementação da refrigeração do reator, instalação dos sensores de pressão e temperatura, instalação e calibração do misturador de gases, do ajuste de fluxo, do sistema de bombeamento mecânico e fontes de tensão DC e RF. A segunda parte descreve os procedimentos experimentais adotados em todo o processo para a nitretação de amostras de Ti-6Al-4V sob diversas misturas N₂/H₂, em temperaturas de 500, 600 e 700 °C e à pressão constante. Algumas condições foram repetidas para certificar a reprodutibilidade do processo. A apresentação e revisão dos conceitos das técnicas de análise utilizadas na caracterização das amostras também são apresentadas neste capítulo.

Os principais resultados obtidos com a utilização das técnicas de reação nuclear, difração de raios X e espectroscopia micro Raman são apresentados no capítulo 4. A análise e discussão dos dados estão no capítulo 5 e as conclusões são apresentadas no capítulo 6.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 - Revisão Bibliográfica

Como salientado no capítulo introdutório, a primeira parte deste trabalho remete-se ao desenvolvimento de um sistema de nitretação a plasma com capacidade de controlar vários parâmetros experimentais durante o processo, tais como fluxo de gases, concentração da mistura de gases, temperatura da amostra, pressão estática e dinâmica na câmara e tipo de fonte usada (DC ou RF). Para atingir este objetivo, foi necessário estudar os fenômenos físicos relacionados ao processo de nitretação, como a natureza do plasma gerado e sua influência na superfície de diferentes materiais. Este é o tema da primeira parte da presente revisão. Na sequência, são revisadas as características da liga Ti-6Al-4V, substrato escolhido para investigar o efeito da composição do gás nas características da camada nitretada.

2.1 – Nitretação a Plasma

A nitretação a plasma, também chamada de nitretação iônica ou nitretação por descarga luminescente, apresenta muitas vantagens quando comparada com processos convencionais de nitretação, em que o endurecimento superficial é alcançado por imersão das peças em banhos de sais fundidos ou em atmosferas de amônia em altas temperaturas. Os tempos de nitretação são menores do que naquele processo e não são gerados produtos poluentes o que implica menores custos ambientais. Na nitretação a plasma a microestrutura do filme pode ser controlada com maior precisão. O filme de óxido nativo na superfície do substrato pode ser removido por um passo inicial de desbastamento iônico induzido pelo plasma (*etching*), removendo a barreira de difusão para a incorporação do nitrogênio e aumentando as taxas de nitretação. Na nitretação a plasma é possível utilizar temperaturas de tratamento menores que nos

tratamentos convencionais, pois a aplicação de uma diferença de potencial promove a criação de íons que aumenta a cinética de formação pelo aumento do potencial químico, da reatividade das espécies e aumento na geração de defeitos [1].

2.1.1 – O plasma

O termo “plasma” é usado para descrever um volume gasoso eletricamente neutro. Exibe um comportamento coletivo de longo alcance, mas possui cargas elétricas localizadas que conduzem correntes elétricas (elétrons livres, íons atômicos ou moléculas ionizadas) [2,3]. Na média, o plasma é eletricamente neutro, sendo que qualquer desbalanceamento de carga resulta no surgimento de campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. Portanto, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual à densidade de íons positivos.

Em um sistema fechado contendo um gás em baixa pressão, existe uma fração muito pequena de íons e elétrons livres. Quando um campo elétrico é aplicado, eles são acelerados e durante o percurso, podem colidir com outros átomos, ionizando-os e criando novos íons e elétrons livres num processo em cascata que estabelece um equilíbrio dinâmico característico de plasma.

Descargas apresentam-se em diferentes regimes, que dependem da intensidade do campo elétrico [4]. A figura 2.1 ilustra a diferença de potencial entre dois eletrodos em função da corrente induzida pelo gás.

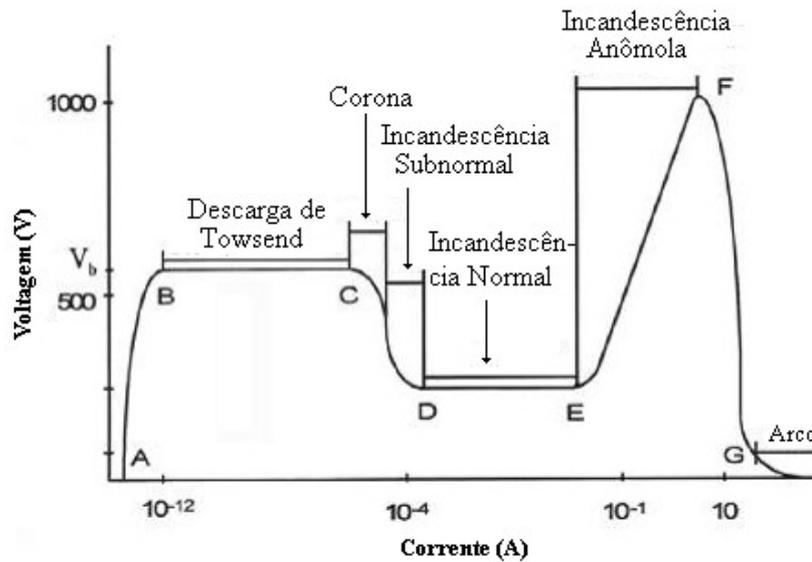


Figura 2.1: Curva característica de Voltagem-Corrente [4].

A região de interesse nesse trabalho para o processo de nitretação é a chamada incandescência anômala. Nesse regime, para uma pressão constante, um aumento da tensão aplicada produz um aumento na corrente. A densidade de corrente é alta e uniforme em uma grande área do cátodo, proporcionando a formação eficiente e uniforme de uma camada nitretada [5].

Na incandescência anômala, existe uma sequência de regiões escuras e luminosas que possuem diferentes distribuições de potencial, densidade de carga e corrente, que são ilustradas na figura 2.2 [5].

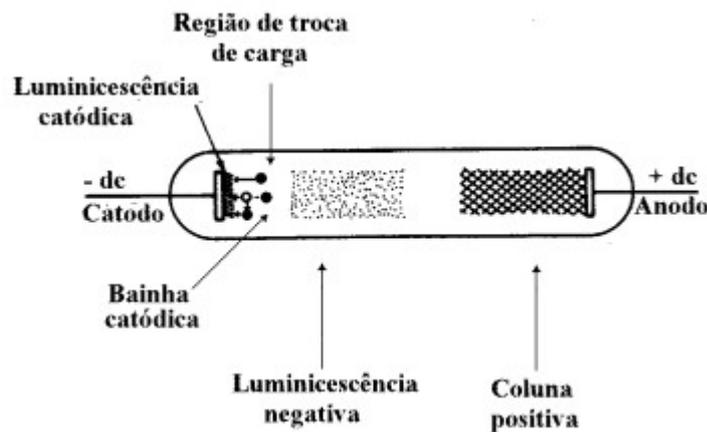


Figura 2.2: Desenho esquemático indicando as regiões de descarga luminescente em um plasma [5].

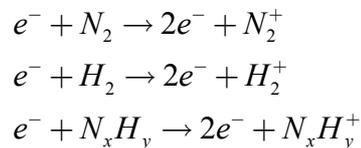
A luminescência observada próxima ao cátodo é chamada de luminescência catódica. A cor da luminescência é característica do material do cátodo e surge devido à desexcitação dos átomos superficiais excitados pelo impacto das espécies do plasma.

Acima dessa luminescência existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Nessa região, os íons são acelerados até o cátodo, que ao atingi-lo, além de provocar o desbastamento iônico da superfície (*sputtering ou etching*), implantação e aquecimento, também promove a emissão de elétrons secundários. Esses elétrons são acelerados na bainha catódica, e nesse percurso podem chocar-se com átomos neutros presentes nessa região e excitá-los ou ionizá-los (causando aceleração desses para a região do cátodo). Entretanto, como os elétrons secundários ganham bastante energia nessa região, sua seção de choque de ionização é reduzida, o que confere a característica escura desta região.

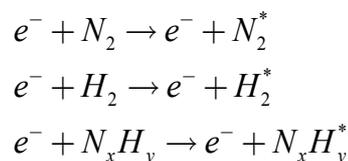
A grande maioria dos elétrons acelerados na região da bainha catódica alcança a região denominada de luminescência negativa. É nessa região onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações e excitações e produção de elétrons secundários. Num meio nitretante (com mistura N_2/H_2), as reações mais frequentes na luminescência negativa são aquelas determinadas pelas colisões elétrons-moléculas [6].

Essas colisões são classificadas como:

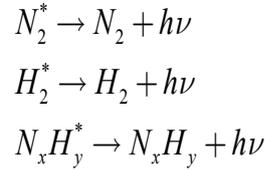
i – **Ionização:** Os elétrons mais energéticos ($> 15\text{eV}$), ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron desta, produzindo um íon e dois elétrons. Os dois elétrons formados no processo são acelerados no campo elétrico, adquirindo novamente energia suficiente para causarem novas ionizações (multiplicação de elétrons), promovendo a manutenção da descarga.



ii – **Excitação:** Se a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização, ocorrerão as seguintes excitações:

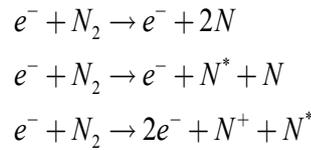


A relaxação dos estados excitados da eletrosfera é rápida ($\sim 10^{-8}$ s) e resulta na emissão de fótons UV ou visível.]

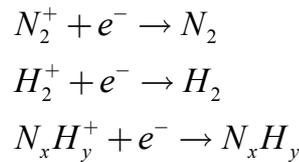


Essa emissão é responsável pelo brilho do plasma e permite a análise qualitativa das espécies que compõe o plasma por espectroscopia óptica de emissão (OES).

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



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



Embora o papel do hidrogênio no processo de nitretação ainda seja pouco compreendido, sabe-se que a cinética do processo é grandemente afetada pela sua presença. Uma das influências é devida à capacidade do hidrogênio de minimizar as impurezas no plasma (por exemplo, o oxigênio) [7].

Segundo Branding et al. [8], o surgimento das espécies dominantes em plasma de nitrogênio-hidrogênio (NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ e NH_4^+) frente ao número reduzido das espécies do plasma de nitrogênio puro (N^+ e N_2^+) explica esse comportamento, pois a presença do hidrogê-

nio diminui a energia necessária para a produção de átomos de nitrogênio via dissociação molecular por colisão.

Resultados obtidos por Tamaki et al. [9] mostram que camadas mais espessas de nitrato de titânio são obtidas em nitretações com misturas de 60%N₂ + 40%H₂, que coincidem com a região de misturas que promovem as máximas emissões das linhas de transição eletrônica dos radicais NH, corroborando o modelo de Branding. Este autor verificou ainda que houve um aumento da quantidade de hidrogênio absorvido pela matriz (variando entre 1 e 15 µg/g) com o incremento da fração desse gás na atmosfera nitretante.

Entretanto, para Walkowicz [10], as espécies de maior importância para o processo de nitretação são os íons moleculares N₂⁺ e a molécula N₂, que aparecem em maior número em misturas contendo 75%N₂ + 25%H₂.

Um importante conceito associado ao plasma é o chamado “comprimento de Debye”, λ_D. Quando uma carga elétrica é introduzida num plasma quase-neutro, as espécies carregadas (principalmente os elétrons devido à sua grande mobilidade) irão se deslocar na tentativa de neutralizar o campo induzido. Como existe um movimento inerente dessas espécies devido a energia térmica, tem-se como resultado a formação de uma nuvem de densidade de carga com dimensão λ_D (dada pela equação 2.1) em torno da carga intrusa que tenta neutralizá-la.

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

onde:

λ_D = Comprimento de Debye;

ε₀ = permissividade do vácuo;

e = carga eletrônica;

k_B = constante de Boltzmann;

n_e = densidade de elétrons;

T_e = temperatura do elétron;

Dessa forma, o potencial inicialmente existente é blindado, sofrendo uma atenuação exponencial, onde o comprimento de Debye é o parâmetro de decaimento característico. Em outras palavras, o comprimento de Debye é a máxima distância em que um espécime carregado dentro do plasma pode influenciar outro. Seu valor típico, em plasmas de interesse na nitretação iônica é da ordem de 10⁻⁴m.

Para que haja formação do plasma, é necessário que as dimensões do sistema sejam muito maiores que o comprimento de Debye [4].

2.2 – O Titânio, suas Ligas e o Nitreto

2.2.1 – Aspectos gerais

O titânio é um metal de transição com peso atômico 47,90 e número atômico 22, que é sólido nas condições normais de temperatura e pressão. Ele é abundante na Terra e tem sido detectado em meteoritos, na Lua, no Sol e em outras estrelas. Sua concentração na crosta terrestre é de cerca de 0,6%, o que o torna o quarto metal mais abundante, depois do alumínio, ferro e magnésio [11].

Os dois minerais mais comuns que contêm titânio são a ilmenita (FeTiO_3) e o rutilo (TiO_2). Os maiores depósitos de rutilo e ilmenita são encontrados em areias de praias, onde devido à erosão e a intemperização ocorreu a lixiviação dos outros elementos, resultando em concentrações elevadas destes minerais. A ilmenita ocorre em rochas ígneas e suas maiores reservas encontram-se na China, Austrália, Índia e África do Sul, enquanto as maiores reservas de rutilo estão localizadas na Austrália, África do Sul, Índia e Serra Leoa [12].

O titânio e suas ligas possuem baixa densidade (60% da densidade do aço), baixo módulo de elasticidade (55% do aço) e alta razão resistência-peso, alta tenacidade, boa resistência à corrosão e boa biocompatibilidade. Essas propriedades fazem do titânio um material tecnologicamente muito atrativo sendo considerado um dos mais importantes metais não ferrosos [13].

Suas características físico-químicas lhe permitem formar uma variedade de ligas com diferentes tipos de metais (por exemplo, Fe, Al, V, Mo e outros) produzindo ligas de baixa densidade e alta resistência, úteis na indústrias aeroespacial, química, automotiva e a área biomédica. Entre as aplicações mais comuns destacam-se: componentes de aeronaves e de motores, parafusos, próteses de quadril e joelho, placas, arames e instrumentos cirúrgicos [14]. As propriedades que propiciam as diversas aplicações estão sintetizadas na figura 2.3.

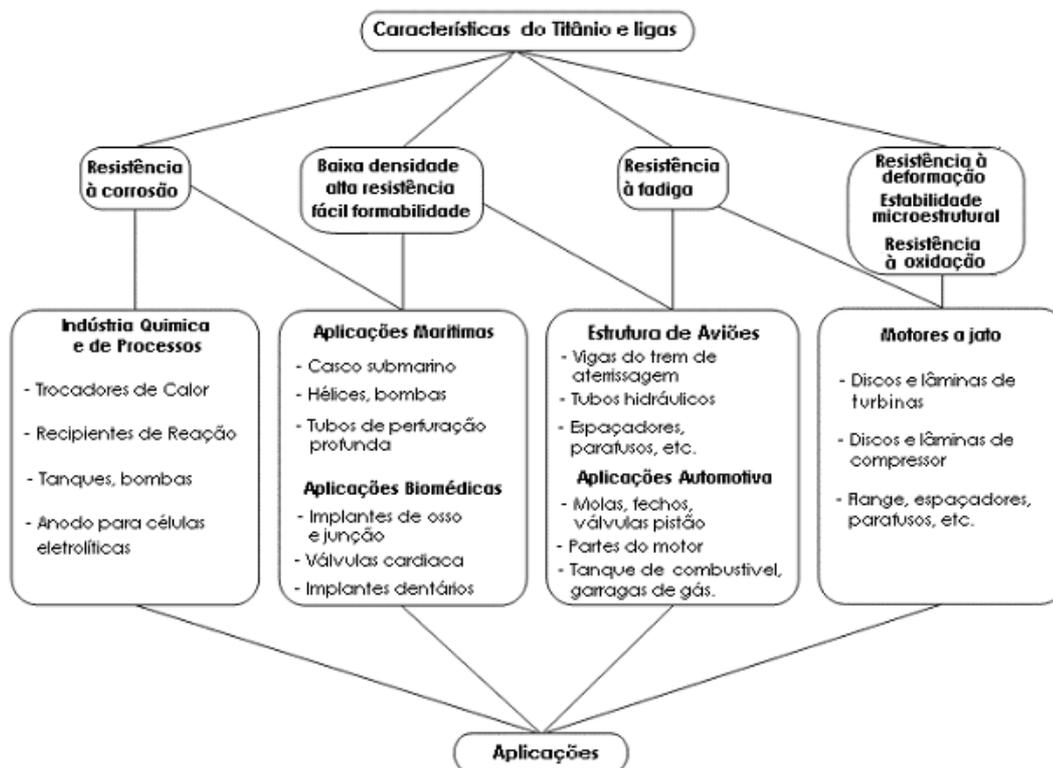


Figura 2.3: Características gerais e aplicações do titânio e suas ligas [13].

2.2.2 – Estrutura, propriedades físicas e mecânicas do titânio

O titânio tem dois polimorfos. Em temperatura ambiente, o titânio puro possui uma estrutura hexagonal compacta (*hcp*) denominada fase α . Em 883 °C (β -transus) transforma-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado (*bcc*) conhecida como fase β (ver figura 2.4). A fase β pode ser estabilizada em temperatura ambiente através da adição de elementos de liga e de processos termoquímicos. Sua coexistência com a fase α é a base para o desenvolvimento de uma grande quantidade de ligas e propriedades [15].

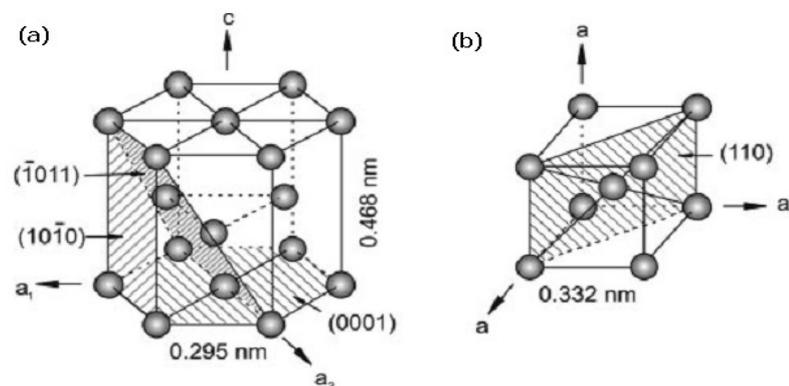


Figura 2.4: Estrutura cristalina do titânio: (a) fase α (*hcp*) e (b) fase β (*bcc*) [13]

Na tabela 2.1 constam os valores de algumas propriedades físicas e mecânicas do Ti comercialmente puro [13].

Tabela 2.1: Valores das propriedades físicas do titânio comercialmente puro [13].

Propriedades	Valor	Unidade
Número atômico	22	
Peso atômico	47,9	u.m.a.
Estrutura cristalina		
α -hcp	$c=4,6831$ $a=2,9504$	Å
β -bcc	$a=3,28$	Å
α - β transus	882	$^{\circ}\text{C}$
Densidade (fase α)	4,54	g/cm^3
Condutividade térmica (fase α)	20	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Calor específico (fase α)	523	$\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Ponto de fusão	1668	$^{\circ}\text{C}$
Ponto de ebulição	3260	$^{\circ}\text{C}$
Resistividade elétrica	55	$\mu\Omega\cdot\text{cm}$

A tabela 2.2 mostra alguns valores das propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro em CNTP.

Tabela 2.2: Valores das propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro [16].

Propriedades	Valor	Unidade
Resistência de ruptura em tração	241,24	MPa
Resistência à compressão	137,86	MPa
Módulo de elasticidade	116	GPa
Módulo de cisalhamento	41,0	GPa
Dureza (Vickers)	60	kg/mm^2

2.2.3 – Classificação das ligas de titânio

A estrutura eletrônica do titânio possui uma camada eletrônica incompleta ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $4s^2$, $3d^2$) o que lhe proporciona uma grande afinidade com os elementos hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, todos formadores de soluções sólidas intersticiais [13].

A adição de elementos de liga e a realização de processos termoquímicos permitem o desenvolvimento de grande diversidade de ligas, alterando a microestrutura e melhorando diversas propriedades, tais como tenacidade, resistência à fratura, resistência à fadiga, resistência à fluência em alta temperatura, resistência mecânica, estabilidade estrutural e dimensional e ductilidade. A inserção desses elementos altera a temperatura de transição da fase α para β (β -transus), e dependendo do caso, permite a coexistência das duas fases em uma ampla faixa de temperatura [13].

A estabilidade das fases α ou β depende do número de elétrons por átomo (elétrons de valência) do elemento de liga. Elementos com menos de 4 estabilizam a fase α (aumentam a temperatura do β -transus) e elementos com 4 ou mais são β -estabilizantes (diminuem a temperatura de transição entre as fases).

As ligas de titânio são classificadas de acordo com a estrutura cristalina de suas fases como: ligas α , β , $\alpha+\beta$, quase- α e β metaestáveis, assim definidas:

Ligas α : Solução sólida obtida a partir da adição de estabilizadores α , (por exemplo, Ga e Sn). Possuem boas propriedades em alta temperatura (como resistência à fluência), mas sua microestrutura não pode ser modificada através de tratamento térmico. Possuem boa soldabilidade e baixa forjabilidade.

Ligas β : compostas por cerca de 30% em massa de estabilizadores β (V, Fe, Al, Cr, etc.), resultando na retenção da fase β em temperatura ambiente. Elas se assemelham a metais refratários em sua alta densidade e baixa ductibilidade. Possuem grande resistência em alta temperatura e à corrosão. São exemplos dessa classe as ligas Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-15V-3Cr-3Al-2Sn e Ti-11,5V-2Al-11Zr.

Ligas $\alpha+\beta$: contêm um ou mais elementos estabilizadores da fase α e da fase β , ampliando significativamente, o campo de estabilidade da estrutura $\alpha + \beta$, até a temperatura ambiente. As propriedades destas ligas podem ser controladas por tratamento térmico, que é usado para ajustar as quantidades e tipos da fase β presentes. Nesta classe, a liga mais utilizada, e que será detalhadamente discutida, é a liga Ti-6Al-4V.

Ligas quase α : contêm elementos estabilizadores da fase α e pequenos teores (1 a 2%) de estabilizadores da fase β (Ti-8Al-1Mo-1V e Ti-6Al-2Nb-1Ta-0,8Mo, por exemplo). Pode-se estabelecer nessas ligas um bom compromisso entre a alta resistência das ligas $\alpha + \beta$ e a resistência à deformação das ligas α .

Ligas β metaestáveis: contêm estabilizantes β com concentração em massa em torno de 10 a 15%. A fase β é retida em temperatura ambiente em condição metaestável. Possui excelente forjabilidade, tenacidade, capacidade de endurecimento em uma grande faixa de temperatura. Sua alta densidade e baixa resistência a deformação são algumas de suas desvantagens com relação as ligas β .

2.2.4 – A liga Ti-6Al-4V ou “TiVAI”

A liga Ti-6Al-4V é uma das ligas $\alpha + \beta$ de titânio mais utilizadas. Contém 6% de Al e 4% V, estabilizadores α e β respectivamente, que resultam em uma combinação excelente de dureza e resistência à corrosão. Esta liga vem se destacando em aplicações em diversas áreas como indústrias aeroespaciais, para a produção de vasos de pressão, implantes cirúrgicos, etc. [17,18].

A liga Ti-6Al-4V apresenta-se totalmente na fase β para temperaturas acima de 995 °C. Conforme a temperatura diminui e entra na região de coexistência entre as duas fases, ocorre uma transformação gradual de fase $\beta \rightarrow \alpha$ com conversão da estrutura *bcc* para *hcp* e a relação das orientações cristalográficas são tais que os planos basais da fase α crescem paralelos aos planos diagonais da fase β e a normal dos planos prismáticos da fase α crescem paralelos às fases normais dos planos $\{111\}$ [13]. Um cristal *bcc* pode transformar-se em 12 (doze) variantes hexagonais, tendo diferentes orientações com relação à orientação da fase β inicial [18]. Isso resulta no crescimento de uma estrutura lamelar conhecida como padrão de *Widmanstätten*, mostrado na figura 2.5, usando uma seção do diagrama de fases Ti-Al-V com 6 % em massa de Al. A linha vertical representa o processo de formação da fase α quando o res-

friamento é feito a partir da fase β , a uma concentração constante de 4 % em massa de V [15]. As figuras à direita correspondem às texturas existentes em diferentes temperaturas.

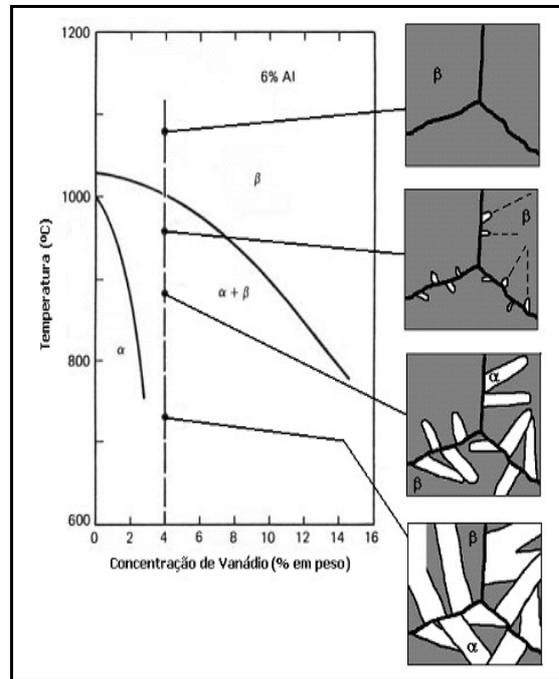


Figura 2.5: Diagrama de fases da liga Ti-6Al-V ilustrando a formação do padrão de *Widmanstätten* [15].

Observa-se que abaixo da temperatura β transus, a fase α começa a se formar com sua estrutura lamelar, formando ângulos próximos a 90° com os contornos de grão.

A Figura 2.6 apresenta imagens obtidas por microscopia óptica (MO) e eletrônica de transmissão (MET) da liga Ti-6Al-4V, ilustrando a sua microestrutura [19]. Observa-se a presença do padrão de *Widmanstätten* formado a partir dos contornos de grão.

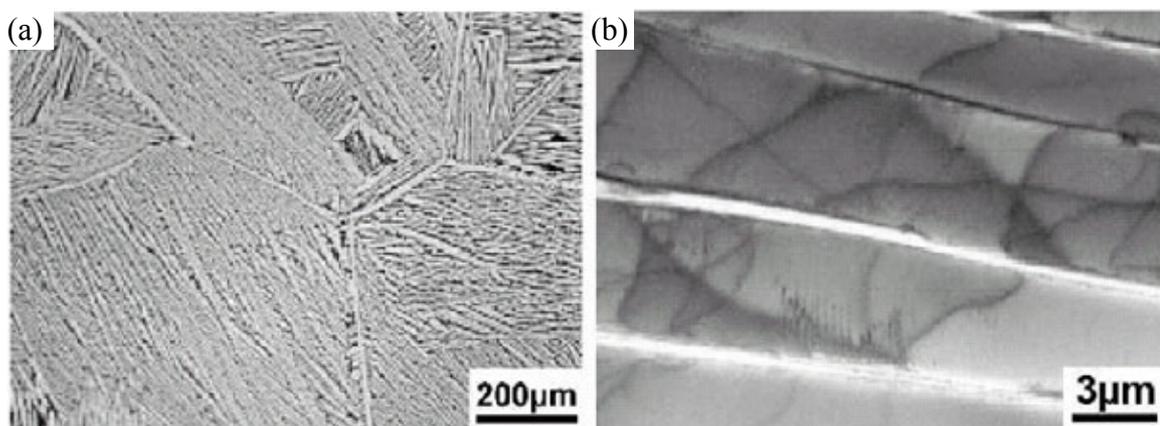


Figura 2.6: O padrão de Widmanstätten dos contornos de grão de uma liga de Ti-6Al-4V em imagens obtidas com (a) microscopia ótica e (b) microscopia eletrônica de transmissão [19].

Os valores para algumas propriedades físicas e mecânicas da liga Ti-6Al-4V estão listados na tabela 2.3 [16].

Tabela 2.3: Valores das propriedades físicas e mecânicas da liga Ti-6Al-4V [16,20].

Propriedades	Valor	Unidade
Densidade	4,43	g/cm ³
Calor específico	526,3	J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹
Condutividade térmica	6,7	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Ponto de fusão	1604	°C
Ponto de ebulição	1660	°C
Resistividade elétrica	178	μΩ.cm
Dureza(Vickers)	341	kg/mm ²
Módulo de elasticidade	113,8	GPa
Módulo de cisalhamento	44,0	GPa
Resistência de ruptura em tração	950	MPa

Comparando-se as propriedades do titânio (tabela 2.1 e 2.2) com as da liga, pode-se observar que a dureza da liga é quase 4 vezes maior que a do titânio puro, possui melhores valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade, ampliando sua aplicabilidade como por exemplo, na área biomédica (a presença do alumínio é limitante), onde a durabilidade de próteses ortopédicas justifica o custo da produção da liga.

Em temperatura ambiente, forma-se sobre o titânio e suas ligas, um filme de dióxido de titânio (TiO₂), uma camada de passivação que serve como proteção contra corrosão em meios aquosos.

A biocompatibilidade de um material utilizado em implantes protéticos está relacionada com sua taxa de corrosão e com a solubilidade dos produtos de corrosão formados. A camada de passivação aumenta a biocompatibilidade das ligas de titânio, pois evita a lixiviação de íons para a corrente sanguínea. O titânio tem pouca resistência ao desgaste, o que pode ser atribuído à sua natureza reativa e aos sistemas de deslizamento de metais *hcp* [21]. A presença do filme de TiO₂ melhora a resistência ao desgaste, pela passivação da superfície. Porém a fragilidade desse filme protetor torna esses materiais inadequados para aplicações sob condições mais severas. Para ampliar o espectro de aplicações da liga Ti-6Al-4V é necessária a pro-

dução de um filme que substitua o dióxido de titânio, que funcione como uma barreira de difusão, possua grande dureza, grande resistência ao desgaste e que tenha ótima aderência ao substrato. O nitreto de titânio, como se verá a seguir, é um forte candidato para cumprir este papel.

2.2.5 – Nitreto de titânio

Os nitretos fazem parte do grupo de materiais refratários que têm pontos de fusão extremamente altos (2000-4000 °C) [22]. Apresentam alta dureza e têm sido cada vez mais usados devido a suas propriedades elétricas, que incluem a existência de compostos supercondutores.

Como o titânio pertence à família IV-B da tabela periódica, o nitreto de titânio pertence ao quarto grupo de nitretos. Suas fases mais conhecidas são a fase δ -TiN_x que possui uma estrutura cúbica de face centrada e a fase ϵ -Ti₂N com estrutura tetragonal, mostradas no diagrama de fases na figura 2.7 [23].

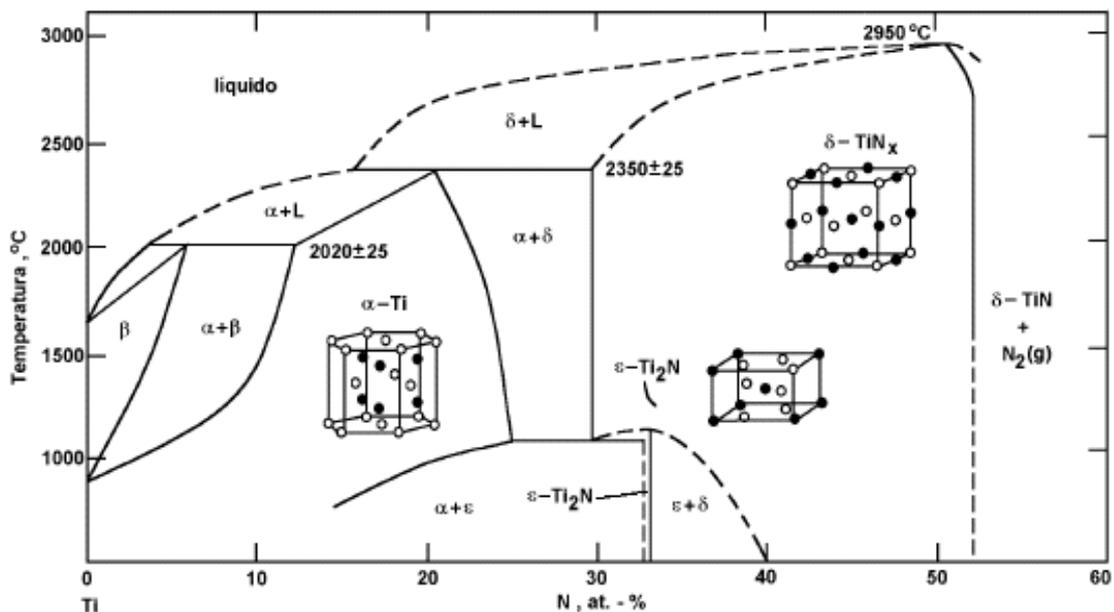


Figura 2.7: Diagrama de fases Ti – N [23]

Os nitretos de titânio em temperatura ambiente possuem uma ampla faixa de composição, indo de 33 at.%N (TiN_{0,43}) a valores superiores a 52 at.%N (TiN_{1,08}). A figura 2.8 [24]

mostra a variação do parâmetro de rede com a composição para o TiN. O parâmetro de rede atinge seu valor máximo próximo à composição estequiométrica.

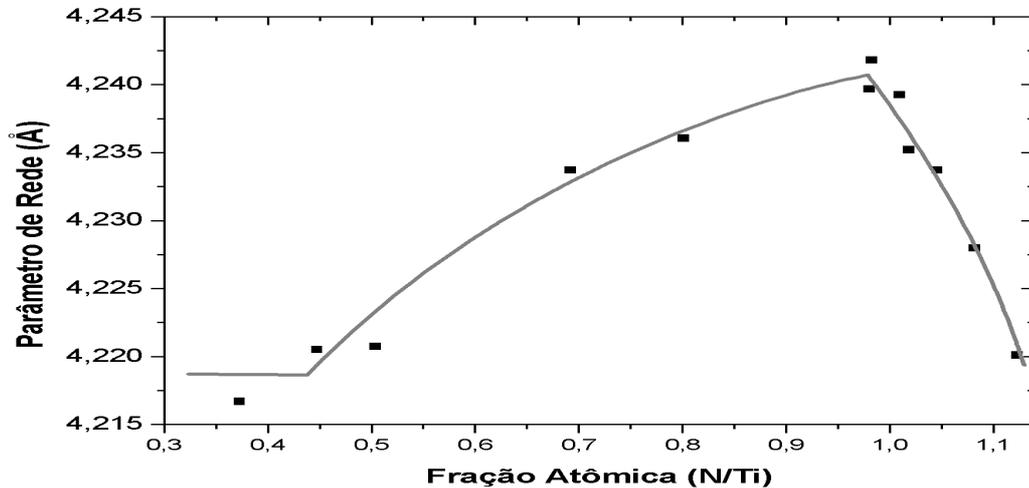


Figura 2.8: Parâmetros de rede da fase TiN_x [24].

Estudos de densidade em função do parâmetro de rede mostram que teores sub-estequiométricos de nitrogênio provocam vacâncias na sub-rede do nitrogênio e teores superestequiométricos de nitrogênio provocam vacâncias na sub-rede do Ti. E mesmo na composição estequiométrica, o TiN possui uma grande fração de sítios vazios em ambas sub-redes, metálica e não metálica [24].

Roquiny et al. [25] investigaram a importância da estequiometria e estrutura do nitrato de titânio no aspecto visual dos revestimentos e verificou que sua cor depende da estequiometria, variando desde o cinza metálico até o marrom-avermelhado, passando pelo dourado em condições estequiométricas.

A fase ϵ - Ti_2N existe isoladamente apenas numa faixa estreita de composição de cerca de 33 at.%, e só existe para temperaturas abaixo de aproximadamente 1000 °C, o que implica na impossibilidade da criação dessa fase em processos cuja temperatura de trabalho seja muito alta. Os parâmetros da rede tetragonal do Ti_2N são $a=b=4,9452\text{Å}$ e $c=3,0342\text{Å}$.

Pode-se observar na tabela 2.4 [16] que as características mecânicas do δ -TiN são muito superiores às do titânio e da liga Ti-6Al-4V. Tal composto possui uma resistividade muito baixa e também funciona como barreira de difusão.

Tabela 2.4: Valores das propriedades físicas e mecânicas do TiN [16].

Propriedades	Valor	Unidade
Densidade	5,22	g/cm ³
Condutividade térmica	19,0	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Ponto de fusão	2930	°C
Resistividade elétrica	25	μΩ.cm
Dureza (Vickers)	2300	kg/mm ²
Módulo de elasticidade	600	GPa

Uma vez que os nitretos de titânio são materiais duros, biocompatíveis [26, 27, 28] e de excelente resistência a abrasão, muitos métodos avançados de processamento tem sido desenvolvidos com a finalidade de produzir uma camada nitretada na superfície dos materiais.

Revestimentos a base de nitreto de titânio tem sido usados numa variedade de implantes ortopédicos de ligas de Cr-Mo ou Ti-6Al-4V para próteses de quadril, joelho, ombro e tornozelo [29]. Uma outra aplicação é o revestimento em instrumentos cirúrgicos tais como limas e tesouras [26].

O nitreto de titânio vem sendo empregado em diversos segmentos por causa de sua alta dureza e resistência à corrosão. Entretanto, essas propriedades são dependentes da concentração de nitrogênio no composto, atingindo os melhores desempenhos em testes de dureza e corrosão quando ocorre a condição estequiométrica da fase δ-TiN [30,31].

2.2.6 – O processo de nitretação

Walkowicz [10] divide o processo de nitretação de um substrato em quatro etapas: i) geração do plasma; ii) transporte de nitrogênio do plasma para a superfície do substrato; iii) interação do material do plasma com o material do substrato e iv) criação de um gradiente de concentração na subsuperfície do substrato respondendo pela difusão deste elemento para o interior da amostra. Nesse trabalho adotou-se o modelo de Walkowicz, originalmente proposto para nitretação em ferro, para o caso do substrato de Ti-6Al-4V.

Na primeira etapa, as principais espécies no plasma são N₂⁺, N₂, N e N⁺ sendo que os dois últimos são encontrados em menor quantidade. A quantidade observada de íons moleculares é de duas a três ordens de grandeza maior do que a de íons atômicos [10].

Na segunda etapa, íons de N_2^+ dominam o transporte de nitrogênio para a superfície do substrato, acelerados pela diferença de potencial aplicada ao sistema. Colisões com as diferentes espécies reduzem a velocidade final das moléculas de nitrogênio até atingirem a superfície do substrato, permitindo que elas adsorvam na superfície. Quast [32] mostrou que esta redução de energia é menos acentuada para íons atômicos. Íons moleculares apresentam uma distribuição de energia com valor médio na faixa de 50 a 90 eV enquanto que a distribuição de energia de íons atômicos apresenta um comportamento contínuo, com valores que variam de 100 a 600 eV (a máxima diferença de potencial entre cátodo e anodo).

A terceira etapa consiste na interação dos íons e átomos do plasma com a superfície do material. A energia cinética e a reatividade entre as diferentes espécies regulam esta interação. A componente de energia cinética é responsável pela implantação de íons, desbastamento de material e geração de defeitos no substrato.

Utilizando simulações de interação de íons com a matéria [SRIM], podemos ter uma estimativa da ordem de grandeza dos diferentes fenômenos. Estão indicadas, na figura 2.9, a distribuição em profundidade de íons implantados (alcance), da energia entregue para eventos de recuo e o número de vacâncias geradas no substrato.

Os gráficos mostram importantes diferenças entre íons N_2^+ e N^+ . Íons moleculares tem alcance médio de 7 nm enquanto íons atômicos alcançam 22 nm. A quantidade de energia depositada para os íons moleculares é maior do que a depositada por íons atômicos e a quantidade de vacâncias induzidas por estas últimas espécies é maior e se distribui por profundidades de até 50 nm. Considerando a grande quantidade das várias espécies que atingem a superfície a cada segundo, os resultados sugerem que o fenômeno de adsorção química (controlada por íons atômicos) tem uma contribuição muito maior do que o de adsorção física (controlada por íons moleculares).

A profundidade em que os íons são implantados e onde são geradas as vacâncias indicam que os processos de reação ocorrem dentro da estrutura cristalina do sistema Ti-6Al-4V.

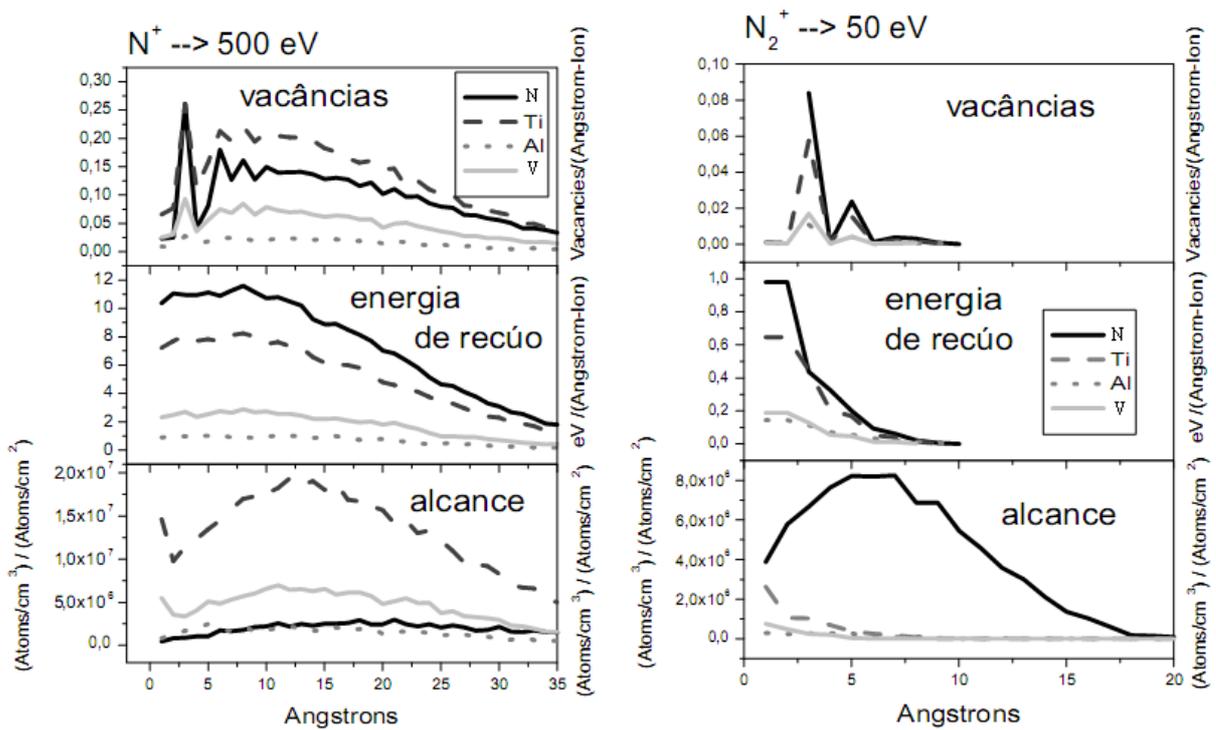


Figura 2.9: Distribuição em profundidade do alcance de íons, energia entregue para recuo e vacâncias geradas pela irradiação de íons de nitrogênio com energias de 50 e 500 eV em direção a um substrato de Ti-6Al-4V.

A reação preferencial de nitrogênio com titânio pode ser atribuída à maior reatividade entre estes elementos, quando vacâncias próximas ao titânio forem ocupadas por nitrogênio, ou quando ocorre a introdução de nitrogênio intersticial na rede do α -Ti.

A figura 2.10 apresenta um diagrama esquemático proposto por Walkowicz [10] indicando as quatro etapas descritas acima.

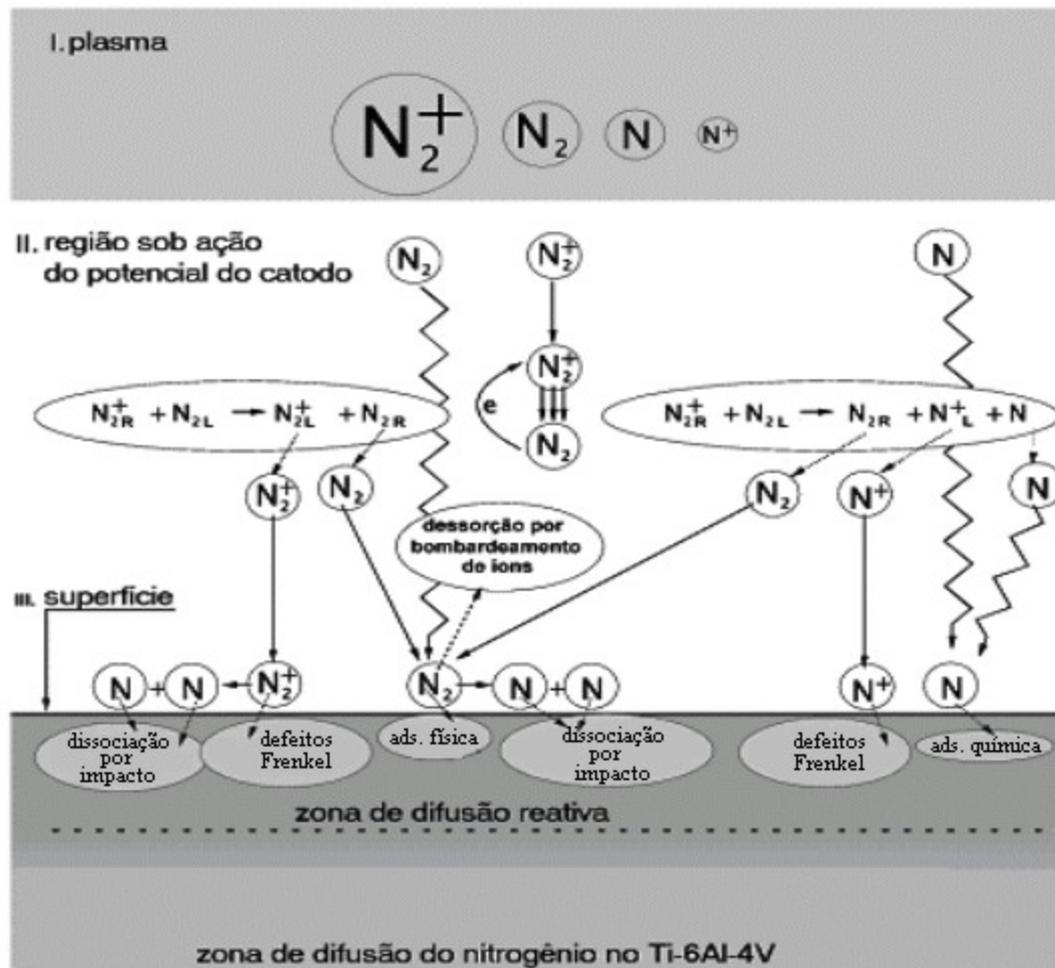


Figura 2.10: Modelo do mecanismo de nitretação iônica por corrente-contínua. Adaptado de [10].

Mas algumas questões permanecem em aberto, por exemplo a difusão do alumínio e vanádio para o interior da amostra (contra o gradiente de concentração), o papel do hidrogênio no plasma, na superfície da amostra e na estrutura do substrato e as fases que se formam na superfície em função das condições de nitretação. Para investigar alguns destes itens, foi utilizado o sistema de nitretação construído e descrito no capítulo 3, que permite o controle de vários parâmetros.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentado o sistema de nitreção construído neste trabalho com detalhamento de suas características. Também é apresentado uma descrição das amostras utilizadas e o roteiro de trabalho adotado para o processo de nitreção. Uma breve revisão das técnicas de análise utilizadas é também exposta neste capítulo.

3.1 Descrição da Câmara de Nitreção

Nos processos de tratamento a plasma, tais como nitreção ou carbonitreção, se busca a incorporação das espécies existentes na região da descarga luminescente na superfície da peça sob tratamento. Observa-se que as características físico-químicas da camada dependem dos parâmetros do processo de nitreção, tais como:

- × pressão, composição da atmosfera e fluxo do gás no interior da câmara de processamento;
- × temperatura da amostra durante o processo;
- × tipo de fonte utilizada para manter o plasma (DC, pulsado, RF, etc), valor da tensão e densidade de corrente entre os eletrodos;
- × tempo de tratamento das amostras;
- × geometria da amostra, e
- × geometria dos eletrodos

Levando-se em conta estas dependências, foi construído, um sistema de nitretação a plasma que permitisse o controle destes parâmetros. Foram utilizadas uma fonte DC e eletrodos planares justapostos para nitretação de amostras cilíndricas. O sistema foi planejado para incorporar modificações na geometria dos eletrodos e prevê a utilização de fonte RF (rádio frequência). Deve-se ter em mente que muitos parâmetros são mutuamente dependentes, não sendo possível ajustá-los independentemente.

O sistema de nitretação consiste de uma câmara hermética que permite o estabelecimento de atmosferas de diferentes composições, através de controladores de fluxo ligados a diferentes gases. No interior da câmara um conjunto de eletrodos ligados a uma fonte regulável de alta tensão (DC) permitem o estabelecimento de um plasma reativo. A amostra fica imersa nesse plasma.

A câmara cilíndrica com paredes de alumínio consiste de duas partes; um anel (medindo 6 cm de altura e 20 cm de diâmetro) refrigerado com água, em que estão localizados todos os passadores, válvulas, etc. que sejam sensíveis à alta temperatura, e o corpo (um cilindro com 30 cm de altura e 20 cm de diâmetro) no interior do qual fica o eletrodo superior (cátodo) e o plasma, que pode ser visualizado por janelas localizadas na parede do cilindro. A câmara completa comporta um volume de aproximadamente 11 litros.

A câmara está ligada a uma bomba de vácuo do tipo mecânica, marca *Alcatel*, modelo *2015 Pascal*. O valor da pressão no interior da câmara é medido utilizando-se um sensor de pressão tipo *pirani* da marca *Edward*. A pressão de base no sistema é de 2×10^{-2} Torr.

Existem quatro entradas para gases na câmara, sendo duas de alto fluxo e duas de baixo fluxo: uma das entradas de alto fluxo, chaveada por válvula magnética, é utilizada para a execução de “lavagens” com argônio, para facilitar a remoção de água e oxigênio residuais (a outra não está sendo utilizada). As aberturas de baixo fluxo são utilizadas para a entrada dos gases de trabalho, e são controladas por dois MFCs (*mass flow controller*) marca *MKS* modelo *1179*, que permitem ajustar o fluxo em cada um dos canais, propiciando o controle sobre a razão N_2/H_2 da atmosfera nitretante. Esses controladores de fluxo foram previamente calibrados por meio de um fluxômetro de bolhas e o valor de fluxo foi ajustado para 20 sccm nas diferentes misturas de gases.

Durante a nitretação a pressão é mantida em regime dinâmico e é medida por um presostato capacitivo (marca *MKS* e modelo *722A*). A pressão é controlada pelo balanço entre o fluxo de gás que entra na câmara e o bombeamento reduzido por uma válvula agulha ligada ao sistema de vácuo.

A amostra é aquecida pelo plasma e a temperatura é controlada pelo ajuste da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, não tendo aquecimento adicional. A temperatura é medida sobre o porta-amostra, com um termopar tipo K (Cromel/Alumel), isolado eletricamente por um isolador de sílica. A descarga luminescente pode ser alimentada por uma fonte DC de 1 kVA (usada nesse trabalho) ou uma fonte de alta frequência (RF). Um diagrama do sistema é mostrado na figura 3.1.

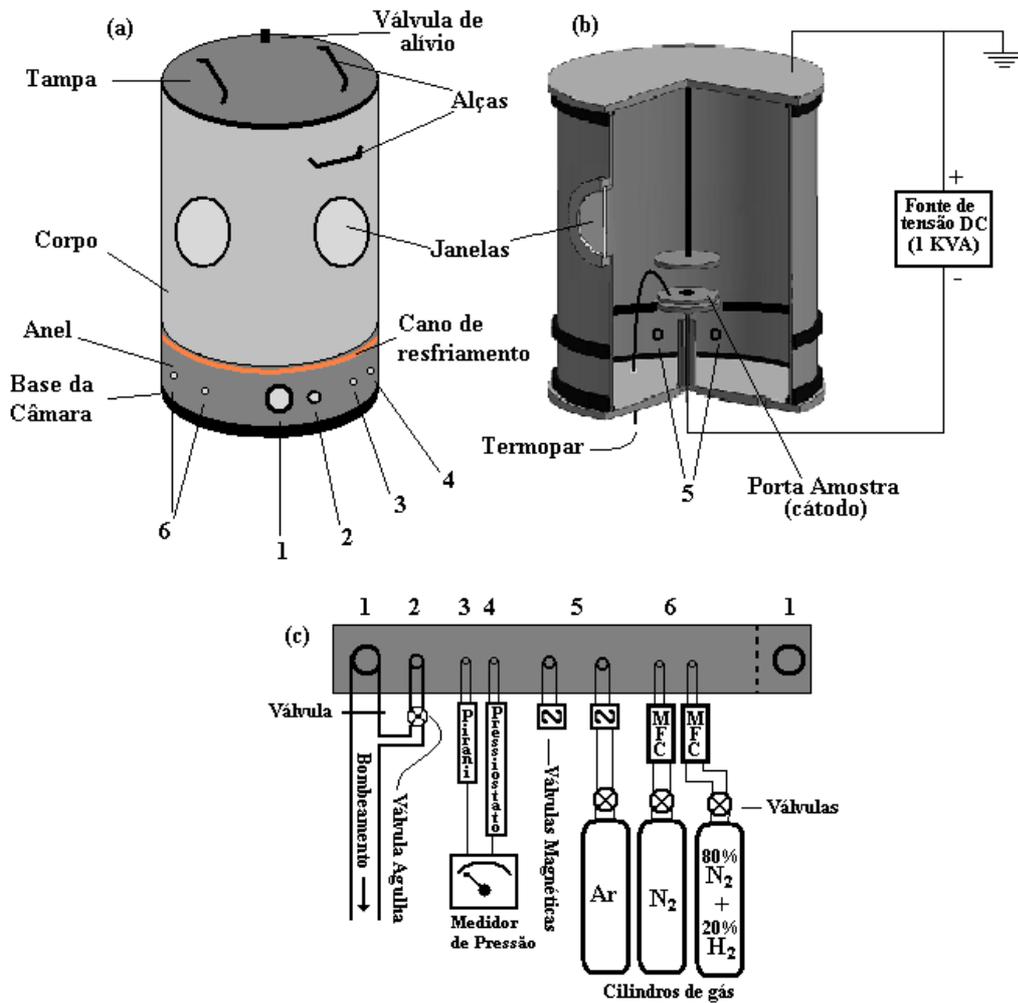


Figura 3.1: Diagrama esquemático do sistema de nitretação: (a) vista frontal; (b) vista interna; (c) conexões do anel da câmara.

A figura 3.2 mostra fotografias do sistema em que estão indicados as fontes, os componentes anexados e os dispositivos eletrônicos que controlam e/ou fazem a leitura dos parâmetros de nitretação.

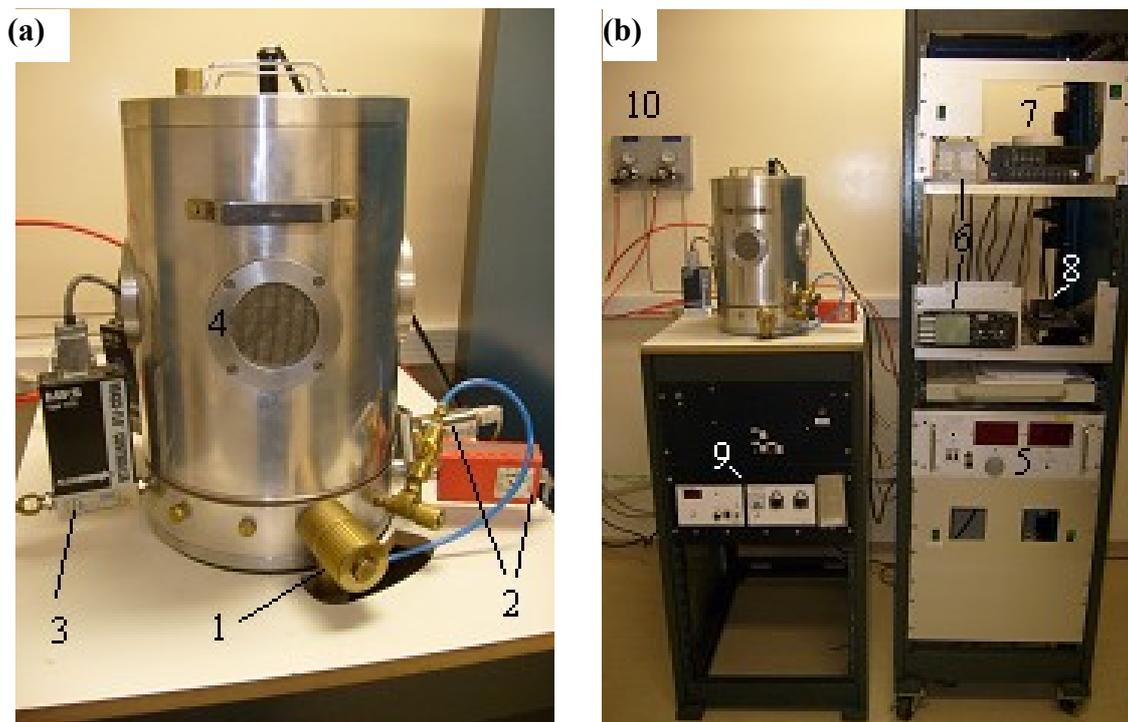


Figura 3.2: Fotografia do sistema de nitretação. (a) Reator com equipamentos anexados: 1) válvula de bombeamento, 2) medidores de pressão, 3) controladores de fluxo e misturador de gases, 4) janela; (b) Sistema completo: 5) fonte DC, 6) leitores de pressão, 7) leitor e controlador de fluxo, 8) leitor de temperatura, 9) fonte RF, 10) conexão com os cilindros de gases.

Um dos maiores problemas da nitretação a plasma é a obtenção de camadas com homogeneidade lateral. Bordas e pontas da amostra atuam de maneira a criar campos elétricos não homogêneos nestas regiões e conseqüentemente, camadas inomogêneas. Outra dificuldade é o isolamento elétrico do eletrodo da base, que também atua como porta amostra. Este isolamento busca impedir a abertura de plasma em regiões diferentes daquela do porta-amostra e desta forma aumentar a eficiência da nitretação uma vez que são minimizadas as perdas de energia no sistema. As modificações incorporadas ao sistema para superar estas duas dificuldades são descritas a seguir.

Minimização de Bordas e Pontas;

A bainha catódica reveste toda a amostra, direcionando os íons na direção normal à sua superfície. Entretanto, ao redor de pontas e irregularidades, o campo elétrico apresenta in-

tensões maiores. Quando o cátodo contém bordas ou pontas finas, o modelo de Watterson [33] propõe que nas proximidades das bordas, o ângulo de incidência é oblíquo e o fluxo iônico tem um valor máximo pouco afastado da borda. Nas partes planas da amostra, distante da borda, o fluxo é uniforme e normal à superfície.

Para minimizar o efeito de borda, foi confeccionado um porta amostra com diâmetro de 5 cm contendo em seu centro um rebaixamento com dimensões adequadas para encaixe da amostra. Neste orifício a amostra foi inserida, deixando uma fresta menor do que 0,5 mm.

Para ilustrar a influência desse novo porta amostra, foi utilizado um programa de simulação, via método de elementos finitos, para solução de problemas magnéticos, eletrostáticos, fluxo de calor e fluxo de corrente (FEMM 4.2). Para a configuração elétrica presente no interior da câmara o programa gerou a distribuição de potencial elétrico na região mostrada na figura 3.3.

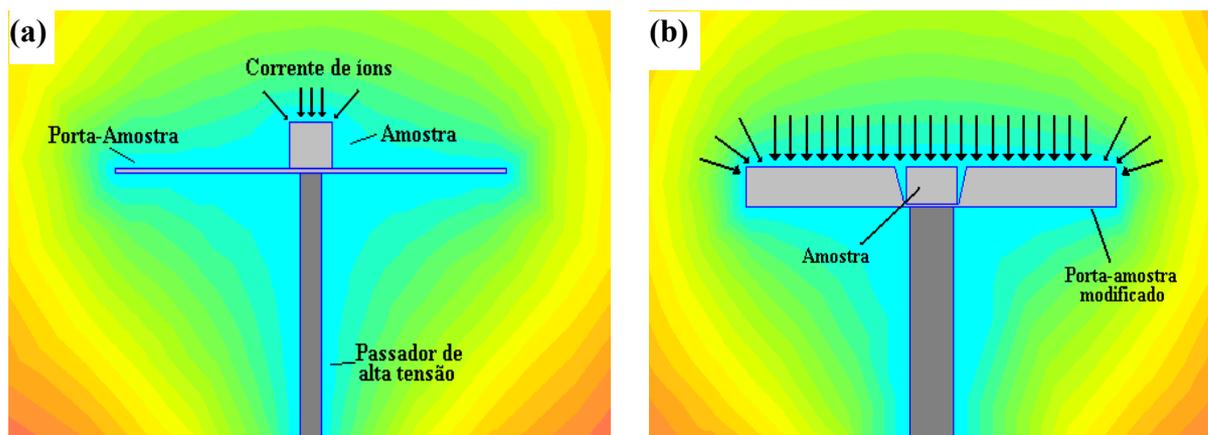


Figura 3.3: Simulação das linhas equipotenciais com densidade de carga nula. (a) Amostra sobre o porta-amostra; (b) Amostra nivelada com o porta-amostra.

Apesar de não terem sido consideradas as diversas regiões que possuem densidade de carga diferente de zero, pode-se perceber que as linhas equipotenciais em torno da amostra tenderam a se tornar paralelas à superfície da amostra após a modificação no porta-amostra, o que proporcionou o direcionamento normal dos íons sobre a amostra. O efeito de borda tende a se extinguir sobre a amostra aparecendo somente sobre o porta-amostra.

Outro procedimento adotado para buscar maior uniformidade radial da camada nitretada consistiu em aproximar anodo e cátodo, formando um capacitor de placas paralelas, cujas superfícies equipotenciais são paralelas às placas e onde a densidade de campo é constante. A simulação das superfícies equipotenciais obtida com o FEMM 4.2 é mostrada na figura 3.4.

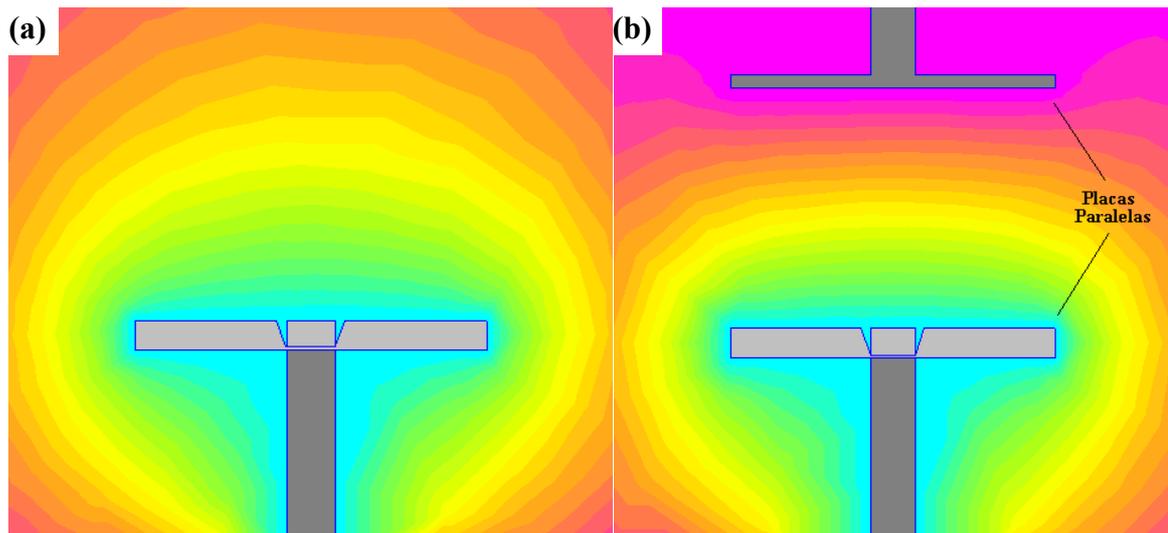


Figura 3.4: Simulação das linhas equipotenciais com densidade de carga nula. (a) Sem a placa paralela; (b) Com uma placa paralela ao porta-amostra.

Localização de Plasma no Porta Amostra;

Para evitar que ocorra descarga na haste que suporta o porta-amostra, foi adicionada uma peça cilíndrica oca (shield) em torno do tubo passador de alta tensão que fica em contato elétrico com a carcaça. A distância radial entre o passador e o cilindro é da ordem de 2 mm, não muito maior que o comprimento de Debye ($\lambda_D \sim 10^{-4}\text{m}$). Isto impossibilita a abertura de plasma entre as duas peças e reduz a potência necessária para obter uma dada temperatura de nitretação. As linhas equipotenciais elétricas para essa configuração foram simulados com o programa FEMM 4.2 e estão mostradas na figura 3.5.

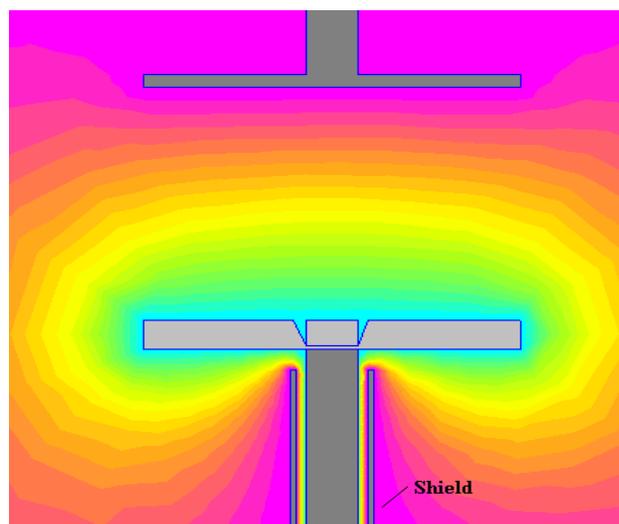


Figura 3.5: Simulação das linhas equipotenciais com densidade de carga nula na sua configuração final com a adição do *Shield*.

3.2 Preparação das Amostras

Neste trabalho foi utilizada a liga de titânio Ti-6Al-4V ELI, fornecida em barra circular de 10,0 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento pela Titanium Industries, Inc*. A composição química fornecida pelo fabricante é exibida na tabela 3.1. Essas barras foram cortadas em discos com espessuras de aproximadamente 3 mm.

Tabela 3.1: Composição química da amostra Ti-6Al-4V ELI (% em massa).

N	C	H	Fe	O ₂	Al	V	Ti
0,090	0,014	0,0027	0,09	0,12	5,97	3,9	Bal.

Os discos foram lixados com lixas de granulometria: 120, 320, 600, 1200 e 2000 e polidos com pasta de diamante de granulometrias 3, 1 e 0,5 µm, adquirindo um aspecto espelhado. Foi utilizado água como lubrificante no lixamento e polimento.

3.3 Processo de Nitretação

A rotina de nitretação das amostras consistiu das seguintes etapas:

Limpeza: As amostras polidas foram submersas em acetona e submetidas a banho de ultra-som durante 30min para limpar a superfície. A secagem foi realizada em estufa a aproximadamente 60 °C por 30 min;

Fixação da amostra: Cada amostra foi encaixada no porta-amostra descrito acima. Uma placa cerâmica, medindo 2 mm x 2 mm foi inserida entre a amostra e a junção do termopar, Cromel/Alumel tipo K, para evitar a abertura de descarga sobre este sensor, evitando a alteração na leitura de temperatura (figura 3.6).

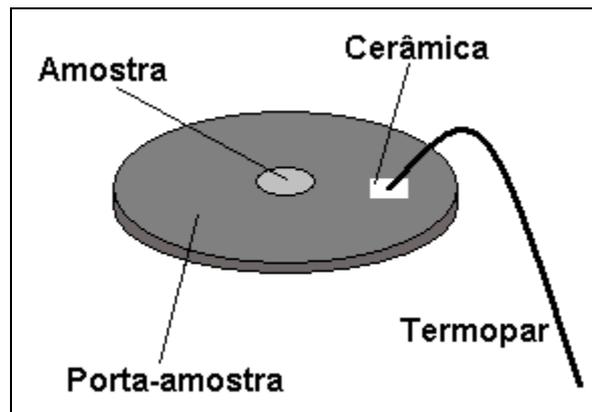


Figura 3.6: Arranjo da amostra, porta-amostra, isolante cerâmico e termopar durante o processo de nitretação.

Bombeamento: Para atingir a condição adequada de nitretação, a seguinte sequência de passos era efetuada após cada colocação de amostra na câmara:

1º - bombeamento inicial até 10^{-1} Torr;

2º - a conexão com o sistema de bombeamento era fechada para a introdução de argônio no interior da câmara até uma pressão próxima da pressão atmosférica. A válvula para bombeamento era aberta novamente até atingir a pressão indicada acima. Este procedimento (“lavagens com argônio”) era repetido pelo menos três vezes.

3º - Bombeamento final por 24 horas atingindo uma pressão de base de cerca de $1,5 - 2,0 \times 10^{-2}$ Torr.

Etching: Uma limpeza da superfície da amostra é realizada por um processo denominado *etching*, que consiste na abertura de uma descarga luminescente em atmosfera inerte (argônio) permitindo remoção de óxidos e possíveis contaminações por bombardeamento com íons de Ar, promovendo a ativação da superfície. Para fazer *etching* inicialmente a pressão é estabilizada em 2,5 Torr e é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos suficiente para a geração do plasma. Após um aquecimento da amostra, a pressão é ajustada em 7,5 Torr e a temperatura elevada para 500 °C, permanecendo assim por 15 minutos. Durante o *etching* se observa a formação de descargas elétricas (“arcos”) enquanto as contaminações estão sendo removidas da superfície.

Estabilização de Pressão: Remoção do argônio e a admissão da atmosfera nitretante. Com um fluxo de entrada de 20 sccm, a pressão de trabalho (10 Torr) é alcançada em 15 minutos, então nesse intervalo a amostra reduz sua temperatura até que o bombardeio pela ainda rarefeita atmosfera comece a aumentar a temperatura novamente. Quando a pressão final é al-

cançada a temperatura da amostra é de no máximo 300 °C e regula-se a válvula agulha para manter essa pressão constante em fluxo dinâmico. A temperatura final é alcançada pela elevação da diferença de potencial entre os eletrodos e o tempo de estabilização varia entre 10 e 20 min.

Nitretação: Quando a temperatura e a pressão estão estáveis, dá-se o início do processo nitretação e inicia-se a contagem do tempo que é de 4 horas. Apenas ocasionalmente, ajustes na pressão e temperatura da câmara devem ser realizados durante o processo, que, entretanto, se mostra bastante estável. Durante os processos de nitretação, verificou-se que a diferença de potencial, a depender da temperatura e atmosfera escolhidas, variava de 300 – 520V. Da mesma forma, a densidade de corrente variou entre 4 – 10 mA/cm². Em todas as nitretações verificou-se a variação desses parâmetros elétricos (no máximo 2% do valor médio) causadas por flutuações na pressão (9,8 – 11 Torr), o que também proporcionou mudanças na temperatura estabelecida numa faixa de ± 7 °C.

Resfriamento: Ao final do processo, extingue-se o plasma pela redução da diferença de potencial e a admissão e remoção dos gases são cessadas. A amostra é resfriada dentro da câmara em atmosfera igual àquela utilizada no processo.

Diversas nitretações foram realizadas previamente à conclusão da câmara até seu estado final, permitindo: i) a familiarização com o processo; ii) a implementação de modificações que a tornasse capaz de controlar adequadamente os mais importantes parâmetros do processo; iii) determinação das faixas mais adequadas de trabalho de temperatura, pressão, fluxo e composição da atmosfera nitretante e iv) garantir a reprodutibilidade do processo. Baseado na caracterização dessas amostras em nitretações preliminares, foi escolhido o fluxo (20 sccm), a pressão (10 Torr) e o tempo do processo (4 horas), deixando variar apenas 2 parâmetros: a composição do gás e a temperatura de deposição. A tabela 3.2 mostra as condições utilizadas para nitretação em que foram variadas a temperatura e a relação N₂/H₂ na atmosfera nitretante.

Para a fase de caracterização e análise da influência da composição no processo, foram projetadas 15 nitretações, cada uma com um par temperatura/composição único. Nitretações com repetição de alguns pares de parâmetros (todas em 700 °C) permitiu verificar a reprodutibilidade do filme, que se mostrou, a partir da análise de DRX, satisfatória.

Tabela 3.2: Parâmetros de nitreções das amostras.

Atmosfera	Temperatura	500 °C	600 °C	700 °C
80%N ₂ +20%H ₂		•	•	••
60%N ₂ +40%H ₂		•	•	••
50%N ₂ +50%H ₂		•	•	•
40%N ₂ +60%H ₂		•	•	••
20%N ₂ +80%H ₂		•	•	•

3.4 Técnicas de Análise

Para estudar a influência dos parâmetros de tratamento nos filmes de nitreto foram utilizadas as seguintes técnicas:

Análise por Reação Nuclear (NRA): Para obter o perfil de concentração de nitrogênio nas amostras;

Difração de Raios X em Ângulo Rasante: Para identificar as diferentes fases de nitreto e sua distribuição em profundidade;

Espectroscopia micro Raman: Para identificar a presença de TiN_x na superfície da amostra e estabelecer uma correlação entre o espectro Raman e a estequiometria da fase.

3.4.1 Análise por reação nuclear (NRA)

Essa técnica propicia a análise de camadas superficiais usando um feixe de íons leves com energia na faixa de 0,1 – 10 MeV. Quando um íon ‘a’ atinge um átomo ‘A’ pode ocorrer uma reação nuclear. Um núcleo excitado intermediário ‘I*’ é formado e decai para um estado fundamental ‘B’ emitindo uma partícula ‘b’ que pode ser um fóton γ e/ou um íon (H⁺, He²⁺) com energias específicas. Essa reação é escrita na forma abreviada A(a,b)B [34].

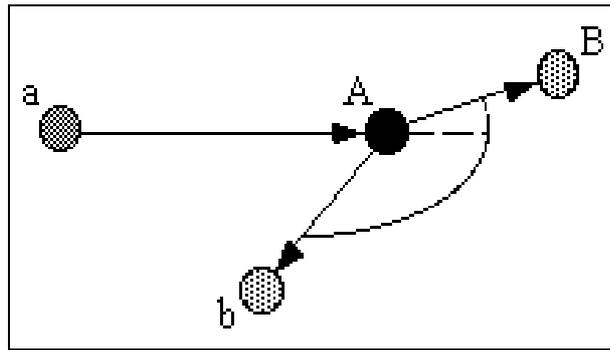


Figura 3.7: Ilustração do processo de reação nuclear.

A probabilidade de ocorrência de uma reação nuclear pode ser expressa em termos de uma seção de choque σ , definida como a área efetiva para que uma partícula sofra uma colisão com o isótopo específico resultando em reação nuclear. A seção de choque é função da energia das partículas incidentes. Para muitas reações nucleares $\sigma(E)$ exibe picos muito pronunciados, conhecidos como ressonâncias, em torno de valores bem determinados de energia, $E - E_R$, para as quais a reação é mais provável. De fato, a maioria dos isótopos leves ($Z < 30$) tem ressonâncias intensas e agudas para reações nucleares induzidas por íons leves em baixas energias de bombardeamento.

Para um número constante de projéteis incidentes, o número de produtos da reação emitido 'b' depende da quantidade de átomos 'A' do alvo. Assim podemos derivar o número de átomos 'A' presente numa amostra a partir da contagem do produto 'b' da reação ocorrida. A calibração é feita com uma amostra padrão, que contenha uma quantidade conhecida de átomos alvo 'A', medida nas mesmas condições que a amostra.

É necessário levar em consideração a composição isotópica dos átomos "A", tendo em vista que a reação nuclear é seletiva para determinados isótopos.

A concentração 'm' de isótopos 'A' numa amostra pode ser obtida a partir da equação 3.1 [35].

$$m = \frac{fY_{AM}\epsilon_B}{Y_{ST}\epsilon_{ST} + fY_{AM}(\epsilon_B - \epsilon_A)} \quad (3.1)$$

onde f é a fração de isótopos 'A' presente no padrão; Y_{ST}, Y_{AM} são as contagem da partícula "b" emitida após a reação no padrão e amostra, respectivamente; $\epsilon_{ST}, \epsilon_A$ e ϵ_B são as seções de choque nuclear para o padrão, isótopo 'A' e o restante dos átomos da amostra. Seus valores são tabelados.

Fazendo incidir sobre uma amostra que contém um destes isótopos um feixe de partículas com energia exatamente igual à E_R , a reação nuclear correspondente só ocorrerá na superfície do material. As partículas que não sofrem colisões efetivas com os núcleos deste isótopo na superfície do material perdem energia ao atravessar o material, não mais satisfazendo a condição de ressonância.

Aumentando progressivamente a energia dos íons incidentes acima de E_R , a perda de energia faz com que a condição ressonante seja satisfeita em camadas localizadas sucessivamente mais abaixo da superfície do material. Assim, os produtos da reação detectados para energias de incidência mais altas são originadas em profundidades progressivamente maiores (ver figura 3.8).

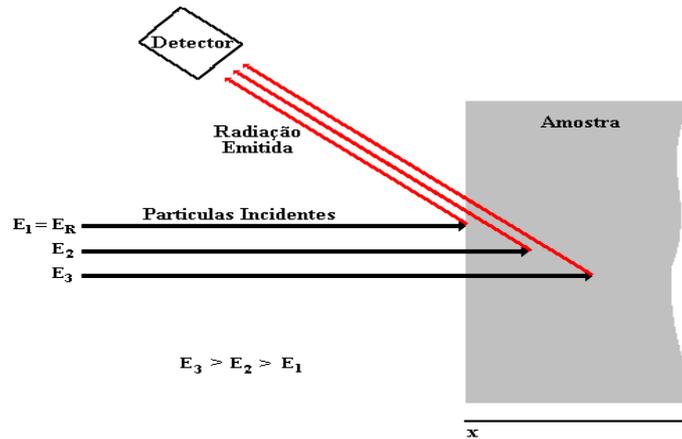


Figura 3.8: Ocorrência da reação nuclear em profundidades diferentes na amostra, a depender da energia das partículas incidentes.

A perda de energia das partículas ao penetrar num meio material é caracterizada pelo seu poder de freamento, dado por:

$$S(E) = \frac{dE}{dx} \quad (3.2)$$

que depende da natureza e energia da partícula incidente e do material alvo. Esse valor também é tabelado para diversos pares íon/alvo.

Assim, é possível determinar a profundidade em que a reação ocorreu resolvendo a equação 3.2 para:

$$x = \int_{E_R}^{E_0} \frac{dE}{S(E)} \quad (3.3)$$

Através das equações 3.1 e 3.3 se converte a curva de contagem de partículas emitidas versus energia de bombardeamento em uma curva de concentração de determinado isótopo versus profundidade, ou seja, o perfil de concentração da espécie na amostra.

As medidas de reação nuclear foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, utilizando o acelerador High Voltage Engineering Europa de 500 keV.

A reação utilizada para obtenção dos perfis em profundidade do nitrogênio nas amostras foi $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$, cuja energia de ressonância é de 429 keV. A fim de se preservar a integridade do equipamento, a máxima energia de aceleração utilizada foi de 455 keV, o que permite uma análise em uma profundidade máxima de 200 nm na matriz em questão.

Para quantificar o teor de nitrogênio, foi feita a calibração com um padrão de Si_3N_4 sob as mesmas condições experimentais das amostras.

Utilizando o programa SRIM [36], foram obtidas as seções de choque nuclear de prótons interagindo com átomos de nitrogênio, titânio e do silício, assim como o poder de freamento, em uma ampla faixa de energia (250-600 keV). A partir desses dados foi feita uma interpolação, propiciando a determinação dos valores desses parâmetros para as energias de interesse, que é de 429 keV para a seção de choque nuclear e o poder de freamento na faixa de energia entre 429 a 455 keV.

3.4.2 Difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD)

Na difração de Raios X convencional com geometria θ - 2θ (Bragg-Brentano) os ângulos de incidência e de detecção são iguais em relação à superfície da amostra policristalina, que tem cristalitos orientados de forma aleatória e homogênea em todas as direções. O difratograma permite obter informações sobre composição, estrutura cristalina, grau de cristalinidade e tamanho de grão a partir das posições, intensidades e larguras dos picos de difração. Quando o material analisado não está na forma de pó, como é o caso de filmes finos, observa-se frequentemente a intensificação de alguns picos devido a orientações cristalinas preferenciais (texturas).

A profundidade de análise por difração de raios X está condicionada à composição elementar da amostra, à densidade do material, ao ângulo de incidência do feixe e ao compri-

mento de onda da radiação. Para a análise de filmes finos, cujas espessuras são da ordem de $10^{-6} - 10^{-8}$ m, a geometria θ - 2θ se torna inconveniente, pois o caminho percorrido pelo feixe dentro do filme é muito pequeno, proporcionando uma relação sinal-ruído baixa e uma contribuição muito maior do substrato.

Para a realização de difração de raios X em filmes finos, é adequado utilizar a geometria Seemann-Bohlin, na qual o ângulo de incidência é rasante e fixo enquanto o detector faz a varredura 2θ (figura 3.9). Essa técnica é chamada de difração de raios X em ângulo rasante – GIXRD (*grazing incidence x-ray diffraction*) e promove um significativo aumento no caminho óptico do feixe no interior do filme, de modo que a informação estrutural do difratograma é principalmente oriunda deste filme.

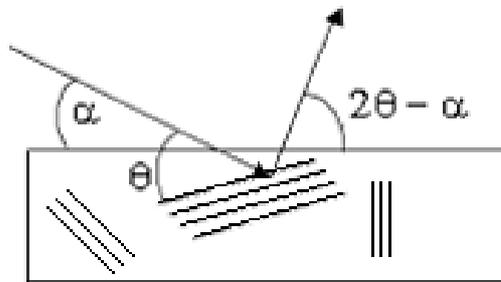


Figura 3.9: Geometria Seemann-Bohlin para difração de raios X.

Como o feixe atenua-se ao adentrar na amostra, as camadas superficiais contribuem com o difratograma de maneira mais efetiva que as mais profundas. A equação 3.4 exprime, para a geometria do GIXRD, a fração G_x em que uma dada profundidade no filme contribui para a intensidade total dos picos de difração [37].

$$G_x = 1 - e^{-\mu x [1/\sin(\alpha) + 1/\sin(2\theta - \alpha)]} \quad (3.4)$$

onde μ é o coeficiente de absorção de raios X do material, x é a profundidade, α é o ângulo de incidência e θ é o ângulo de espalhamento de um determinado pico.

A figura 3.10 mostra os gráficos da equação 3.4 onde foi adotado o coeficiente de absorção do nitrato de titânio ($\mu_{\text{TIN}} = 8,49 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$), $2\theta = 42^\circ$ e diversos ângulos de incidência.

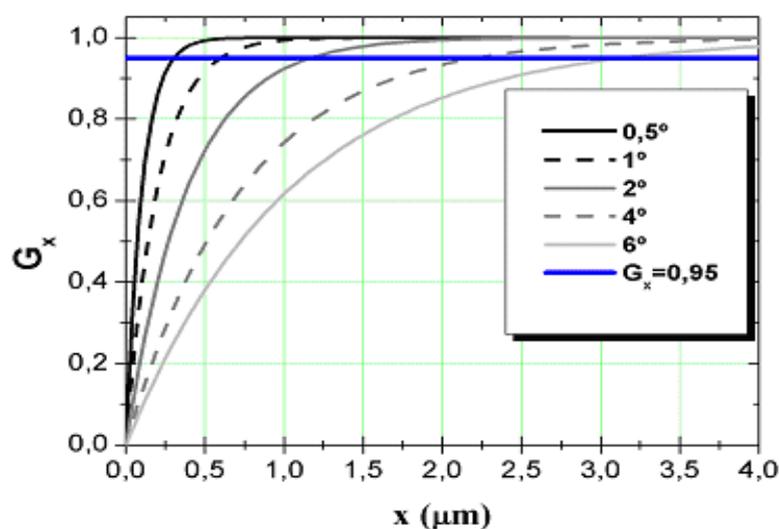


Figura 3.10: Fração G_x para a contribuição da total intensidade difratada para uma espessura x e para diferentes ângulos de incidência α .

A variação do ângulo de incidência altera significativamente a profundidade da região em que os raios X são difratados. A camada que contribui com 95% na intensidade dos picos é a considerada relevante, ou seja, toda informação contida no difratograma é tida como oriunda dessa camada [37]. Assim, variando os ângulos de incidência de $0,5^\circ$ - 6° , varia-se a profundidade de análise de $\sim 0,25 \mu\text{m}$ ($\alpha = 0,5^\circ$) a $\sim 3,0 \mu\text{m}$ ($\alpha = 6^\circ$).

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 pico das diferentes fases permite concluir sobre a homogeneidade da distribuição de fases em profundidade.

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Microanálise do Instituto de Física – UFRGS, utilizando o difratômetro SHIMADZU XRD-6000, com o acessório para filmes finos.

3.4.3 Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia micro Raman é uma técnica de espalhamento inelástico de fótons que proporciona, em poucos segundos, a obtenção de informação química e estrutural de inúmeros materiais orgânicos ou inorgânicos, permitindo assim sua identificação [38]. Utiliza

como fonte de excitação um feixe de laser focalizado por uma lente objetiva, permitindo a análise de uma região micrométrica da amostra.

Moléculas e sólidos são constituídos de átomos unidos por interações de natureza coulombiana que exibem modos normais de vibração com energias bem definidas (característicos do sistema em questão), tipicamente na região do infravermelho.

Incidindo sobre o material a ser estudado uma radiação monocromática de energia significativamente mais alta, a maior parte (mais que 99%) da luz é espalhada na mesma frequência (espalhamento Rayleigh) e somente uma pequena porção da luz afeta os modos vibracionais da amostra, excitando-os ou fazendo retornar ao estado fundamental, no caso de já estarem excitados (espalhamento Stokes e anti-Stokes). A figura 3.11 representa esquematicamente a interação da radiação com os modos de vibração.

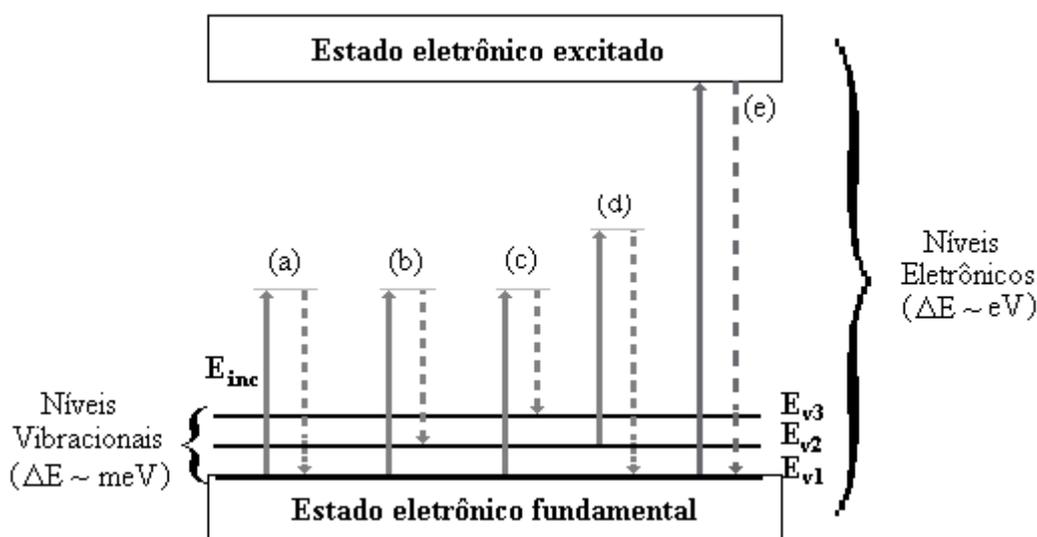


Figura 3.11: Representação esquemática dos processos de interação da radiação incidente com os modos vibracionais: (a) Espalhamento *Rayleigh*; (b) e (c) Espalhamento Raman Stokes; (d) Espalhamento Raman anti-Stokes (e) fluorescência.

Após a interação com a radiação em (a), (b), (c) e (d), o sistema assume um estado instável, chamado de estado virtual, e então retorna para algum modo vibracional normal do sistema. Como resultado tem-se em (a) o espalhamento elástico (Rayleigh) onde a energia da radiação emitida é igual à do feixe incidente. Em (b), o sistema retorna para um modo vibracional vizinho ao original dando origem a um espalhamento Raman Stokes de primeira ordem, onde é emitido um fóton com energia $E_{inc} - E_v$, onde E_v é a energia de vibração do estado final.

Em (c), o sistema retorna para um modo vibracional não vizinho ao original dando origem a um espalhamento Raman Stokes de segunda ordem. No caso (d) tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes, onde o sistema já se encontra em um estado vibracional excitado e após interagir com o fóton assume o estado fundamental, emitindo um fóton com energia $E_{inc} + E_v$, onde E_v corresponde a diferença de energia entre os níveis vibracionais envolvidos no processo. Quando o fóton incidente chega a promover um estado eletrônico excitado, caso (e), ocorre fluorescência, fenômeno muito mais intenso que o efeito Raman, que em geral o oblitera completamente.

Embora o espalhamento Raman esteja relacionado com os princípios da mecânica quântica, uma descrição segundo a teoria eletromagnética clássica permite entender a origem deste espalhamento inelástico. Este modelo é apresentado a seguir:

Um campo elétrico (E) de uma onda eletromagnética (feixe de laser) varia no tempo no tempo com uma frequência ν_0 e amplitude \vec{E}_0 como mostra a equação 3.6:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.6)$$

Ao se incidir uma radiação, com frequência alta, geralmente na faixa do visível (10^{14} Hz) sobre um material, é induzido um momento de dipolo elétrico em cada átomo ou molécula através do deslocamento relativo entre o caroço iônico (positivo) e a nuvem eletrônica. Essa situação é representada na figura 3.12.

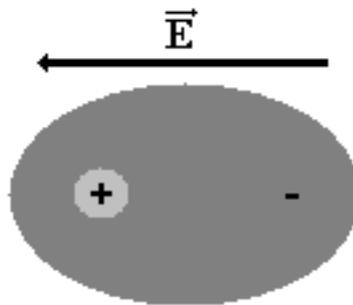


Figura 3.12: Representação da polarização induzida pelo campo incidente nos átomos da amostra.

O momento de dipolo induzido é proporcional ao campo incidente:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (3.7a)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e em geral tem caráter anisotrópico, o que significa que a iguais distâncias do centro da molécula, α poderá ter diferentes magnitudes quando medidas em diferentes direções. A polarizabilidade é escrita como um tensor de segunda ordem:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (3.7b)$$

A polarizabilidade é função das coordenadas normais de vibração, $q=q_0\cos 2\pi\nu_0 t$, do conjunto de átomos, onde q_0 é a amplitude de vibração e ν_m é a frequência do modo normal de vibração. Para pequenas amplitudes vibracionais, α é uma função linear de q . Assim podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (3.8a)$$

sendo α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio. Substituindo o termo de oscilação das coordenadas:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_m t) + \dots \quad (3.8b)$$

Isso quer dizer que a capacidade que os átomos tem de se polarizar na presença do campo externo depende das frequências dos modos normais de vibração da amostra.

Utilizando as equações 3.6, 3.7a e 3.8b obtemos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \left\{ \cos [2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] + \cos [2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \right\} \quad (3.9)$$

Assim, de acordo com a teoria clássica, o primeiro termo representa a oscilação do dipolo que irradia na frequência ν_0 , o que corresponde a um espalhamento elástico (Rayleigh).

O segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequências $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes). Conhecendo-se a frequência ν_0 do laser, a partir da detecção da radiação espalhada, é possível obter a frequência de vibração da molécula.

O termo $(\partial\alpha/\partial q)_0$ depende da simetria da molécula ou da rede cristalina, e se igual a zero implica que a molécula/sólido não é Raman ativa.

Os espectros obtidos das medidas são apresentados em intensidade *versus* deslocamento Raman (dado em cm^{-1}) que é a diferença entre o número de onda da radiação incidente e da radiação espalhada, ou seja:

$$\text{Deslocamento Raman (Raman Shift)} = \frac{1}{\lambda_{inc}} - \frac{1}{\lambda_{esp}} \quad (3.10)$$

Quando o efeito é observado em cristais, este é devido às vibrações da rede (fônons). Essas vibrações podem se dar na direção de propagação da radiação (modo longitudinal, L), ou fazendo ângulo reto com a direção de propagação (chamado de modo transversal, T).

Essas vibrações ainda podem ser classificadas como bandas ópticas (TO e LO) e acústicas (TA e LA). A figura 3.13 ilustra esses modos para o caso de uma rede diatômica linear.

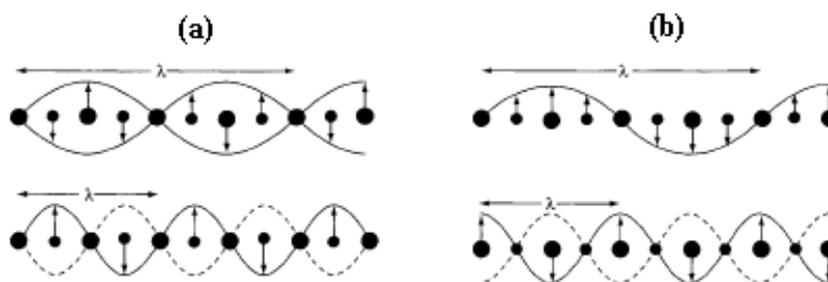


Figura 3.13: Modos de vibração de uma rede diatômica linear. (a) Bandas ópticas; (b) Bandas acústicas.

Quando a diferença entre as massas é muito grande, a banda óptica (mais energética) é primordialmente devido à vibração dos átomos mais leves enquanto que a banda acústica se dá pela vibração dos átomos pesados.

As medidas de espectroscopia Raman obtidas neste trabalho foram realizadas no espectrômetro montado no Laboratório de Microanálise – IF – UFRGS. As amostras são excita-

das com um laser de He-Ne e o tamanho do feixe é reduzido para 2 μm ao passar por uma lente objetiva com magnificação de 50X.

A profundidade de penetração do laser na amostra (d) depende do coeficiente de absorção da amostra ($k \sim 2$) e do comprimento de onda do laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Assim, usando a equação $d = \lambda / 4\pi k$, temos que este valor é de aproximadamente 25 nm.

Para cada amostra, foram obtidos três espectros em pontos diferentes de sua superfície, cada uma com um tempo de aquisição de 100 segundos, e foram combinados obtendo-se o espectro utilizado para análise. Para cada espectro obtido, procede-se uma segunda aquisição com o foco do laser ajustado para o interior da superfície, até que se perca o sinal do nítido restando apenas um espalhamento típico de superfícies espelhadas para a obtenção do *background*.

Capítulo 4

Resultados

4 – Resultados

Serão apresentados nesse capítulo os resultados das medidas de reação nuclear, difração de raios X em ângulo rasante e espectroscopia micro Raman. Esses resultados serão mostrados na sequência citada das técnicas, iniciando com amostras nitretadas com misturas mais ricas em nitrogênio.

4.1 Análise por Reação Nuclear

A figura 4.1 exibe os perfis de concentração das amostras nitretadas com a mistura 80%N₂–20%H₂ para todas as temperaturas de tratamento.

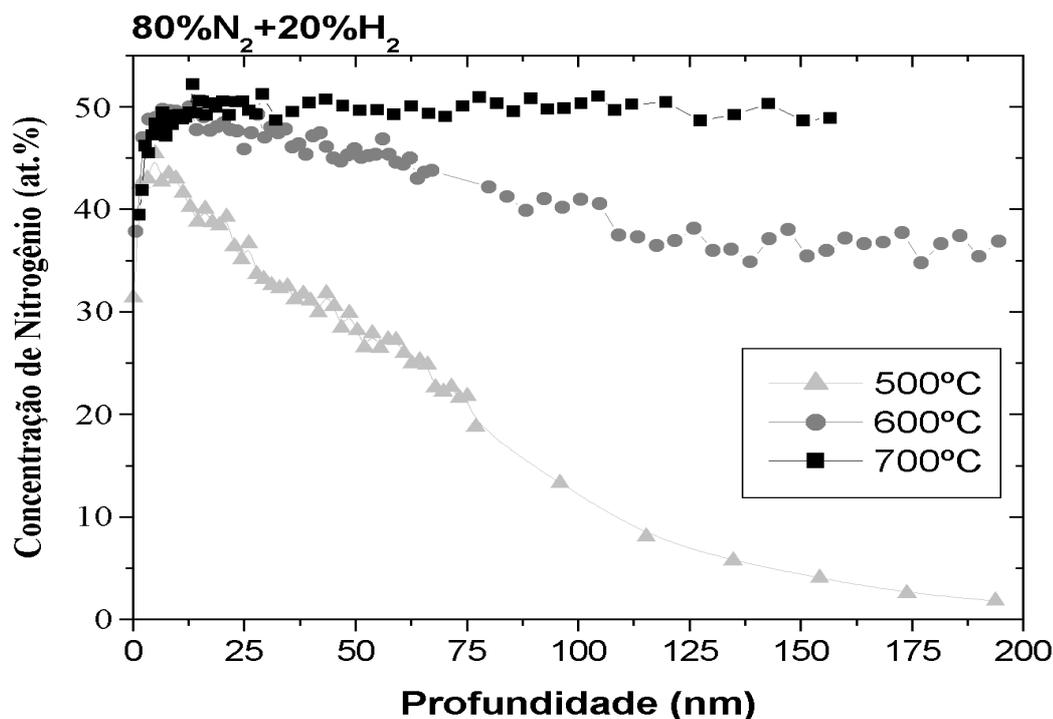


Figura 4.1: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 80% de nitrogênio e 20% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.

A amostra nitretada a 700 °C apresenta um perfil de nitrogênio com concentração constante, de aproximadamente 50 at%, dentro da profundidade de medida alcançada.

Em 600 °C observa-se uma região, entre 0 e 30nm, com um patamar de concentração de 48 at%. A partir daí, a quantidade de nitrogênio regride com a profundidade até 110 nm, onde atinge um novo patamar de concentração em torno de 37 at% que se estende para fora do limite de profundidade da medida.

Na amostra nitretada na mais baixa temperatura, a concentração chega próximo à 44 at % nos 10 primeiros nanômetros e diminui rapidamente com a profundidade. Em 35 nm apresenta-se uma leve tendência de formação de um patamar, depois a concentração segue diminuindo, apresentando um perfil de difusão. Em torno de 200 nm a concentração de nitrogênio é quase zero.

Os perfis de concentração para as amostras nitretadas em atmosfera contendo 60% de nitrogênio são exibidos na figura 4.2.

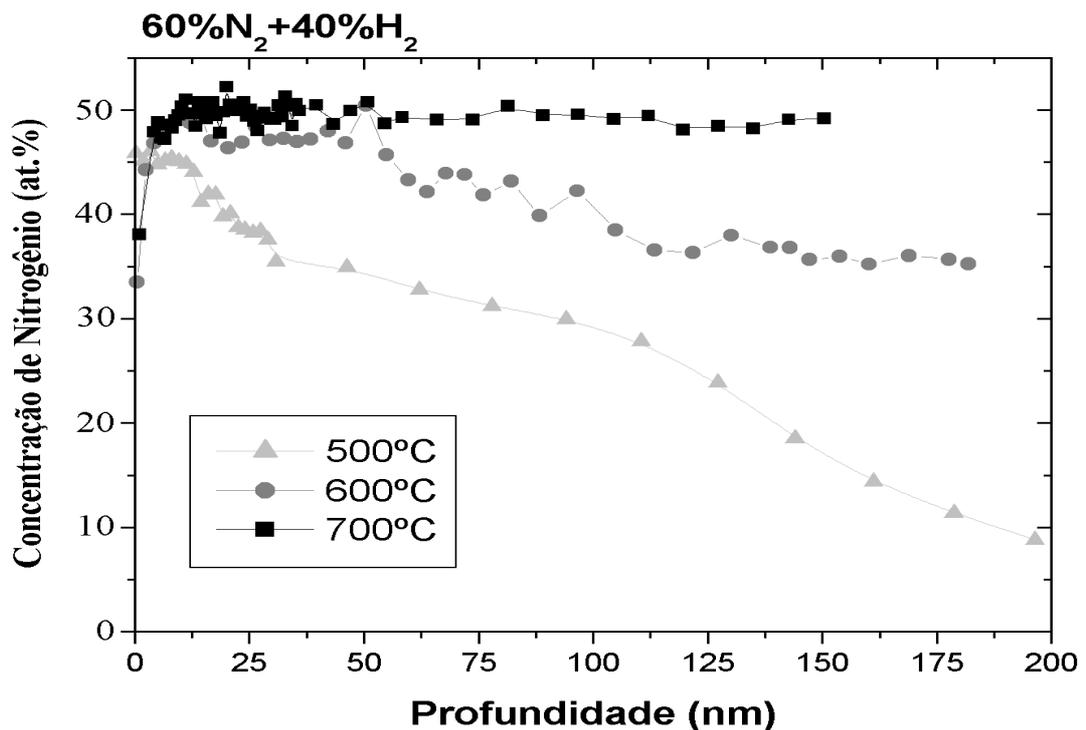


Figura 4.2: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 60% de nitrogênio e 40% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.

A amostra nitretada a 700 °C nessa atmosfera não apresenta diferença em comparação com a nitretada em atmosfera mais rica em nitrogênio, permanecendo com concentração igual a 50 at% em toda profundidade observada.

Uma concentração constante igual a 47 at% foi obtida na amostra nitretada a 600 °C que se estende da superfície até a profundidade de 50 nm. Embora esse patamar de concentração seja levemente inferior à obtida na primeira condição de mistura do gás, ele se estende à maiores profundidades . A partir de então, os perfis passam a ter o mesmo aspecto, estabelecendo um novo patamar com concentração de 35 at%.

Esse aumento na espessura do patamar de maior concentração, frente à condição atmosférica anterior, foi repetido na amostra nitretada a 500 °C, onde essa espessura chega a 17 nm e concentração igual a 46 at%. Observa-se muito mais claramente a tendência de formação de um novo patamar a partir de 30 nm seguido por um perfil difusivo.

Os perfis da mistura com igual concentração de nitrogênio e hidrogênio são mostrados na figura 4.3.

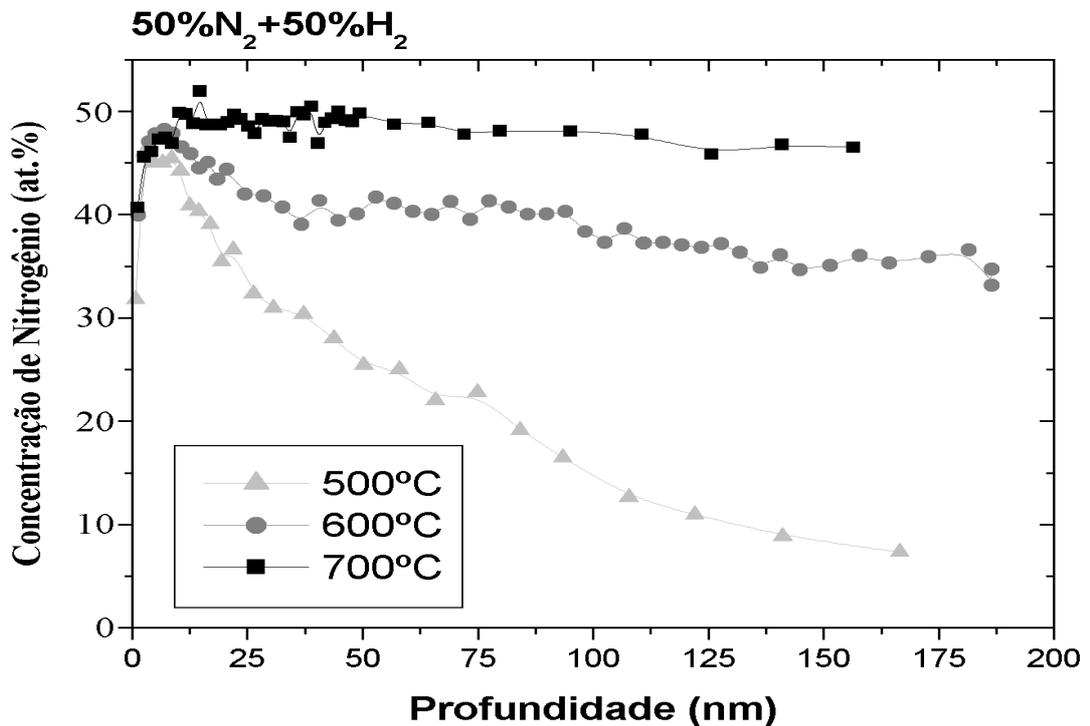


Figura 4.3: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 50% de nitrogênio e 50% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.

Nessa composição de gás, a amostra nitretada a 700 °C apresenta o patamar de concentração superficial igual às outras duas composições mais ricas (49 at.%). Porém essa concentração não é constante em toda a região, diminuindo muito suavemente, chegando a 47 at.% em 160 nm.

O patamar de mais alta concentração da amostra nitretada a 600 °C (48 at.%) possui uma espessura de 10 nm, que é muito inferior aos casos anteriores. Entretanto, observa-se um patamar de concentração de 40 at.% entre 40 e 95 nm de profundidade, inexistente nas condições anteriores. Há ainda a presença do terceiro patamar em 37 at.% (visualizado em todas as amostras nitretadas a 600 °C) situado a partir de 100 nm até o limite da medida.

Em 500 °C há apenas a existência de um reduzido platô nos primeiros nanômetros. O restante do perfil exibe uma característica de difusão.

A figura 4.4 mostra os perfis de concentração das amostras nitretadas em atmosfera contendo 40% de nitrogênio e 60% de hidrogênio.

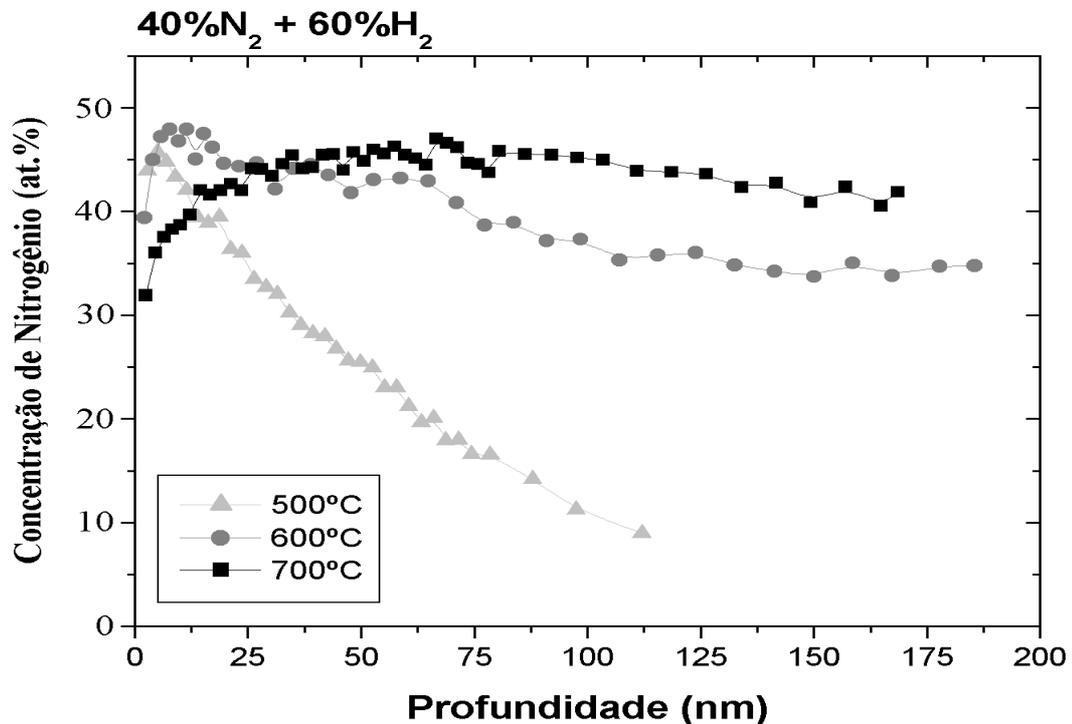


Figura 4.4: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 40% de nitrogênio e 60% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.

O perfil da amostra nitretada a 700 °C mostra-se diferente das amostras de mesma temperatura e em atmosferas mais ricas em N₂. Apresenta uma concentração muito pequena na superfície elevando-se até um máximo (46 at.%) em torno da profundidade de 75 nm e retorna a decrescer. Entretanto esse comportamento peculiar pode ser devido à existência de contaminação na superfície da amostra.

A amostra nitretada a 600 °C assemelha-se às demais, caracterizada por um pequeno patamar de 47 at.% nos primeiros 15 nanômetros a partir da superfície, seguido de um segundo com concentração igual a 43 at.% entre 30 e 60 nm e um terceiro patamar (34 at.%) que começa na profundidade igual a 140 nm e alonga-se para fora do limite da medida.

A amostra nitretada a 500 °C apresenta apenas o perfil de difusão que se inicia na superfície com concentração de 45 at.%.

Os perfis de concentração para as amostras nitretadas em atmosfera contendo 20% de nitrogênio são exibidos na figura 4.5.

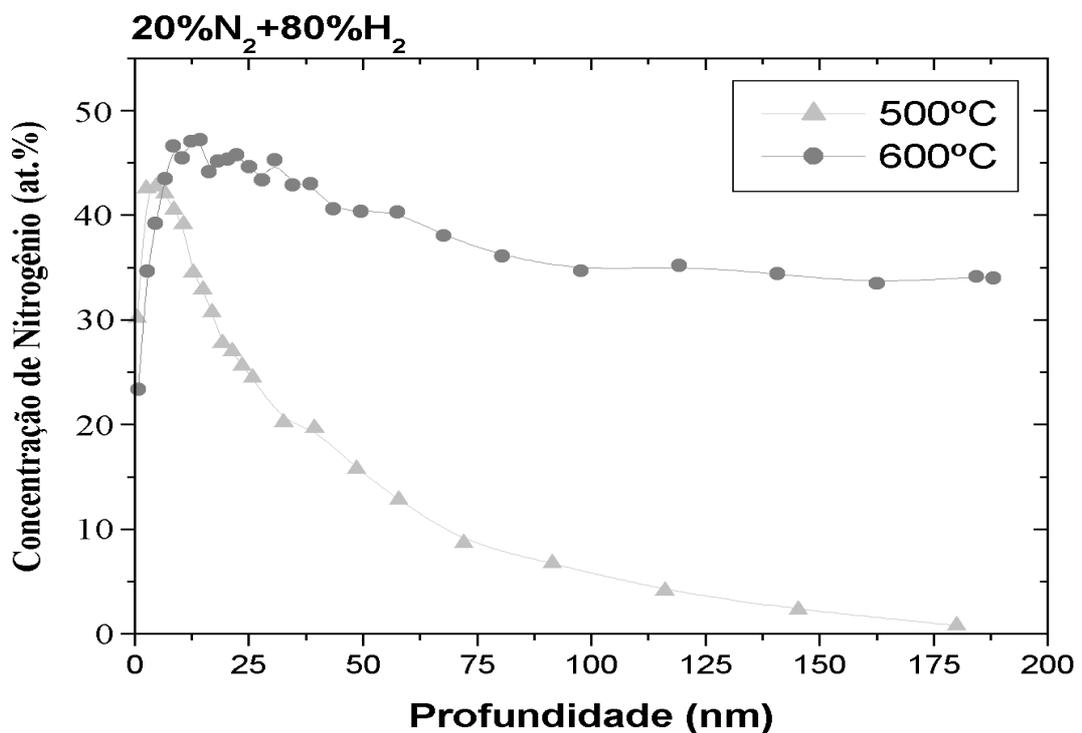


Figura 4.5: Perfis de concentração das amostras nitretadas utilizando uma mistura gasosa contendo 20% de nitrogênio e 80% de hidrogênio e temperaturas de 500, 600 e 700 °C.

Dentre as condições de nitretação propostas (tabela 3.2), não foi obtido sucesso em gerar plasma em apenas uma situação (20% N₂ + 80% H₂ a 700 °C). Nesse caso, a formação de arcos elétricos era intensa e a temperatura de tratamento não foi alcançada. Diversas tentativas de realizar a nitretação nessa condição foram feitas, obtendo-se o mesmo comportamento. O risco de danificar a fonte DC provocou a desistência de nitretar sob esses parâmetros. Assim, a influência dessa composição gasosa sobre a camada nitretada ficou limitada à temperaturas mais baixas. O insucesso se deve ao fato de que nessa condição, a diferença de potencial é muito grande, isso implica na saída da região de descarga anômala para adentrar na descarga de arco.

Em 600 °C o patamar inicial não alcança a concentração estequiométrica de TiN, parecendo haver apenas uma curva de difusão da superfície até 100 nm e a partir daí um patamar em 34 at.% que se estende para além da profundidade medida.

Novamente, para 500 °C apresenta-se uma curva de difusão. Esse caso apresenta o mais rápido decréscimo da concentração de nitrogênio, obtendo-se apenas 1 at.% em 175nm.

4.2 Difração de Raios X em Ângulo Rasante

Os patamares nos perfis de concentração de nitrogênio obtidos por NRA são indicativos de formação de diferentes fases de nitreto de titânio. Maior compreensão sobre a presença dessas fases e sua distribuição em profundidade pode ser obtida pela utilização da técnica de difração de raios X em ângulo rasante feita com um conjunto de ângulos de incidência (0,5°, 1°, 2°, 4° e 6°) que correspondem à investigação de diferentes profundidades dentro da amostra.

Inicialmente, foi obtido o difratograma da amostra virgem da liga Ti-6Al-4V (figura 4.6). O ângulo de incidência (α) escolhido foi de 2° e a varredura do ângulo de espalhamento (2θ) foi entre 20 e 90°.

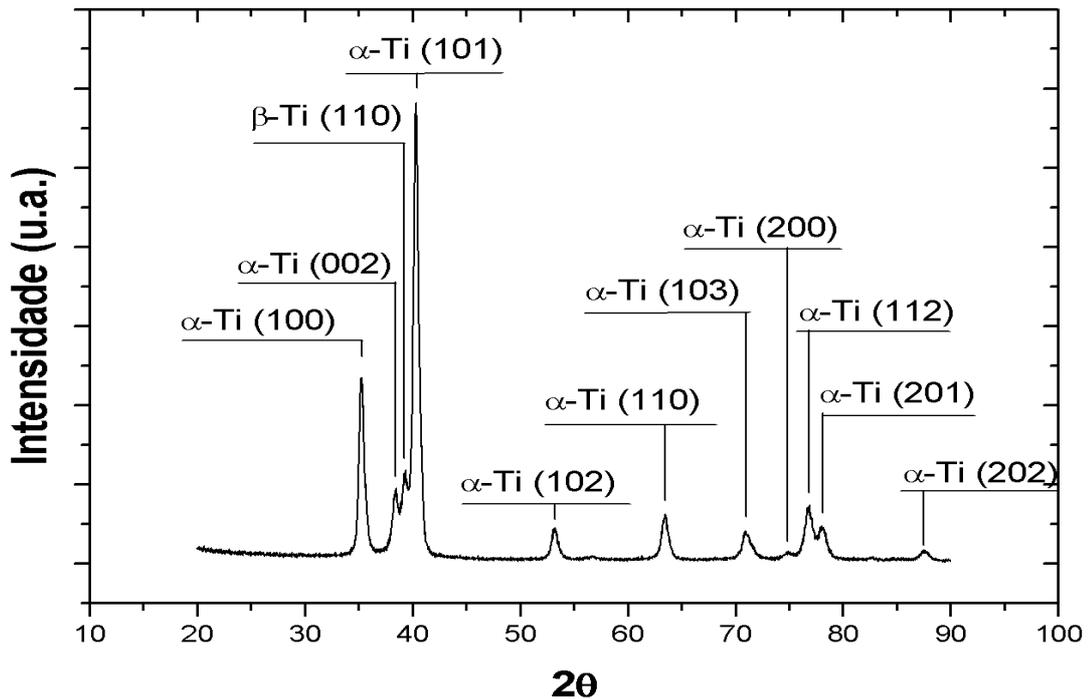


Figura 4.6: Difratoograma da liga Ti-6Al-4V, obtido por difração em ângulo rasante com $\alpha = 2^\circ$.

Os picos de difração foram indexados, utilizando o PDF 44-1294 (α -Ti) e o PDF 44-1288 (β -Ti). Observa-se que quase todos os picos são oriundos da fase α -Ti e apenas foi identificado o pico mais intenso da fase β -Ti deslocado para a direita ($38,48^\circ \rightarrow 39,52^\circ$) em relação à posição contida no PDF 44-1288. Essa ficha é calculada a partir de parâmetros de rede da fase β -Ti em alta temperatura, de modo que um deslocamento é esperado para uma medida em temperatura ambiente. A variação angular corresponde a uma diminuição de 2,54% do parâmetro de rede, compatível com o intervalo de temperatura ($\sim 860^\circ\text{C}$) e o coeficiente de dilatação térmica dessa fase ($13,80 \mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$).

Para as amostras nitretadas, a região de varredura de 2θ foi limitada entre 33° e 45° , que contém os picos principais das fases observadas. A figura 4.7 exibe o conjunto de difratogramas com diferentes ângulos de incidência para a amostra nitretada a 700°C na atmosfera mais rica em nitrogênio. Foram utilizados os PDFs 38-1420 para a identificação das fase δ -TiN, 17-0386 para ϵ -Ti₂N e 44-1294 para α -Ti.

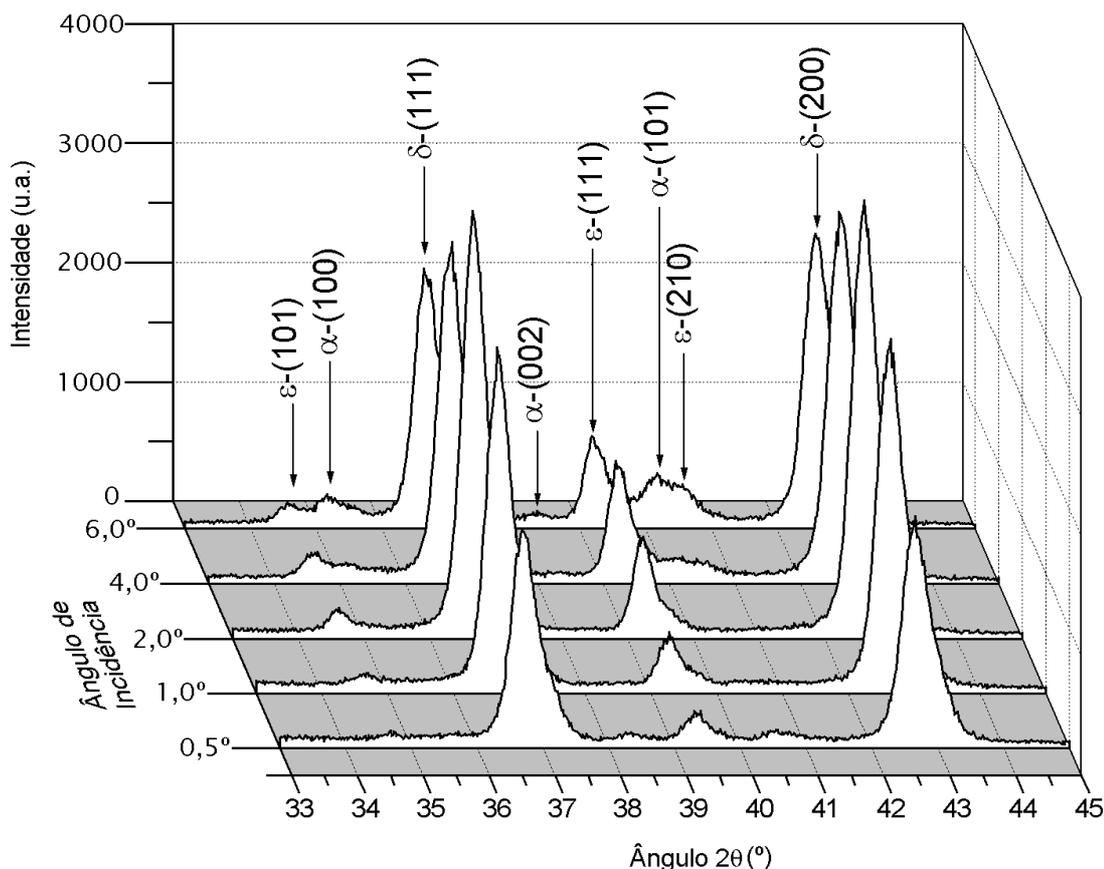


Figura 4.7: Padrões de difração em ângulo rasante da amostra nitretada a 700 °C em 80% N₂ + 20% H₂, com ângulos de incidência 0,5°, 1°, 2°, 4° e 6°. Os picos correspondentes aos planos (*hkl*) das diferentes fases estão indicados.

Os picos mais intensos obtidos nessa condição são referentes à fase δ -TiN, e sua intensidade varia com o ângulo de incidência, alcançando o valor máximo para o ângulo de incidência igual a 2°. A fase ϵ -Ti₂N também é evidenciada nos difratogramas em todos os ângulos de incidência, e apresenta um pico mais elevado na medida com 4°. Os picos da fase α -Ti(N) aparecem a partir da incidência de 4°, mostrando que esta fase encontra-se após as camadas contendo os nitretos. Não foi observado o pico referente à fase β -Ti, o que pode ser devido à interferência com o pico do plano (111) da fase ϵ -Ti₂N.

Significantes mudanças são observadas nos difratogramas da amostra nitretada a 600 °C sob a mesma mistura 80%N₂/20%H₂. Esses difratogramas estão contidos na figura 4.8.

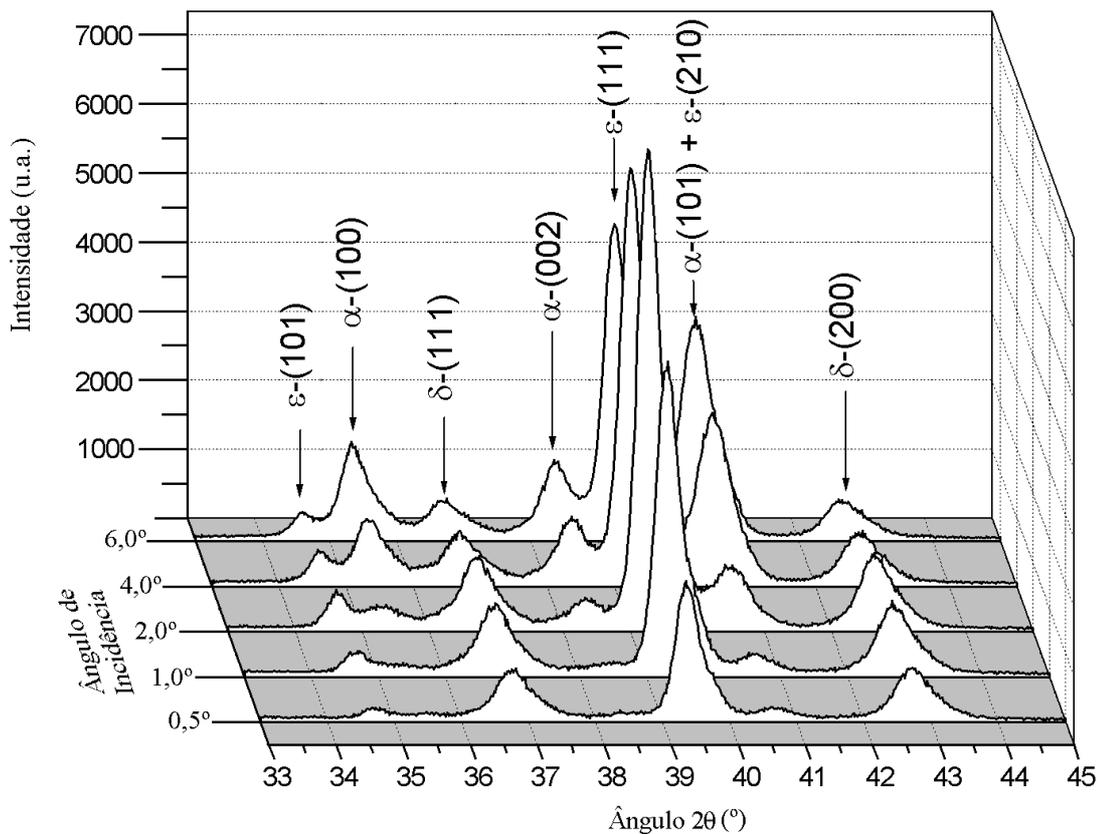


Figura 4.8: Padrões de difração em ângulo rasante da amostra nitretada a 600 °C em 80% N₂ + 20% H₂, com ângulos de incidência 0,5°, 1°, 2°, 4° e 6°.

Todas as fases observadas no caso anterior também estão presentes nesta amostra, mas com uma significativa mudança nas relações de intensidade de pico é observada. O pico mais intenso é agora devido à fase ϵ -Ti₂N chegando ao máximo valor no ângulo de incidência igual a 2°. A máxima intensidade de pico (relativa ao pico mais intenso) para a fase δ -TiN foi obtida com ângulo de incidência de 1°.

Nessa temperatura, os picos da fase α -Ti(N) estão presentes desde o menor ângulo de incidência (0,5°) e crescem à medida que se sonda profundidades maiores, confirmando o comportamento obtido nas amostras nitretadas nas outras temperaturas. A maior intensidade para este pico já em ângulos de incidência menores evidencia menor espessura da camada nitretada quando comparada com as amostras nitretadas a 700 °C.

Os difratogramas obtidos para a amostra nitretada em 500 °C são apresentados na figura 4.9 e novamente percebe-se grandes mudanças com relação às condições de temperatura mais elevadas.

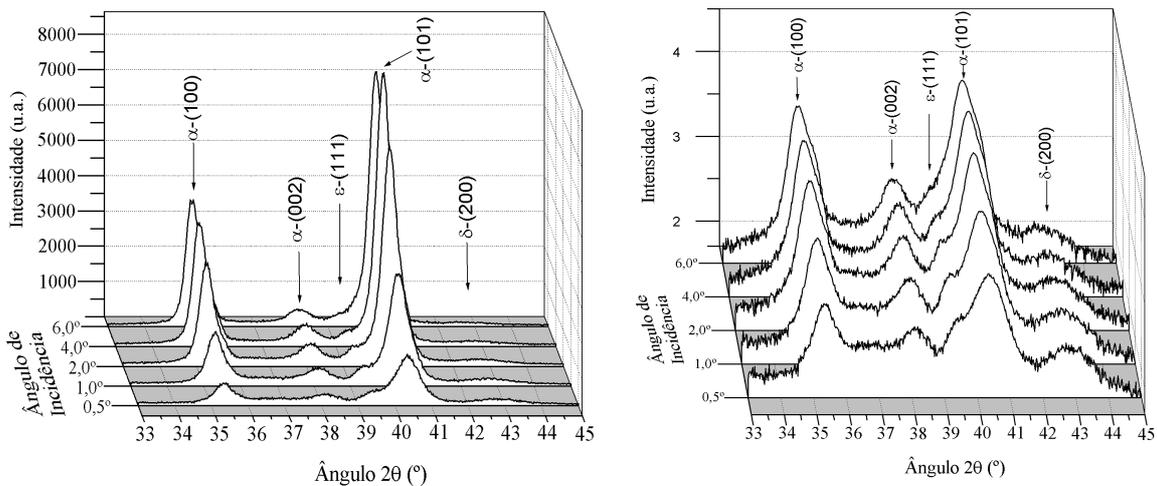


Figura 4.9: (a) Padrões de difração para a amostra nitretada a 500 °C. (b) Os mesmos padrões com o eixo vertical em escala logarítmica. Os ângulos de incidência estão indicados.

Os picos dos difratogramas na figura 4.9(a) são relativos ao substrato (fase α -Ti(N)), e apresentam pequenas variações na intensidade dos picos em função do ângulo de incidência. Em escala logarítmica, figura 4.9 (b), os mesmos difratogramas permitem distinguir dois picos pouco intensos referentes aos nitretos, indicando a pequena espessura destas fases.

Os difratogramas obtidos em mesma temperatura para diferentes misturas gasosas apresentaram modificações nas intensidades relativas dos picos. Entretanto são muito menos expressivas do que as alterações obtidas pela variação da temperatura. Ou seja, em todas as amostras nitretadas a 700 °C, os picos mais intensos são da fase δ -TiN, enquanto que em 600 °C o pico mais expressivo é o referente à fase ϵ -Ti₂N e em 500°C os picos da fase α -Ti são dominantes.

Na figura 4.10 é mostrada a variação das intensidades dos picos de difração das fases no ângulo de incidência de 1,0° em função da concentração de nitrogênio na mistura gasosa para as amostras nitretadas a 700 °C. Utilizamos os picos mais intensos de cada fase para a contabilidade das intensidades, ou seja, para a fase δ -TiN utilizamos a intensidade do pico referente ao plano δ -(200) e usamos a intensidade de ϵ -(111) para a fase ϵ -Ti₂N. A intensidade dos picos referente à fase δ -TiN é maior para a mistura mais rica em nitrogênio e sofre uma grande redução para as demais (figura 4.10 (a)). A partir daí, não se percebe uma tendência clara dessa intensidade com a quantidade de nitrogênio na mistura. Quanto à fase ϵ -Ti₂N, observa-se um decréscimo gradativo da intensidade dos picos com a quantidade de nitrogênio na atmosfera nitretante. A soma dos picos para cada amostra nitretada a 700 °C é mostrada na fi-

gura 4.10 (b), e fica claro que os picos da fase ϵ -Ti₂N apresentam-se, tipicamente, menor que o da fase δ -TiN.

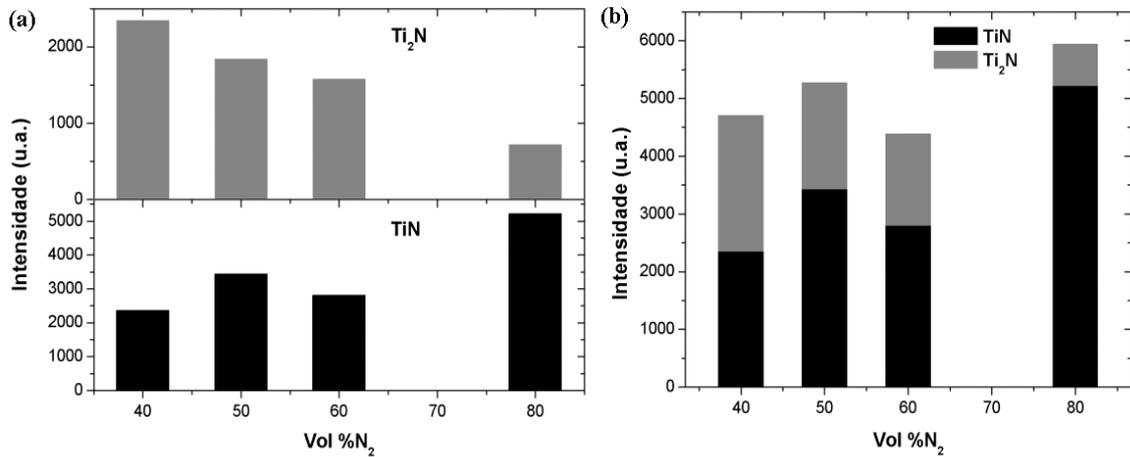


Figura 4.10: (a) Histogramas das intensidades dos picos δ -TiN (200) e ϵ -Ti₂N (111) das amostras nitretadas a 700 °C em função da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação. (b) Soma das intensidades dos picos.

O mesmo procedimento foi utilizado para se obter a variação da intensidade dos picos em função da mistura utilizada durante o processo de nitretação a 600 °C e é exibida na figura 4.11.

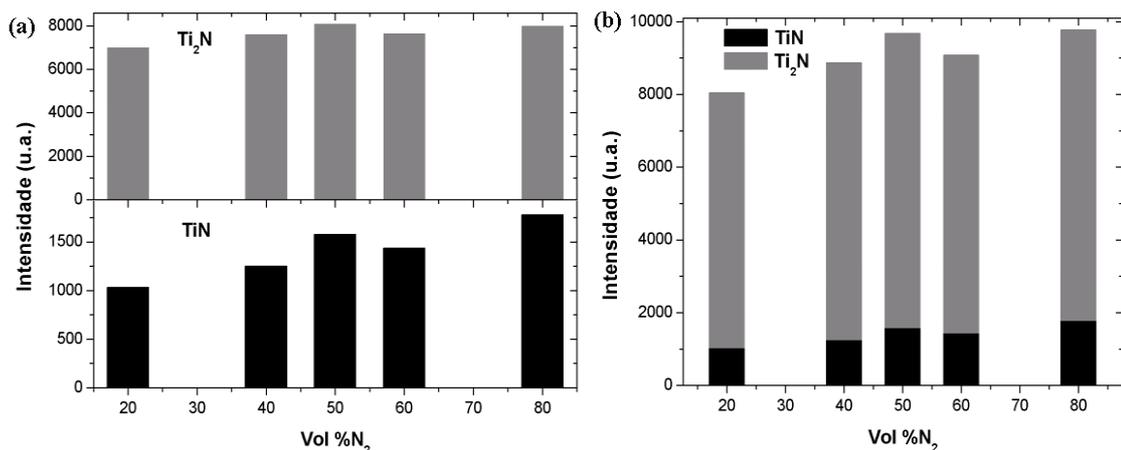


Figura 4.11: (a) Histogramas das intensidades dos picos δ -TiN (200) e ϵ -Ti₂N (111) das amostras nitretadas a 600 °C em função da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação. (b) Soma das intensidades dos picos.

Novamente, a condição que resultou numa maior intensidade no pico da fase δ -TiN foi a mistura 80N₂-20H₂. Essa intensidade diminui conforme a quantidade de nitrogênio na mistura decresce. O pico em 50% tem um comportamento divergente da tendência geral (como a 700 °C).

A variação na intensidade do pico da fase ϵ -Ti₂N não é grande, mas a distribuição de intensidades segue o que foi obtido na fase δ -TiN, sendo completamente distinta da observada nas amostras nitretadas a 700 °C.

A figura 4.11 (b) mostra a soma das intensidades dos picos referentes às duas fases discutidas, e deixa claro que nessa condição de temperatura a intensidade dos picos da fase tetragonal é muito maior.

Esses dados não foram obtidos para as amostras nitretadas a 500 °C porque nessa condição não se formaram picos com intensidade suficiente para quantificação.

4.3 Espectroscopia micro-Raman

A rede cristalina do TiN é cúbica de face centrada (*fcc*) cujo grupo de simetria associado (O_h) é tal que espalhamentos Raman de primeira ordem são proibidos. Entretanto, o processo de nitretação a plasma promove a criação de uma estrutura com muitos defeitos, isto é, presença de sítios vacantes de íons metálicos pesados (titânio) e de íons de nitrogênio. Esses defeitos reduzem a ordem translacional alterando a simetria efetiva da rede resultando numa derivada primeira não nula da polarizabilidade e assim induzindo espalhamento Raman de primeira ordem com dispersão em bandas acústicas e óptica [39].

As bandas acústicas são devidas à vibração dos átomos de titânio com vacâncias de nitrogênio vizinhas, enquanto que a óptica é determinada pela vibração de nitrogênio vizinhos de vacâncias na sub-rede metálica do titânio. Chen et al. [40], afirmam que a razão entre as bandas acústicas e óptica (A:O) aumenta com a deficiência de nitrogênio.

Esse resultado é esperado, já que o aumento da concentração de nitrogênio propicia a redução da quantidade de sítios vacantes da sub-rede do nitrogênio e o aumento de vacância na sub-rede metálica, proporcionando redução do espalhamento acústico e aumento do óptico, respectivamente. Em outras palavras, a relação de intensidades entre os picos das bandas

acústicas e ótica depende da concentração de nitrogênio da amostra, que pode ser observado na figura 4.12.

Na figura 4.12, são apresentados os espectros correspondentes das amostras nitretadas em atmosfera com 80% de nitrogênio para as três temperaturas. Os espectros foram normalizados pelo *background* para permitir a comparação. A nomenclatura dos picos é TA= transversal acústico, LA= longitudinal acústico, 2A=pico acústico de segunda ordem, TO= transversal óptico, A+O=pico acústico+óptico de segunda ordem, 2O= pico óptico de segunda ordem.

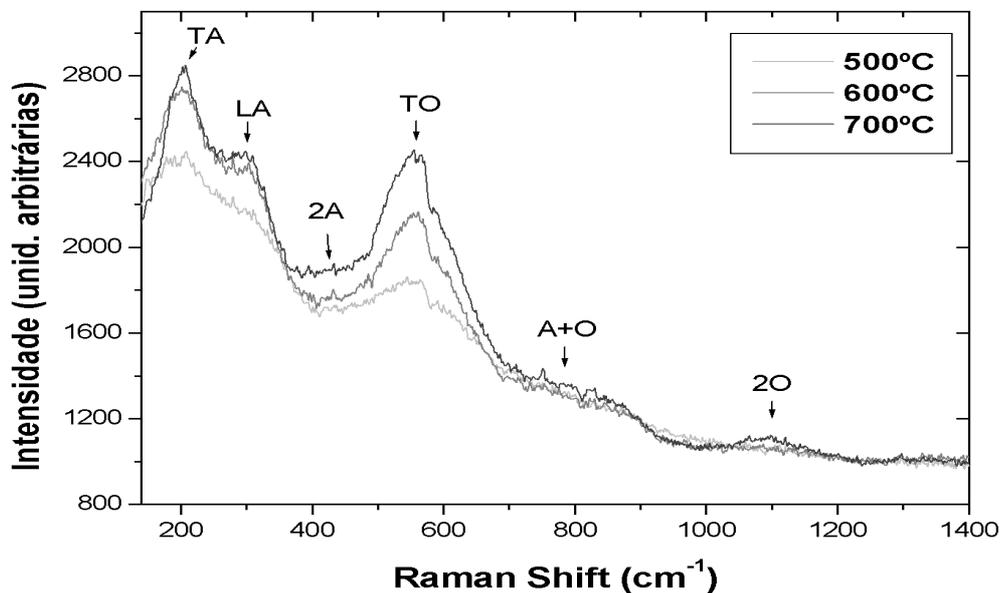


Figura 4.12: Espectro Raman das amostras nitretadas na atmosfera com 80% N₂, nas temperaturas de 500, 600 e 700°C . A indexação remete-se aos modos de vibração existentes.

Verifica-se em todos os casos a presença de picos de primeira ordem, referentes às bandas TA $\sim 200\text{cm}^{-1}$, LA $\sim 300\text{cm}^{-1}$ e TO $\sim 560\text{cm}^{-1}$ *. Esses picos tornam-se mais intensos com o aumento da temperatura de tratamento. Isso é devido a variações na refletividade e coeficiente de absorção da luz na amostra, que depende fortemente de sua estequiometria [41].

A relação de intensidades entres os picos das bandas acústicas e ótica também depende da concentração de nitrogênio da amostra, que pode ser observado na figura 4.12.

* Constable [42] verificou que o pico centrado em 560cm^{-1} é uma sobreposição das bandas TO e LO. Entretanto, devida à dificuldade em separá-los, tratamos como apenas um. Outros autores [40,43,44] consideraram essa região como sendo um único pico, identificando-o como banda TO.

Os espalhamentos de segunda ordem, situados em $\sim 425\text{cm}^{-1}$ (2A), $\sim 780\text{cm}^{-1}$ (A+O) e $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ (2O) tornam-se mais evidentes nas amostras nitretada a $700\text{ }^\circ\text{C}$, pois possuem concentração de nitrogênio próxima ou igual à condição estequiométrica. Esse resultado está de acordo com Spengler [45], que afirma que a formação destas bandas é indício do sucesso da obtenção de uma camada de TiN estequiométrica.

Para compreender as mudanças do espectro Raman do TiN_x com as condições de tratamento, foi feito o ajuste na faixa de $140\text{-}880\text{cm}^{-1}$ do espectro com um total de 5 curvas gaussianas, separando os picos de espalhamento Raman. Essas curvas estão sobrepostas a um espalhamento de fundo “*background*” que parece ser peculiar de cada amostra, embora várias amostras o apresentem semelhantes.

Na região escolhida para o ajuste, esse ruído de fundo obtido com o feixe fora de foco tem um comportamento exponencial mostrado na figura 4.13.

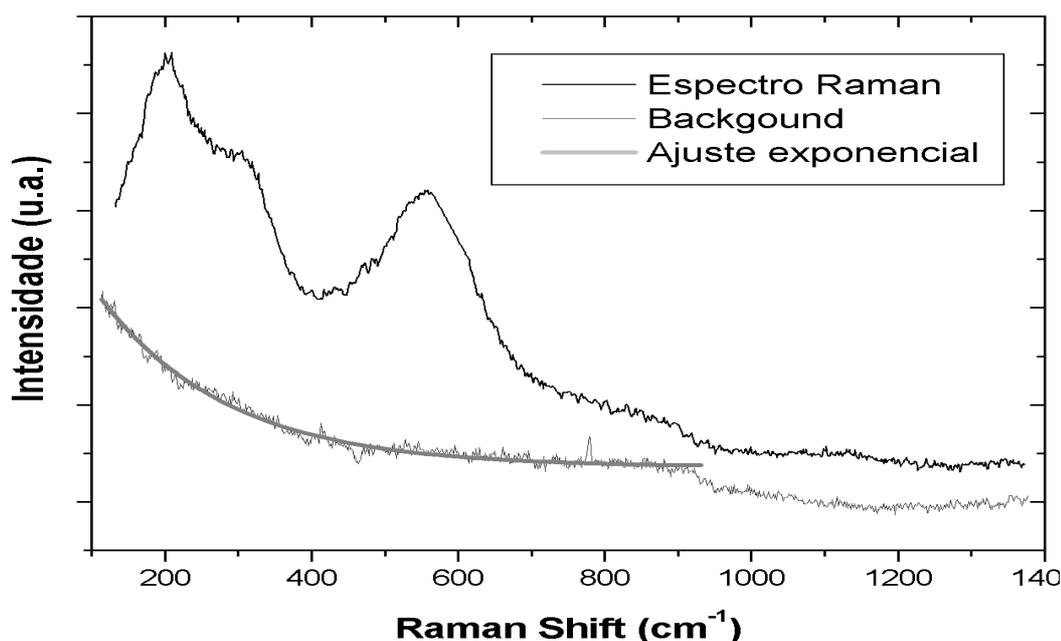


Figura 4.13: Identificação do *background* existente nos espectros obtidos.

A separação dos picos gaussianos do espectro Raman é apresentada na figura 4.14 onde se pode observar as bandas TA, LA, 2A, TO e A+O.

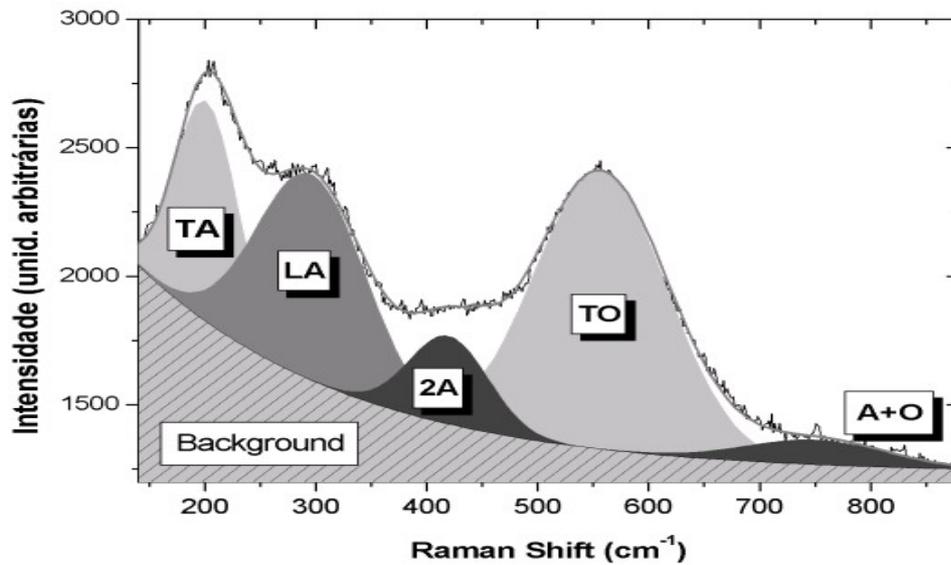


Figura 4.14: Separação e identificação das bandas do espectro Raman com subtração do *background*.

Até 900 cm⁻¹ a curva apresenta um decaimento exponencial seguindo-se um degrau característico para todos os materiais com superfície refletora que foram observados no sistema.

A influência da temperatura na fração de área dos picos acústico, óptico e de segunda ordem (soma da área dos picos 2A e A+O) é mostrada na figura 4.15 nas diversas atmosferas de tratamento.

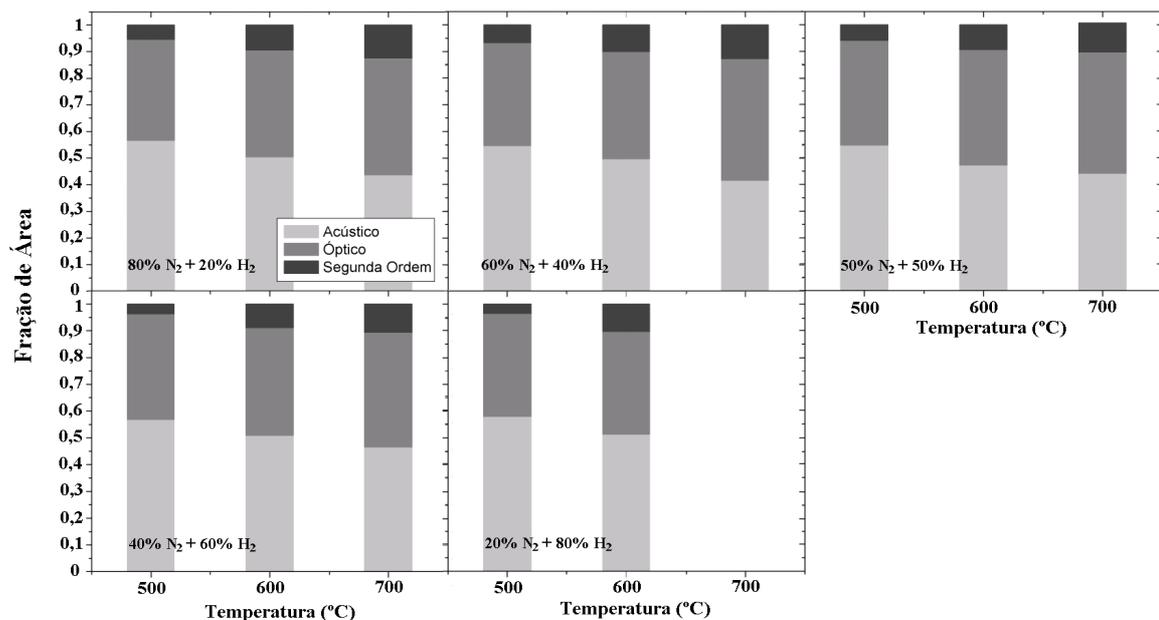


Figura 4.15: Variação das razões das áreas dos picos em função da temperatura de nitretação.

Para todas as composições de gás, os espectros Raman correspondentes possuem as mesmas tendências, que são a redução da fração da área do conjunto de bandas acústicas de primeira ordem e o aumento relativo das áreas das bandas óptica de primeira ordem. Tais tendências informam que a elevação da temperatura de tratamento promove a formação de defeitos que propiciam o espalhamento na banda óptica (proeminentemente determinado por vacâncias na sub-rede metálica) de maneira mais efetiva do que a geração de defeitos que influenciam no espalhamento acústico.

Verificou-se que a fração relativa dos picos de segunda ordem (2A e A + O) chega a dobrar o seu valor, o que demonstra uma grande dependência com a temperatura de tratamento, ou mais precisamente, com a estequiometria da fase formada. Esse resultado concorda com o obtido por Spengler [41].

O comportamento global de variação dessas razões não é independente da atmosfera de nitretação, e exibe mudanças quando observado em detalhe. Na figura 4.16 é mostrado que a variação das frações com a mistura é correlacionada com a quantidade de nitrogênio na atmosfera, tendo a tendência de diminuir ou aumentar a depender da banda em questão.

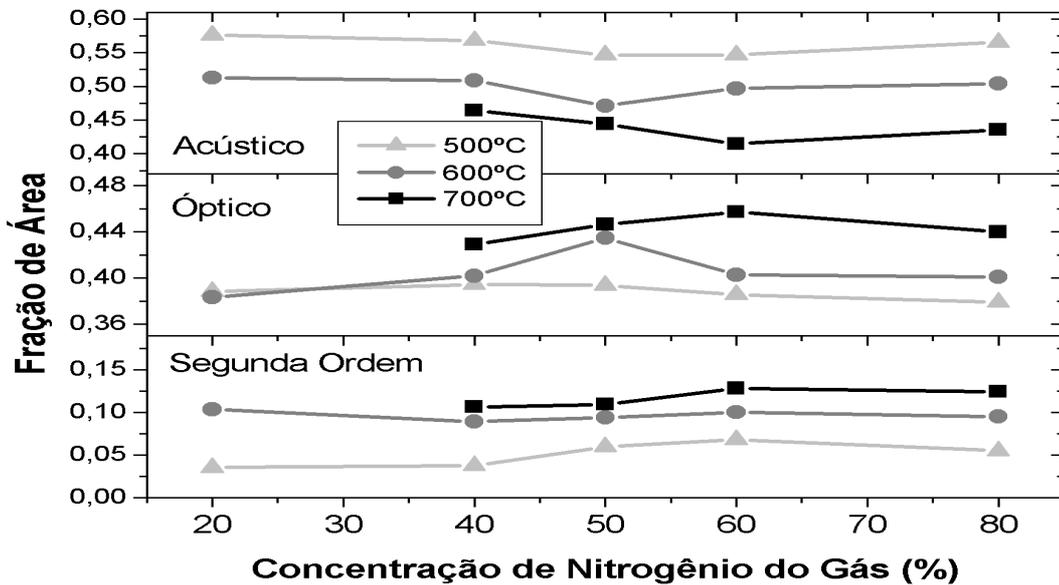


Figura 4.16: Variação das razões das áreas dos picos em função atmosfera de nitretação.

Capítulo 5

Discussão

5 – Discussão

Este capítulo discute os resultados apresentados no capítulo anterior. Inicialmente, indicamos como os resultados de DRX e NRA permitem identificar as fases formadas nas diferentes condições de nitretação e a sua estruturação. As estequiometrias, espessuras e tamanhos de grão são avaliados em função das condições experimentais. Finalmente, discutimos os resultados de espectroscopia Raman buscando correlacionar suas características com as concentrações medidas com NRA.

5.1 Formação das Fases e Estruturação

Os dados obtidos da análise por reação nuclear indicam a formação de diferentes fases durante o processo de nitretação com teores de nitrogênio indicados pelos platôs dos perfis de concentração. Estes teores são compatíveis com as fases δ -TiN e ϵ -Ti₂N no diagrama de fases do sistema Ti-N apresentado na Figura 2.7.

Nas regiões mais próximas da superfície, observa-se, nos perfis obtidos por NRA, a formação da fase δ -TiN_x com valores de x variando entre 0,8 e 1. Os patamares obtidos entre 33 e 36 at% (dependendo da condição de nitretação) correspondem à fase ϵ -Ti₂N, que no diagrama de fase ocorre numa estreita faixa de concentração em torno de 33 at%.

Os padrões de difração confirmam a presença dessas duas fases. Os difratogramas em ângulo de incidência de 0,5°, cuja profundidade de análise é de cerca de 200 nm, confirmam as fases presentes na região em que se tem o perfil de nitrogênio por NRA constante.

Na figura 5.1 são comparados os difratogramas obtidos com ângulo de incidência de $0,5^\circ$ e os perfis de nitrogênio correspondentes das amostras nitretadas na atmosfera contendo 80% e 20% em volume de nitrogênio e hidrogênio, respectivamente.

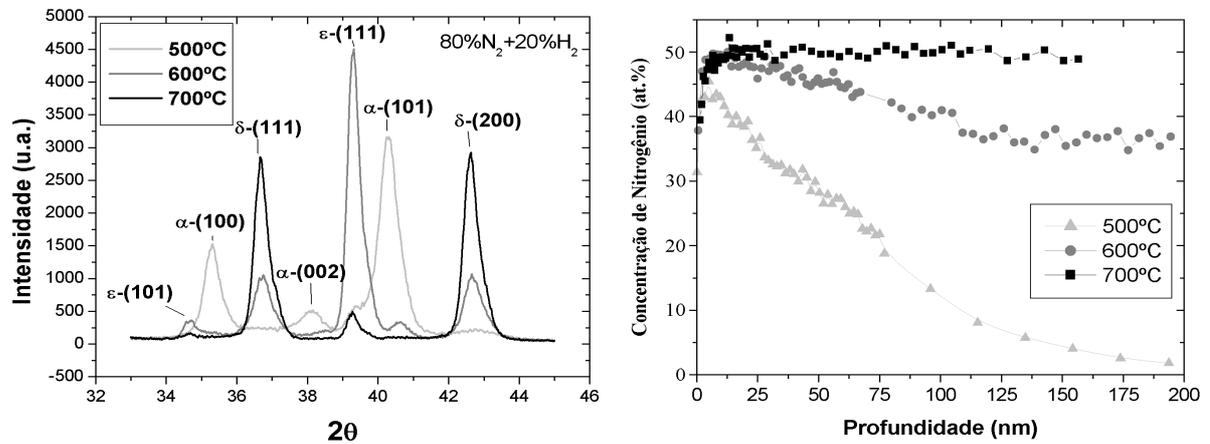


Figura 5.1: (a) Padrão de difração em ângulo rasante igual a $0,5^\circ$; (b) Perfil de nitrogênio.

Observa-se a correlação entre os dois resultados: Em 700°C , onde os picos da fase δ -TiN são os mais intensos, temos um espesso patamar de concentração correspondente a esta fase no perfil NRA. Não se observa no perfil de nitrogênio a presença de concentrações que correspondam à fase ϵ -Ti₂N. Embora apareçam picos da fase ϵ no difratograma correspondente. Isto indica que o patamar de concentração de nitrogênio da fase δ -TiN pura não deve se estender para muito além da profundidade 150 nm medida neste caso.

Os picos da fase ϵ -Ti₂N, apresentam intensidades maiores quando a nitretação é realizada em 600°C . Nessa condição, o perfil de nitrogênio demonstra a formação do patamar correspondente à estequiometria dessa fase, a partir da profundidade ~ 70 nm até profundidades maiores, enquanto a fase δ -TiN pura existe apenas nos 25 nm iniciais e coexiste em a ϵ -Ti₂N entre 25 e 70 nm. Como a intensidade do difratograma depende do volume amostrado, e em $0,5^\circ$ se analisa aproximadamente 200 nm (ver figura 3.11), está justificada a intensidade do sinal associado a fase ϵ .

Em 500°C , o difratograma é constituído pelos picos da fase α -Ti(N) presente no substrato (o pico da fase β -Ti, pouco intenso no substrato virgem, tem um *overlap* significativo com a fase ϵ). Os picos das fases δ -TiN e ϵ -Ti₂N são de pouca intensidade neste caso. Esse padrão pode ser explicado pelo perfil de nitrogênio, no qual observam-se os estreitos patamares de concentração correspondentes às fases de nitretos.

Os perfis de nitrogênio apontam para a formação de um filme de nitreto estruturado, tendo na região mais próxima à superfície a formação da fase δ -TiN_x seguida da ϵ -Ti₂N, formando a “camada de compostos” que é seguida de uma zona de difusão. Essa característica é corroborada pelo conjunto de difratogramas, em que se verifica que os picos relativo à fase δ -TiN e ϵ -Ti₂N tem suas intensidades máximas em ângulos de incidência diferentes, sendo que a razão entre as intensidades (TiN/Ti₂N) tende a diminuir com maiores ângulos.

Semelhantes resultados qualitativos são obtidos para todas as amostras nitretadas em diferentes concentrações da mistura N₂/H₂. A influência da composição do gás remete para a variação na estequiometria e espessura de cada fase formada conforme será discutido a seguir.

A literatura indica que os elementos de liga (Al,V) difundem em direção ao interior da amostra e ocorre a formação de uma camada de alumínio segregada entre a camada de compostos e a zona de difusão [46,47,48].

Uma outra questão a ser observada é o processo em que essas fases são formadas. O modelo de Walkowicz [10], detalhado no capítulo 2, descreve a inserção de nitrogênio em uma matriz de ferro a partir da adsorção das espécies do plasma, sendo os íons moleculares N₂⁺ os predominantes. Aplicando esse modelo às ligas de titânio e considerando o fato de que a cinética de crescimento das camadas nitretadas obedece a uma lei parabólica [49,50], conclui-se que o processo de nitretação é controlado por difusão a partir da superfície para dentro do material.

Sendo assim, o processo de formação da camada de nitreto condiz com o modelo sugerido por Zhecheva [51] para nitretação gasosa, onde tem-se inicialmente a inserção de nitrogênio nos interstícios da rede do titânio, formando solução sólida α -Ti(N). Ao atingir o limite de solubilidade ocorre a precipitação da fase ϵ -Ti₂N. A faixa de concentração de nitrogênio dessa fase é muito estreita (figura 2.7), e assim, quando por difusão, tenta-se adicionar nitrogênio em quantidade maior, precipita-se a fase δ -TiN. É importante frisar que no diagrama de fase de equilíbrio, é necessária a previa estabilização da fase ϵ -Ti₂N para possibilitar a existência da fase δ -TiN. Porém, considerando que as fases ϵ e δ surgem por nucleação e crescimento de modo reconstutivo, a cinética do processo pode permitir uma transformação direta de α -Ti(N) para δ -TiN_x se o aumento do teor de nitrogênio for mais rápido que a taxa de nucleação de ϵ -Ti₂N consegue acomodar.

Compatível com esse comportamento se observa (do interior para a superfície) em geral um patamar de ϵ -Ti₂N. Apenas nos perfis de nitrogênio das amostras nitretadas a 500 °C a

taxa de difusão é muito pequena e somente na região da superfície os limites de solubilidade de α -Ti(N) foram atingidos. Por outro lado, observa-se a formação (ou tendência) da fase ϵ -Ti₂N, e isto significa dizer ela pode ter sido formada nos estágios iniciais do processo e após, transformada para a fase δ . Outra hipótese para esta observação é devida a Raveh [52], que afirma que os átomos de titânio que são desbastados por bombardeamento das espécies do plasma com a superfície da amostra reagem com nitrogênio ainda no estado gasoso e então ocorre uma deposição de TiN na superfície da amostra seguida de difusão de átomos de nitrogênio para o interior da amostra. Entretanto, esse mecanismo não deve ser o dominante na nitretação, pois a taxa de desgaste de átomos de titânio pelos espécimes do plasma é muito pequeno e torna-se cada vez menor na medida em que a camada de nitreto vai se formando [53].

5.2 Estequiometria, Espessura das Camadas e Tamanho de Grão

Uma importante dependência da estequiometria da fase δ -TiN_x com os parâmetros de nitretação é observada nas amostras confeccionadas neste trabalho. A figura 5.2 ilustra esse comportamento.

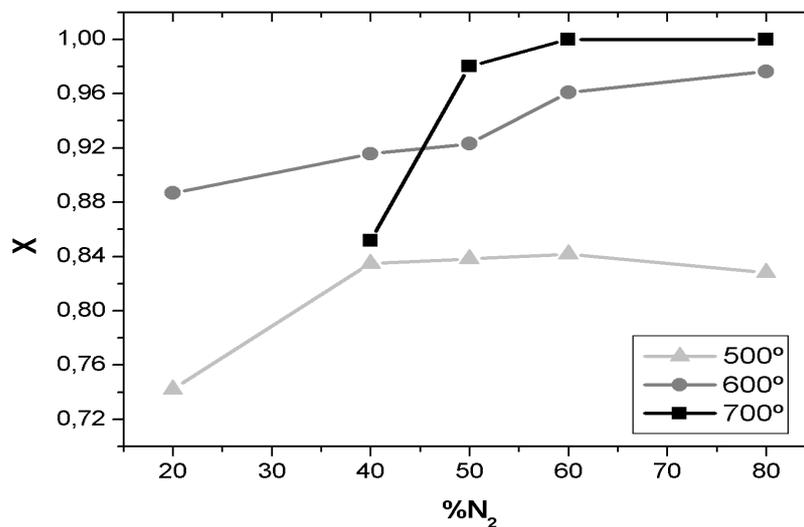


Figura 5.2: Variação da estequiometria da fase TiN_x com os parâmetros de nitretação.

Em linhas gerais, quanto maior a temperatura e quantidade de nitrogênio da atmosfera de nitretação, mais rapidamente se alcança a composição estequiométrica TiN na amostra. A

discrepância no ponto referente à condição de nitretação com temperatura de 700 °C em atmosfera de 40%N₂ pode ser devida a uma contaminação de amostra, como já mencionado no capítulo anterior.

Obtivemos, nesse trabalho, duas condições que atingiram a condição estequiométrica da fase TiN. Em ambos os casos a temperatura de tratamento foi de 700 °C e as misturas foram as de 60%N₂ + 40%H₂ e 80%N₂ + 20%H₂. Esta última condição demonstrou ser a ideal para possíveis aplicações, pois além de propiciar a formação da fase estequiométrica, tem a maior taxa de crescimento de filme, como será demonstrado a seguir.

A dependência da formação de fase ε-Ti₂N com as concentrações na mistura gasosa só pode ser avaliadas para as amostras nitretadas a 600 °C (figura 5.3), pois esta foi a única temperatura em que a fase em questão foi observada dentro da profundidade amostrada nos perfis NRA. Em todos os casos, a concentração obtida está acima da estequiométrica, o que indica coexistência de ε-Ti₂N e δ-TiN. Isso pode ser atribuído ao fato de que a interface entre essas duas fases (TiN/Ti₂N) possui uma certa rugosidade ou interpenetração, podendo haver contribuição das duas fases de nitreto originando um valor médio da concentração de nitrogênio. Outra possibilidade é a presença de nitrogênio difundido nos contornos de grão, aumentando a concentração aparente de nitrogênio nas medidas de NRA.

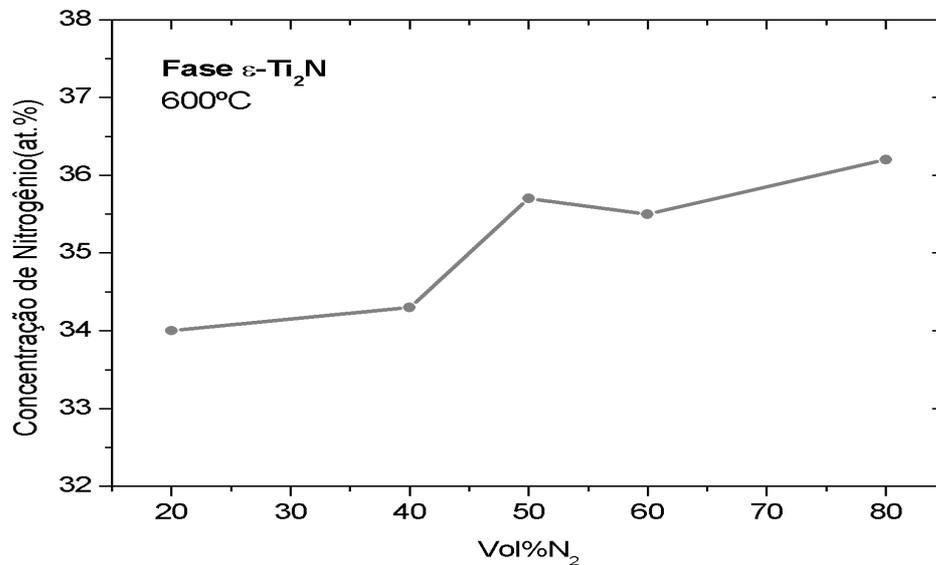


Figura 5.3: Variação da concentração de nitrogênio da fase ε-Ti₂N com o percentual de nitrogênio na atmosfera nitretante.

O valor da concentração de nitrogênio no patamar correspondente à fase ϵ na temperatura de 600 °C depende da mistura gasosa, tendendo ao valor estequiométrico desta fase na medida em que o gás se torna mais pobre em nitrogênio. Na mistura 50Vol%N₂-50Vol%H₂ é verificada um desvio dessa tendência. Este comportamento será discutido mais a frente.

A faixa de energia utilizada nas análises de NRA foi de 429 keV (condição para quantificar átomos de nitrogênio na superfície) até o limite de 450 keV, devido a restrições técnicas do acelerador de íons em acelerar os prótons a energias maiores. Desta forma, é possível apenas avaliar a espessura total das camadas nitretadas quando o tratamento é executado em 500 °C e da fase δ -TiN_x quando as nitreções são realizadas em 600 °C. Nas amostras nitretadas a 700 °C só é possível afirmar que possuem camadas mais espessas de δ -TiN comparadas com os filmes obtidos nas demais temperaturas.

Dada a possibilidade de utilização do sistema FIB (*Focused Ion Beam*), foi obtida a micrografia de algumas amostras, revelando que nitreções a 700 °C formam camadas de nitretos maiores que 2 μ m (figura 5.4(b)).

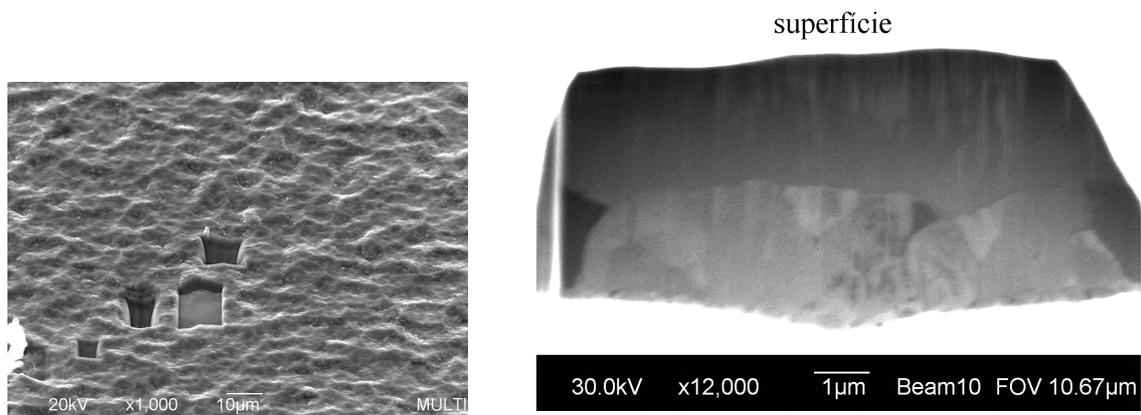


Figura 5.4: Micrografias obtidas no sistema FIB. (a) uma imagem no modo de elétrons secundários mostrando a região do recorte efetuado com o feixe de íons. (b) uma imagem obtida com o feixe de íons indicando, em detalhe, a camada nitretada com espessura maior que 2 micrômetros e a estrutura de grãos sob esta camada.

Inicialmente a amostra nitretada a 700 °C foi conformada com o feixe de íons de Ga de 30 keV para obter um corte transversal do filme de nitretos.

Na figura 5.4 (a) se vê uma micrografia de elétrons secundários mostrando a superfície nitretada rugosa e vários recortes retangulares, onde o feixe de gálio removeu material, expondo cortes transversais da camada nitretada.

Está mostrada na figura 5.4 (b) uma imagem obtida com um feixe de Ga a 30 keV, varrendo a parede lateral do recorte, detectando os elétrons secundários gerados na sua interação. O contraste gerado é distinto da imagem convencional de elétrons secundários por causa do fenômeno de canalização de íons. É possível distinguir na superfície a camada nitretada sobreposta aos grãos de α -Ti e β -Ti (contraste de orientação).

Considerando a dificuldade em obter os dados de FIB para todas as amostras e levando em conta que as intensidades dos picos de difração dependem da espessura do filme, a partir da variação das intensidades desses picos em função dos parâmetros de nitretação, é possível fazer uma avaliação qualitativa de como estes influenciam na formação das camadas.

A figura 5.5 mostra a variação das intensidades dos picos de difração das fases em função da concentração de nitrogênio na mistura gasosa para as amostras nitretadas a 700 °C, medidas no ângulo de incidência rasante de 1,0°. Utilizamos os valores dos picos mais intensos de cada fase para a contabilidade das intensidades, ou seja, para a fase δ -TiN utilizamos o pico referente aos planos (200) e para a fase ϵ -Ti₂N o relativo aos planos (111). Esses picos não tem a mesma intensidade intrínseca e não permitem uma análise quantitativa, apenas a comparação de quantidades relativas entre os diferentes filmes. Deve-se lembrar que as camadas são estruturadas e a intensidade dos picos é influenciada pela espessura da camada superior que, por sua vez, também depende da condição de nitretação, proporcionando diferentes percentuais de absorção. Essa é em parte a razão para que a intensidade do pico da fase ϵ -Ti₂N seja em geral menor que o da fase δ -TiN.

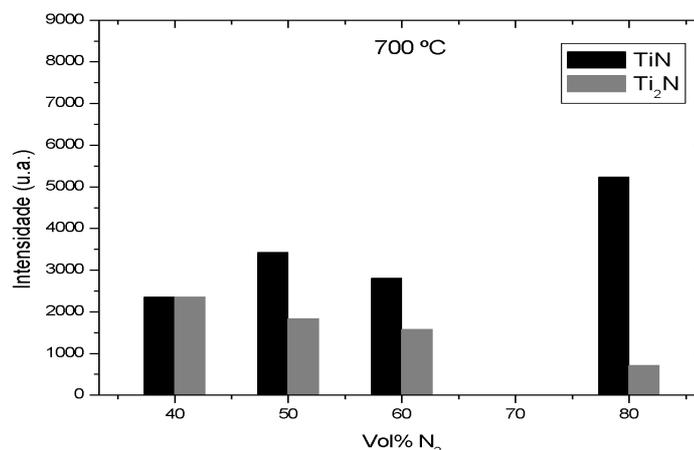


Figura 5.5: Histogramas das intensidades dos picos δ -TiN (200) e ϵ -Ti₂N (111) das amostras nitretadas a 700 °C em função da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação.

Observa-se um decréscimo gradativo da intensidade dos picos da fase ϵ -Ti₂N com o aumento na quantidade de nitrogênio na mistura N₂/H₂. A soma dos picos para cada amostra nitretada a 700 °C é mostrada na Figura 5.5 (b). A intensidade do pico da fase ϵ -Ti₂N é sempre menor que o da fase δ -TiN.

O mesmo procedimento foi utilizado para obter a variação da intensidade dos picos em função da mistura utilizada durante o processo de nitretação a 600 °C e é exibida na figura 5.6.

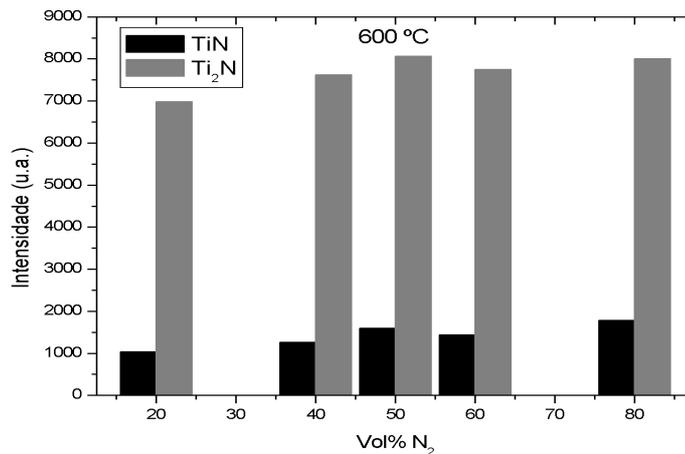


Figura 5.6: Histogramas das intensidades dos picos δ -TiN (200) e ϵ -Ti₂N (111) das amostras nitretadas a 600 °C em função da concentração de nitrogênio na atmosfera de nitretação.

Novamente, a condição que favoreceu a maior intensidade no pico de difração da fase δ -TiN foi a mais rica em nitrogênio. Essa intensidade diminui conforme a quantidade de nitrogênio na mistura decresce. O comportamento da curva não é monótono, apresentando um ligeiro aumento da intensidade na concentração de 50% similar ao que ocorre quando a nitretação é efetuada em temperatura de 700 °C.

A variação na intensidade do pico da fase ϵ -Ti₂N não é grande, mas a distribuição de intensidades segue a tendência obtida para a fase δ -TiN_x, sendo completamente distinta da observada nas amostras nitretadas a 700 °C. Nesse caso, por ser mais fina, a primeira camada não influencia tanto na intensidade dos picos da fase ϵ -Ti₂N.

Nas amostras nitretadas a 500 °C a intensidade dos picos das fases de nitreto foi baixa demais para proceder a comparação.

A figura 5.6 (b) mostra a soma das intensidades dos picos referentes às duas fases discutidas.

O comportamento das intensidades dos picos de difração da fase δ nas amostras nitradas em 50Vol%N₂-50Vol%H₂ sempre mostrou um desvio da linearidade. Ao avaliar o comportamento dos parâmetros elétricos (tensão e corrente) obtidos durante o processo de nitretação em função do percentual de nitrogênio na mistura observa-se uma indicação para o comportamento acima. A figura 5.7 mostra o comportamento da tensão e da corrente em função da proporção de nitrogênio na mistura N₂/H₂.

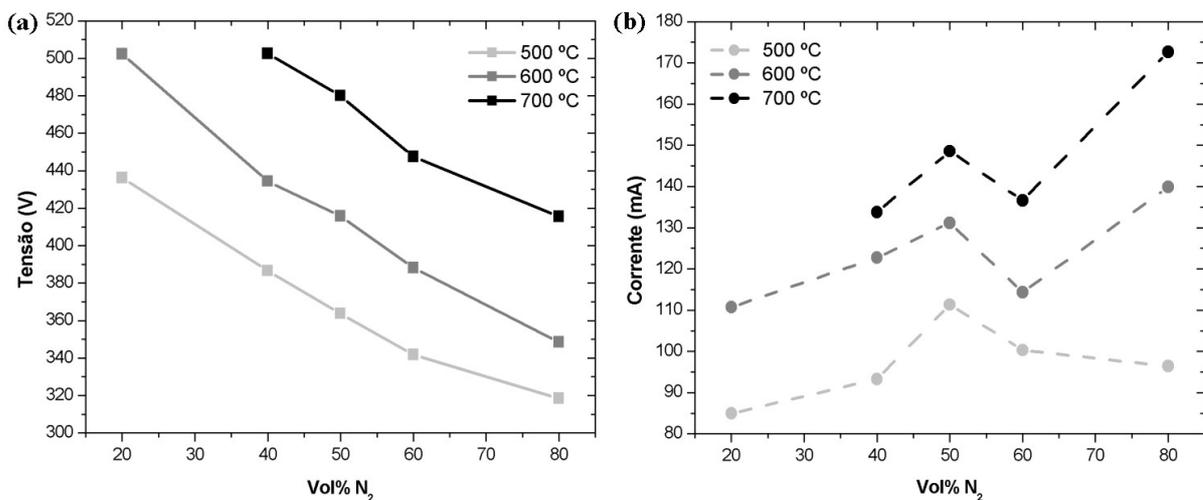


Figura 5.7: Variação da tensão (a) e da corrente (b) de descarga em resposta à concentração de nitrogênio da atmosfera de nitretação.

Enquanto que o valor da tensão para manutenção de uma dada temperatura decresce com a concentração de nitrogênio de forma monótona e quase linear (linhas contínuas), a corrente tem um comportamento não regular (linhas tracejadas), com tendências a maiores valores com o aumento dessa concentração.

Percebe-se uma forte correlação entre os valores da corrente (figura 5.7 (b)) com as intensidades dos picos de difração (ou espessura de camada) mostradas nas figuras 5.5 e 5.6, ou seja, maiores correntes implicam a formação de camadas mais espessas de nitreto.

Conforme o modelo de Walkowicz [10] os íons atômicos N⁺ e moleculares N₂⁺ são os principais responsáveis pela inserção de nitrogênio no material, ou seja, partículas carregadas são as mais importantes nesse processo. Esse resultado é compatível com o modelo, pois partículas neutras não contribuem para a medida de corrente elétrica. Ainda segundo esse autor, o papel da inserção de hidrogênio na atmosfera de tratamento é de modificar a condutividade do gás, resultando na alteração dos parâmetros elétricos e seus subsequentes efeitos. Esta modifi-

cação na impedância do plasma pode explicar o comportamento particular observado para as intensidades dos picos de difração para a condição de mistura 50Vol%N₂-50Vol%H₂.

Um aspecto observado nos filmes formados é a variação de tamanho de grão na camada nitretada que pode influenciar o comportamento tribológico e de dureza do material. O tamanho médio de grãos das amostras produzidas foi calculado via largura dos picos de difração, utilizando a equação de Scherrer [37]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X empregados, β é a largura do pico em meia altura (em radianos) e θ é o ângulo de Bragg [37]. A figura 5.8 exhibe os tamanhos de grão para as diversas misturas de gás nas temperaturas de 600 °C e 700 °C.

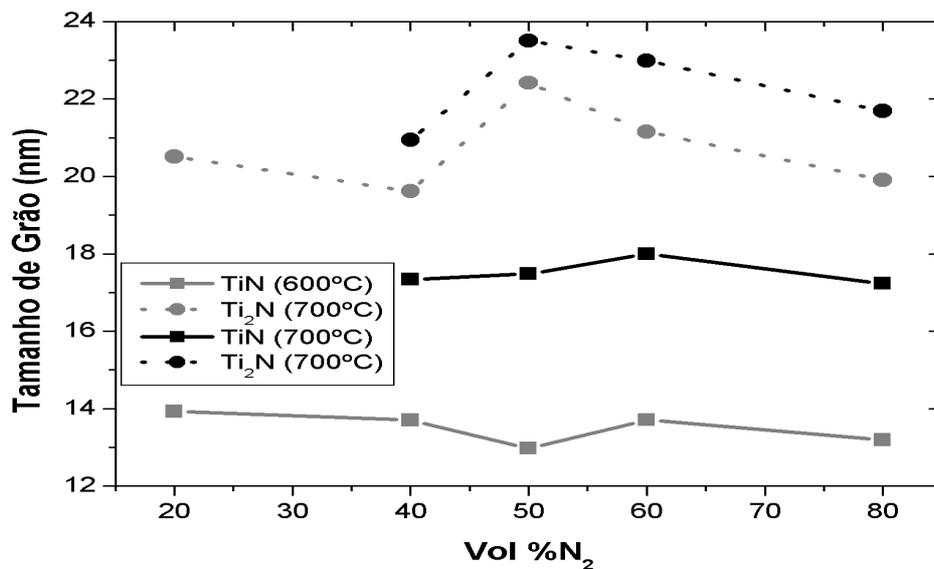


Figura 5.8: Dependência dos tamanhos de grão para as fases δ -TiN_x e ϵ -Ti₂N com a condição de nitretação.

Os grãos da fase ϵ -Ti₂N apresentam tamanhos maiores que os da fase δ -TiN, e ambos tendem a crescer com o aumento da temperatura. Tal comportamento pode ser atribuído ao favorecimento da nucleação das fases em temperaturas mais elevadas.

O tamanho de grão não parece variar significativamente com a composição da atmosfera, embora exista uma flutuação dessas medidas referentes à fase ϵ -Ti₂N.

5.3 Espalhamento Raman

Tendo em vista que a profundidade analisada com o Raman é de aproximadamente 25 nm, foi feita uma média da estequiometria nessa região e comparada com a razão entre as áreas das bandas óticas e acústicas. A Figura 5.9 apresenta a variação da razão das áreas das bandas ótica e acústica com a composição do nitreto de titânio obtida com NRA.

O ponto correspondente à amostra nitretada a 700 °C na atmosfera com 40 vol% N₂ não utilizado na figura 5.8, por causa da aparente contaminação na superfície que impede a avaliação da concentração de nitrogênio (ver figuras 4.4 e 5.2).

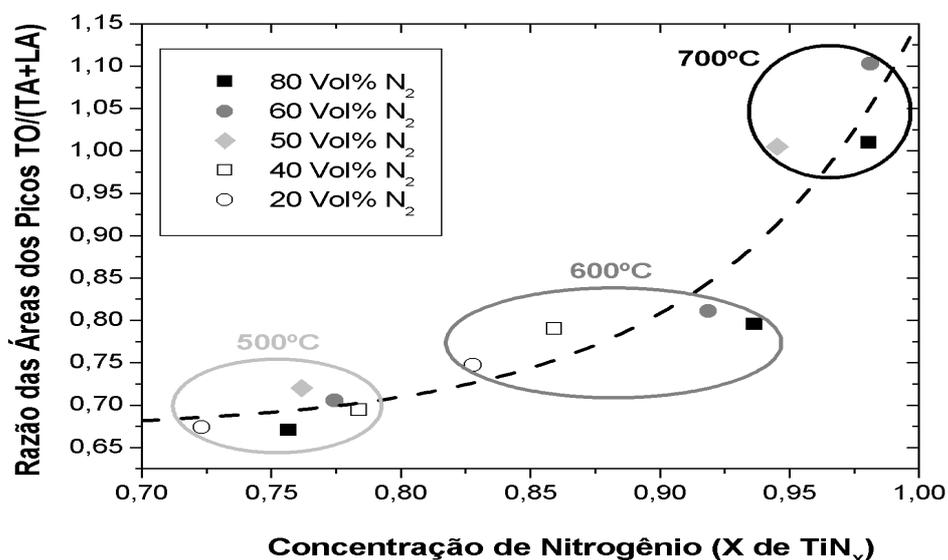


Figura 5.9: Variação da razão das áreas das bandas ótica e acústica com a estequiometria do nitreto de titânio.

A distribuição dos pontos sugere uma curva exponencial. A linha tracejada permite ter uma idéia quantitativa da concentração de nitrogênio na amostra a partir do espectro Raman. O ajuste empírico com uma exponencial entre a razão de áreas das bandas e a estequiometria da fase δ -TiN_x é dada pela equação 5.2:

$$R(O/A) = 0,67 + 1,61 \times 10^{-6} e^{12,62X} \quad (5.2)$$

Alternativamente, pode-se determinar a estequiometria a partir do espectro Raman pela função inversa da equação 5.1:

$$X = \frac{1}{12,62} \ln \left[\frac{(R - 0,67) \times 10^6}{1,61} \right] \quad (5.3)$$

A razão adotada entre as áreas dos picos é uma medida das quantidades relativas entre defeitos provocadas por vacâncias, e a curva informa que a produção de defeitos na sub-rede metálica cresce drasticamente com a incorporação de nitrogênio.

O controle e conhecimento das características dos nitretos de titânio produzidos são necessários para atestar sua qualidade e aplicabilidade. Entretanto, as diversas técnicas para análise composicional possuem limitações intrínsecas que impossibilitam sua utilização, tais como a necessidade de que as amostras sejam compatíveis com alto vácuo, restrições quanto ao tamanho e geometria das amostras e em outros casos por serem técnicas destrutivas. Nesse contexto, a espectroscopia Raman pode servir como uma técnica não destrutiva e de grande flexibilidade para análise semi-quantitativa da concentração de nitrogênio na superfície de nitretos de titânio.

Como teste da validade da equação 5.3, utilizamos a razão entre os picos do espectro Raman da amostra contaminada ($O/A = 0,924$) para estipular sua verdadeira concentração. Como resultado temos $X \sim 0,95$, uma estequiometria bem acima da obtida via análise por reação nuclear. Essa diferença está ilustrada na figura 5.10.

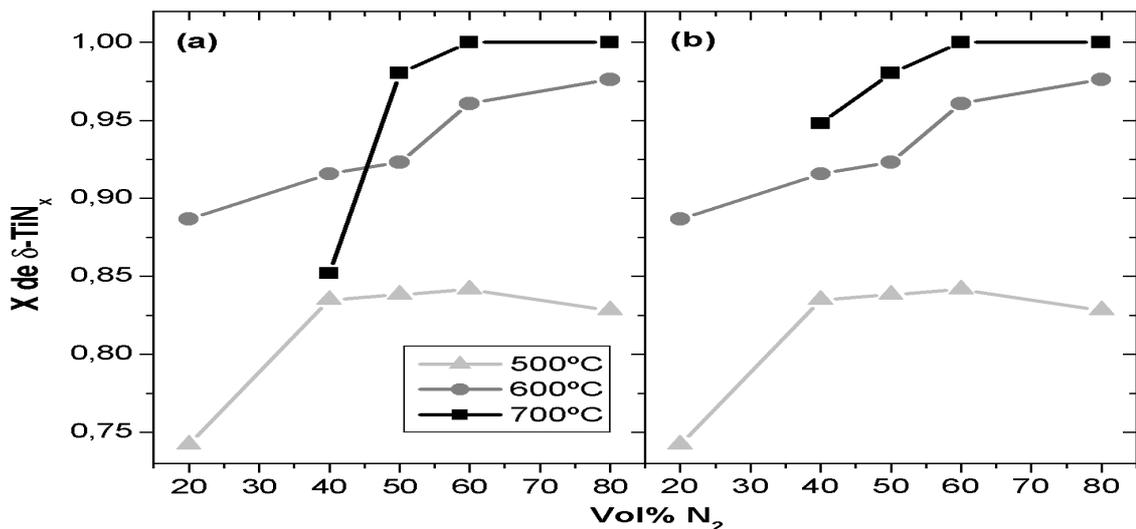


Figura 5.10: Variação da estequiometria da fase TiN_x com os parâmetros de nitretação. (a) cópia da figura 5.2; (b) cópia da figura 5.2 com a correção efetuada.

O resultado da correção parece corresponder melhor ao esperado, sistematizando a tendência de concentração de nitrogênio maior para 700 °C em todas as atmosferas. A razão entre os picos do espectro Raman mostrou-se não influenciado pela contaminação.

Foi proposto na literatura [43] que as posições dos picos poderiam ser utilizadas para avaliar a concentração de nitrogênio na amostra. Entretanto, resultados obtidos por diferentes autores para a variação da localização dos picos em função da estequiometria são conflitantes: Para alguns autores [43,45,54], todos os picos de primeira ordem tendem a se deslocar para menores valores com o aumento da concentração de nitrogênio. Por outro lado foi reportado por Logothetidis [44] um comportamento contrário para a banda óptica. No presente trabalho, ocorreram variações na posição dos picos, porém isso se deu de forma aparentemente aleatória, sem relação com a temperatura ou estequiometria. Os valores flutuaram em torno de $\sim 203 \text{ cm}^{-1}$ (TA), $\sim 302 \text{ cm}^{-1}$ (LA) e $\sim 557 \text{ cm}^{-1}$ (TO).

Nos resultados desse trabalho foram observadas alterações significativas na largura a meia altura dos picos (FWHM) em função das condições de tratamento, sendo este parâmetro mais largo para menores temperaturas e/ou concentração de nitrogênio (figura 5.11).

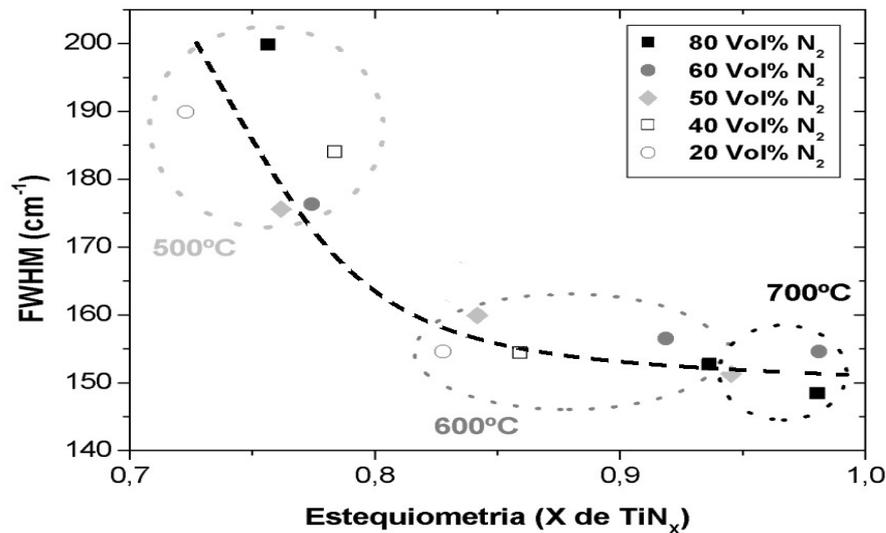


Figura 5.11: Dependência da largura do pico referente à banda TO com a estequiometria da fase $\delta\text{-TiN}_x$.

Uma vez que a largura dos picos está relacionada com a ordem da rede cristalina, o comportamento observado pode ser interpretado como uma medida da desordem da rede. A baixa concentração de nitrogênio promove maiores números de defeito justificando as observações efetuadas. A colisão dos íons com o material durante o processo de nitretação promove a desor-

dem da rede. Entretanto, simultaneamente à nitretação, ocorre um recozimento da amostra que tende a reordenar a rede, sendo mais eficiente quanto maior a temperatura. Isso explica a redução da largura dos picos para as amostras nitretadas em 600 °C e 700 °C.

Capítulo 6

Conclusões

6 – Conclusões

O presente trabalho constituiu de duas etapas, a saber: i) modificação, otimização e desenvolvimento de um sistema de nitretação a plasma; e ii) confecção e caracterização de amostras de Ti-6Al-4V nitretadas neste sistema, variando a composição da mistura N₂/H₂ e a temperatura das amostras durante o processo. As conclusões apresentadas estão subdivididas de acordo com estes dois tópicos.

6.1 Sistema de Nitretação

Foi desenvolvido um sistema de nitretação a plasma com controle de diversos parâmetros que influenciam na característica final das peças nitretadas. O sistema permite escolher e ajustar com precisão a temperatura, a pressão, a composição da atmosfera nitretante e o fluxo de gás. A homogeneidade da superfície nitretada foi melhorada otimizando as geometrias dos eletrodos.

Testes de reprodutibilidade foram bem sucedidos, mostrando a confiabilidade do sistema desenvolvido.

De todas as condições de nitretação neste trabalho, em apenas uma (20% N₂ + 80% H₂ a 700 °C e 10 Torr) a fonte de alimentação DC não atingiu a estabilidade necessária à formação do plasma, devido à formação de grande quantidade de descargas no interior da câmara. A implementação de um dispositivo de proteção na fonte DC contra a formação de descargas é sugerida como medida de otimização do sistema.

A possibilidade da utilização da fonte RF em trabalhos futuros está garantida a partir de testes preliminares efetuados no sistema. A utilização desta fonte em trabalhos futuros vai evitar a formação de arcos elétricos, promover a formação de camadas mais espessas de nitretos em menor tempo e temperaturas de tratamento, além de flexibilizar a utilização do sistema para a nitretação de peças não metálicas.

Disponibilizou-se, portanto, no Instituto de Física da UFRGS, um sistema que permite a fabricação de nitretos pela técnica de nitretação a plasma numa grande variedade de condições, possibilitando o desenvolvimento de trabalhos acadêmicos e tecnológicos.

6.2 Caracterizações

Amostras da liga de Ti-6Al-4V foram nitretadas com sucesso sob diferentes condições de temperatura e composição da mistura gasosa N_2/H_2 . A influência dessas mudanças na formação da camada nitretada foi analisada com o uso das técnicas de difração de raios X em ângulo rasante, análise por reação nuclear e espectroscopia micro-Raman.

A temperatura é o parâmetro mais importante no processo de nitretação, tanto no que diz respeito a estequiometria da fase δ -TiN quanto na espessura da camada.

A impedância do gás depende da relação N_2/H_2 apresentando os menores valores (que correspondem às maiores densidades de corrente) na composição contendo 80 e 50% de nitrogênio respectivamente. Nessas condições, também foram obtidas as camadas mais espessas de nitreto de titânio estabelecendo a correspondência entre a corrente iônica e a espessura da camada nitretada.

A condutividade do gás não predominou na determinação da estequiometria da camada. Para as temperaturas mais elevadas, a concentração x de nitrogênio em TiN_x diminuiu com o empobrecimento de nitrogênio no gás. Obtivemos a situação estequiométrica ($TiN_{x=1}$) em duas condições: 80% N_2 + 20% H_2 e 60% N_2 + 40% H_2 , ambas a 700 °C.

Confirmou-se, a partir das medidas de GIXRD e NRA, o caráter estratificado da camada nitretada, onde a fase cúbica δ -TiN localiza-se na superfície e a tetragonal ϵ - Ti_2N logo abaixo formando então a chamada camada de compostos. Abaixo desta camada verificou-se a presença de zona de difusão em α -Ti(N).

Medidas de espectroscopia Raman confirmam a formação de δ -TiN na superfície das amostras. A observação do espectro permite avaliar qualitativamente a estequiometria da camada. O ajuste com curvas gaussianas foi utilizado para obter uma análise semi-quantitativa que concorda bem com medidas feitas com técnicas convencionais. O procedimento proposto possibilita a execução de uma análise rápida em amostras de formato e tamanhos variados que seriam inviáveis ou muito caras utilizando algumas técnicas usuais.

6.3 Propostas de Continuidade do Projeto de Nitretação

1. Confecção de fonte DC para controle via computador;
2. Caracterização sistema frente a utilização da fonte RF;
3. Análise da composição do plasma *in situ* utilizando o sistema de espectroscopia ótica do Laboratório de Microanálise;
4. Implementação de uma bomba difusora para diminuir a pressão de base do sistema;
5. Implementação de mais dois controladores de fluxo para a inserção de diferentes gases durante o processo (Metano ou Acetileno) para a produção de filmes (DLC, por exemplo) sobre o nitreto - geometria *duplex*;
6. Implementação do sistema tipo gaiola para eliminar os efeitos de borda na nitretação;
7. Estudo dos mecanismos de formação dos nitretos;
8. Caracterização micro-estrutural e nano-estrutural da camada nitretada;
9. Caracterização da microdureza dos materiais nitretados em função das condições de nitretação;
10. Estudo do efeito da inclusão de outros gases (C, O, etc) durante o processo de nitretação.

Referências

- [1] DEARNLEY, P. A.; BELL, T.; HOMBECK, F. Plasma Assisted Diffusion Treatments. *Surface Modification Technologies VI*, p. 142-166, 1993.
- [2] BITTENCOURT J.A. Fundamentals of plasma physics. 2.ed. *Co-Edition Fapesp*, 1985.
- [3] GRILL A. Cold plasma in materials fabrication. From Fundamentals to Application. *IEEE Press*, 1993.
- [4] LIEBERMAN, M. A. LICHTENBERG A.J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, *A Wiley-Interscience Publication*, 1994.
- [5] ALVES JÚNIOR, C. Nitretação a Plasma: Fundamentos e aplicações, *EDUFRN*, 2001.
- [6] PETITJEAN, L.; RICARD, A. Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.17, p. 919-29, 1984.
- [7] MICHEL H. et al. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. *Surface and Coatings Technology*, v. 72, n. 1-2, p. 103-111, 1995.
- [8] BRANDING H.J. et al. Plasma Nitriding with nitrogen, hydrogen, and argon gas mixtures: Structure and composition of coatings on titanium. *Surface Engineering*, v. 8, n. 3, p. 306-212, 1992.
- [9] TAMAKI M. et al. The role of hydrogen in plasma nitriding: Hydrogen behavior in the titanium nitride layer. *Plasmas & Ions*, v. 3, p. 33-39, 2000.
- [10] WALKOWICZ J. On the mechanisms of diode plasma nitriding in N₂-H₂ mixtures under DC-pulsed substrate biasing. *Surface and Coatings Technology*, n. 174-175, p. 1211-1219, 2003.
- [11] BOYER R. et al. Materials Properties Handbook-Titanium Alloys, *ASM International, Materials Park*, 1994.
- [12] Mineral Commodity Summaries 2009. Disponível em: < <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>> . Acesso em: 26/02/2010.
- [13] JOSHI V.A. TITANIUM ALLOYS An Atlas of Structures and Fracture Features, *CRC Press*, 2006.
- [14] FARTHING M. T. W. Introducing a new material – The History of Titanium, *Proc. Instn. Mech. Engers.*, v. 191, p. 59-77, 1977.
- [15] COLLINGS E.W.; The Physical Metallurgy of Titanium Alloys, *American Society for Metals*, 1984.
- [16] MATWEB Material Property Data. Disponível em: < <http://www.matweb.com>>. Acessado em: 18/07/2009.
- [17] CHARLIE R. Heat Treatment, Structure an Properties of Nonferrous Alloys. The commercial alloy Ti6Al4V. *American Society for Metals*, p. 361-376, 1996.
- [18] RACK, H. J.; LONG, M. Titanium alloy in total joint replacements - a materials science perspective. *Biomaterials*, n. 19, p. 1621-1639, 1998.

- [19] LÜTJERING G.; WILLIAMS J.C. Titanium, 2ed. *Springer*, 2007.
- [20] NEWKIRK J. B., GLEISLER A. H. *Acta Met.* 1, p. 370, 1953.
- [21] BELL, T.; MORTON, P.H.; BLOYCE, A. Towards the design of dynamically loaded titanium engineering components. *Materials Science and Engineering*, n. 184, p. 73-86. 1994.
- [22] TOTH L. E. Refractory Carbides and Nitrides of Transition Elements, *Academic Press*, 1971.
- [23] BELL T.; BERGMANN H. W.; LANAGAN J.; STAINES A.M. Surface Engineering of Titanium with Nitrogen. *Surface Engineering*, v. 2, n. 2, p. 133-143, 1986.
- [24] EHRLICH P. Z. *Anorg. Allg. Chem.* v. 259, n. 1, 1949.
- [25] ROQUINY, Ph.; BODART, F.; TERWAGNE, G. Colour control of nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 °C. *Surface and Coatings Technology*, n. 116-119, p. 278-283, 1999.
- [26] COLL, B. et al. Metallurgical and Tribological Modification of Titanium and Titanium Based Alloys for Medical Devices by Plasma Assisted Techniques. *In Technical Bulletin from Multi-Arc Scientific Coatings/Innovatique S.A.* 1998.
- [27] RIE, K.-T. et al. Plasma surface treatment and PACVD on titanium alloys for surgical implants. *Surface and Coatings Technology*, n. 74 –75, p. 973-980 , 1995.
- [28] PELLMAN, M. PVD Coatings for Medical Device Applications. *In Technical Bulletin from Multi-Arc Scientific Coatings/Innovatique S.A.* 1998.
- [29] JIANQIANG Z. et al. Comparison of wear resistance of ion implanted surgical Ti6Al4V with other alloys. *Materials Research Society Proc.*, v. 55, p. 229-235, 1986.
- [30] ROCHA, L.A. et al. Structural and corrosion behavior of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films. *Surface and Coating Technology*, no. 180 - 181, p. 158-163, 2004.
- [31] MUNTEANU D.; VAZ F. The influence of nitrogen content on the properties of TiN_x thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. Vol 8, No. 2, p. 720-725, 2006.
- [32] QUAST M.; MAYR P.; STOCK H.-R. Plasma monitoring of plasma-assisted nitriding of aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology* , v. 120-121, p. 244-249, 1999.
- [33] WATTERSON P. A. Child-Langmuir sheath structure around wedge-shaped cathodes. *Journal Physics D: Appl. Phys.* n. 22, p. 1300-1307, 1989.
- [34] RUBERT H.; JANETT H. Surface and Thin Film Analysis, *WILEY-VCH*, 2002
- [35] TESMER J.R.; NASTASI M. Handbook of modern ion beam materials analysis. *Materials Research Society*, 1995.
- [36] The Stopping and Range of Ions in Matter. Disponível em: < <http://www.srim.org/> >
- [37] CULLITY B. D. Elements of X-ray diffraction, 2ed. *Addison-Wesley*, 1978.
- [38] LEWIS I.R.; EDWARDS H.G.M. Handbook of Raman Spectroscopy. *Marcel Dekker*, 2001.
- [39] SPENGLER W.; KAISER R; BILZ H. Resonant Raman Scattering in a Superconducting Transition Metal Compound – TiN. *Solid State Communications*, v. 17, p. 19-22, 1975.

- [40] CHEN C. C. et al. Raman Spectra of Titanium Nitride Thin Films. *Chinese Journal of Physics*, v. 32, n. 2, p. 205-210, 1994.
- [41] SPENGLER W.; KAISER R. First and Second Order Scattering in Transition Metal Compounds. *Solid State Communications*, v. 18, p. 881-884, 1976.
- [42] CONSTABLE C. P.; YARWOOD J.; MÜNZ W. -D. Raman microscopic studies of PVD hard coatings. *Surface & Coatings Technology*; n. 116-119, p. 155-159, 1999.
- [43] CHENG Y. H. et al. Substrate bias dependence of Raman spectra for TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 4, 2002.
- [44] LOGOTHETIDIS S. et al. New approach in the monitoring and characterization of titanium nitride thin films. *Journal of Materials Research*, v. 14, n. 2, p. 436-440, 1999.
- [45] SPENGLER et al. Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN. *Physical Review B*, v. 17, n. 3, 1978.
- [46] FERNANDES A.C. et al. Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided + oxidised Ti6Al4V alloy. *Surface & Coatings Technology*, n. 200, p. 6218-6224, 2006.
- [47] KASHAEV N.; STOCK H.-R.; MAYR P. Assessment of the application potential of the intensified glow discharge for industrial plasma nitriding of Ti-6Al-4V. *Surface & Coatings Technology*, n. 200, p. 502-506, 2005.
- [48] JAVORSKY C.S. Produção e caracterização de amostras nitretadas a plasma da liga Ti6Al4V-ELI, Tese (Doutorado em engenharia) - Escola de Engenharia - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais da UFRGS, 2001.
- [49] ARZAMASOV V.N.; GROMOV V.I.; SOSKOV M.D. Effect of regimes of ion nitriding on the structure and properties of titanium alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, v. 38, n. 5-6, p. 214-215, 1996.
- [50] METIN E.; INAL O.I. Microstructural and microhardness evaluations in ion nitrided titanium. *Metallurgical Transactions A*, v. 20A, p. 1819-1832, 1989.
- [51] ZHECHEVA A.; MALINOV S.; SHA W. Studying and modeling surface gas nitriding for titanium alloys. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*; v. 59, n. 6, p. 38-40, 2007.
- [52] Raveh A. Mechanism of r.f. plasma nitriding of Ti-6Al-4V alloy. *Materials science & engineering. A*, v. 167, n. 1-2, p. 155-164, 1993.
- [53] KULAKOWSKA B.-P. Spectroscopic investigations into plasma used for nitriding processes of steel and titanium. *Thin Solid Films*, v. 230, p. 115-120, 1993.
- [54] VASCONCELLOS M.A.Z. et al. Micro-Raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4V-ELI. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, n. 2, p. 275-279, 2007.