

Estudo da influência dos padrões de emissão das espécies do plasma de carbonitreção nas propriedades superficiais de TiCN

Influence of the emission patterns of species in a carbonitriding plasma on the surface properties of TiCN

Antonio Nunes Filho¹, Danilo Cavalcanti Braz¹,
Ruth Hinrichs², Marcos A. Z. Vasconcelos²,
Ricardo C. S. Rocha¹, Clodomiro Alves Jr.¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Salgado Filho, CEP: 59072-970, Natal, Rio Grande do Norte, RN.

e-mail: antonio.jr.materiais@gmail.com, cavalte@yahoo.com.br, ricardocesarsr@gmail.com.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS.

e-mail: ruth.hinrichs@ufrgs.br, marcos@if.ufgs.br

RESUMO

As intensidades de emissão das espécies N_2^+ , H, C, NH, N_2 , Ar e CN do plasma de carbonitreção (usando os gases $Ar+N_2+CH_4$) foram medidas por espectroscopia de emissão óptica (OES) em pressão e temperatura constantes (2mbar e 500 °C) variando o fluxo de CH_4 . Em seguida, amostras de Ti comercialmente puro (Ti CP) foram carbonitretadas em plasma nas mesmas condições do estudo por OES. O objetivo desse trabalho é avaliar a influência das espécies presentes no plasma, detectadas por seus padrões de emissão, na composição de fases superficiais, nas características topográficas e no perfil de microdureza do revestimento de TiCN. Foi observado que o aumento da concentração de CH_4 no plasma gerou as espécies H (dissociado do CH_4) N_2^+ , C, NH e CN. A evolução contínua de CN e uma queda progressiva na espécie N_2^+ influenciaram a composição da superfície e as propriedades aqui avaliadas. A análise de difração de raios X em ângulo rasante revelou a presença de nitreto e carbonitreto de titânio na superfície com composição química correlacionada com as alterações das intensidades de emissão das espécies CN e N_2^+ . As topografias das amostras, avaliadas por microscopia de força atômica, apresentaram aumento nos parâmetros de rugosidade comparados com a amostra padrão. A rugosidade R_a aumentou com o aumento da intensidade de emissão óptica de CN e redução de N_2^+ . Com auxílio da espectroscopia micro-Raman foi encontrado carbono não reagido com o titânio na forma de um filme que se desenvolveu com o aumento da intensidade da linha de emissão do CN. Este filme pode, hipoteticamente, ter sido o responsável pela queda progressiva da dureza superficial do revestimento.

Palavras-chave: titânio, carbonitreção a plasma, OES, GIXRD, espectroscopia Raman, microdureza.

ABSTRACT

The optical emission intensities of the species N_2^+ , H, C, NH, N_2 , Ar e CN in a carbonitriding plasma (using $Ar+N_2+CH_4$ gases) were studied with optical emission spectroscopy in an atmosphere of constant pressure and temperature, changing the CH_4 flow. Afterwards a commercially pure Ti was exposed to a carbonitriding plasma in similar conditions. The objective of this work is to evaluate the influence of the gaseous species on the superficial properties (chemical composition, topography, and microhardness profile) of the TiCN layer. When the CH_4 flow was increased, the species H, N_2^+ , C, NH, and CN were observed. The continuous increase of CN and a progressive reduction of N_2^+ were detected. Grazing incidence X-ray diffraction revealed

titanium nitride and carbonitride with variable chemical compositions, related to the changes observed in the emission patterns of the species CN and N_2^+ . The topography, evaluated by atomic force microscopy, showed that the roughness increased when CN increased and N_2^+ decreased. Micro-Raman spectroscopy showed unreacted carbon on the surface that developed with the increase of the CN emission. This carbon film may be responsible for the progressive decrease of surface hardness.

Keywords: titanium, plasma carbonitriding, OES, GIXRD, Raman spectroscopy, microhardness.

1. INTRODUÇÃO

O desempenho de ferramentas de corte e utensílios de aplicação biomédica que atuam em ambientes agressivos é influenciado pelas propriedades físico-químicas superficiais. Devido a isso, revestimentos a base de TiN, TiC e TiCN são muito utilizados nesses ambientes corrosivos e com carregamento mecânico devido as suas propriedades, tais como: alta dureza, baixo coeficiente de atrito, boa resistência à corrosão e biocompatibilidade [1-3].

O TiC_xN_{1-x} (onde $0 < x < 1$) é descrito na literatura como uma solução sólida de TiN + TiC. Portanto, este filme incorpora as características das duas fases presentes [4, 5], conforme a relação C/N que elas apresentam. A versatilidade do sistema deve-se ao fato de o TiC e o TiN serem isoestruturais e completamente miscíveis. Os átomos de C e N competem pelos espaços intersticiais da rede do titânio. Em geral o TiN gera boa tenacidade e adesão, o que compensa a fragilidade do TiC, porém este último contribui com maior dureza, resistência ao desgaste e menor coeficiente de atrito [6, 7].

As condições dos processos a plasma têm influência nas características dos revestimentos. O entendimento e a otimização dos parâmetros requerem informações dos mecanismos de formação da camada, os quais são influenciados pelas características do plasma. Átomos e moléculas excitadas tem relevância no crescimento das camadas devido sua alta atividade química [8-11]. Portanto é importante avaliar o processo sem perturbá-lo, observando variações dos parâmetros durante a formação da camada ou alcançar um regime estacionário que garanta reprodutibilidade máxima do processo de fabricação numa escala industrial [12].

Para este fim o diagnóstico do plasma por espectroscopia de emissão óptica (OES) é vantajoso pela sua simplicidade. As linhas atômicas e moleculares de várias espécies podem ser detectadas e estudadas, relacionando suas intensidades de emissão com as propriedades encontradas na camada nitretada. Essa técnica possibilita obter informações sobre os padrões de fragmentação de gases [11, 13].

Este trabalho traz um estudo dos padrões de emissão das espécies N_2 , NH, Ar, N_2^+ , H, C e CN do plasma de carbonitreção, usando atmosfera de $Ar+N_2+CH_4$ em pressão e temperatura constantes (2mbar e 500 °C), variando as concentrações dos gases reagentes. O tratamento a plasma nessas diversas atmosferas permitiu o revestimento de vários substratos com filmes de TiCN com diferentes razões C/N. Os padrões de emissão foram estudados e relacionados com as propriedades superficiais do TiCN. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD), espectroscopia micro-Raman, microscopia de força atômica (AFM) e microdureza.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O plasma estudado teve seu fluxo de CH_4 variado de 0-4sccm, enquanto foram mantidos constantes os fluxos de Ar e N_2 (1 e 3 sccm respectivamente), com o objetivo de obter uma correlação entre as linhas de emissão e as propriedades superficiais das amostras carbonitretadas. As linhas de emissão foram monitoradas nas condições semelhantes às que foram usadas para realizar o tratamento termoquímico (tabela 1). O diagnóstico de plasma foi efetuado usando um espectrômetro de emissão óptica (OES ActonSpectrapro 2500i) com comprimento focal de 500 mm. As linhas de emissão foram adquiridas numa faixa de 300-800 nm.

Tabela 1: Parâmetros de processos para fabricação de TiCN em temperatura (500 °C) e pressão constante (2,0 mbar).

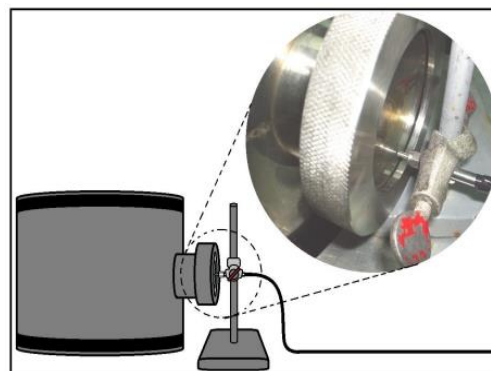
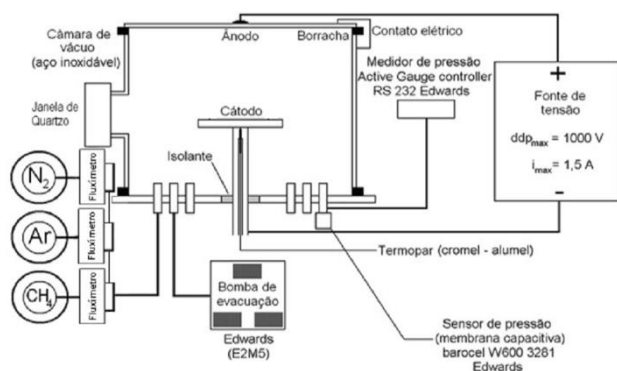
AMOSTRA	Fluxo de gás (sccm)			TENSÃO (V)	CORRENTE (A)
	N_2	Ar	CH_4		
TiCNI	3	1	1	777	0,09
TiCNII	3	1	2	898	0,09
TiCNIII	3	1	3	1060	0,09

Discos de Ti cp com 15 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram lixados e polidos em solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e sílica coloidal a 40%, até atingir uma rugosidade Ra ~ 0.51 nm, e sucessivamente limpas com detergente enzimático (RIOZIME® IV-E NEUTRO gold, fabricado pela RIOQUÍMICA), acetona e água destilada, em banho de ultrassom durante 10 min. Para os tratamentos termoquímicos de carbonitretação a plasma, foi utilizado um reator de aço inox de geometria cilíndrica com 300 mm de diâmetro e 300 mm de altura, fechado por dois flanges e vedado com gaxetas de viton com perfil em “L”. O flange da extremidade inferior dispõe de conexões de gases, sensor de pressão, saída para sistema de vácuo e cátodo (haste cilíndrica em aço inoxidável com 15 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento). Preso ao cátodo está o porta-amostras. Um termopar de cromel-alumel foi inserido no interior do cátodo até o porta-amostras para medição da temperatura de referência do processo. Na parte lateral do reator existe uma janela de quartzo que permite visualizar o plasma. Para a alimentação dos gases foram utilizados fluxômetros digitais MKS (modelo 247). O plasma é sustentado por uma fonte de tensão contínua ajustável (0-1200 V). A figura 1 ilustra o set-up experimental e o esquema de posicionamento da fibra óptica durante o diagnóstico de plasma por OES. Os parâmetros do processo usado para a fabricação das amostras de TiCN e a nomenclatura das mesmas estão na tabela 1.

As linhas de emissão das espécies observadas neste estudo estão listadas na tabela 2, de acordo com o National Institute of Standards and Technology (NIST) [14] para as espécies atômicas e em acordo com PEARSE e GAYDON [15] para as espécies moleculares. CH, CN, C, H, N₂⁺ e N₂ têm um importante papel na carbonitretação a plasma [16], porém eventualmente algumas moléculas orgânicas, tipo C_xH_y (x>1, y>1) podem ter estado presentes e não terem sido identificadas. As linhas de emissão mais intensas desses compostos orgânicos estão na faixa de UV, não alcançada pela faixa espectral do equipamento [8]. Neste trabalho foram consideradas as emissões de H α , CN, C, NH, Ar, N₂⁺ e N₂.

Tabela 2: Linhas de emissão espectral e as bandas de transição das espécies selecionadas.

ESPÉCIE	TRANSIÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)
H α	Séries de Balmer3d – 2p	656,3
Ar	3s ² 3p ⁵ (² P _o ^{1/2})4p – 3s ² 3p ⁵ (² P _o ^{1/2})4s	750,3
N ₂ ⁺	B ² Σ_u^+ – X ² Σ_g^+ (0-0)	391,4
CN	B ² Σ – X ² Σ (0-0)	388,4
C	2s ² 2p4p ¹ D2 – 2s ¹ 2p3s ¹ P ^o 1	505,2
NH	A ³ Π – X ³ $\Sigma^-($ 0-0)	336
N ₂	C ³ Π_u – B ³ Π_g (0-1)	357,7



(a)(b)

Figura 1: (a) Esquema do reator de plasma usado na produção de TiCN e (b) posicionamento da fibra óptica na janela de quartzo para análise do plasma por OES .

As superfícies foram caracterizadas por GIXRD com incidência de 0.5° , espectroscopia micro-Raman, ensaios de microdureza e AFM. No difratômetro (Shimadzu modelo XRD-6000) foi utilizada radiação $\text{Cu K}\alpha$, gerada por um tubo operado com 40 kV e 30 mA, numa varredura em 2θ de 33.00 - 45.00° . Os padrões de difração foram comparados com as fichas padrão PDF-ICDD (Powder diffraction file of the International Center for Diffraction Data). A espectroscopia micro-Raman foi realizada usando um laser de He-Ne (comprimento de onda de 632.8 nm), com feixe de $\sim 3 \mu\text{m}$ de diâmetro, apontado para o centro da amostra. O tempo de aquisição de dados foi de 100 s. A potência do laser foi diminuída para evitar modificações na superfície. Os ensaios de microdureza foram realizados utilizando o Nanoindenter®XP da MTS Instruments. Para medida de microdureza foi utilizado o método de Oliver e Pharr e o programa Test Works 4 da MTS Systems Corporation. Nove endentações com espaçamento de $100 \mu\text{m}$ entre elas, dispostas numa matriz 3×3 (figura 2) foram feitas com um penetrador Berkovich, com cargas de 0,2 mN a 400 mN, utilizando 12 ciclos de carga-descarga, obtendo um gráfico da carga aplicada em função da profundidade com as suas respectivas barras de erros. A topografia e a rugosidade foram analisadas por um microscópio de força atômica (AFM Shimadzu, SPM 9600), equipado com um scanner de variação máxima de $55 \mu\text{m}$ nas direções x e y e $13 \mu\text{m}$ na direção z. Os perfis de rugosidade avaliados foram à rugosidade média (R_a), altura máxima média do perfil (R_z), altura máxima do perfil do pico (R_p) e a altura máxima do perfil do vale (R_v). As imagens foram obtidas em um tamanho de $5 \times 5 \mu\text{m}$ com uma resolução de 256×256 pontos.

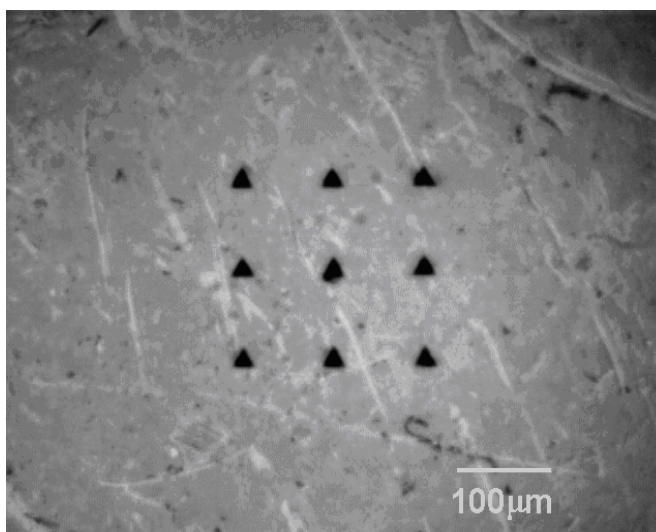


Figura 2: Micrografia de MEV da disposição das impressões do ensaio de microdureza organizados como uma matriz 3×3 .

3. RESULTADOS

As intensidades relativas das linhas de emissão, normalizadas pela intensidade da linha de Ar, estão mostradas na figura 3 para as misturas de 1 sccm de Ar, 3 sccm de N_2 com 0-4 sccm de CH_4 . Como a pressão foi mantida constante, as variações das intensidades relativas podem ser associadas às concentrações das espécies presentes. Em 0 sccm de CH_4 , os sinais de CN, C, H α e NH são baixos, porém perceptíveis, mesmo sem CH_4 no reator de plasma, devido ao gás atmosférico residual ou vapores de óleo provenientes da bomba de vácuo. Ao adicionar metano (1 sccm), essas espécies passam a emitir em intensidades maiores. A dissociação contínua das moléculas de N_2 e de CH_4 formam produtos como N, H e C atômicos e combinações moleculares dos mesmos. A queda de emissão do N_2 e N_2^+ em 2 sccm de acréscimo de metano é refletida no aumento da produção de C e conseqüentemente nas demais espécies que são derivadas da dissociação do CH_4 . Já foi observado em estudos anteriores que a presença do nitrogênio aumenta a capacidade de dissociação do CH_4 no plasma, a produção de CN e a intensidade de emissão de radicais contendo C [17]. O decréscimo de N_2^+ é justificado pelo fato do mesmo estar reduzindo para N_2 e decompondo-se para a formação de CN e NH.

Além do mais, a proporção do gás N_2 está diminuindo à medida que o fluxo de CH_4 aumenta. O C apresenta oscilação na sua intensidade semelhante ao NH e N_2 , o que pode ser devido à influência do nitro-

gênio na dissociação do CH_4 que reflete na produção de NH. LEGRAND *et al.* [18] estudaram um modelo de dissociação de CH_4 em plasma de $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ no regime de pós-descarga e citaram algumas reações possíveis, são elas:

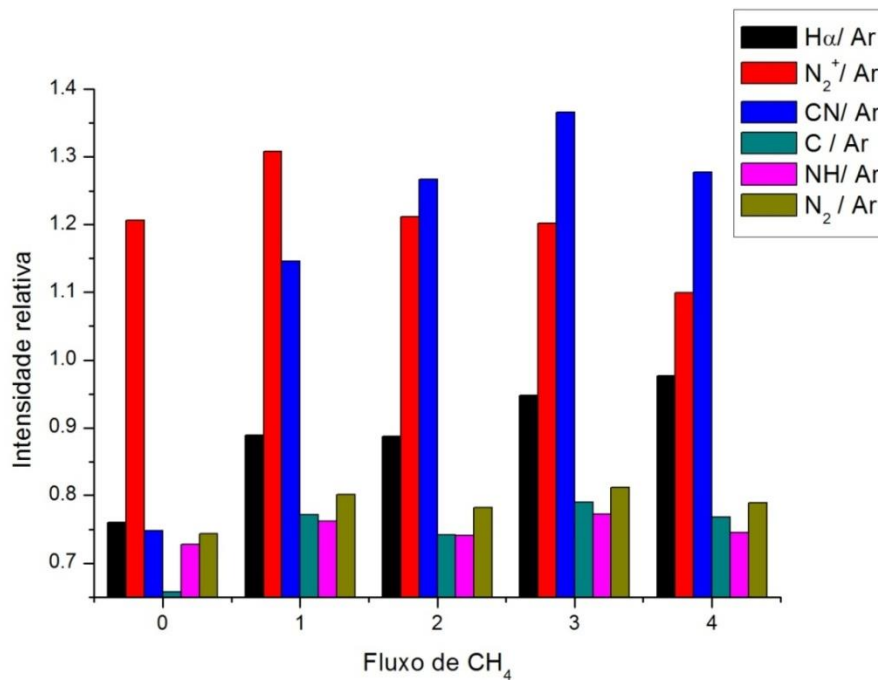
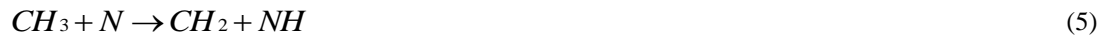


Figura 3: Intensidades de emissão das espécies (relativas ao sinal de Ar), em função da variação do fluxo de CH_4 .

A figura 4a exibe a análise de difração de raios X das amostras de TiCN I-III em comparação com uma amostra de Ti cp padrão (polido). Os picos do α -Ti estão deslocados nas amostras de TiCN devido à presença de tensões residuais gerados pela presença de C e N nos interstícios [19].

Devido ao gradiente de composição com a profundidade, ocorre o alargamento dos picos, principalmente, dos nitretos e carbonitretos. Fazendo a decomposição do pico na faixa de 41° a 44° usando funções gaussianas (figura 4b), pode-se observar que a fase TiN está mais presente na condição em que N_2^+ possui maior intensidade, ou seja, quando o fluxo de CH_4 é de apenas 1 sccm. Por outro lado, a presença de CN promove a formação de TiCN.

Os picos que são referentes ao TiN e TiCN estão alargados nos planos (111) e (200). Esse alargamento aumenta com a queda da emissão de N_2^+ e a evolução do CN. Este fenômeno foi atribuído à tensão não homogênea, variações na composição e nas dimensões do cristalito [19]. A inserção de átomos na célula unitária gera uma distribuição não uniforme de tensões causando o alargamento de pico [20]. Os alargamentos desses picos podem estar relacionados à formação de fases não estequiométricas por causa da larga faixa de solubilidade do titânio com C e N intersticiais, tendo em vista que as fases TiN e TiC podem se formar em qualquer proporção na rede do Ti por serem fases [19]. O processo de carbonitreção a plasma empregado neste trabalho gerou uma camada de TiCN de composição química variável, devido à variação da concentração de CH_4 no reator de plasma. A presença dos picos de α -Ti (fase hexagonal) e as fases TiN e TiCN (que-

são cúbicas) evidencia uma superfície composta de uma matriz de α -Ti com precipitados de TiN e TiCN.

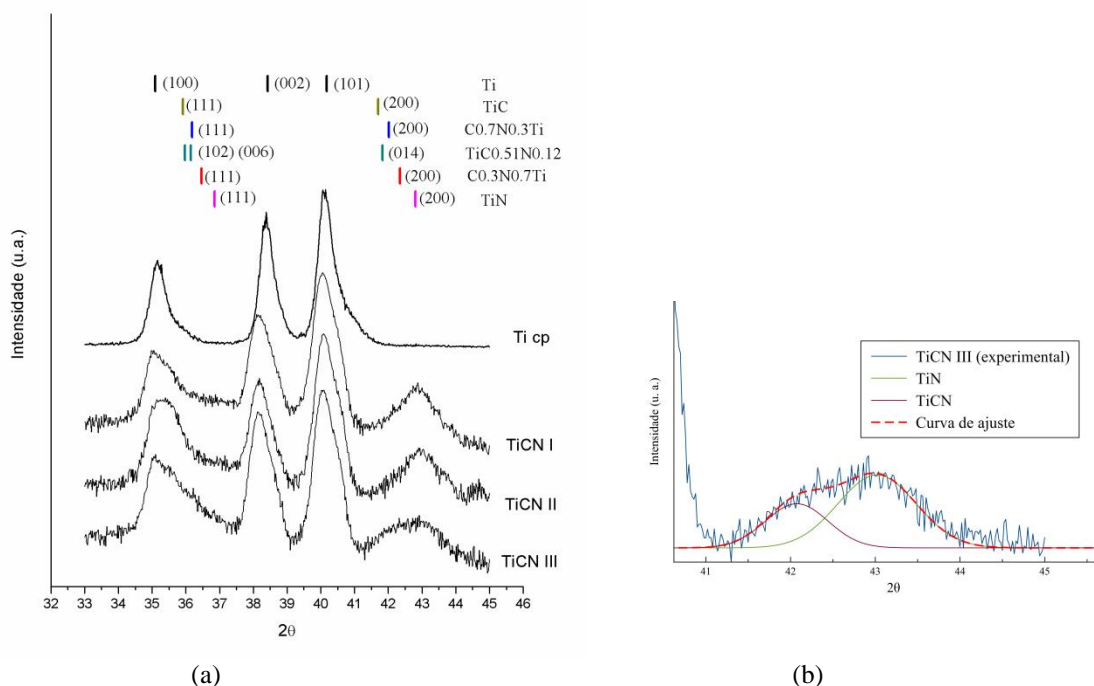


Figura 4: (a) Comparação dos padrões de difração de raios-X em ângulo rasante de $0,5^\circ$ das amostras de Ti cp e TiCN; (b) curvas de ajuste para a separação dos picos de TiN e TiCN.

Com objetivo de estudar a estrutura do carbono nas amostras de TiCN utilizou-se a espectroscopia micro-Raman. Foram adquiridos espectros na faixa de $900-1900\text{ cm}^{-1}$ onde estruturas compostas por carbono e grafite apresentam picos característicos. Esses picos são associados à banda D e a banda G [21]. PIMENTA *et al.* [22] observaram a posição desses picos na região 1350 cm^{-1} e 1582 cm^{-1} , respectivamente, e informaram que tais espectros são referentes a carbono amorfo e grafite. O pico em 1582 cm^{-1} (banda G) pode ser associado aos modos de vibração do grafite cristalino, enquanto que o pico em 1350 cm^{-1} (banda D, desordem) é atribuído aos defeitos dos contornos dos cristais de grafite devido a seu tamanho finito. Este pico se torna mais intenso quanto menor forem os grãos do grafite, ou quanto mais desordenado for o cristalito. Observou-se a presença de carbono depositado na superfície das amostras de TiCN, não reagido com o Ti [23].

O estudo dos espectros Raman foi auxiliado pelo software Origin 8.0. Utilizaram-se 4 curvas (tipo Lorentzianas) para ajustá-los, de acordo com ZAIDA [24] (figura 5). Nessas curvas estão identificadas as bandas D e G (linhas cheias) que será o objeto de observação deste trabalho. As outras duas curvas (linhas pontilhadas) representam ligações tipo sp^2 ou mistura entre sp^2 e sp^3 [24]. A tabela 3 exibe os dados da localização das bandas D e G (deslocamento Raman em cm^{-1}), largura à meia altura (FWHM_D e FWHM_G), a áreas (I_D e I_G) e a relação I_D/I_G referentes a esses ajustes.

Tabela 3: Parâmetros dos espectros Raman obtidos após aplicar as curvas de ajustes.

AMOSTRA	RAMAN SHIFT		LARGURA DE BANDA		INTENSIDADE		ÁREA		
	D	G	FWHM_D	FWHM_G	D	G	(I_D)	(I_G)	I_D/I_G
TiCNI	1345,3	1584,2	269,4	101,8	1060	673,1	262442,05	37750,06	6,95
TiCNII	1328,9	1580,9	271,4	93,7	1238,1	842,7	361517,45	67745,62	5,34
TiCNIII	1330	1581,1	233,7	91,9	1748,2	1209,8	473546,2	110770,96	4,27

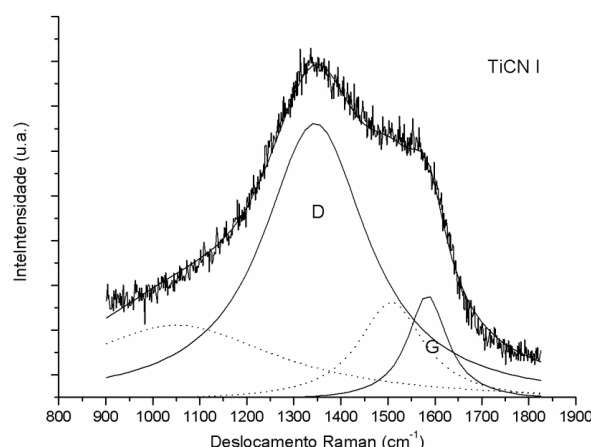


Figura 5: Espectro micro-Raman com as correspondentes curvas (Lorentzianas) de ajustes.

O perfil topográfico foi avaliado usando uma imagem numa área $5 \mu\text{m} \times \mu\text{m}$. A amostra padrão apresenta uma superfície lisa, com uma rugosidade inicial de apenas 0,5 nm de perfil uniforme. Após o tratamento termoquímico de carbonitreção por plasma o perfil topográfico foi alterado. Os parâmetros de rugosidade (R_a , R_z , R_p e R_v) foram crescentes com o aumento da proporção de CH_4 no plasma carbonitretante (figura 6). Notar que as imagens não estão na mesma escala. A tabela 4 exhibe esses parâmetros. Essa evolução poderia ser relacionada à presença de aglomerados de carbono, como tem sido relatado na literatura [25] para clusters de carbono com aspecto colunar distribuído de forma aleatória na superfície. Por outro lado também a formação de nitretos em 500°C promove um aumento da rugosidade [26].

Tabela 4: Tabela de parâmetros de rugosidade das amostras carbonitretadas e oxinitretadas em plasma.

AMOSTRA	R_a (nm)	R_z (nm)	R_p (nm)	R_v (nm)	R_p/R_z
TiCN I	8,5	106,9	71,9	35,0	0,7
TiCN II	14,5	154,0	80,7	73,3	0,5
TiCN III	28,2	267,0	147,2	119,8	0,6
Ti cp	0,5	10,7	8,8	1,9	0,8

A relação R_p/R_z é de interesse por fornecer informações da topografia da superfície. Quando a razão $R_p/R_z > 0,5$, a superfície tem pontas agudas e quando $R_p/R_z < 0,5$ os picos são arredondados, conforme WHITEHEAD (1998) [27]. A amostra padrão apresentou $R_p/R_z = 0,81$ enquanto que os substratos tratados em plasma apresentaram o valor entre 5,5 – 6,7. Isso sugere uma topografia com perfil ponti-agudo. CHENG e ZHENG [5] usaram CH_4 , N_2 e Ar para fabricar TiCN, aplicando uma relação CH_4/Ar menor que 0.2 e obtiveram um filme sem excesso de carbono na superfície e com rugosidade R_a igual a 1,5 nm.

A dureza superficial das amostras TiCNI e TiCNII é maior próximo da superfície e depois decresce até um patamar por volta de 1,8 GPa, referente ao substrato (figuras 7). A dureza máxima destas amostras foi de 3,4 GPa e 2,4 GPa respectivamente, atribuídas à presença de TiN, de acordo com a análise de GIXRD. A amostra TiCN III exhibe dureza inferior à do substrato. A literatura revela que a dureza superficial de TiCN aumenta linearmente com a concentrações de carbono em relação à soma entre carbono e nitrogênio: $[C]/([C]+[N])$ [28]. Como neste trabalho se observou a formação de carbono na superfície, a formação de carbeto foi reduzida, alterando os valores de dureza do revestimento. A dureza diminuiu quando ocorreu a formação desse filme. Podemos ver que as amostras que apresentaram maior dureza foram aquelas que exibiram maior presença de TiN e menor pico de carbono grafite nos espectros Raman, obtidas com o menor fluxo de CH_4 .

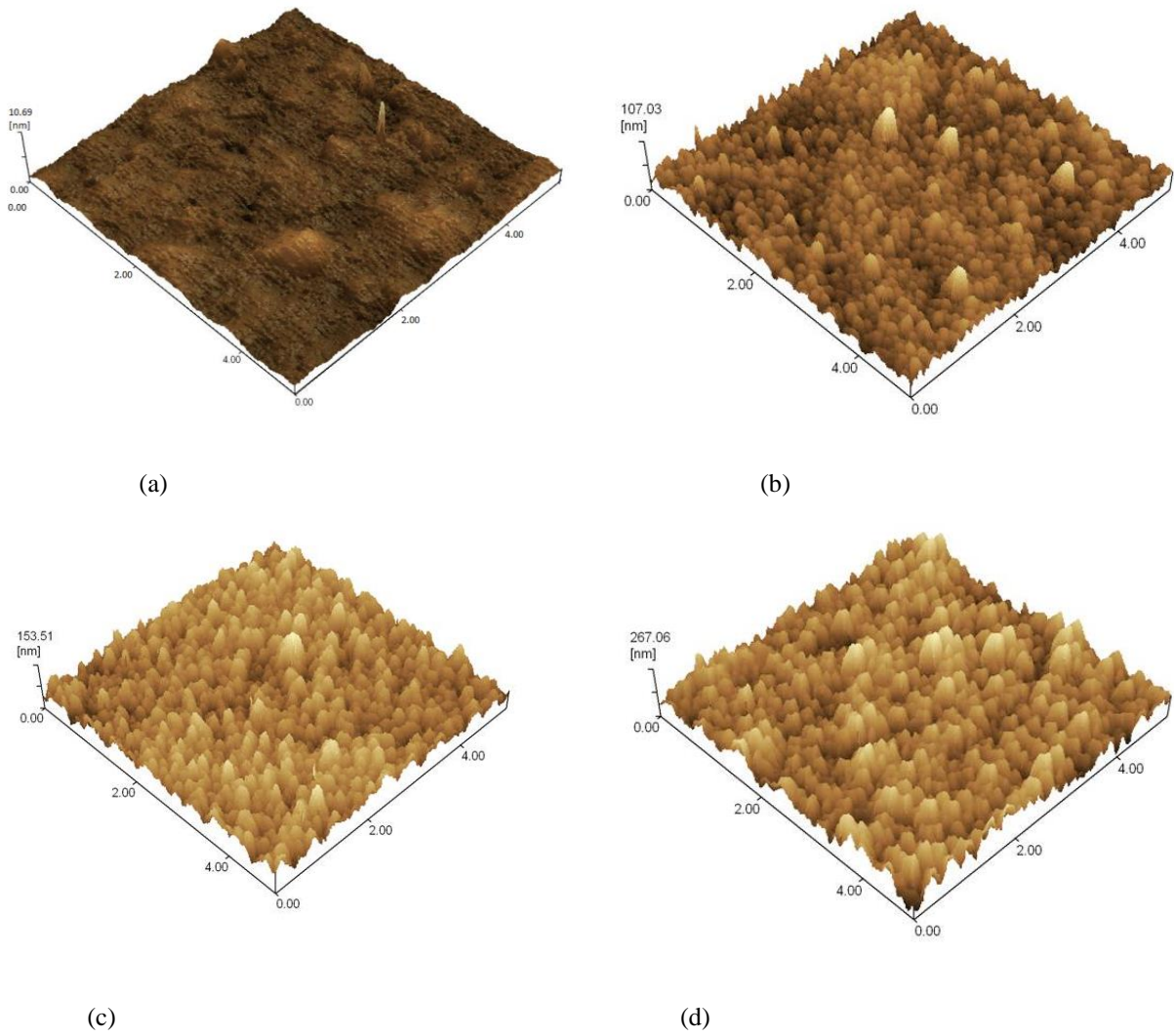


Figura 6: Imagens de AFM numa área $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ das amostras: titânio padrão (a), TiCN I (b), TiCN II (c) e TiCN III (d). A escala em “z” é distinta e está indicada nas quatro imagens, sendo máxima pra TiCN III.

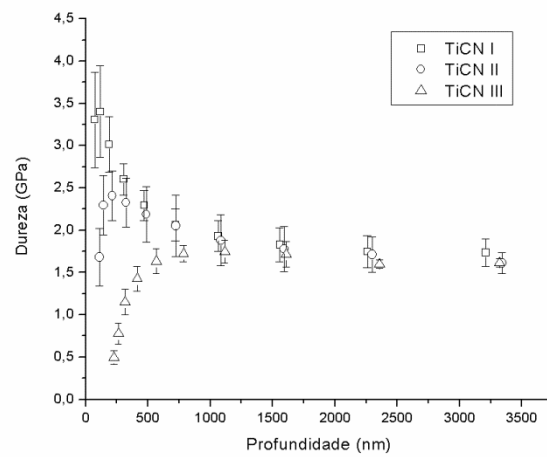


Figura 7: Dureza superficial de TiCN I-II em função da profundidade.

4. DISCUSSÕES

Observando os dados da análise de GIXRD, nota-se que o teor da fase TiCN aumentou com o aumento da intensidade de emissão de CN no plasma, enquanto o pico da fase TiN decresceu junto com o sinal de N_2^+ . Como a intensidade de emissão dessas espécies está relacionada com a concentração das mesmas, constatou-se que seu teor influi na composição química superficial dos substratos. Observou-se também alargamento dos picos nos padrões de GIXRD referentes aos planos (111) e (222) do TiN e TiC.

Com a espectroscopia micro-Raman, foi possível detectar a formação de um filme fino de carbono na superfície de algumas amostras. VANDEVELDE *et al.* [17] mencionaram que a adição de nitrogênio aumenta a concentração de radicais de carbono no plasma e que esses radicais provavelmente são os responsáveis pela formação do carbono amorfo na superfície. A redução da relação entre as intensidades integradas das bandas D e G (I_D/I_G) é também indicativa da presença de carbono de baixa cristalinidade [22]. A amostra TiCN I apresentou o carbono mais desordenado, com mais defeitos estruturais. O TiCN II apresentou menor deslocamento das bandas D e G que TiCN I ($1328,87\text{cm}^{-1}$ e $1580,87\text{cm}^{-1}$ respectivamente). A largura à meia altura da banda G tende a diminuir, enquanto que a intensidade dessa banda aumenta quando a emissão de CN aumenta. De maneira geral, foi observado que a I_D , I_G e as intensidades integradas evoluíram com o aumento da intensidade de CN enquanto que a largura da meia altura e I_D/I_G diminuem. Isso sugere um crescimento do filme de carbono e um rearranjo estrutural do mesmo quando o sinal de CN evolui.

Quanto às propriedades superficiais, a topografia das amostras apresentam valores crescentes de rugosidade e um perfil topográfico pontiagudo que a amostra padrão, enquanto que a dureza diminuiu com o aumento da intensidade da espécie CN e a redução de N_2^+ . O crescimento do filme de carbono parece ter sido a causa desse fenômeno, contaminando a superfície e evitando que o N difundisse para o interior da matriz de Ti (menor pico de TiN no GIXRD), resultando em uma camada com baixa dureza na superfície, que sobe um pouco acima dos valores de dureza do núcleo, para depois cair para este valor. No caso da amostra TiCN III, a dureza perto da superfície ($\sim 1\ \mu\text{m}$) foi menor que a do substrato

5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta um estudo da correlação dos padrões da emissão das espécies N_2^+ , H, C, NH, N_2 e CN em relação à composição de fases e às propriedades superficiais (topografia e o perfil de microdureza) de camadas de TiCN. Foi observado que o plasma quebra as ligações do CH_4 e se formam produtos como NH, H, C e CN. As espécies CN e N_2^+ foram as que apresentam melhor correlação com a formação da camada de TiCN na superfície. A análise de GIXRD revelou que a inserção de C e N na superfície foi correlacionada com as variações de intensidade das espécies estudadas, revelando fases de nitreto e carbonitreto de titânio com composição química variável. Foi encontrado uma relação entre a queda da intensidade de emissão da espécie N_2^+ e a redução do pico da fase TiN no difratograma e entre o aumento do sinal do CN com o aumento do pico de TiCN. As características topográficas foram influenciadas pela presença de um filme de carbono, com rugosidade crescente correlacionado com o sinal de carbono na espectroscopia micro-Raman e com aumento do sinal de emissão óptica de CN no plasma. O aumento da emissão de CN é provavelmente o responsável pela redução do teor da fase de TiN (GIXRD) e pelo aumento da camada de carbono, refletindo na redução progressiva da dureza superficial e aumento nos parâmetros de rugosidade.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fapergs e ao CNPq.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] GHARESHABANI, E., *et al.*, “Synthesis of nanostructure multiphase Ti(C,N)/a-C films by plasma focus device”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 268, pp. 2777-2784, Jun. 2010.
- [2] DONG, Y.X., *et al.*, “Characterization and blood compatibility of TiCxN1-x hard coating prepared by plasma electrolytic carbonitriding”, *Surface & Coatings Technology*, v. 201, pp 8789-8795, Jun. 2007.
- [3] SERRO, A.P., *et al.*, “A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications”, *Surface & Coatings Technology*, v. 203, pp 3701-3707, Jun. 2009.
- [4] SU, Y.L., *et al.*, “Comparison of tribological behavior of three films – TiN, TiCN and CrN – grown by physical vapor deposition”, *Wear*, v. 213, pp. 165-174, Jun 1997.

- [5] CHENG, Y., ZHENG, Y.F., “Characterization of TiN, TiC and TiCN coatings on Ti-50.6 at % Ni alloy deposited by PIII and deposition technique”, *Surface & Coatings Technology*, v. 201, pp. 4909-4912, Ago. 2006.
- [6] YANG, Y. *et al.*, “Microstructure and wear properties of TiCN/Ti coatings on titanium alloy by laser cladding”, *Optical and Lasers in Engineering*, v. 48, pp. 119-124, Set. 2009.
- [7] KARLSSON, L., *et al.*, “Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evapored Ti_xN_{1-x} ($0 < x < 1$) films”, *Surface & Coatings Technology*, v. 126, pp. 1-14, Jan 2000.
- [8] RIE, K.-T., WHOLE, J., GEBAUER, A. “Low temperature coating of aluminum alloys by plasma-CVD using metallo-organic compounds”, *Surface & Coatings Technology*, v. 98, pp. 1534-1540, 1998.
- [9] RIE, K.-T. “Recent advances in plasma diffusion processes”, *Surface & Coatings Technology*, v.112, pp. 56-62, 1999.
- [10] RIE, K.-T., WHOLE, J., “Plasma-CVD of TiCN and ZrCN films on light metals”, *Surface & Coatings Technology*, v. 112, pp. 226-229, 1999.
- [11] KULAKOWSKA-PAWLAK, B. ZYRNICKI, W., “Characterization of a d.c. titanium tetrakispropoxide/H₂/N₂ plasma using emission spectroscopy”, *Thin Solid Films*, v. 266, pp. 8-13, Abril 1995.
- [12] BARAVIAN, G., *et al.*, “Optical emission spectroscopy of active species in a TiCN PVD arc discharge”, *Surface & Coatings Technology*, v. 76-77, 687-693, 1995.
- [13] BARHOLM-HANSEN, C, *et al.*, “Process control by optical emission spectroscopy during growth of a-C : H from a CH₄ plasma by plasma-enhanced chemical vapour deposition”, *Surface & Coatings Technology*, v. 68-69, pp. 702-707, 1994.
- [14] National Institute of Standards and Technology (NIST), <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. Acessado em dezembro de 2012.
- [15] PEARSE, R.W.B., GAYDON, A.G., *The identification of molecular spectra*, 4 ed., London, Chapman and Hall, 1976.
- [16] JAMROZ, P., ZYRNICKI, W., “Optical emission spectroscopy study for nitrogen-acetylene-argon and nitrogen-acetylene-helium 100 kHz and dc discharges”, *Vacuum*, v. 84, pp. 940-946, Dez. 1999.
- [17] VANDELDE, T., *et al.*, “Correlation between the OES plasma composition and the diamond film properties during microwave PA-CVD with nitrogen addition”, *Thin Solid Films*, v. 340, pp. 159-163, Set. 1998.
- [18] LEGRAND, J.-C., *et al.*, “Kinetics of reactions in CH₄/N₂ afterglow plasma a simplified model”, *Vacuum*, v. 50, n. 3-4, pp. 491-495, Jan. 1998.
- [19] SCHNEIDER, J.M., *et al.*, “X-ray diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings”, *Surface & Coatings Technology*, v. 74-75, pp. 312-319, 1995.
- [20] SOLTANI-FARSHI, M., *et al.*, “Content of hydrogen in boron-, carbono, nitrogen-, oxygen-, fluorine- and neon-implanted titanium”, *Surface & Coatings Technology*, v. 103-104, pp. 299-303, 1998.
- [21] LOBO, A.O., *et al.*, “Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, pp. 98-103, Out. 2005.
- [22] PIMENTA, M.A., *et al.*, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, pp. 1276-1291, Jan. 2007.
- [23] LOHSE, B.H., CALKA, A., WEXLER, D., “Raman spectroscopy sheds new light on TiC formation during the controlled milling of titanium and carbon”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 434-435, pp. 405-409, Out. 2006.
- [24] ZAIDA, A., *et al.*, “Further development of Raman Microprobe spectroscopy for characterization of char reactivity”, *Proceeding of the Combustion Institute*, v. 31, pp. 1881-1887, 2007.
- [25] OSSI, P.M., MIOTELLO, A., “Control of cluster synthesis in nano-glassy carbon films”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, pp. 186-1864, Mar. 2007.
- [26] VASCONCELLOS, M.A.Z., *et al.*, “The correlation temperature and atmosphere on the plasma properties and on the surface hardness and roughness of D.C. plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy”, submetido para *Thin Surface and Coatings*, 2014.
- [27] WHITEHEAD, S.A., *et al.*, “Comparison of two stylus methods for measuring surface texture”, *Dental Materials*, v. 15, pp. 79-86, Dez. 1998.

[28] YANG, Q., *et al.*, “Hardness and elastic properties of $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$, $\text{Zr}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ and $\text{Hf}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 309, pp. L5-L9, Mai. 2000.