



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS E NITRETOS DE MOLIBDÊNIO, E ÓXIDOS DE
TUNGSTÊNIO POR PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA SOBRE AÇO
INOXIDÁVEL AISI 316

Antonio Bruno de Vasconcelos Leitão

Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima

Coorientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Teresina - Piauí

2016

ANTONIO BRUNO DE VASCONCELOS LEITÃO

**DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS E NITRETOS DE MOLIBDÊNIO, E ÓXIDOS DE
TUNGSTÊNIO POR PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA SOBRE AÇO
INOXIDÁVEL AISI 316**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima

COORIENTADOR: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Teresina-Piauí

2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

L533d Leitão, Antonio Bruno de Vasconcelos.
Deposição de óxidos e nitretos de molibdênio e óxidos de tungstênio por plasma com gaiola catódica sobre aço inoxidável AISI 316 / Antonio Bruno de Vasconcelos Leitão. – 2016.
106 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) -
Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, 2016.
“Orientação: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima.”
“Co-Orientação: Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa.”

1. Gaiola Catódica. 2. Filmes Finos 3. Aço Inoxidável AISI 316. I. Título.

CDD 620.14

ANTONIO BRUNO DE VASCONCELOS LEITÃO

**“DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS E NITRETOS DE MOLIBDÊNIO, E ÓXIDOS DE
TUNGSTÊNIO POR PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA SOBRE AÇO
INOXIDÁVEL AISI 316”**

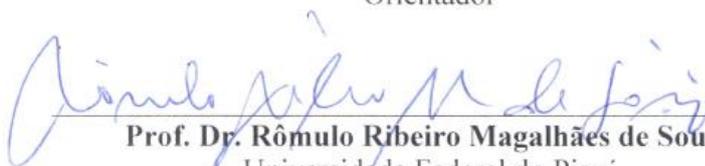
Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 11/11/2016.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima
Universidade Federal do Piauí
Orientador



Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Universidade Federal do Piauí
Coorientador



Profa. Dra. Gardênia de Sousa Pinheiro
Universidade Federal do Piauí
Examinadora Interna



Prof. Dr. Thércio Henrique de Carvalho Costa
Instituto Federal do Piauí
Examinador Externo

*“O temor do Senhor é o princípio do conhecimento;
mas os insensatos desprezam a sabedoria e a instrução.”
(Provérbios)*

DEDICATÓRIA

*Dedico a Deus pelo dom da vida e pela fé,
à minha esposa, ao meu filho e aos meus pais
pelo amor e carinho incondicionais,
imprescindíveis à realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, por ser minha força e fonte de inspiração em minha carreira acadêmica.

À minha esposa que me incentivou nesta jornada de estudos.

Ao meu filho que me serve de motivação para seguir em frente.

Aos meus pais que sempre estiveram ao meu lado e me ensinaram a assumir responsabilidades da trajetória por mim escolhida.

À Universidade Federal do Piauí, em especial o Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima, pelo apoio, orientação e amizade.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa, pela amizade, confiança e dedicação durante as etapas de realização deste trabalho.

Aos professores Msc. João Rodrigues e Msc. Igor Oliveira, pela contribuição com as análises de difração de raios-x de minhas amostras.

Ao Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto, pela contribuição com os espectros de energia dispersiva de raios-x e pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao técnico em mecânica da UFPI, Patrick Oliveira de Abreu, pela parceria na etapa de confecção da gaiola catódica de molibdênio, na primeira etapa de meu trabalho.

Aos amigos do LabPlasma – UFPI, em especial Rafael, Júlio, Jairo, Renan e Pablo pela ajuda durante a realização dos tratamentos.

Aos meus colegas da Pós-Graduação: José Weliton, Marcos Guilherme, Ferdinando e Wesley Rick, pela amizade e colaborações no trabalho.

Ao secretário e amigo Kelson, pela colaboração e sempre disposto a ajudar.

A todos, o meu muito obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE QUADROS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO	01
REFERÊNCIAS	03
CAPÍTULO 1: DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
RESUMO	06
ABSTRACT	07
1. INTRODUÇÃO	08
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Aços Inoxidáveis.....	10
2.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos	12
2.2 Filmes Finos.....	13
2.2.1 Formação dos filmes finos.....	14
2.2.2 Processos de formação dos filmes finos	16
2.3 Plasma	18
2.3.1 Interações entre o plasma e o substrato	21
2.3.2 Processo de sputtering da superfície.....	23
2.4 Técnicas de deposição por plasma	24
2.4.1 Deposição Química de Vapor (CVD).....	25
2.4.2 Deposição Física de Vapor (PVD)	26
2.4.2.1 Deposição por sputtering	26
2.4.3 Deposição por plasma com Gaiola Catódica.....	28
2.5 Óxidos de Molibdênio, Óxidos de Tungstênio e Nitretos de Molibdênio	30

2.5.1 Estrutura e propriedades dos óxidos de molibdênio.....	30
2.5.2 Estrutura e propriedades dos óxidos de tungstênio	32
2.5.3 Características dos nitretos de molibdênio	34
3. CONCLUSÕES.....	36
4. REFERÊNCIAS	37
CAPÍTULO 2: DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS E NITRETOS DE MOLIBDÊNIO, E ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO POR PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316	44
RESUMO	45
ABSTRACT	46
1. INTRODUÇÃO	47
2. PARTE EXPERIMENTAL	50
2.1 Substrato – Aço inoxidável AISI 316	50
2.2 Preparação das amostras	50
2.3 Sistema de deposição por plasma	51
2.4 Gaiola catódica de molibdênio (Mo)	53
2.5 Tratamento das amostras	55
2.5.1 Deposição de filmes finos de óxidos e nitretos de Mo e óxidos de W	55
2.5.2 Condições do tratamento	56
2.6 Técnicas de caracterização das amostras	57
2.6.1 Medidas de dureza superficial	57
2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)	58
2.6.3 Difração de raios-x (DRX)	58
2.6.4 Espectroscopia Raman.....	59
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
3.1 Aspecto visual das amostras tratadas.....	60
3.2 Análise de microdureza.....	61
3.3 Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)	65
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65

3.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)	67
3.4 Análise por difração de raios-x (DRX).....	72
3.5 Análise por espectroscopia Raman	77
4. CONCLUSÃO	83
5. REFERÊNCIAS	85
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 – Diagrama da família dos aços inoxidáveis.	10
Figura 2 – Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316.	12
Figura 3 – Micrografia da seção transversal de um aço revestido com filme fino.	14
Figura 4 – Representação esquemática da sequência de etapas durante a formação de um filme.	16
Figura 5 – Curva característica da corrente elétrica versus voltagem entre dois eletrodos.	19
Figura 6 – Representação das interações dos íons do plasma com o substrato.	22
Figura 7 – Processos de deposição por plasma.	25
Figura 8 – Processo de pulverização catódica ou <i>sputtering</i>	27
Figura 9 – Vista em corte da gaiola catódica e disposição espacial da amostra.	28
Figura 10 – Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola catódica.	29
Figura 11 – Estrutura do dióxido de molibdênio (MoO_2).	31
Figura 12 – Estrutura do trióxido de molibdênio (MoO_3).	32
Figura 13 – Estruturas do (a) WO_3 mostrando as ligações do octaedro WO_6 pelos vértices e (b) da perovsquita.	33
Figura 14 – Estrutura do δ -MoN mostrando os átomos de molibdênio e nitrogênio	35

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Desenho esquemático e aspecto visual do equipamento de deposição por plasma utilizado no tratamento.	51
--	----

Figura 2 – Gaiola de molibdênio utilizada nos tratamentos de deposição a plasma.	54
Figura 3 – Vista em corte parcial do reator de nitretação na configuração de deposição por descarga em gaiola catódica, mostrando em detalhe a disposição espacial da amostra.	55
Figura 4 – Macrografias das amostras após o tratamento de deposição por plasma.	60
Figura 5 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das oito amostras tratadas.	66
Figura 6 – Espectros da análise de EDS das amostras 1, 2, 3 e 4 tratadas.	68
Figura 7 – Espectros da análise de EDS das amostras 5, 6, 7 e 8 tratadas.	69
Figura 8 – Difratomogramas de raio-x para as amostras 1, 2, 3 e 4 de aço inoxidável AISI 316.	75
Figura 9 – Difratomogramas de raio-x para as amostras 5, 6, 7 e 8 de aço inoxidável AISI 316.	76
Figura 10 – Espectros Raman para o feixe de radiação laser 532 nm nas amostras 1 e 2.	77
Figura 11 – Espectros Raman para o feixe de radiação laser 532 nm nas amostras 3,4,5,6,7 e 8.	78
Figura 12 – Espectros Raman para o feixe de radiação laser 785 nm nas amostras 1,2,3,4,5 e 6.	79
Figura 13 – Espectros Raman para o feixe de radiação laser 785 nm nas amostras 7 e 8.	80
Figura 14 - Espectro Raman característico dos nitretos de materiais metálicos.	81

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO 1

Quadro 1 – Características dos principais óxidos de tungstênio.33

CAPÍTULO 2

Quadro 1 – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316.....50

Quadro 2 – Condições de tratamento de deposição por plasma das amostras.56

Quadro 3 – Valores de microdureza Vickers (HV) das amostras tratadas para cada carga de
indentação.62

Quadro 4 – Análise quantitativa por EDS do percentual atômico encontrados nas amostras. 70

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	Constante de proporcionalidade na taxa de <i>sputtering</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> - Deposição química de vapor
DRX	Difração de raios-X
E	Energia de bombardeamento do íon incidente
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
Fe- γ	Ferro-gama
G ⁺	Íon
G ⁰	Átomo ou molécula do gás no estado fundamental
HV	Dureza Vickers
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
Mi	Massa do íon incidente
Mt	Massa do átomo alvo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> - Deposição física de vapor
sccm	<i>Standard Centimeter Cubic per Minute</i> – Centímetros cúbicos por minuto padrão
S _y	Taxa de <i>sputtering</i>
TIG	<i>Tungsten Inert Gas</i>
U ₀	Energia de ligação dos átomos da superfície

RESUMO

Nossa sociedade tem conhecido progressos científico-tecnológicos no campo da ciência e da engenharia dos materiais. Neste sentido, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para a síntese e melhoramento das propriedades de novos materiais que atendam às nossas demandas. A deposição de filmes finos pelo método de deposição física a vapor (PVD) através do plasma é amplamente estudada para aplicações tecnológicas e desperta interesses por apresentar melhorias nas propriedades mecânicas, elétricas, químicas, tribológicas, dentre outras. Os métodos de deposição por plasma, em especial o que utiliza a gaiola catódica, vêm demonstrando vantagens em relação aos processos convencionais, pois apresentam uma uniformidade da camada depositada nas peças de geometrias complexas submetidas a estes tratamentos superficiais. Este trabalho apresenta os resultados de amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316 que foram submetidas ao tratamento termoquímico de deposição por plasma, com a utilização de uma gaiola catódica de molibdênio, visando melhorar as propriedades mecânicas na região superficial. As deposições foram realizadas sob fluxo em volume de uma mistura gasosa de N₂, O₂, H₂ e Argônio, sob diferentes combinações, para uma temperatura de *sputtering* de 350 °C e pressão de 1,5 torr. O tempo de tratamento foi fixado em cinco horas para todos os experimentos. Após o tratamento de deposição, foi possível verificar a formação de óxidos e nitretos de molibdênio, e óxidos de tungstênio no filme formado sobre o substrato. As caracterizações microestruturais das camadas foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) e as fases presentes por difração de raios-x (DRX) e espectroscopia Raman. Testes de microdureza Vickers avaliaram o endurecimento dos revestimentos e apresentaram os valores de microdureza na superfície das amostras. Por fim, os resultados obtidos comprovaram a deposição via plasma dos filmes finos e a melhora na dureza superficial do aço inoxidável AISI 316 enriquecido com molibdênio e/ou tungstênio.

Palavras-chave: Gaiola catódica, filmes finos, molibdênio, aço inoxidável AISI 316.

ABSTRACT

Our society has known scientific and technological progress in the field of science and of materials engineering. In this sense, many studies have been developed for the synthesis and improvement of the properties of new materials that meet our demands. The thin film deposition by physical vapor deposition method (PVD) using plasma is widely studied for technological applications and arouses interest for introducing improvements in the mechanical, electrical, chemical, tribological, among others. The plasma deposition methods, in particular using the cathodic cage has demonstrated a number of advantages over conventional processes, it presents a uniformity of the deposited layer of pieces of complex geometry subjected to these surface treatments. This work presents the results of samples of austenitic stainless steel AISI 316 that were submitted to the thermochemical treatment by plasma deposition with the use of a cathodic cage molybdenum, to improve the mechanical properties in the surface region. The depositions were carried out under flow volume of a gas mixture of N₂, O₂, H₂ and argon, in different combinations, for a sputtering temperature of 350 °C and pressure 1.5 torr. The treatment time was fixed at five hours for all the experiments. After deposition treatment, it was possible to check the formation of oxides and nitrides of molybdenum and tungsten oxides in the film formed on the substrate. Microstructural characterizations of the layers was evaluated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and the phases present diffraction of x-rays (XRD) and Raman spectroscopy. Vickers microhardness tests evaluated the hardening of the coatings and showed microhardness values on the sample surface. Finally, the results obtained proved the plasma deposition of thin films and improvement surface hardness of AISI 316 stainless steel enriched with molybdenum and/or tungsten.

Keywords: Cathodic cage, thin films, molybdenum, stainless steel AISI 316.

INTRODUÇÃO

A deposição por plasma é utilizada na modificação das propriedades superficiais dos materiais metálicos, como dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, com o objetivo de obter características adequadas ao uso desejado do material e conseqüentemente aumentar sua vida útil (Sousa *et al.*, 2007). Em geral, esse tratamento termoquímico de enriquecimento superficial, que consiste no endurecimento do material, também tende a aumentar a resistência à fadiga (Chakraborty *et al.*, 1999; Mohanty, 1998).

O processo de deposição a plasma apresenta algumas vantagens quando comparado aos processos de deposição líquida e gasosa. Ele é um processo não poluente, possui curto tempo de tratamento e pode ser realizado em temperaturas relativamente baixas, apresentando pequena distorção dimensional em peças e componentes, sendo, por isso, mais adequada aos materiais como os aços inoxidáveis austeníticos (Maliska *et al.*, 2009). Nesse contexto, os aços inoxidáveis se mostram como interessantes objetos de estudo que, apesar de serem caracterizados como materiais de baixa usinabilidade em consequência do elevado grau de encruamento e baixa condutividade térmica (Trent, Wright, 2000; Machado *et al.*, 2011), podem ajudar nas análises de resistência ao desgaste e à corrosão.

O tratamento termoquímico em análise, também possibilita um ótimo controle na uniformidade da camada depositada, tendo assim uma grande aceitação na indústria, como por exemplo, no setor automobilístico, usinagem e produção de ferramentas de corte. No entanto, apresenta alguns inconvenientes, como efeito de borda, efeito de catodo oco nos furos e reentrâncias das peças, temperatura não-uniforme e abertura de arcos, principalmente no tratamento de amostras com geometrias complexas (Alves Jr., 2001).

Dentre as técnicas de deposição a plasma, pode-se destacar a que se utiliza uma gaiola catódica, criada no intuito de resolver alguns problemas inerentes à deposição convencional, como eliminação dos efeitos de bordas comuns a outras técnicas (Sousa, 2007; Araújo, Sousa

et al., 2009). Esse arranjo experimental modificado, se baseia no surgimento do efeito de catodo oco produzido em cada furo da gaiola, para aumentar o *sputtering* e a deposição dos compostos formados no plasma sobre a superfície das amostras (Li *et al.*, 2002). As peças a serem tratadas são envolvidas por esse dispositivo polarizado com geometria definida e possuem um potencial flutuante por estarem isoladas sobre um disco isolante. Os átomos são “arrancados” da gaiola e combinam-se com as espécies reativas do plasma, formando nitretos ou óxidos nos filmes finos que são depositados no substrato (Araújo, 2006).

Neste trabalho, amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316 foram revestidas com filmes através da técnica de deposição por plasma com a utilização de uma gaiola catódica de molibdênio, juntamente com sua respectiva tampa, cujo material é molibdênio ou tungstênio, com a finalidade de obter um aumento na dureza superficial do aço e verificar a formação de nitretos e óxidos de molibdênio e/ou óxidos de tungstênio nesses filmes. Para caracterização dos revestimentos obtidos nas amostras tratadas, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS), difração de raios-x (DRX), espectroscopia Raman e análise de dureza por microindentação através do teste vickers. A partir dos resultados obtidos, foi possível verificar a formação de óxidos e/ou nitretos dos metais de transição constituintes da gaiola e sua tampa, assim como, verificar um aumento de dureza na amostra de aço AISI 316.

REFERÊNCIAS

- Alves Jr. (2001). Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações, Ed. UFRN, Natal.
- Araújo, F. O. D.; Sousa, R. R. M. D, *et al.* (2009). Deposição de filme metálico em amostras de vidro em gaiola catódica. In: Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo, v.27, n.3, p. 149-152.
- Araújo, F. O. D. (2006). Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco. Tese de doutorado em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Chakraborty, T.K.; Mohanty, O.N.; Uma Devi, M. (1999). Wear behavior of plasma nitrided tool steels. In: *Surface and Coatings Technology*, n.116-119, p.212-221.
- Jauberteau, I.; Jauberteau, J. L.; Séméria, M. N.; Larré, A.; Piagnet, J.; Aubreton, J. (1999). Plasma nitriding of thin molybdenum layers at low temperature. In: *Surface and Coatings Technology*, n.116-119, p.222-228.
- Li, X.Y., Thaiwatthana, S., Dong, H. and Bell, T. (2002). Thermal stability of carbon "S" phase in 316 stainless steel. In: *Surface Engineering*, v.18, n.6, p.448-452.
- Li. X. Chen and Bell, T. (2002). Low-temperature nitrating end carburizing of austenitic stainless steels. In: *Advanced Materials & Processes*, p.49-51.
- Machado, A. R.; Abrão, A. M.; Coelho, R. T.; da Silva, M. B. (2011). Teoria da Usinagem dos Metais. 2. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 371p.
- Maliska, A. M.; Oliveira, A.M.; Klein, A.N.; Muzart, J.L.R. (2001). Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron, *Surface and Coatings Technology*, n.141, p. 128-134.

Maliska, A.M., Pavanati, H.C., A.M., Klein, A.N., Muzart, J.L.R. (2003). The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron. *Materials Science and Engineering*, n. A352, p. 273-278.

Mohanty, O.N.; Uma Devi, M. (1998). Plasma-nitriding of tool steels for combined percussive impact and Rolling fatigue wear applications. In: *Surface and Coatings Technology*, n.107, p.55-64.

Sousa, R. R. M.; F. O. De Araújo, *et al.* (2007). Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. In: *Materials Science and Engineering: A*, v.465, n.1, p. 223-227.

Trent, E. M.; Wright, P. K. (2000). *Metal Cutting*. 4 ed, USA: Butterworth-Heinemann, 446p.

**CAPÍTULO 1: DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316:
UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Antonio Bruno de Vasconcelos Leitão^{1}, Cleânio da Luz Lima², Rômulo Ribeiro Magalhães
de Sousa²*

¹ *Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia – CT,*

² *Laboratório de Física dos Materiais – FISMAT, Centro de Ciências da Natureza – CCN,
Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI, CEP 64.049-550*

*abrunovasconcelos@gmail.com

RESUMO

Neste capítulo, apresentamos uma breve revisão da literatura acerca dos principais processos de deposição por plasma para a formação de revestimentos em substratos, das características dos aços inoxidáveis austeníticos, das características dos filmes finos e de suas etapas de formação, do estudo do plasma e suas espécies ativas e também das propriedades estruturais dos óxidos de molibdênio e tungstênio e do nitreto de molibdênio. Foi dada ênfase à técnica de deposição por plasma que utiliza a gaiola catódica, pois ela proporcionou filmes mais uniformes e com melhor adesão, independente da geometria da amostra contida em seu interior. As principais características do plasma foram apresentadas neste trabalho e o modo como ele interagiu com o substrato, destacando o processo de *sputtering* que aconteceu na superfície da amostra tratada. Por fim, foram abordadas algumas considerações acerca das estruturas químicas e das propriedades mecânicas de alguns nitretos e óxidos de molibdênio e óxidos de tungstênio que se formaram a partir dos gases reativos presentes no plasma e que foram responsáveis pelo aumento significativo da microdureza e da resistência ao desgaste do material usado no tratamento.

Palavras-chave: Aço inoxidável austenítico, filmes finos, gaiola catódica.

THIN FILMS DEPOSITION STAINLESS STEEL AISI 316: A LITERATURE

REVIEW

Antonio Bruno de Vasconcelos Leitão^{1}, Cleânio da Luz Lima², Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa²*

¹ *Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia – CT,*

² *Laboratório de Física dos Materiais – FISMAT, Centro de Ciências da Natureza – CCN,*

Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI, CEP 64.049-550

*abrunovasconcelos@gmail.com

ABSTRACT

In this chapter, we presented a brief review of the literature on the main plasma deposition process for the formation of coatings on substrates, the characteristics of austenitic stainless steels, the characteristics of thin films and its formative stages, the study of plasma and its species active and also the structural properties of the oxides of molybdenum and tungsten and molybdenum nitride. Emphasis was placed on the plasma deposition technique using cathodic cage, because it provided more uniform films and better adhesion, regardless of the geometry of the sample contained inside. The main characteristics of plasma were presented in this work and how it interacted with the substrate, highlighting the sputtering process that occurred on the surface of the treated sample. Finally, some considerations about the chemical structures and the mechanical properties of some nitrides and oxides of molybdenum and tungsten oxides formed from reactive gases present in the plasma and that were responsible for significant increase in microhardness and wear resistance material used in the treatment.

Keywords: Austenitic stainless steel, thin films, cathodic cage.

1. INTRODUÇÃO

O processo de deposição por plasma é uma importante técnica que vem sendo utilizada ao longo dos últimos anos para promover melhorias nas propriedades mecânicas, químicas e tribológicas de diversos materiais. Esse processo tem como finalidade agregar propriedades específicas às superfícies tratadas, dentre as quais se podem destacar: aumento de dureza superficial, elevação da resistência à fadiga, aumento da resistência ao desgaste, diminuição do coeficiente de atrito e melhora da resistência à corrosão (Fanchin, 2000; Manfrinato, 2006; Ital 2008). Dentro dessa perspectiva, o desenvolvimento das técnicas de revestimento superficial de materiais utilizando filmes formados através deste modo de deposição merece destaque especial.

Das várias técnicas que podem ser utilizadas para a formação dos filmes finos, podemos destacar: a) crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo. Exemplo: a oxidação e a nitretação térmica do silício e a obtenção de silicetos pela reação do silício com filmes metálicos depositados; b) crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato. Exemplo: a deposição química a partir da fase vapor denominada CVD (*Chemical Vapor Deposition*), a deposição física a partir da fase vapor denominada PVD (*Physical Vapor Deposition*) e a deposição a partir de líquidos (Tatsch, 2000).

A deposição por plasma é um processo não poluente, possui tempo de tratamento relativamente pequeno em comparação com outros processos, pode ser realizada em temperaturas relativamente baixas, apresentando pequena distorção dimensional em peças e componentes, sendo por isso, adequada a diversos materiais (Maliska, 2001; Pavanati, 2003).

A técnica de deposição por gaiola catódica surgiu como uma tentativa de diminuir os defeitos comuns da deposição convencional como efeito de borda e de cátodo oco, além de permitir a deposição em peças com geometria complexa (Araújo 2006). Através desta técnica,

os íons bombardeiam as paredes internas dos furos de uma gaiola metálica, no interior da qual se encontra a peça que se deseja depositar sobre sua superfície. Os átomos arrancados são direcionados até a superfície da amostra, onde são depositados sobre a mesma, produzindo um revestimento superficial. Essa técnica configura-se como promissora, já que a obtenção de filmes finos possui a vantagem de ser um processo que não exige alto vácuo, necessitando apenas de uma bomba mecânica, diminuindo os custos e tornando-o mais acelerado.

Dentro desse contexto, nitretos e óxidos de alguns metais de transição apresentam características de interesse metalúrgico como boa resistência ao desgaste, resistência à corrosão, elevada dureza e excelente estabilidade térmica. Por esses motivos, nitretos e óxidos desse grupo de materiais são potenciais candidatos a serem aplicados em ligas especiais e como revestimentos (Sem, 2005; Sanjines, 2006; Souza, 2010). O enriquecimento superficial com molibdênio e/ou tungstênio através da deposição por plasma leva a formação de uma camada superficial homogênea (Maliska *et al.*, 2008). Por se tratar de um processo recente, pouco se conhece dos efeitos que um material enriquecido superficialmente teria após um tratamento termoquímico superficial com esses metais.

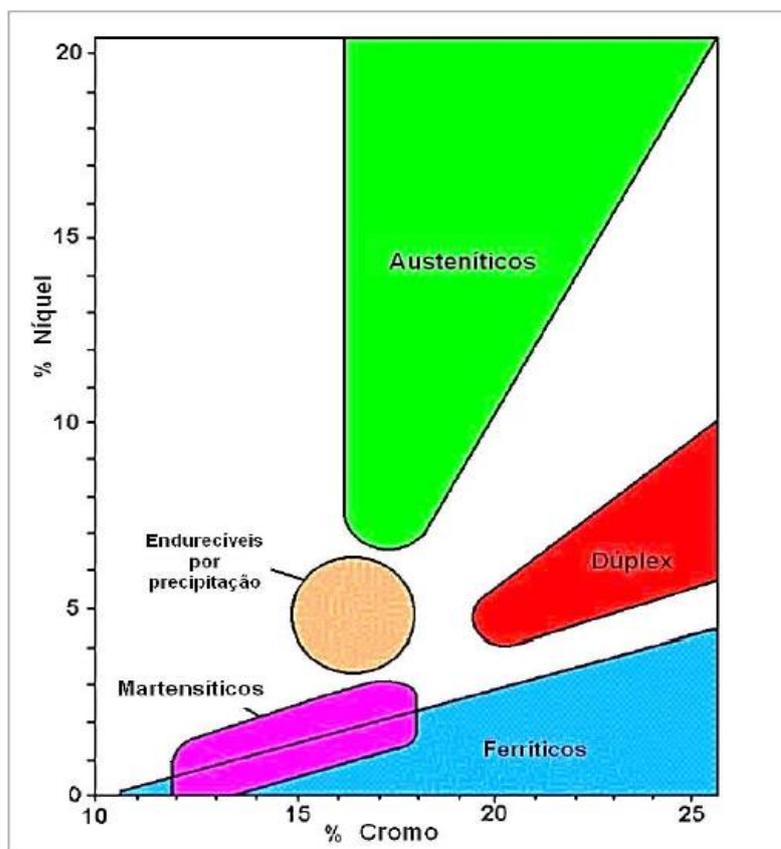
Neste capítulo, será descrita uma breve revisão bibliográfica sobre os filmes finos formados através da técnica de deposição a plasma com a utilização da gaiola catódica, mostrando a importância destes no revestimento de aços inoxidáveis. Será mostrado também as características do plasma formado e as características das espécies presentes nos filmes depositados, em especial, os nitretos de molibdênio e os óxidos de molibdênio e tungstênio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis

O termo “aço inoxidável” é usado para um grupo de ligas ferrosas Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni, contendo de 10 a 12% de Cr, para formar um filme de óxido de cromo (Cr_2O_3) contínuo e aderente na superfície do aço (Davison *et al.*, 1986), responsáveis pelas características principais de resistência à corrosão em meios agressivos e às temperaturas elevadas (Packner, 1977; Lula, 1986). No diagrama da família dos aços inoxidáveis, apresentados na Figura 1, pode-se observar que à medida que varia o percentual do elemento cromo (Cr) e níquel (Ni), tem-se diferentes tipos de aços.

Figura 1 – Diagrama da família dos aços inoxidáveis.



Fonte: Adaptado de Atlas Steels (2010).

Seus elementos de liga predominantes são ferro, cromo, níquel e/ou molibdênio. Além desses principais elementos, os aços inoxidáveis têm, em menor quantidade, outros elementos tais como: carbono, silício, manganês, molibdênio, nitrogênio, alumínio, cobre, titânio, tungstênio, nióbio, cobalto (Davison *et al.*, 1986; Asm, 2005), resultantes dos materiais usados na fabricação do aço ou adicionados como elementos de liga para facilitar a sua fabricação, modificar ou melhorar algumas propriedades específicas. Os elementos indesejáveis, por sua vez, presentes como impurezas, podem ser citados como: oxigênio, fósforo e enxofre (Modenesi, 2001; Asm, 2005).

Os aços inoxidáveis estão divididos em quatro classes com base na fase constituinte predominante na sua respectiva microestrutura, quais sejam: martensítica, ferrítica, austenítica e duplex. Uma ampla variedade de propriedades mecânicas, tais como: resistência mecânica, facilidade de conformação, entre outros, combinadas a resistência à corrosão tornam os aços inoxidáveis muito versáteis nas suas aplicabilidades (Callister, 2001; Gentil, 2003; Smith, 1998). Com o surgimento dos aços inoxidáveis, a indústria química, petroquímica e de alimentos têm a sua disposição uma nova classe de materiais adequada para suas instalações e funcionamentos em meios mais agressivos, sem o comprometimento da produção.

Especificamente, os aços austeníticos são mais suscetíveis à corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grãos. Isso é devido à precipitação nestes locais, de carbeto do tipo Mo_{23}C_6 . Com o avanço no desenvolvimento de novas tecnologias e materiais, esses problemas foram reduzidos pela utilização dos tratamentos termoquímicos por plasma, por exemplo: a nitretação e a deposição (Sun, 2005; Gentil, 2003; Oliveira, 2005).

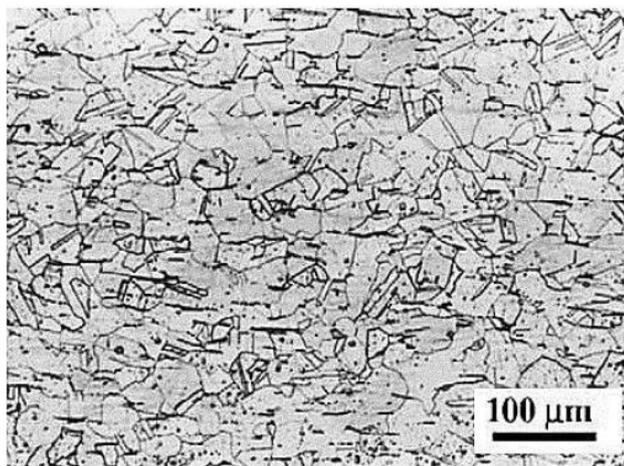
A resistência à corrosão também pode ser aumentada através da adição de outros elementos de liga como o cobre, alumínio, silício, molibdênio e, particularmente, o níquel.

2.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos constituem a maior classe e a mais importante dos aços inoxidáveis em termos de números e tipos de aplicações. Sua excelente resistência à corrosão é devido à formação de uma fina camada superficial de óxido, porém, suas características de desgaste e dureza são relativamente baixas conforme Padilha (1994) e Czerwiec *et al.* (2005).

Esta classe pertence ao grupo Fe-Cr-Ni, embora existam ligas em que parte ou todo níquel pode ser substituído por manganês ou nitrogênio (Packner; Bernstein, 1977; Lula, 1986; Modenesi, 2001). Possuem microestrutura predominantemente austenítica (CFC), tipo ferro- γ . Os aços inoxidáveis austeníticos possuem elementos estabilizadores de austenita, como o níquel e o manganês que, em concentração adequada, preservam a estrutura cúbica de face centrada do retículo cristalino na temperatura ambiente. Na Figura 2 é apresentada a microestrutura típica dos aços inoxidáveis austeníticos.

Figura 2 – Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316.



Fonte: Satyanarayana *et al.* (2005).

Diversos trabalhos têm demonstrado que os tratamentos superficiais, entre eles a nitretação e a deposição por plasma em temperaturas relativamente baixas (abaixo de 500 °C),

resultam na formação de uma camada superficial, responsável pelo aumento da dureza e resistência ao desgaste sem diminuição da resistência à corrosão segundo Oliveira (2005); Riofano (2002) e Musil *et al.* (2000).

Em meados dos anos 80, Bell e Zhang (1985) foram os primeiros pesquisadores a estudar a nitretação por plasma em baixa temperatura, posteriormente estudada por Ichii *et al.* (1986). Através de suas investigações, descobriram que a nitretação por plasma dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316 em temperaturas próximas a 400 °C, resultaram na obtenção de uma camada nitretada de até 20 µm de espessura, a qual apresentou alta dureza e excelente resistência ao desgaste, bem como boa resistência à corrosão, uma vez que baixas temperaturas de tratamento impedem a formação de precipitados como os carbeto e nitretos de cromo, o que deterioraria as propriedades de corrosão (Sun, 2005).

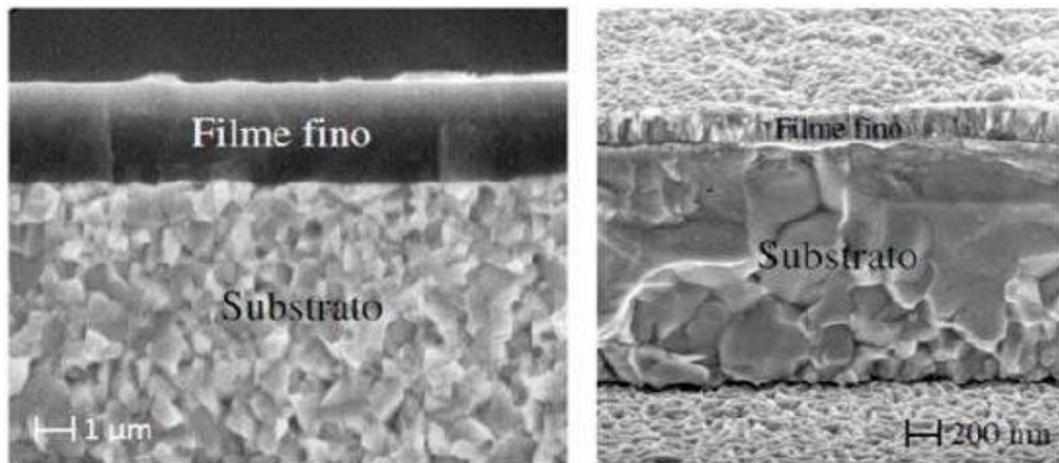
Inúmeros esforços têm sido realizados para investigar o fenômeno da nitretação e deposição de filmes finos por plasma dos aços inoxidáveis austeníticos em baixa temperatura, objetivando um melhor entendimento da estrutura nitretada e a otimização do processo para produção de camadas de alta qualidade conforme Zhu *et al.* (2000), Bell e Li (2002) e Bell (2002).

2.2 Filmes Finos

Um filme fino é uma camada de um determinado material de espessura muito pequena, da ordem de micrometros (µm), que é depositado sobre um substrato e criado por condensação de espécies atômicas, moleculares ou iônicas da matéria (Wasa *et al.*, 2004). O desenvolvimento de técnicas que possibilitaram a obtenção desses filmes finos, implementou novos processos de fabricação de dispositivos eletrônicos, revestimentos ópticos, revestimento de instrumentos e peças decorativas.

Os tratamentos superficiais através da deposição de filmes finos recebem grande importância em aplicações na indústria metal-mecânica como, por exemplo, proteção para substratos sujeitos a esforços tais como desgaste mecânico, corrosivo e também como revestimento decorativo (Tentardini, 2004). Além disso, vêm sendo muito utilizados na medicina e na odontologia como revestimentos para implantes apresentando excelente biocompatibilidade (Chung, 2004). A Figura 3 apresenta a micrografia da seção transversal de um determinado aço com um filme fino.

Figura 3 – Micrografia da seção transversal de um aço (substrato) revestido com filme fino.



Fonte: Adaptado de Aguzzoli *et al.* (2009).

2.2.1 Formação dos filmes finos

Para a formação de qualquer filme fino, segundo (Wasa *et al.*, 2004), os seguintes processos são observados:

1. Produção adequada de espécies atômicas, moleculares ou iônicas;
2. O transporte destas espécies ao substrato através de um meio;
3. A condensação sobre o substrato, diretamente ou através de uma reação química e/ou eletroquímica, para formar um depósito sólido.

A partir dos processos descritos, a deposição de filmes finos segue através dos estágios de nucleação e crescimento. As espécies unitárias, ao impactar com o substrato, perdem a componente normal de velocidade no substrato (desde que a energia incidente não seja suficientemente alta) e são fisicamente adsorvidas na superfície do mesmo.

As espécies adsorvidas não estão em equilíbrio térmico com o substrato e inicialmente se movem sobre a superfície do mesmo. Nesse processo, eles interagem sobre si, formando aglomerados maiores. Os agrupamentos ou “*clusters*”, como são identificados, são termodinamicamente instáveis e tendem a dissolverem-se com o tempo, dependendo dos parâmetros de deposição. Esses parâmetros são ajustados de forma que um aglomerado colide com outras espécies adsorvidas antes de ser dissolvido, onde começa a crescer em tamanho. Depois de atingir determinado tamanho crítico, o “*cluster*” torna-se termodinamicamente estável e supera as barreiras de nucleação. Esta etapa envolve a formação de grupos estáveis adsorvidos quimicamente iniciando a fase de nucleação.

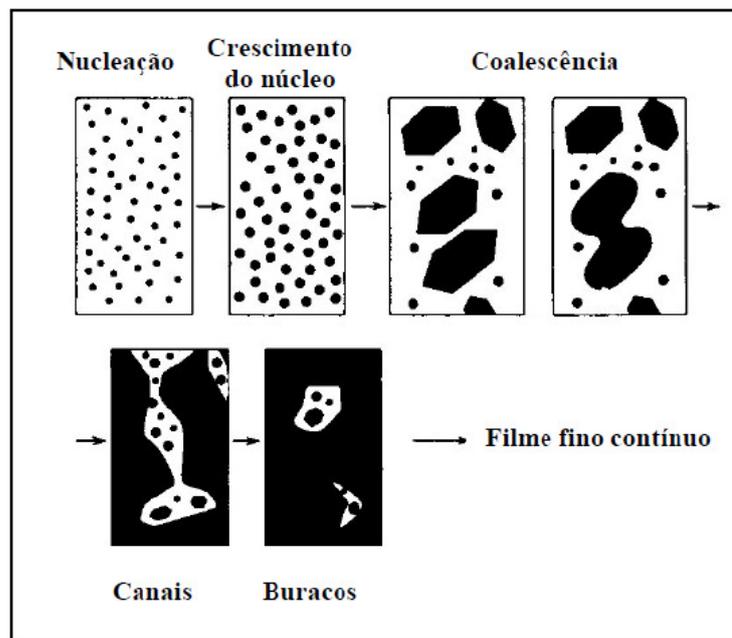
Os núcleos críticos crescem em número e em tamanho até uma determinada densidade de saturação, atingindo a nucleação. Essa densidade de nucleação e o tamanho médio do núcleo dependem de vários parâmetros, tais como a taxa de impacto, a energia das espécies que se colidem, as energias de ativação de adsorção, dessorção, difusão térmica, temperatura e natureza química do substrato. Um núcleo pode crescer tanto em paralelo ao substrato por meio de difusão superficial das espécies adsorvidas, como perpendicular a ele por colisão direta das espécies incidentes. Contudo, em geral, a taxa de crescimento lateral é muito mais elevada do que o crescimento perpendicular nesta fase. Os núcleos cultivados são chamados de ilhas.

A próxima etapa do processo de formação do filme é o estágio de coalescência. Nessa fase, as pequenas ilhas iniciam a coalescência um com o outro, numa tentativa de reduzir a área da superfície do substrato. A tendência de formar ilhas maiores é por termoaglomeração e é melhorada através do aumento da mobilidade de superfície das espécies adsorvidas como, por

exemplo, o aumento da temperatura do substrato. Em alguns casos, a formação dos novos núcleos pode ocorrer em áreas recentemente expostas como consequência de coalescência. Ilhas maiores crescem juntas, deixando os canais e furos de substrato descoberto. A estrutura dos filmes nesta fase descontínua muda de tipo ilha para o tipo rede porosa. O preenchimento dos canais e furos forma um filme completamente contínuo (Wasa *et al.*, 2004).

Dessa forma, o processo de crescimento pode ser sintetizado como um processo estatístico de nucleação, crescimento de superfície de difusão controlada dos núcleos tridimensionais, formação de uma estrutura de rede e o preenchimento superficial do substrato para formar um filme contínuo. A Figura 4 ilustra as etapas de formação de um filme.

Figura 4 – Representação esquemática da sequência de etapas durante a formação de um filme.



Fonte: Tentardini (2004).

2.2.2 Processos de formação dos filmes finos

Alguns processos estão disponíveis para a deposição de filmes finos. As tecnologias diferem-se por utilizarem diferentes princípios físicos e químicos de operação. Cada tecnologia

de processo possui determinada vantagem em relação as outras. Porém, cada tecnologia de processo tem suas limitações. A fim de aperfeiçoar as características de filmes desejados, uma boa compreensão das vantagens e desvantagens restringe a aplicação de cada tecnologia.

De acordo com Tatsch (2000), o processo de produção de filmes finos pode ser dividido em dois grupos fundamentais, a saber:

a) crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias reativas presentes no ambiente de processo, por exemplo, a oxidação e a nitretação do silício e a obtenção de silicetos pela reação do silício com filmes metálicos depositados.

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

1. Deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), os filmes são formados pela reação química de espécies na superfície do substrato.

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

3. Deposição física a partir da fase vapor: neste processo, denominada PVD (*Physical Vapor Deposition*), as espécies presentes no filme são deslocadas a partir de uma fonte, através do processo de vaporização ou por impacto de íons (*sputtering*), em um ambiente de processo mantido em baixa pressão. Em seguida, dirigem-se até o substrato que se encontra com menor temperatura e condensam na superfície do mesmo formando uma película. Em especial, destaca-se as técnicas de PVD assistida por plasma, onde têm sido tratadas como uma das mais promissoras técnicas de deposição pela facilidade de obtenção de filmes finos com qualidade, custos relativamente baixos e uma composição química predeterminada (Tatsch, 2000).

2.3 Plasma

O quarto estado da matéria, conhecido atualmente como plasma, foi primeiramente identificado em 1879 pelo químico e físico inglês Sir William Crookes. Só em 1929, o termo "plasma" foi utilizado pela primeira vez por Irving Langmuir, físico e químico americano, para identificar um gás ionizado (Alves Jr, 2001).

Segundo Chapman (1980) e Ossnagel (1989), o termo "plasma" também pode ser aplicado a um gás parcialmente ionizado, ou seja, um gás que contém espécies neutras (átomos e/ou moléculas) e eletricamente carregadas (elétrons, íons positivos e íons negativos). O processo de ionização do gás pode ser realizado de maneira simples, aplicando-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio onde a pressão seja pequena e exista um campo elétrico mínimo. Esse processo de ionização é possível, pois em qualquer volume de gás existem íons e elétrons livres, os quais podem ser acelerados pelo campo elétrico entre os eletrodos.

Nesse processo de aceleração dos íons e elétrons presentes na mistura gasosa, colisões destes com as espécies do gás podem resultar na ionização ou excitação das espécies neutras, dependendo dos níveis de energia transferidos nestas colisões. As espécies que sofrem o processo de excitação, com posterior relaxamento e emissão de fótons de luz, são as responsáveis pela luminescência característica dos processos a plasma (Howatson, 1965).

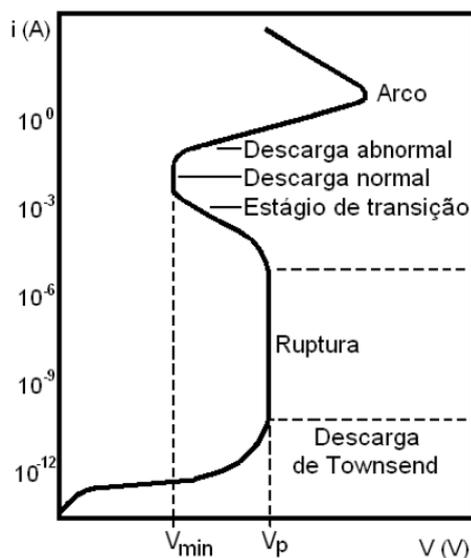
Um importante parâmetro para caracterização de um plasma é o seu grau de ionização. Esse grau corresponde à fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. Tal efeito é representado pela seguinte equação:



Onde "G⁰" representa a partícula neutra do gás no seu estado fundamental, "G⁺" o íon positivo dessa partícula e "e⁻" o elétron (Alves Jr, 2001).

É possível estabelecer uma relação entre a corrente elétrica devido às colisões e a diferença de potencial entre os dois eletrodos no interior da câmara, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Curva característica da corrente elétrica versus voltagem entre dois eletrodos.



Fonte: Alves Jr (2001).

Esta curva apresenta três regiões distintas. Na primeira, a corrente é baixa porque a mesma é proporcional à velocidade com que os íons podem mover-se para os eletrodos. Nestas condições, o gás comporta-se como um mau condutor. Aumentando-se a voltagem, também se aumenta a velocidade dos íons e elétrons, onde serão posteriormente neutralizados nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, decresce a taxa de aumento da corrente com a voltagem. Permanecendo constante a produção de íons e elétrons, ao se aumentar a voltagem, chega-se à corrente de saturação. Com o aumento da voltagem entre os eletrodos, há o aumento da corrente porque elétrons adicionais são produzidos. Devido a esses elétrons adicionais, uma grande quantidade de cargas é produzida e uma tensão de ruptura V_p surge como resposta do circuito externo a esta brusca variação de corrente. Essa descarga entre a

corrente de saturação e a tensão de ruptura, é denominada de descarga de “Townsend” (Alves Jr, 2001).

Nestas condições, íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o cátodo, produzindo elétrons secundários tornando a descarga autossustentada. Esses elétrons secundários são acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual produzindo pares íons-elétrons através de colisões inelásticas. Os íons são acelerados para o cátodo e produzem mais elétrons secundários. Este processo avança até que uma descarga se torne autossustentada. O gás se tornará brilhante e haverá uma queda de tensão até um valor mínimo. Tal região é denominada de descarga normal (Alves Jr, 2001).

O regime de descarga normal também se caracteriza por não envolver completamente o cátodo pela sua luminosidade. Em outras palavras, tem-se que o processo de bombardeamento do cátodo não é uniforme em toda a sua superfície, mas localizado próximo a bordas ou irregularidades superficiais (Lourenço, 2004).

Aumentando-se cada vez mais a potência do sistema, proporciona-se o completo envolvimento do eletrodo pela descarga. Momento em que para qualquer acréscimo de tensão proporciona-se um correspondente aumento de corrente. Nesse ponto também se inicia o regime de descarga anormal. Tal regime possibilita a aplicação de tensões elevadas entre os eletrodos, o que desencadeia uma grande ionização do gás com a consequente obtenção de altas densidades de corrente. Esta região também é usada em processos de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e, portanto, maior eficiência na deposição, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme (Alves Jr, 2001).

Aplicando-se cada vez mais tensão entre os eletrodos, há o risco de se atingir a tensão crítica, para a qual o regime de descarga anormal muda abruptamente para o regime de transição e estabelece-se o regime de descarga de arco. Nesse instante, são atingidos altos valores de intensidade de corrente, o que proporciona um aquecimento elevado do cátodo em virtude das

colisões dos íons sobre ele. Com a grande elevação de temperatura (superiores a 3000°C), o cátodo passa a emitir elétrons por emissão termoiônica, contribuindo assim para a passagem de regime, com conseqüente queda da diferença de potencial e repentino aumento da corrente (Lourenço, 2004; Chapman, 1980).

Em termos de tratamento térmico como a nitretação e a deposição, não é desejável a passagem do regime de descarga anormal para o de arco. Isso em virtude de o regime de arco produzir aquecimentos elevados de maneira localizada nas amostras, causando danos às mesmas e até mesmo podendo causar danos à fonte de potência do sistema.

2.3.1 Interações entre o plasma e o substrato

Nos últimos anos, uma atenção especial tem sido dada a estudos associados aos tratamentos assistidos por plasma. A utilização dessa tecnologia pode proporcionar uma série de alterações microestruturais e de propriedades mecânicas na superfície dos componentes tratados. Essas alterações são conseqüências, dentre outras variáveis, do bombardeamento do cátodo pelas diversas espécies que compõe o plasma.

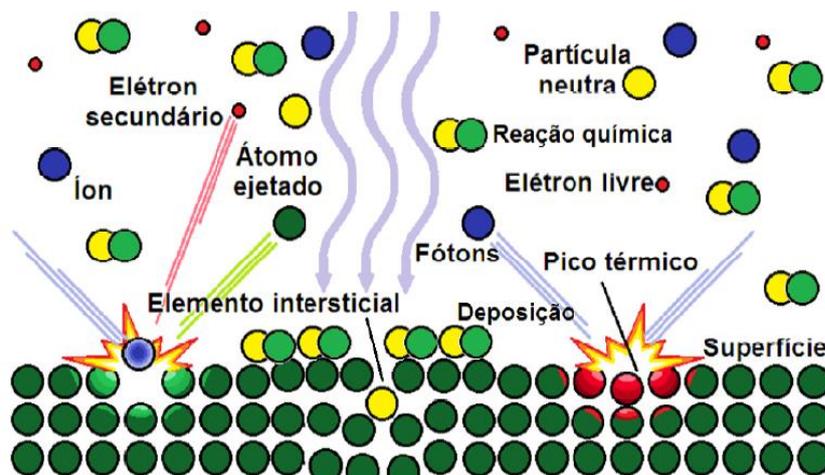
De acordo com Chapman (1980), uma espécie ao bombardear a superfície do cátodo pode:

- Sofrer reflexão;
- Causar aquecimento do cátodo;
- Causar emissão de elétrons secundários;
- Promover um rearranjo microestrutural no interior do material como, por exemplo, aumentar o número de vazios;
- Provocar o arrancamento de átomos da superfície do cátodo – “*sputtering*”;
- Proporcionar reações químicas com o substrato.

Dos eventos descritos acima, pode-se destacar o processo de arrancamento de átomos da superfície do cátodo, o chamado “*sputtering*” de átomos para o plasma. Esse fenômeno de arrancamento de material da superfície do cátodo está associado à energia com que as espécies incidem sobre a amostra. De modo geral, se a energia da espécie incidente for superior à energia de ligação dos átomos ou moléculas internas ao material, haverá a o fenômeno de “*sputtering*”. Essa energia pode ser entendida como a energia cinética mínima a ser fornecida aos átomos da rede cristalina, a fim de que possam ser ejetados para a fase gasosa (Lourenço, 2004).

Outros fenômenos que são de interesse sob o ponto de vista de tratamento térmico de materiais são os processos de deposição de material do plasma (espécies ionizadas e neutras do gás) na superfície da amostra e as possíveis reações químicas entre esse material depositado e o próprio material da amostra. Ambos os processos são bastante influenciados por fatores como a temperatura e o tempo de tratamento (Chapman, 1980). A Figura 6 ilustra uma representação esquemática das prováveis interações dos íons do plasma sobre a superfície do substrato.

Figura 6 – Representação das possíveis interações dos íons do plasma com o substrato.



Fonte: Barbosa (2011).

O plasma pode interagir de diferentes maneiras com uma superfície. Quando se utiliza uma gaiola como cátodo, a interação do plasma ocorre com a superfície da mesma. A atividade

do plasma sobre a superfície da gaiola catódica, ocorre através de interações químicas e físicas. Na interação química, o plasma é composto por um gás reativo, ou seja, capaz de se ligar quimicamente com os elementos de um material modificando sua superfície. A interação física é atribuída aos impactos de íons presentes na descarga que são direcionados à superfície da gaiola devido ao campo elétrico originado da diferença de potencial entre os eletrodos, a gaiola (cátodo) e o ânodo (as paredes do reator).

Dessa maneira, os dois efeitos ocorrem simultaneamente, pois a erosão da superfície da gaiola é motivada pelo ataque químico da molécula e/ou átomo reativo e a colisão dos íons do plasma resulta em um arrancamento de materiais da superfície e a deposição de outras substâncias sobre o substrato (Lieberman, 1994).

2.3.2 Processo de sputtering da superfície

O *sputtering*, ou seja, a remoção de átomos, é um processo de desarranjo e ejeção de átomos na superfície de um sólido devido à troca de quantidade de movimento associado com o bombardeamento dessa mesma superfície por partículas energizadas. Para que esse processo ocorra, é necessário que espécie incidente possua maior energia ou igual à energia de ligação do átomo na superfície. Nos últimos anos, esse processo foi alvo de intenso estudo experimental e teórico (Smentkowski, 2000).

A taxa de *sputtering*, S_y , é definida como o número médio de átomos removidos da superfície por íon incidente e depende fundamentalmente da energia de bombardeamento, das massas, do tipo das espécies incidentes e do ângulo de incidência. Segundo (Chapman, 1980), para energias inferiores a 1 kV, a taxa de *sputtering* é dada pela seguinte expressão:

$$S_y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_i \cdot M_t}{(M_i + M_t)^2} \frac{E}{U_o} \quad (2)$$

Onde M_i é a massa do íon incidente; M_t é a massa do átomo alvo; E , a energia de bombardeamento do íon incidente; U_0 é a energia de ligação dos átomos da superfície e α é uma constante de proporcionalidade que aumenta com M_i/M_t .

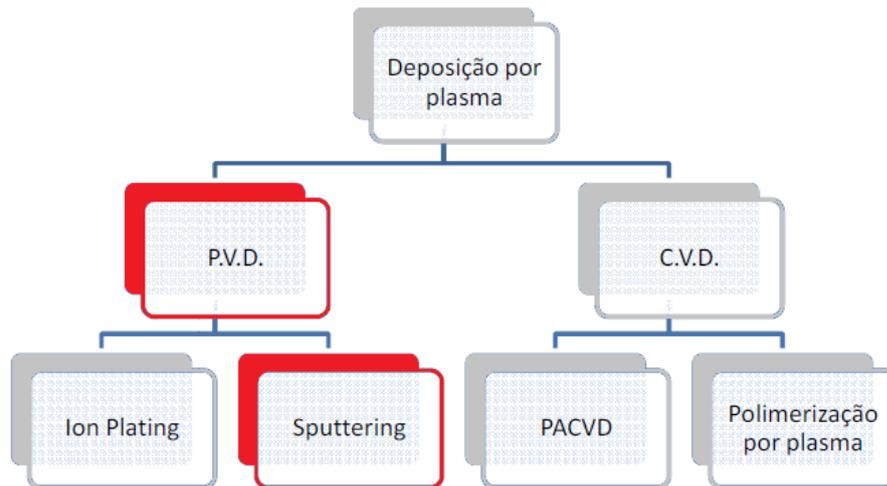
A expressão matemática que representa a taxa de *sputtering* (S_y), informa que a referida taxa aumenta com a energia do íon incidente. Em termos gerais, a taxa de *sputtering* depende das massas relativas dos átomos dos projéteis e do alvo (cátodo), da energia das partículas incidentes, da estrutura e orientação cristalina preferencial do alvo, do ângulo de incidência das partículas, da pressão do gás e da morfologia da superfície (Wasa *et al.*, 2004).

2.4 Técnicas de deposição por plasma

A tecnologia de deposição de filmes finos pode ser dividida de diversas maneiras. Inicialmente, foram divididas de acordo com o tipo de reações envolvidas no plasma, podendo ser puramente física, conhecida como deposição física de vapor (PVD); ou puramente química conhecida como deposição química de vapor (CVD); ou ambas reações químicas e físicas, sendo classificada como método de deposição físico-químico, caso conhecido como *sputtering* reativo. Esta distribuição em diferentes classes pode estar associada com a energia das partículas, tipo de aplicação, semelhança de configuração, dentre outras (Alves Jr, 2001). Uma importante razão para o desenvolvimento das técnicas de deposição foi a melhora na compreensão física e química dos filmes, superfícies, interfaces e microestruturas, tudo isto devido aos avanços na instrumentação analítica (Seshan, 2002).

Para fins de simplificação, foi adotada a divisão em deposição física de vapor e deposição química de vapor conforme descrito no organograma da Figura 7.

Figura 7 – Processos de deposição por plasma.



Fonte: Adaptado de Alves Jr (2001).

2.4.1 Deposição Química de Vapor (CVD)

A deposição química de vapor, do inglês “*Chemical Vapor Deposition*” (CVD), consiste na técnica de deposição de filmes sólidos em substratos a partir de gases precursores, onde o processo ocorre através da vaporização da substância a ser depositada. Esse vapor é termicamente decomposto em átomos ou moléculas que reagem com outros gases, vapores ou líquidos com a finalidade de produzir um filme sólido sobre a superfície do substrato.

Um dos processos mais utilizados da CVD é a deposição química de vapor assistida por plasma, onde nesse sistema utiliza-se um plasma “frio” gerado a partir de uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos. Uma das principais vantagens ao utilizar plasma nos processos CVD é a possibilidade de formar espécies reativas através do mesmo, permitindo a obtenção de novos compostos e boas taxas de deposições em baixas temperaturas, o que não é possível na técnica convencional de CVD (Wasa, 2004).

2.4.2 Deposição Física de Vapor (PVD)

A deposição física de vapor, do inglês “*Physical Vapor Deposition*” (PVD), é um processo de deposição atômico, no qual o material é vaporizado a partir de uma fonte sólida ou líquida na forma de átomos ou moléculas. Essa fase vapor é transportada até o substrato através do vácuo, ou num plasma à baixa pressão, onde se condensa na superfície mais “fria” do mesmo, formando um filme. Na maioria das aplicações, esses processos PVD são utilizados para deposição de filmes ou películas com espessura variando da ordem de grandeza de nanômetros até micrometros, sendo que neste segundo caso, na formação de revestimentos com multicamadas ou muito espessos (Sousa Neto, 2015).

Dentre os inúmeros processos de deposição física de vapor, o processo de *sputtering* é o principal processo PVD assistido por plasma.

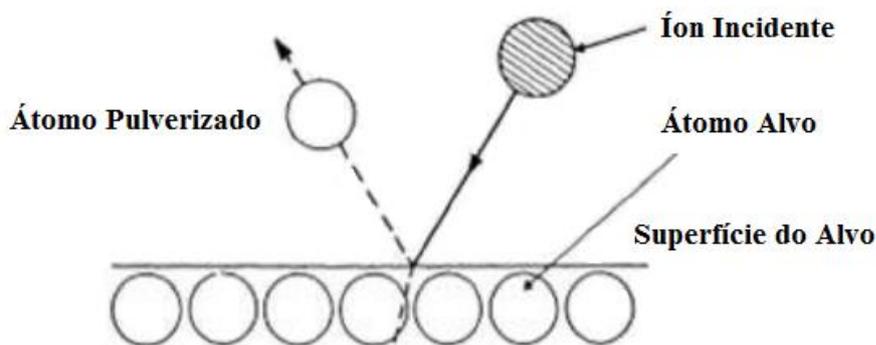
2.4.2.1 Deposição por *sputtering*

A deposição por *sputtering* é um processo pelo qual os átomos são fisicamente ejetados da superfície de um sólido através da transferência de quantidade de movimento pelo bombardeamento de íons acelerados, devido à diferença de potencial elétrico aplicada nos eletrodos. Neste processo, também chamado de pulverização catódica, uma superfície sólida é bombardeada com partículas energéticas aceleradas, onde os átomos dessa superfície são espalhados, devido as colisões entre esses átomos e as partículas energizadas (Wasa, 2004).

Para que ocorra a deposição dos átomos do material “arrancado” do alvo é necessário que o substrato fique na mesma direção desses átomos ejetados. Quando essa direção é mantida, existe a grande possibilidade de ocorrer a colisão desses átomos removidos com a superfície do substrato, permitindo a aderência do filme evidenciado na deposição. Dessa forma, o processo

de deposição por *sputtering* garante a deposição do material alvo na superfície do substrato (Alves Jr, 2001). A Figura ilustra o processo de pulverização catódica ou *sputtering*.

Figura 8 – Processo de pulverização catódica ou *sputtering*.



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

Diversos sistemas de pulverização catódica são propostos para deposição de filmes finos, incluindo fontes de plasma de corrente contínua, radiofrequência, feixe de íons, micro-ondas e *magnetron* (Mcclanahan e Laegreid, 1991).

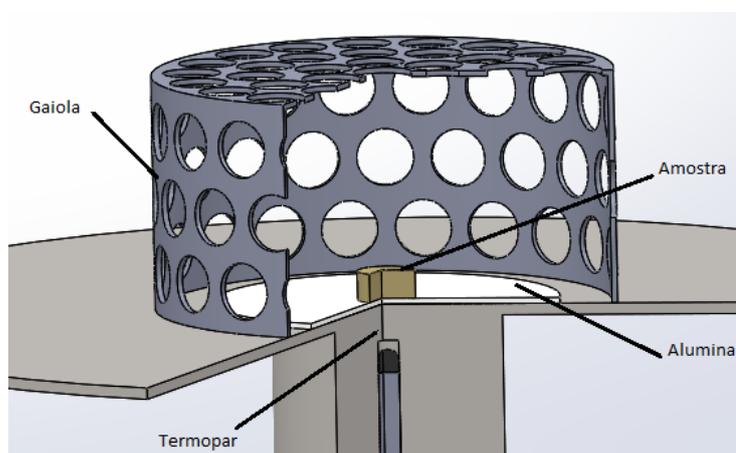
Uma atenção especial é dada no caso do *magnetron sputtering*. Como a taxa de deposição no *sputtering* convencional é baixa, o *magnetron sputtering* surgiu como alternativa para o aumento da taxa de deposição. Ele consiste numa simples modificação do processo convencional, cuja principal diferença está no confinamento do plasma na região próxima à superfície do cátodo. Este confinamento ocorre com o auxílio de um campo magnético, utilizando um arranjo de ímãs permanentes ou eletroímãs com a finalidade de aprisionar os elétrons secundários nessa região. O movimento em espiral em torno das linhas de campo promove um aumento significativo da taxa de ionização do plasma e, portanto, favorece um maior bombardeamento no material alvo e uma maior taxa de deposição (Kelly e Arnell, 2000).

2.4.3 Deposição por plasma com Gaiola Catódica

A análise dos mecanismos de nitretação e a análise da técnica de nitretação em tela ativa levaram ao desenvolvimento de um novo dispositivo, denominado gaiola catódica (depósito de patente número PI0603213-3). A finalidade desse novo dispositivo é minimizar alguns defeitos da técnica convencional, como o efeito de borda, a abertura de arcos elétricos e o efeito do catodo oco em amostras com geometria complexa. Esta nova técnica também permite obter tratamentos superficiais que possibilitem uma elevada série de aplicações industriais, as quais não podem ser satisfeitas através do tratamento a plasma convencional.

Este dispositivo foi desenvolvido a partir da técnica proposta por Li, C. X. *et al.*, 2002, onde se utiliza uma tela metálica sem geometria definida. No entanto, nesta nova técnica de deposição através da utilização da gaiola catódica, utiliza-se uma tela metálica de geometria bem definida, ou seja, é formada por chapas furadas com diâmetro e distância entre furos devidamente definidos. A gaiola catódica também se utiliza do efeito de múltiplos catodos ocos, onde é responsável pela obtenção de revestimentos e tratamentos superficiais tridimensionais (Araújo, 2006). A gaiola catódica consiste em uma chapa cilíndrica com furos devidamente divididos e espaçados e uma tampa circular também com furos similares, conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Vista em corte da gaiola catódica e disposição espacial da amostra.



Fonte: Adaptado de Sousa *et al.* (2013).

Nessa configuração, a gaiola funciona como cátodo, onde é aplicado uma diferença de potencial em relação às paredes da câmara do reator (ânodo). Dessa forma, o plasma concentra-se na gaiola e não diretamente sobre a amostra, a qual permanece eletricamente isolada sobre um disco isolante de alumina. A principal vantagem desta técnica de deposição é a formação de uma camada uniforme, independentemente do tamanho e da geometria das amostras utilizadas (Sousa, 2007).

A Figura 10 mostra o aspecto visual do plasma formado sobre a gaiola catódica, onde se pode observar sua intensificação luminosa em cada furo, quando é atingida determinada pressão de trabalho (Sousa, 2006). Esse efeito, típico do efeito do cátodo oco, apresenta um direcionamento da região luminescente para fora dos furos do dispositivo, impedindo a presença do campo elétrico em seu interior. Assim, o *sputtering* dos átomos se dá sobre a gaiola, o que evita que a superfície das amostras sofra qualquer dano ou algum efeito superficial indesejável (Araújo, 2006).

Figura 10 – Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola catódica.



Fonte: Autoria própria (2016).

Os átomos arrancados da superfície da gaiola podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma e o composto formado condensar-se na superfície da amostra. Dessa maneira, a gaiola deve ser confeccionada no material do qual se deseja depositar e as espécies ativas do plasma podem atingir todos os pontos da superfície da amostra, permitindo a formação de um filme bastante uniforme (Araújo, 2006).

2.5 Óxidos de Molibdênio, Óxidos de Tungstênio e Nitretos de Molibdênio

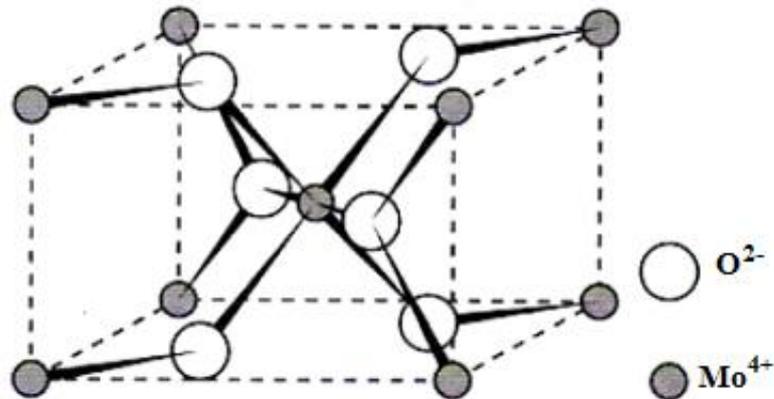
2.5.1 Estrutura e propriedades dos óxidos de molibdênio

A configuração eletrônica do molibdênio (Mo) no estado fundamental é $[\text{Kr}]4d^55s^1$, com orbitais semipreenchidos e estáveis. O estado de oxidação mais estável do elemento é o (+6), embora o molibdênio também forme compostos em alguns estados de oxidação inferiores, como por exemplo do (-2) ao (+5). A versatilidade química do átomo de molibdênio provém, em parte, da habilidade de o metal existir em vários estados de oxidação (Lee, 2003).

Os óxidos de molibdênio são notáveis por suas características químicas e estruturais. De uma forma análoga ao tungstênio, o molibdênio também forma uma grande variedade de óxidos com diferentes estequiometrias. Dentre os óxidos de molibdênio, os mais estudados são o dióxido de molibdênio (MoO_2), o trióxido de molibdênio (MoO_3) e os óxidos mistos de molibdênio.

O dióxido de molibdênio é um óxido estável que apresenta coloração castanho-violeta e pode ser preparado por redução do MoO_3 com hidrogênio. O MoO_2 tem uma estrutura similar ao do rutilo (TiO_2). Nesta estrutura (Figura 11), cada íon Mo^{4+} é rodeado octaedralmente por seis íons O^{2-} . Por outro lado, cada íon O^{2-} é circundado por três íons Mo^{4+} , num arranjo trigonal plano. A estrutura do MoO_2 pode ser descrita como um retículo cúbico de corpo centrado (CCC) com íons Mo^{4+} distorcidos (Lee, 2003).

Figura 11 – Estrutura do dióxido de molibdênio (MoO_2).



Fonte: Adaptado de Lee (2003).

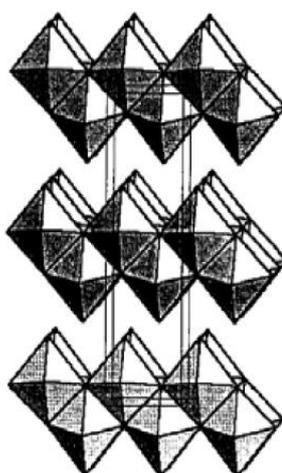
O trióxido de molibdênio é um óxido que apresenta uma coloração branca e possui uma estrutura em camadas. Essa cor branca do MoO_3 é esperada devido ao molibdênio possuir configuração d^0 . Ele torna-se amarelo quando aquecido, devido ao aparecimento de defeitos na rede cristalina (Lee, 2003; Smart *et al.*, 1996; Purans *et al.*, 2001). A temperatura ambiente o MoO_3 tem estrutura em camadas. Nesta estrutura seis átomos de oxigênio estão coordenados a cada átomo de molibdênio formando uma coordenação octaédrica distorcida.

De acordo com estudos realizados por Purans *et al.* (2001), a estrutura do MoO_3 é construída a partir de camadas bidimensionais da estrutura perovskita. Estas camadas são construídas acima das cadeias duplas de extremidades compartilhadas a partir de octaedros MoO_6 conectados através dos vértices. As interações entre as camadas de MoO_3 são de forças principalmente do tipo de Van der Waals. Cada átomo de oxigênio terminal da camada MoO_3 forma uma geometria de rede quadrada. A Figura 12 mostra a estrutura cristalina do trióxido de molibdênio na qual a dupla camada de MoO_6 (octaedros de molibdênio) são empilhados ao longo de um eixo, formando uma estrutura ortorrômbica em camadas.

As aplicações dos óxidos de molibdênio são bastante variadas. Na área de catálise, o óxido de molibdênio é o principal componente de catalisadores de oxidação catalítica e de

álcoois. Nos tratamentos de deposição, eles são observados nos revestimentos formados quando há a presença de gás oxigênio reativo no processo de *sputtering*, cujo material alvo contém o metal Mo.

Figura 12 – Estrutura do trióxido de molibdênio (MoO_3).



Fonte: Lee (2003).

2.5.2 Estrutura e propriedades dos óxidos de tungstênio

O tungstênio (W) tem os orbitais d parcialmente preenchidos, os quais são responsáveis por elevada variedade de propriedades eletrônicas e magnéticas. Esse elemento apresenta vários estados de oxidação de (-2) a (+6), sendo o estado de oxidação (+6) o mais estável e mais encontrado nos compostos. Os estados (-1), (-2) e (+2) são instáveis e difíceis de serem estabilizados. Nos vários estados de oxidação, o tungstênio tende a formar vários óxidos com diferentes estequiometrias (Lee, 2003).

O diagrama de fases do sistema W-O apresenta diferentes fases de óxidos termodinamicamente estáveis incluindo o WO_2 , $\text{WO}_{2,72}$ (ou $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$), $\text{WO}_{2,90}$ (ou $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$) e WO_3 , onde os estados de oxidação do tungstênio vão de (+4) a (+6). No Quadro 1 são apresentadas algumas características dos principais óxidos de tungstênio (Silva, 2003; Gregório *et al.*, 2004).

Quadro 1 – Características dos principais óxidos de tungstênio.

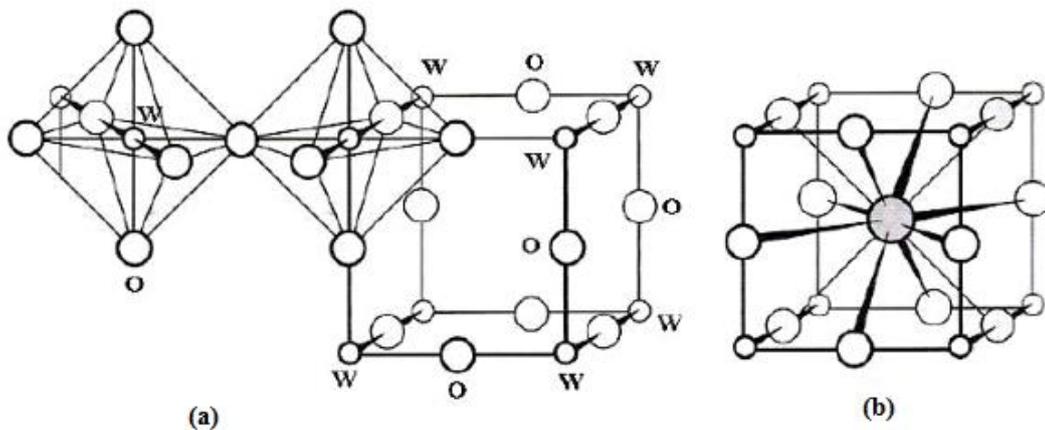
Fórmula	Cor	Estado de oxidação do W	Razão O/W	Estrutura	Densidade (g cm ⁻¹)
WO ₃	Amarela	+6	3	*	7,30
W ₂₀ O ₅₈	Azul - púrpura	+6 e +5	2,9	Monoclínica	7,16
W ₁₈ O ₄₉	Violeta	+6, +5 e +4	2,72	Monoclínica	7,78
WO ₂	Marrom	+4	2	Monoclínica	10,82

* Apresenta polimorfismo; O/W = oxigênio/tungstênio.

Fonte: Adaptado de (Silva, 2003; Gregório *et al.*, 2004).

O composto trióxido de tungstênio (WO₃) apresenta várias formas polimórficas. Segundo Smart e outros (1996), acima de 900 °C o WO₃ tem a mesma estrutura do trióxido de rênio (ReO₃) e as estruturas dos outros polimorfos são distorções da estrutura do ReO₃. Na estrutura existem vários octaedros WO₆, onde o tungstênio encontra-se no centro do octaedro e os oxigênios nos vértices. Sua rede tridimensional é formada ligando-se os octaedros WO₆ através dos vértices como pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 – Estruturas do (a) WO₃ mostrando as ligações do octaedro WO₆ e (b) da perovsqita.



Fonte: Adaptado de (Smart *et al.*, 1996; Lee, 2003).

Na figura 13 (a), é possível visualizar que cada átomo de oxigênio se encontra entre dois átomos metálicos e como seis átomos de oxigênio circunvizinham cada átomo de W, a fórmula total é WO_3 . O ReO_3 apresenta estrutura do tipo perovskita e exibe polimorfismo como função da temperatura (Lee, 2003; Smart *et al.*, 1996; Purans *et al.*, 2001).

2.5.3 Características dos nitretos de molibdênio

Os nitretos de molibdênio são notáveis por suas características e aplicações. Existem muitos processos para a formação e obtenção de camadas com nitretos de molibdênio, dentre eles pode-se citar:

- Implantação iônica por imersão a plasma;
- Nitretação em plasma em várias atmosferas gasosas, como, $(N_2 + H_2)$, $(N_2 + Ar)$ ou $(N_2 + Ar + H_2)$;
- Deposição química a vapor (CVD);
- Nitretação gasosa em NH_3 , N_2 ou $N_2 + H_2$.

Os processos apresentam grande variação nos parâmetros utilizados, principalmente, variação nas temperaturas e pressões de processamento. Alguns estudos sobre a formação e propriedades obtidas com nitretos de molibdênio através da nitretação gasosa de ligas de Mo apresentam resultados semelhantes quanto às fases formadas, formação de precipitados, alta concentração de N_2 em solução sólida na matriz e aumento da dureza (Jauberteau *et al.*, 1999; Nagae *et al.*, 2001).

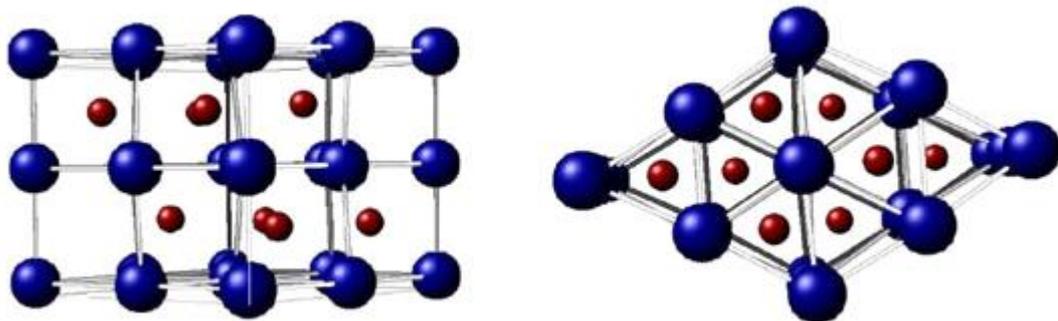
Nitretos de molibdênio como MoN e Mo_2N são materiais que apresentam alta dureza e propriedades de supercondutividade a certas temperaturas críticas. Além disso, camadas de nitretos de Mo demonstram excelente resistência à corrosão em vapor de ácido sulfúrico quando

comparada ao metal não tratado e apresentam bom desempenho tribológico, melhorando o tempo de vida útil para algumas ferramentas de corte dureza (Jauberteau *et al.*, 1999; Nagae *et al.*, 2001).

Investigações sobre as propriedades supercondutoras de Mo₂N hexagonal, em processos realizados numa atmosfera de gases NH₃-Ar, resultam na obtenção de nitretos de molibdênio em temperaturas entre 500 °C e 900 °C. Nos tratamentos de deposição física de vapor a plasma, cuja atmosfera possui gás N₂, há grande possibilidade de formação de filme de molibdênio depositado por *sputtering* reativo quando da presença do metal Mo como fonte. Nesses tratamentos obtêm-se a formação de duas fases estáveis e misturadas: γ -Mo₂N cúbica e a δ -Mo₂N hexagonal (Fuller *et al.*, 1982).

De acordo com Murayama e seus colaboradores (1999), em seus estudos feitos sobre o efeito combinado de nitrogênio e molibdênio sobre a microestrutura do aço inoxidável austenítico 316, há uma forte interação entre os átomos de Mo e N, formando o par atômico Mo-N. Segundo o autor, Mo-N formam fortes pares de ligações atômicas I-S (intersticial (N) – substitucional (Mo)) sendo que cerca de 30% dos átomos de nitrogênio são detectados como pares Mo-N nas investigações atômicas e estão uniformemente distribuídos na fase austenítica. A Figura 14 apresenta a estrutura do nitreto de molibdênio mostrando as ligações N-Mo.

Figura 14 – Estrutura do δ -MoN mostrando os átomos de molibdênio (esferas maiores) e nitrogênio.



Fonte: Craig *et al* (2004).

3. CONCLUSÕES

Neste capítulo foi apresentada a revisão bibliográfica dos principais processos de deposição por plasma na formação de filmes finos, seguidos de uma breve revisão sobre os aços inoxidáveis austeníticos. Abordou-se também a descrição e as características do plasma, juntamente com a abordagem sobre as estruturas e propriedades dos óxidos e nitretos de molibdênio e os óxidos de tungstênio.

Foi dado destaque à formação de filmes finos sobre superfícies através da técnica de deposição por plasma com a utilização de uma gaiola catódica. Esta técnica, comprovadamente inovadora, consiste em um sistema de deposição por *sputtering*, onde átomos são arrancados de uma tela com geometria definida. Eles se combinam com as espécies ativas do plasma e depositam-se sobre a superfície dos substratos, formando os revestimentos com propriedades mecânicas melhoradas. A principal vantagem desta técnica é a deposição de uma camada uniforme com excelente aderência ao substrato, independente da forma geométrica e dimensões da amostra.

Os filmes depositados que apresentam em suas composições óxidos de molibdênio ou de tungstênio, por sua vez, conferem ao substrato boas propriedades mecânicas, como por exemplo, resistência ao desgaste e à corrosão. Dessa maneira, os revestimentos contendo tais compostos aparecem como uma alternativa viável nas aplicações em aços inoxidáveis, pois possuem as características citadas.

4. REFERÊNCIAS

- Aguzzoli, C., E. Tentardini, *et al.* (2009). Atomic transport and chemical reaction in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided steel. In: *Applied Physics A*, v.94, n.2, p. 263-269.
- Alves Jr. (2001). Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações, Ed. UFRN, Natal.
- American Society for Metals. (2005). *ASM Handbook: Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*. 10ed., v.1, 1618p.
- Araújo, F. O. D. (2006). Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco. Tese de doutorado em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Atlas Steels. (2010). *The Atlas Steel Technical Handbook of Stainless Steels*. 46p. Disponível em: < www.atlassteels.com.au >. Acesso em: 06 out. 2016.
- Barbosa, J. C. P. (2011). Diagnóstico das espécies ativas do plasma usado em tratamentos termoquímicos do titânio. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Bell, T. (2002). Surface engineering of austenitic stainless steel. In: *Surface Engineering*, v. 18, nº 6, p.415-422.
- Bell, T. and Li. X. Chen. (2002). Low-temperature nitrating end carburizing of austenitic stainless steels. In: *Advanced Materials & Processes*, p.49-51.
- Bell, T. and Zhang, Z. L. (1985). Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. In: *Surface Engineering*. v.1, nº 2, p131-136.
- Callister Jr., William D. (2015). *Ciência e Engenharia de Materiais*, Editora LTC, 9ª edição, p.124.

- Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. New York, John Wiley & Sons.
- Chung, k. H., Liu, g. T., Duh, j. B., Wang, j. H. (2004). Biocompatibility of titanium aluminum nitride film coating on dental alloys. In: *Surface and Coatings Technology*, v. 188-189, p. 745-749.
- Czerwiec. T. et al. (2005). On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel. In: *Surface & Coatings Technology*, n. 24.
- Davison, R. M. et al. (1986). Review of Worldwide Developments in Stainless Steels. *Materials & Design*, volume 7, nº 3, p. 111-119.
- Fanchin, F; Rodrigues, J. A.; E Casteletti, L. C. (2000). Nitretação por plasma pulsado de aço do tipo SAE 1011; Caracterização da camada nitretada. In: *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, volume 19, nº 2.
- Fuller, W. W.; Wolf, S. A.; Gubser, D. U.; Skelton, E. F.; Francavilla, T. L. (1982). Properties of a new molybdenum nitrogen phase, In: *Journal of Vacuum Science & Technology, A.*, v. 1, n. 2, p. 517-519.
- Gentil, Vicente. (2003). *Corrosão*. Rio de Janeiro, Editora LTC, p. 109.
- Gregório, F. Di.; Keller, V. (2004). Activation and isomerization of hydrocarbons over WO_3/ZrO_2 catalysts. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies. In: *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 45-55.
- Howatson, A.M. (1965). *Descargas Eléctricas en Gases*. Madrid, Urmo.
- Ichii, K., Fujimura, K. and Takase, T. (1986). Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. In: *Technol. Rep. Kansai Univ.* nº 27, p135-144.

Ital, T. C. (2008). Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5 Ph. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Tecnológica do Paraná – UFTPR.

Jauberteau, I.; Jauberteau, J. L.; Séméria, M. N.; Larré, A.; Piaguet, J.; Aubreton, J. (1999). Plasma nitriding of thin molybdenum layers at low temperature. In: *Surface and Coatings Technology*, n.116-119, p.222-228.

Kelly, P. J.; Arnell, R. D. (2000). Magnetron Sputtering: a review of recent developments and applications. In: *Vacuum*, v.56, p. 159-172.

Lee, J. D. (2003). Química inorgânica não tão concisa. 5ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher.

Li, C. X.; Bell, T.; Dong, H. (2002). A study of active screen plasma nitriding, *Surf. Eng.* 18 (3) 174 – 181.

Lieberman, M. A.; Lichtemberg, A. J. (1994). Principles of plasma discharge and materials processing. John Wiley and Sons, Inc.

Lourenço, J. M. (2004). Evolução Microestrutural de Ferro Puro e Ligas Ferrosas Sinterizadas por Plasma. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, Brasil.

Lula, R. A. (1986). *Stainless Steel*. USA: American Society for Metals, 173p.

Maliska, A. M.; Oliveira, A.M.; Klein, A.N.; Muzart, J.L.R. (2001). Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron, *Surface and Coatings Technology*, n.141, p. 128-134.

Maliska, A.M., Pavanati, H.C., A.M., Klein, A.N., Muzart, J.L.R. (2003). The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron. *Materials Science and Engineering*, n. A352, p. 273-278.

Maliska, A.M., Pavanati, H.C., A.M., Klein, A.N., Strafellini, G. (2008). Microstructural and mechanical characterization of iron samples sintered in DC plasma. *Materials Science and Engineering*, n. A474, p. 15-23.

Manfrinato, M. D. (2006). Influência da nitretação a plasma no comportamento em fadiga dos aços inoxidáveis AISI 304 e 316. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP.

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

Modenesi, P. J. (2001). Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis. São Paulo: SENAI, 100p.

Murayama, M.; Hono, K.; Hirukawa, H.; Ohmura, T.; Matsuoka, S. (1999). The combined effect of molybdenum and nitrogen on the fatigued microstructure of 316 type austenitic stainless steel. In: *Scripta Materialia*, n.40, p. 87-96.

Musil, J. *et al.* (2000). Recent Progress in plasma nitriding. In: *Vacuum Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology*, n.59, p. 940-951.

Nagae, M.; Yoshio, T.; Takemoto, Y.; Takada, J. (2001). Microstructure of a molybdenum nitride layer formed by nitriding molybdenum metal. In: *Journal of the American Ceramic Society*, n.84, p. 1175-1177.

Nagae, M.; Okada, S.; Nakanishi, M.; Takada, J.; Hiraoka, Y.; Takemoto, Y.; Hida, M.; Yoo, K. M. (1998). Nitriding of dilute Mo-Ti alloys at low temperature of 1373 K. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, n. 16, p.127-132.

Oliveira, A. M. (2005). Nitretação e carbonitretação por plasma em aços inoxidáveis e suas influencias na resistência à corrosão e ao desgaste, Tese de Doutorado, São Carlos: USP, 125p.

Ossnagel, S.M.; Cuomo, J.J.; Westwood, W.D. (1989). Handbook of plasma processing technology - Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions. New Jersey, Noyes, 523p.

Packner, D.; Bernstein, I. M. (1977). *Handbook of stainless steels*. New York: McGraw-Hill. 800p.

Padilha, A. F. et al. (1994). *Aços Inoxidáveis Austeníticos*. Hemus editora limitada, São Paulo, 170p.

Purans, J.; Kuzmin, A.; Parent, Ph.; Laffon, C. (2001). X-ray absorption study of the electronic structure of tungsten and molybdenum oxides on the O K-edge. In: *Eletrochimica Acta*, v. 46, p. 1973-1976.

Riofano, R. M. M. (2002). Efeitos dos Teores de Silício em Aços Ultra Resistentes e do Vanádio em Aços Ferramentas Sinterizados e Nitretados Ionicamente, sobre a Resistência à Abrasão Tese de Doutorado, São Carlos: USP, 164p.

Sanjines's, R.; Benkahoul, M.; Sandu, C. S.; Schmid, P. E.; Lévy, F. (2006). Electronic states and physical properties of hexagonal β -Nb₂N and δ -NbN nitrides. In: *Thin Solid Films*, v. 494, pág. 190-195.

Satyanarayana, V. V.; Madhusudhan Reddy, G.; Mohandas, T. (2005). Dissimilar metal friction welding of austenitic-ferritic stainless steels. In: *Journal of Materials Processing Technology*, v. 160, p. 128-137.

Sem, U. (2005). Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel. In: *Thin Solid Films*, v. 483, p. 152-157.

Seshan, K. (2002). Handbook of thin films deposition process and technology. 2ª ed. William Andrew Publishing.

Silva, G. G. (2003). Estudo da redução do trióxido de tungstênio ativado por plasma de hidrogênio. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Smart, L.; Moore, E. (1996). Solid state chemistry. Chapman and Hall, London.

Smentkowski, V. S. (2000). Trends in sputtering. In: *Progress in Surface Science*, v. 64, p. 1-58.

Smith, William F. (1998). Princípio de Ciências e Engenharia de Materiais, 3ª ed. São Paulo, editora McGraw Hill, 894p.

Solak, N.; Ustel, F.; Urgen, M.; Aydin, S.; Cakir, A. F. (2003). Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings. In: *Surface and Coatings Technology*, n. 174-175, p. 713-719.

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

Sousa, R. R. M.; F. O. De Araújo, *et al.* (2007). Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. In: *Materials Science and Engineering: A*, v. 465, n.1, p. 223-227.

Souza, G. B.; Mikowski, A.; Lepienski, C. M.; Foerster, C. E. (2010). Indentation hardness of rough surfaces produced by plasma-based ion implantation processes. In: *Surface and Coatings Technology*, v. 204, p. 3013-3017.

Sousa Neto, J. V. (2015). Deposição de TiN por gaiola catódica em si: influência da razão N₂/H₂. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Piauí, Teresina.

Sun, Y. (2005). Kinetics of low temperature plasma stainless steels. In: *Journal of Materials Processing Technology*, n.168, p.189-194.

Sundaraman, D., Kuppasami, P., Raghunathan, V. S. (1987). A study of plasma-nitrided AISI 316 stainless steel. In: *Surface and Coatings Technology*, v.30, p.343-354.

Tatsch, P. J. (2000). Deposição de filmes finos. In: (Ed.). *Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS: Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas*.

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

Wasa, K., M. Kitabatake, *et al.* (2004). *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*: Springer.

Zacharias, M. A. (2000). Síntese, caracterização e estudos de precursores e de óxidos de molibdênio e de tungstênio. 193 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química.

Zhu, X.; Huang, H.; Xu, K.; He, J. (2000). Structure and properties of plasma nitrided austenitic stainless steel. In: *20 th ASM Heat Treating Society Conference Proceedings*, p.217-221.

**CAPÍTULO 2: DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS E NITRETOS DE MOLIBDÊNIO, E
ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO POR PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA SOBRE
AÇO INOXIDÁVEL AISI 316**

**DEPOSIÇÃO DE ÓXIDOS E NITRETOS DE MOLIBDÊNIO, E ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO
POR PLASMA COM GAIOLA CATÓDICA SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316**

Antonio Bruno de Vasconcelos Leitão^{1}, Cleânio da Luz Lima², Rômulo Ribeiro Magalhães
de Sousa²*

¹ *Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia – CT,*

² *Laboratório de Física dos Materiais – FISMAT, Centro de Ciências da Natureza – CCN,
Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI, CEP 64.049-550*

*abrunovasconcelos@gmail.com

RESUMO

A deposição por plasma utilizando a técnica inovadora de gaiola catódica é um dos processos de revestimento superficial que proporciona o melhoramento de propriedades mecânicas e químicas de diversos materiais, sendo responsável por diversas aplicações tecnológicas. Através desta técnica de deposição à plasma, amostras são colocadas no interior da gaiola sendo possível a obtenção de camadas uniformes e contínuas, independentemente de suas geometrias. Neste trabalho filmes finos de óxidos de molibdênio, ou nitretos de molibdênio ou óxidos de tungstênio foram depositados em amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316 utilizando uma gaiola catódica de molibdênio com uma tampa do mesmo material ou de tungstênio, combinado com o plasma, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas, tais como aumento de microdureza e resistência ao desgaste. As amostras foram caracterizadas através das técnicas de análise de microdureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-x (DRX) e espectroscopia Raman. Com base nos resultados obtidos, verificou-se um aumento na dureza superficial do aço inoxidável austenítico, a composição química e as fases presentes nos filmes finos, além de comprovar a homogeneidade e uniformidade da camada depositada. Todos os resultados foram discutidos mostrando a eficiência da técnica de deposição por plasma com gaiola catódica.

Palavras-chave: Gaiola catódica, filmes finos, molibdênio.

**DEPOSITION MOLYBDENUM OXIDES AND NITRIDES, AND TUNGSTEN
OXIDES IN PLASMA WITH CAGE CATHODIC ON STAINLESS STEEL AISI 316**

Antonio Bruno de Vasconcelos Leitão^{1}, Cleânio da Luz Lima², Rômulo Ribeiro Magalhães
de Sousa²*

¹ *Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia – CT,*

² *Laboratório de Física dos Materiais – FISMAT, Centro de Ciências da Natureza – CCN,
Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI, CEP 64.049-550*

*abrunovasconcelos@gmail.com

ABSTRACT

The plasma deposition using the innovative technique cathodic cage is one of the surface coating process that provides the improvement of mechanical and chemical properties of various materials, accounting for several technological applications. Through this plasma deposition technique, samples are placed inside the cage being possible to obtain uniform and continuous layer, regardless of its geometry. In this work, thin films of molybdenum oxides, and molybdenum nitrides and tungsten oxides were deposited on stainless steel austenitic AISI 316 samples using a cathodic cage of molybdenum with the same material or tungsten cap, combined with the plasma, with the aim of improve its mechanical properties such as increased hardness and wear resistance. The samples were characterized by microhardness Vickers analysis techniques, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), x-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Based on the obtained results, there was an increase in the surface hardness of austenitic stainless steel, the chemical composition and phases present in thin films, besides proving the homogeneity and uniformity of the deposited layer. All results were discussed showing the efficiency of plasma deposition technique cathodic cage.

Keywords: Cathodic cage, thin films, molybdenum.

1. INTRODUÇÃO

Com a tecnologia em crescimento, um dos principais objetivos das pesquisas é a procura por materiais com propriedades físicas, químicas e metalúrgicas melhoradas. Tais características os tornam mais resistentes a ambientes agressivos e lhes conferem uma maior vida útil. Diante desse cenário, o progresso das técnicas de revestimento de materiais com a utilização de filmes finos conferiu muitas melhorias em suas aplicações que revolucionaram a produção de ferramentas e máquinas-ferramentas, dispositivos eletrônicos, painéis solares e outros materiais de diversos setores industriais.

Nas últimas décadas tem-se observado um avanço nas técnicas de modificação de superfície. Elas fazem uso de plasma, lasers, feixe de elétrons, feixe de íons como fontes energéticas para a modificação estrutural e/ou composicional da superfície, ou ainda para a deposição de filmes (Alves Jr, 2001). Essa tecnologia de filmes finos já se estabeleceu como uma tecnologia tradicional. Mesmo com o avanço dos processos de nitretação e deposição, ela está em acelerado processo de desenvolvimento, sendo a responsável pelo melhoramento nas propriedades de muitos materiais (Wasa *et al.*, 2004).

Dentre as várias técnicas que podem ser utilizadas para a formação de filmes finos, se destaca aquela em que ocorre o crescimento dos filmes por deposição, mais especificamente a deposição física a partir da fase vapor denominada PVD (*Physical Vapor Deposition*). Desta técnica, uma atenção especial é dada à desenvolvida por (Sousa *et al.*, 2007) e seus colaboradores. Ela consiste na PVD utilizando plasma de corrente contínua com a presença de uma gaiola catódica. Nela utiliza-se o efeito denominado cátodo oco, que ocorre nos furos da gaiola para aumentar a eficiência do tratamento e eliminar o efeito de borda comum a outras técnicas PVD. Além de eliminar com os efeitos indesejáveis do processo convencional, a deposição por plasma com gaiola catódica oferece a possibilidade da deposição dos filmes finos, pois o *sputtering* dos átomos ocorre sobre a gaiola e estes átomos “arrancados”

combinam-se com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra. Portanto, a gaiola deve ser fabricada no mesmo material o qual se deseja depositar (Araújo, 2006). Essa gaiola, a qual envolve a amostra a ser tratada, é colocada sobre um material isolante que se encontra no porta-amostra do reator. Suas vantagens são a deposição de camada uniforme sobre o substrato, independente de forma geométrica e dimensões da amostra (Sousa; de Araújo *et al.*, 2007).

Os aços inoxidáveis austeníticos são muito importantes nos dias atuais, pois são amplamente utilizados em equipamentos para processos químicos, na indústria farmacêutica, indústria de petróleo, em componentes expostos a condições ambientais adversas. Dentre os aços inoxidáveis, o de classificação AISI 316 é um dos que se destaca por possuir um teor reduzido de carbono, e essa diminuição no teor tem por objetivo minimizar o efeito da sensitização (precipitação dos carbonetos de cromo nos contornos de grão) quando expostos a temperaturas entre 425 °C e 870 °C (Specialty Handbook, ASME 1999).

Porém, esses aços possuem baixa dureza e um limitado comportamento tribológico, características estas que têm reduzido a sua utilização em aplicações de engenharia que exigem resistência ao desgaste. Por esta razão, tem-se estudado várias alternativas com o intuito de modificar as propriedades superficiais desses aços melhorando, assim, as propriedades mecânicas, sem comprometer a resistência à corrosão (E. Rolinski, 1987).

A introdução de um ou mais elementos de liga como o cromo (Cr), o vanádio (V), o titânio (Ti), o molibdênio (Mo) ou tungstênio (W) na região da superfície dos componentes obtidos pela deposição utilizando a técnica de gaiola catódica, pode resultar no endurecimento da matriz devido à formação de solução sólida. Além disso, esses componentes podem formar óxidos e nitretos, o que resulta em propriedades melhoradas do filme formado (Bendo; Maliska *et al.*, 2016).

Neste trabalho, amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316 foram submetidas ao tratamento de deposição utilizando a técnica de gaiola catódica combinada com o plasma com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de resistência ao desgaste. Essas amostras foram submetidas ao tratamento de deposição por plasma com a utilização de uma gaiola fabricada a partir de uma chapa de molibdênio (Mo), cuja tampa utilizada era do mesmo material (Mo) ou uma outra tampa confeccionada a partir de uma chapa de tungstênio (W). Assim, verificou-se também a formação de óxidos e nitretos de molibdênio e óxidos de tungstênio no filme fino formado sobre a superfície da amostra de aço inoxidável 316 a partir desta técnica. Os filmes depositados sobre o substrato foram caracterizados através de algumas técnicas de análises. Dentre elas, a observação da microdureza, com o objetivo de evidenciar o aumento de dureza superficial das amostras, a espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) utilizada para a determinação da composição química do filme e identificação dos elementos depositados. Realizou-se também a técnica de micrografia MEV-EDS para a caracterização da morfologia superficial e estrutural do material onde são visíveis as micropartículas presentes na superfície dos filmes ricos em molibdênio e tungstênio, a técnica de difração de raios-x (DRX) utilizada para evidenciar todas as fases de óxidos e nitretos de molibdênio e óxidos de tungstênio formadas no filme e a espectroscopia raman para a comprovação da deposição dessas fases. Essas técnicas foram determinantes para a verificação do melhoramento das propriedades mecânicas, como aumento da dureza e de resistência ao desgaste. Elas também confirmaram a presença de óxidos ou nitretos de molibdênio ou de óxidos de tungstênio nos filmes finos depositados nas amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção são descritos os materiais, os equipamentos utilizados no tratamento, a metodologia e as técnicas de análises realizadas nas superfícies (filmes finos depositados) do aço inoxidável austenítico AISI 316 para o tratamento de deposição utilizando a técnica de gaiola catódica.

2.1 Substrato – Aço inoxidável AISI 316

O metal-base para o estudo desenvolvido foi o aço inoxidável austenítico AISI 316 que se caracteriza por uma boa resistência à corrosão. É um aço cromo-níquel-molibdênio austenítico com baixo teor de carbono. A escolha desse aço foi feita devido sua larga utilização na indústria e por possuir diversas aplicações em condições ambientais adversas. Como ele possui baixa resistência ao desgaste, um revestimento superficial é uma alternativa viável para um aumento significativo de sua dureza. A composição química nominal de um aço austenítico AISI 316 é mostrada no Quadro 1.

Quadro 1 – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316.

Aço	Composição química (% atômica)				
AISI 316	máx 0,03% C	17,00% Cr	12,00% Ni	2,20% Mo	(balanço) Fe

Fonte: Villares Metals.

2.2 Preparação das amostras

Neste trabalho foram utilizadas 8 amostras de aço inoxidável AISI 316. Elas foram usinadas em forma de discos com dimensões de 15 mm de diâmetro e 4 mm de espessura

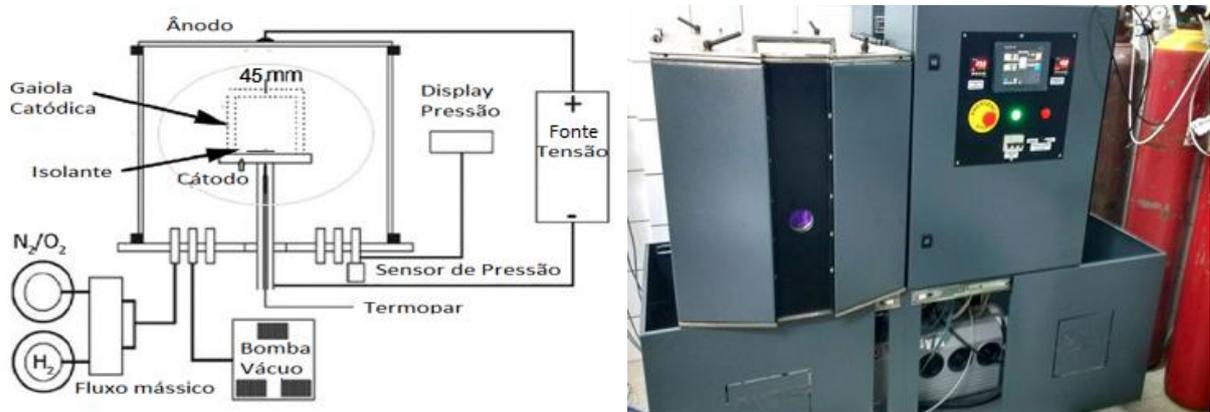
utilizando uma cortadeira metalográfica que se encontra na oficina da Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

Após usinadas, as amostras foram lixadas mecanicamente com lixas d'água de granulometria 180, 360, 400, 600 e 1200 mesh. Posteriormente foram polidas em discos de feltro com pasta de alumina e colocadas em acetona com agitação ultrassônica por 10 minutos. Por fim, foram secas em um secador comum através de um jato de ar quente.

2.3 Sistema de deposição por plasma

O processo de deposição utilizado na formação dos filmes finos de nitretos, óxidos de molibdênio e óxidos de tungstênio foi realizado em um equipamento que se encontra no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma), mais precisamente no Centro de Ciências da Natureza (CCN) da Universidade Federal do Piauí – UFPI. Na Figura 1 é apresentado um diagrama esquemático e o aspecto visual do equipamento utilizado no tratamento.

Figura 1 – Desenho esquemático e aspecto visual do equipamento de deposição por plasma.



Fonte: Adaptado de Sousa *et al.* (2015).

A deposição foi realizada em equipamento para a nitretação convencional, modificado com a adição de uma gaiola catódica de molibdênio. Este equipamento é constituído, basicamente, de uma câmara de vácuo (reator), um sistema de alimentação de gases, fonte de tensão, cilindros de gases, sistema de vácuo e sensores eletrônicos (periféricos).

O sistema de deposição por plasma é composto pelas seguintes partes:

a) Reator de Deposição

A câmara de tratamento consiste em um reator tubular de aço inoxidável austenítico 304 apresentando 60 mm de altura, 50 mm de diâmetro e fechado por flanges de aço inoxidável, com soldas internas realizadas pelo processo TIG. O flange inferior apresenta flanges radiais para a conexão dos sensores de pressão, entrada de gases e conexão com a bomba de vácuo. Já o flange superior está conectado a um terminal positivo da fonte de potência, que constitui o ânodo. No seu interior encontra-se o porta-amostra, também de aço inoxidável, que funciona como cátodo. Todo o processo pode ser monitorado por uma janela lateral, onde se observam as amostras e se verifica o problema de abertura de arcos elétricos.

b) Sistema de Vácuo

O processo de vácuo no interior do reator é produzido por uma bomba de vácuo do fabricante Elmo Rietschle (Grupo Gardner Denver) conectada ao reator através de uma mangueira de alta pressão. O monitoramento da pressão é feito por um sensor de pressão da MKS Instruments, modelo MKS: 626 B 11 TDE. Essa pressão é acompanhada por um leitor multicanal da mesma marca MKS.

c) Fonte de Tensão

A potência necessária à formação da descarga luminescente característica do plasma foi fornecida por uma fonte de tensão SDS PUL 600/08, onde foi utilizado um sistema de retificação que recebe tensão da rede elétrica convencional (corrente alternada, 220 V) e converte em corrente pulsada. Essa fonte de tensão apresenta um conversor CA/CC com saída pulsada e tensão de pico de 600 V com corrente de saída de até 8 A para 600 V.

d) Sistema de Alimentação de Gases

A alimentação dos gases é ajustada por um sistema de controle de fluxo de massa composto por controladores de fluxo MKS modelo 1179A e um controlador MKS modelo 247D. Os gases são misturados no encontro das mangueiras antes de entrarem na câmara de vácuo.

2.4 Gaiola catódica de molibdênio (Mo)

A gaiola catódica consiste numa tela feita de molibdênio que é posta sobre o porta-amostra do reator e que envolve as amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316. Ela foi feita a partir de uma folha de molibdênio (Mo) com 3 mm de espessura. Suas dimensões consistem de diâmetro e altura, respectivamente de 45 mm e 35 mm. Na parede da gaiola foram feitos furos com 8 mm de diâmetro cada, com distância entre seus respectivos centros de furos adjacentes de 9 mm. A tampa da gaiola consiste em disco também feito a partir da mesma folha de molibdênio e uma outra tampa foi feita a partir de uma folha de tungstênio (W) com 3,5 mm de espessura. As dimensões dos furos das tampas foram os mesmos da gaiola. Em especial para a tampa de tungstênio, a mesma foi usinada com apenas um único furo central, tendo em vista

a alta resistência ao desgaste do material. Tampas e gaiola foram usinadas na oficina da Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Piauí.

Antes dos tratamentos de deposição dos filmes finos, a gaiola passou por uma etapa de limpeza, que consistiu em um lixamento utilizando lixa d'água de granulometria 180 mesh, lavagem em água corrente, imersão em uma solução de acetona com agitação ultrassônica por 10 minutos e secagem através de um secador.

As amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316 foram posicionadas no centro e sobre um disco de alumina onde são isoladas, já que o potencial catódico não deve atuar diretamente sobre as mesmas. A Figura 2 apresenta a gaiola de molibdênio utilizada nos tratamentos de deposição a plasma.

Figura 2 – Gaiola de molibdênio utilizada nos tratamentos de deposição a plasma.

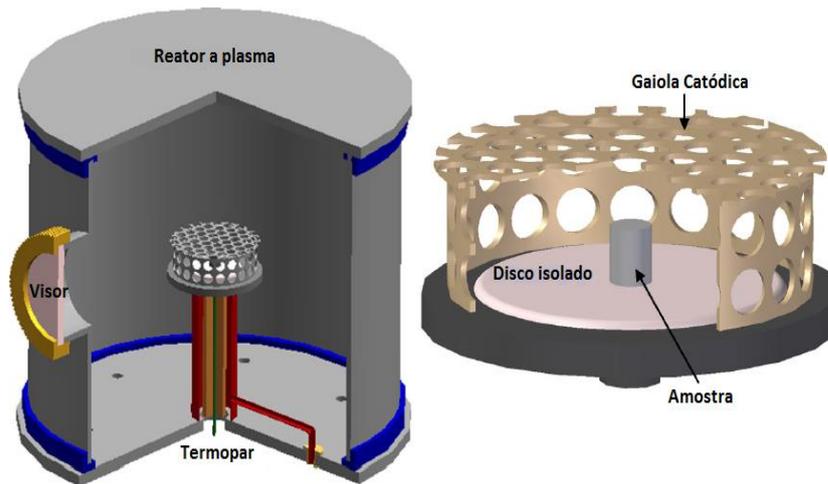


Fonte: Autoria própria (2016).

O circuito elétrico de geração do plasma é fechado na gaiola, que funciona como o cátodo, enquanto a parede do reator como o ânodo. A superfície da amostra nesse caso não funciona como o cátodo, apresentando dessa forma um potencial flutuante. A amostra é colocada no centro sobre um disco de alumina de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura,

permanecendo eletricamente isolada, conforme indicado no detalhe da Figura 3. Dessa maneira o plasma forma-se sobre a tela envolvendo toda a carga de trabalho.

Figura 3 – Vista em corte parcial do reator de nitretação na configuração de deposição por descarga em gaiola catódica, mostrando em detalhe a disposição espacial da amostra.



Fonte: Adaptado de Sousa (2013).

2.5 Tratamento das amostras

2.5.1 Deposição de filmes finos de óxidos e nitretos de Mo e óxidos de W

As deposições foram realizadas em dois estágios. Inicialmente, as amostras lixadas e polidas foram colocadas na câmara de nitretação sob vácuo.

No primeiro estágio denominado de “*pré-sputtering*” foi efetuado um bombardeamento com a mistura gasosa de hidrogênio (H_2) e argônio (Ar) introduzida na câmara com a proporção em fluxo de 75 sccm de H_2 (*standard centimeter cubic per minute*) e 75 sccm de argônio, respectivamente, pressão de 1,5 torr, durante 60 minutos a 350 °C para ser efetuada uma limpeza superficial e pré-aquecer o material, eliminando óxidos e contaminações. Com a introdução da mistura de Ar/ H_2 , foi aplicado ao sistema uma diferença de potencial entre o ânodo (paredes da câmara) e o cátodo (gaiola catódica) para elevação da temperatura, criando-se um plasma na

região catódica. Durante o “*pré-sputtering*” observou-se também a formação de arcos elétricos enquanto as contaminações eram removidas.

No segundo estágio foi efetuada uma deposição através da técnica de gaiola catódica via plasma com uma pressão de 1,5 torr, durante 5 horas a 400 °C. Foram empregadas combinações de misturas gasosas entre Ar, O₂, N₂ e H₂, num total de 8 amostras.

2.5.2 Condições do tratamento

As amostras de aço inoxidável foram submetidas ao tratamento de deposição a plasma utilizando gaiola catódica. As amostras limpas por *sputtering* foram aquecidas até a temperatura desejada de deposição e a pressão permanecendo no valor de 1,5 torr. Na câmara foi introduzida a mistura de gases e mantida a pressão constante pelo tempo de 5 horas.

Quadro 2 – Condições de tratamento de deposição por plasma das amostras.

Amostra	Pré-sputtering	Condições de tratamento (sputtering)
1	75 sccm Ar / 75 sccm H ₂ ; 1,5 torr; 350 °C; 1 hora	Gaiola e tampa de Molibdênio ; 60 sccm H ₂ / 180 sccm N ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h
2		Gaiola e tampa de Molibdênio ; 180 sccm H ₂ / 60 sccm O ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h
3		Gaiola e tampa de Molibdênio ; 50 sccm H ₂ / 50 sccm O ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h
4		Gaiola de Molibdênio com tampa de Tungstênio ; 50 sccm O ₂ / 50 sccm H ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h
5		Gaiola e tampa de Molibdênio ; 80 sccm Ar / 20 sccm O ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h
6		Gaiola e tampa de Molibdênio ; 50 sccm Ar / 50 sccm O ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h
7		Gaiola e tampa de Molibdênio ; 75 sccm Ar / 20 sccm O ₂ / 75 sccm H ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h
8		Gaiola de Molibdênio com tampa de Tungstênio ; 60 sccm O ₂ / 180 sccm H ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h

Fonte: Autoria própria (2016).

O tratamento de deposição nas oito amostras deu-se conforme as condições apresentadas no Quadro 2. São destacadas a mistura gasosa utilizada, pressão, temperatura e tempo de exposição das amostras ao plasma.

2.6 Técnicas de caracterização das amostras

Para caracterização das amostras tratadas utilizou-se as seguintes técnicas de análises: microdureza convencional, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS), difração de raios-x (DRX) e espectroscopia Raman.

2.6.1 Medidas de dureza superficial

Para a avaliação de dureza das camadas foi utilizada a técnica de microdureza através do padrão Vickers. Esta técnica consiste na aplicação gradual de uma carga, onde o indentedor de base piramidal vai penetrando de forma lenta e gradual na superfície da peça. Essa técnica permite obter um valor de dureza de camada fina com a menor interferência do substrato.

Esses ensaios foram realizados em um microdurômetro da marca INSIZE modelo ISH-TDV 1000 pertencente ao Laboratório de Metalografia da Engenharia Mecânica na Universidade Federal do Piauí (UFPI). Nesta análise foram feitas cinco medidas no filme depositado sobre a superfície da amostra de aço inoxidável AISI 316 no sentido da borda para o centro. Também foi realizado o ensaio de microdureza superficial antes da deposição dos filmes finos nas mesmas. Foram aplicadas cargas de indentação de 25 e 50 gf em cada amostra, respectivamente, com um tempo individual de aplicação da carga de 15 segundos. Os valores obtidos da microdureza de cada amostra foram uma média das cinco medidas.

2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)

Para visualização da superfície das amostras tratadas com suas respectivas camadas de filmes depositados e a avaliação composicional, elementar qualitativa e quantitativa, foram realizadas imagens utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo QUANTA FEG 250 da marca FEI COMPANY pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV, da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

No total, foram realizados seis experimentos de energia dispersiva de raios-x (EDS) em cada uma das oito amostras, utilizando o acessório EDX do MEV, com tensão de aceleração de 20 kV para a determinação dos elementos químicos presentes nos filmes finos depositados. Para a determinação quantitativa das composições dos elementos presentes nos filmes em uma determinada região foi utilizado o EDS.

2.6.3 Difração de raios-x (DRX)

Esta técnica de caracterização foi realizada num instrumento de DRX da marca PHILIPS modelo X'PERT MPT com tubo de cobalto e operando a uma tensão de 40 kV e corrente 45 mA, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC).

A determinação das fases presentes na camada depositada foi realizada através da técnica de difração de raios-x. Já a identificação das mesmas foi feita com o auxílio do *software X'Pert High Score Plus*. O experimento de difração de raios-x foi realizado com a geometria Bragg-Brentano e ângulo rasante no difratômetro sob as seguintes condições: radiação: Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$); ângulo de varredura (2θ): de 30 a 120° e ângulo de avanço ou passo: 0,02°.

2.6.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman também foi utilizada para a caracterização dos filmes finos contendo nitretos de molibdênio (Mo_xN_y), óxidos de molibdênio (Mo_xO_y) ou óxidos de tungstênio (W_xO_y). Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman da marca BRUKER modelo SENTERRA, equipado com câmera CCD, utilizando um feixe de radiação laser com comprimentos de onda de 532 e 785 nm para excitação das amostras.

Um microscópio óptico da marca OLYMPUS, acoplado ao espectrômetro, foi utilizado para focar as amostras, cuja resolução era 4 cm^{-1} e realizando 5 acumulações de 15 segundos. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Física dos Materiais (FISMAT), no Centro de Ciências da Natureza (CCN) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

Para avaliação da homogeneidade do filme formado, algumas regiões distintas de cada amostra tratada de aço inoxidável AISI 316 foram analisadas.

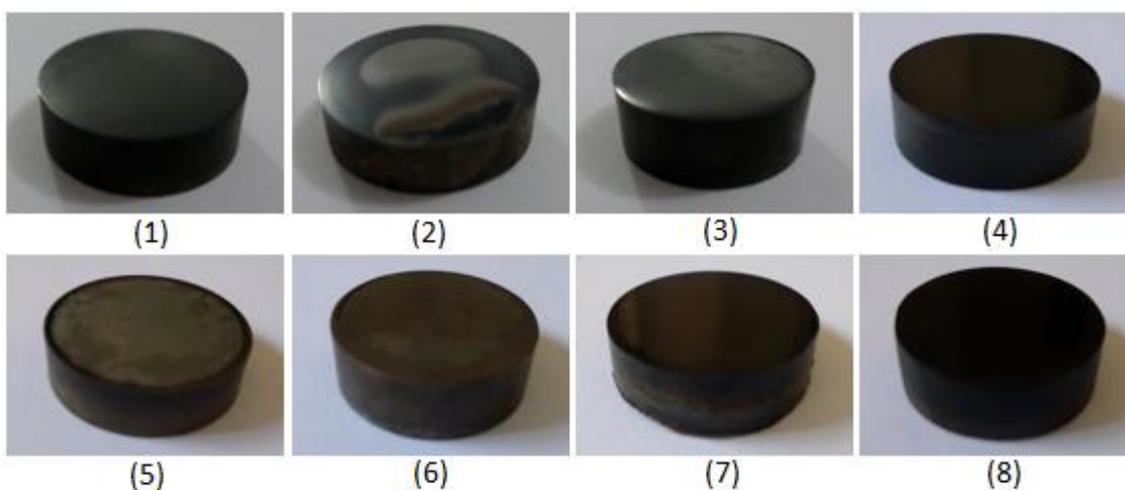
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises de microdureza, análise morfológica através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS), difração de raios-x (DRX) e espectroscopia Raman, com o objetivo de verificar a formação dos óxidos e nitretos de molibdênio ou óxidos de tungstênio esperados na deposição utilizando a técnica da gaiola catódica combinada com o plasma e a verificação do melhoramento de propriedades mecânicas como dureza e resistência ao desgaste das amostras de aço inoxidável AISI 316.

3.1 Aspecto visual das amostras tratadas

O exame visual das amostras tratadas revela que a deposição por plasma com a técnica da gaiola catódica produz uma superfície uniforme e contínua nos filmes finos e suas respectivas macrografias são apresentadas na Figura 4.

Figura 4 – Macrografias das amostras após o tratamento de deposição por plasma.



Fonte: Autoria própria (2016).

Todas as amostras tratadas apresentam grande semelhança na coloração após a deposição do revestimento formado. Um filme mais uniforme e homogêneo é observado comprovando a eficiência da técnica da gaiola catódica onde se utiliza o efeito do cátodo oco nos furos da mesma para obter elevada taxa de deposição. No entanto, as amostras (2), (5) e (6) apresentaram uma degradação do revestimento provocado pelo estresse do filme durante o tratamento.

Observa-se também que houveram deposições de filmes nas laterais das amostras, evidenciando assim a proteção que a gaiola catódica oferece às mesmas. Do contrário, seria observado os efeitos de borda que ocorre devido ao *sputtering* não uniforme nos tratamentos convencionais sem a utilização da gaiola.

3.2 Análise de microdureza

O ensaio de microindentação com as cargas de 25 e 50 gf permitiu a realização de medidas de microdureza com uma pequena profundidade de penetração do indentador na superfície da amostra, minimizando dessa forma os efeitos do substrato. Os valores obtidos após a deposição são apresentados no Quadro 3, onde é possível verificar que, após o tratamento, as amostras têm uma microdureza mais elevada em comparação com aquelas sem tratamento. Também foram observados valores da microdureza do material que foi utilizado como substrato, ou seja, o aço inoxidável AISI 316 sem o revestimento de filme fino (não tratado), apresentando uma dureza superficial média de 187,40 HV, que está em conformidade com o resultado encontrado na literatura e catálogos técnicos de propriedades de aços inoxidáveis, aproximadamente 170 HV (Villares Metals, 2009).

A partir do Quadro 3, temos os valores médios e os desvios-padrões das cinco medições de microdureza para cada amostra tratada, cujo tratamento foi realizado a uma temperatura de 400 °C por 5 horas para as cargas de aplicação de 25 e 50 gf, respectivamente.

Quadro 3 – Valores de microdureza Vickers (HV) das amostras tratadas para cada carga de indentação.

Amostra (*)	Revestimento	Indentação (25 gf) (HV)		Indentação (50 gf) (HV)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
1	Gaiola e tampa de Molibdênio; 60 sccm H ₂ / 180 sccm N ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h	306,33 ± 65,17		365,30 ± 85,54	
2	Gaiola e tampa de Molibdênio; 60 sccm O ₂ / 180 sccm H ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h	539,31 ± 110,79		929,08 ± 167,32	
3	Gaiola e tampa de Molibdênio; 50 sccm H ₂ / 50 sccm O ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h	826,23 ± 63,57		1152,70 ± 110,63	
4	Gaiola de Molibdênio com tampa de Tungstênio; 50 sccm H ₂ / 50 sccm O ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h	310,87 ± 64,02		395,94 ± 70,06	
5	Gaiola e tampa de Molibdênio; 80 sccm Ar / 20 sccm O ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h	545,57 ± 96,08		382,30 ± 44,61	
6	Gaiola e tampa de Molibdênio; 50 sccm Ar / 50 sccm O ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h	465,45 ± 56,43		486,52 ± 84,27	
7	Gaiola e tampa de Molibdênio; 75 sccm Ar / 20 sccm O ₂ / 75 sccm H ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h	358,09 ± 44,42		351,64 ± 25,40	
8	Gaiola de Molibdênio com tampa de Tungstênio; 60 sccm O ₂ / 180 sccm H ₂ (1,5 torr); 400 °C; 5 h	302,40 ± 15,55		322,59 ± 25,18	

(*) microdureza do substrato antes da deposição a plasma: **187,40 HV**

Fonte: Autoria própria (2016).

Ao comparar as condições de tratamento das amostras 3 e 6, se observa apenas a mudança de um dos gases envolvidos, 50 sccm de hidrogênio (H₂) para a amostra 3 e 50 sccm de argônio (Ar) para a 6. Os valores de microdureza são mais acentuados para a 3. Isso se deve à presença do gás hidrogênio (H₂), que por ser mais reativo em relação ao argônio, forma uma maior quantidade de óxidos de molibdênio. Logo, para aumentar a resistência do aço nas condições citadas é melhor submetê-lo a um tratamento com gás H₂ do que com Ar, já que o primeiro promove uma atmosfera redutiva durante o tratamento.

Na comparação das condições de tratamento das amostras 2 e 3, existe apenas a variação na proporção em fluxo de volume dos gases H₂ e O₂ envolvidos, (3:1 e 1:1), respectivamente.

Novamente, os valores de microdureza são mais acentuados para a amostra 3. Isso se deve ao fato de diminuir a quantidade de excesso de gás hidrogênio (H_2), ou seja, todo o gás H_2 é combinado com o O_2 , formando uma maior quantidade de óxidos em relação à 2. Logo, para aumentar a resistência do aço nas condições citadas é melhor aumentar a quantidade proporcional de O_2 em relação ao H_2 .

As diferenças de microdurezas entre as amostras 5 e 7 estão ligadas à presença, mais uma vez, do gás hidrogênio na atmosfera de tratamento do plasma. Quando existe no tratamento apenas gás oxigênio e argônio, não reativo, se obtém maiores valores de microdureza. A presença do gás H_2 é suficiente para reagir com o gás O_2 existente, reduzindo a quantidade deste último e, conseqüentemente, de óxidos de molibdênio formados, independentemente de o H_2 ser mais reativo. Dessa forma, a reatividade acentuada do hidrogênio em relação ao argônio, influencia na quantidade estequiométrica de formação dos óxidos como citado anteriormente. Pode-se dizer também que a concentração de gás hidrogênio (H_2) na mistura gasosa no tratamento de deposição é um dos fatores determinantes para a obtenção de maiores valores de dureza, já que o hidrogênio tende a reagir também com o material formado na superfície.

Quanto às condições de tratamento da amostra 1, com a participação do gás nitrogênio (N_2) em excesso em relação ao H_2 , haverá a formação de nitretos de molibdênio que também influencia no aumento da dureza superficial. A presença de elementos formadores de nitretos, como por exemplo os átomos de Mo provenientes do material da gaiola catódica, altera as propriedades dos revestimentos formados sobre o aço. O aumento da dureza é atribuído à formação dos nitretos de molibdênio no revestimento superficial (Mashreghi and Soleimani, *et al.*, 2013).

Por fim, quando se comparam as condições de tratamento entre as amostras (3 e 4) e (2 e 8) percebe-se que apenas existe a variação da tampa da gaiola catódica, que pode ser de molibdênio ou tungstênio. Para as mesmas condições, as amostras submetidas ao tratamento

com a presença da tampa da gaiola confeccionada em molibdênio, apresentam maiores valores de dureza. O efeito de deposição com esta tampa acontece de forma mais acentuada em relação a de tungstênio, pois ela apresenta uma maior quantidade de furos. Por mais que o tungstênio apresente uma maior resistência ao desgaste em relação ao molibdênio, sua tampa foi confeccionada com apenas um furo, diminuindo a taxa de deposição via plasma através do “arrancamento” desses átomos da tampa.

Observa-se que na tampa com maiores quantidades de furos há a presença de múltiplos cátodos ocos (efeito de cátodos ocos em todos os furos), o que não ocorreu com a tampa de tungstênio. Dessa forma, a configuração da gaiola juntamente com sua tampa influencia no processo de deposição, de modo que quanto maior quantidade de furos na tampa, maior é a eficiência do processo de deposição (Sousa, R.R.M, *et al.*, 2009). Assim a quantidade de óxidos de tungstênio formado nos filmes é menor do que a de óxidos de molibdênio, o que pode ser confirmado através dos espectros de EDS. Em geral, as amostras submetidas ao tratamento de deposição por plasma com a presença da tampa de tungstênio apresentam valores de durezas inferiores às amostras tratadas com a tampa de molibdênio, indicando que a presença de mais furos favorece uma maior taxa de deposição, levando a formação de compostos mais duros.

As propriedades mecânicas da superfície tratada com deposição por plasma, avaliadas por microindentação, de acordo com as condições acima, mostra o forte efeito endurecedor na deposição, capaz de elevar a dureza na camada para valores em torno de 1150 HV, comparados com a dureza do aço não tratado de 187,40 HV. De acordo com Christiansen e Somers (2004), esse endurecimento é consequência das tensões residuais decorrentes de microdistorções promovidas pela formação de falhas de empilhamento, originadas pela supersaturação da superfície do material com elementos intersticiais após o tratamento a plasma.

As medidas de microdureza Vickers mostram que a deposição sob plasma à baixa temperatura maximiza a dureza superficial do aço inoxidável austenítico AISI 316 e, do ponto

de vista clássico, promove uma melhora sensível na resistência ao desgaste. Portanto, as amostras tratadas com gaiola catódica apresentam aumento nos resultados de microdureza ao longo de sua superfície, tornando o tratamento confiável e viável.

3.3 Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)

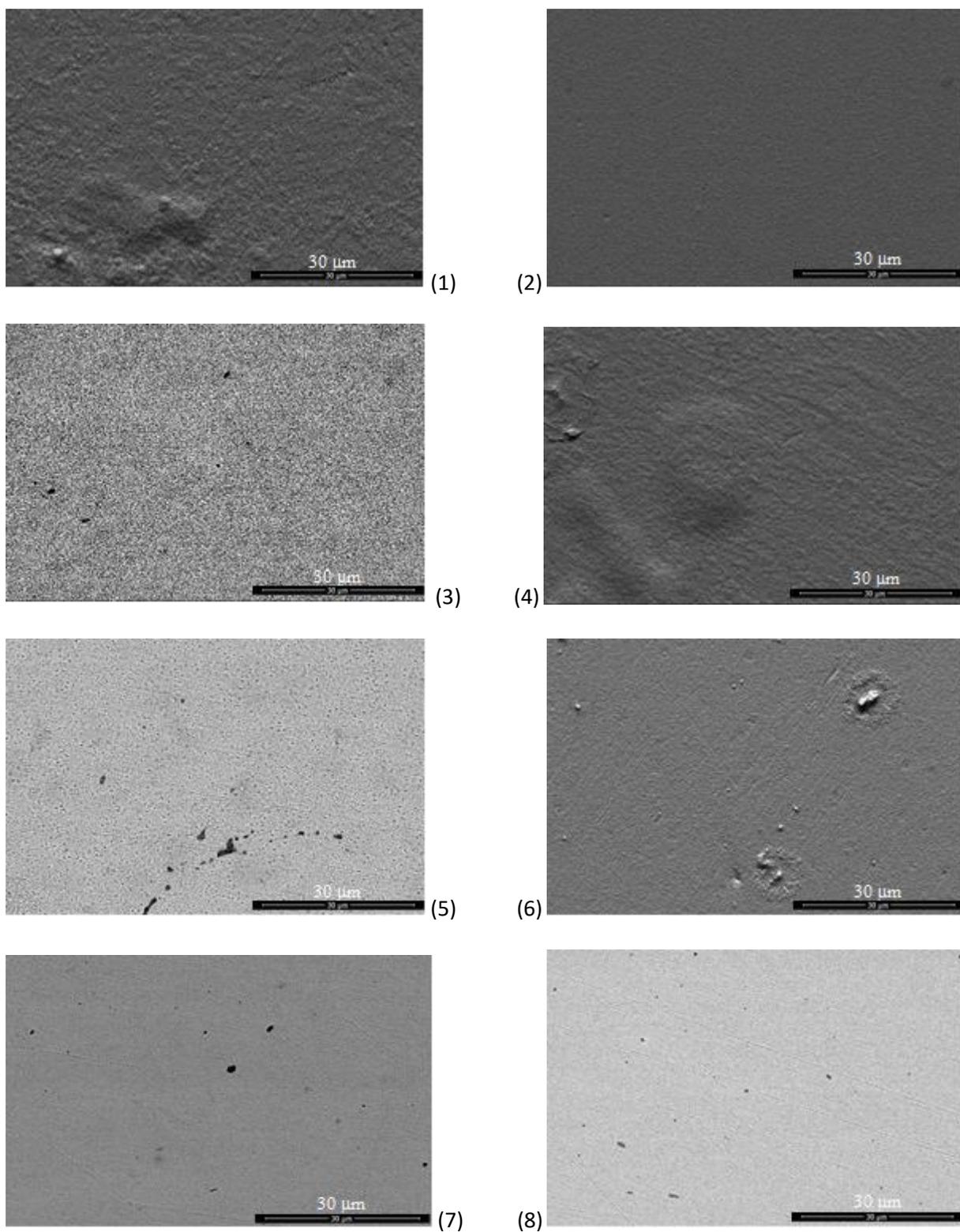
As técnicas de caracterizações EDS e MEV são consideradas relevantes para a análise das composições dos elementos presentes nos filmes finos depositados em uma determinada região e para a caracterização da morfologia superficial e estrutural de materiais sólidos. As deposições foram realizadas nas condições citadas anteriormente em cada amostra estudada.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 5 é apresentada a micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV), com aumento de 2500x na superfície do filme depositado, das amostras submetidas ao tratamento de deposição por plasma com gaiola catódica contendo nitretos (Mo_xN_y) e óxidos de molibdênio (Mo_xO_y) e também óxidos de tungstênio (W_xO_y). Cada amostra está identificada de acordo com a citada figura.

Através das análises das microscopias eletrônicas de varredura obtidas com o aumento de 2500x não foi possível verificar alterações superficiais significativas decorrentes do “*sputtering*” para as amostras tratadas a 400 °C, apesar desse efeito ocorrer para todas elas. No entanto, pela mesma figura pode ser observada a homogeneidade e uniformidade do filme fino formado na superfície de todas as amostras. A análise morfológica superficial do aço inoxidável AISI 316 submetido ao tratamento apresentou um recobrimento total sobre o substrato, confirmando a eficiência de deposição utilizando a técnica de gaiola catódica.

Figura 5 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das oito amostras tratadas.



Fonte: Autoria própria (2016).

As amostras 3, 5, 7 e 8 apresentaram, além do filme uniforme depositado, pequenas manchas na coloração preta. Uma hipótese que explica o desenvolvimento dessa microestrutura consiste na própria formação de óxidos na superfície das amostras através da reação entre os gases que constituem o plasma com os átomos superficiais arrancados da gaiola. Essas reações são favorecidas em função do “arrancamento” desses átomos pelo bombardeamento iônico.

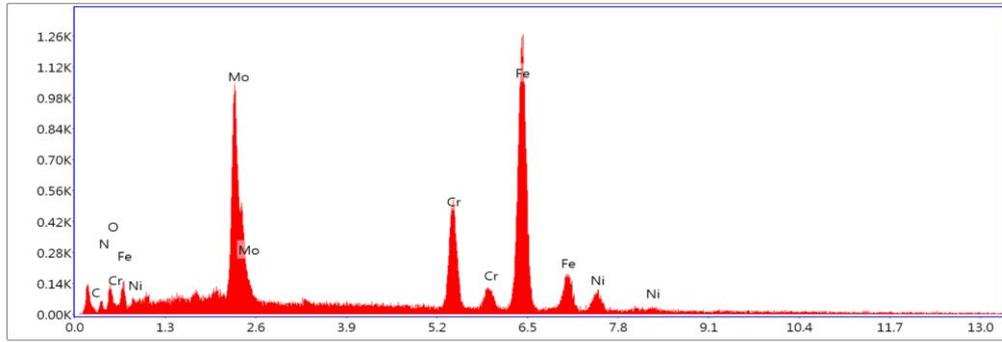
Já pela imagem superficial da amostra 6, pode-se observar a formação de partículas de tamanho micrométrico depositadas na superfície tratada, além de apresentar novamente um filme com aspecto uniforme. Uma hipótese sobre esse detalhe é que ele seja um aglomerado de molibdênio depositado. Para uma afirmação mais precisa, uma análise mais detalhada será realizada em trabalhos futuros através de outras técnicas de caracterização.

Como todas as amostras foram lixadas e polidas numa etapa anterior ao tratamento de deposição, pode-se observar através das imagens alguns riscos visíveis em suas superfícies. Na análise morfológica das oito amostras tratadas submetidas ao processo de deposição por plasma em gaiola catódica apresentou-se um filme com aspecto “liso”, planar, homogêneo e contínuo.

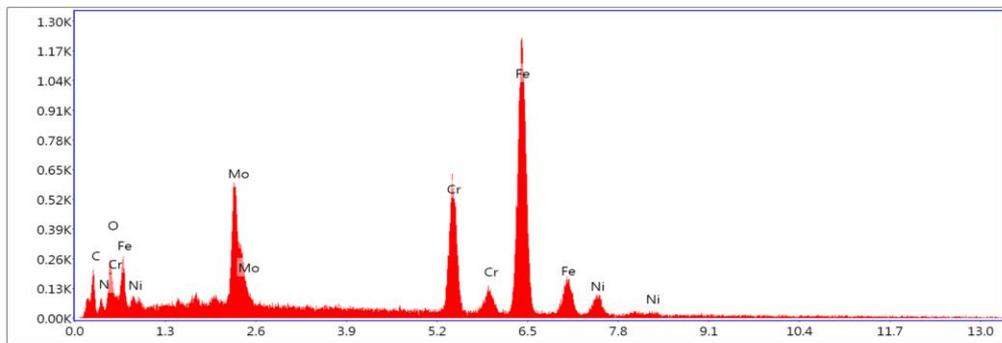
3.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)

Nas Figura 6 e 7 são apresentados os espectros de EDS dos revestimentos formados nas oito amostras submetidas ao tratamento de deposição por plasma com utilização de gaiola catódica, de acordo com suas condições analisadas anteriormente. Através da análise desses espectros, é confirmada a presença dos elementos molibdênio, tungstênio, oxigênio e nitrogênio em todas as amostras.

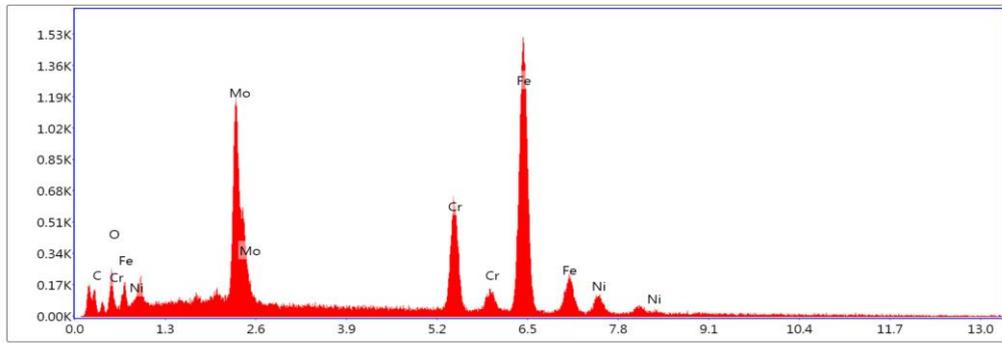
Figura 6 – Espectros da análise de EDS das amostras 1, 2, 3 e 4 tratadas.



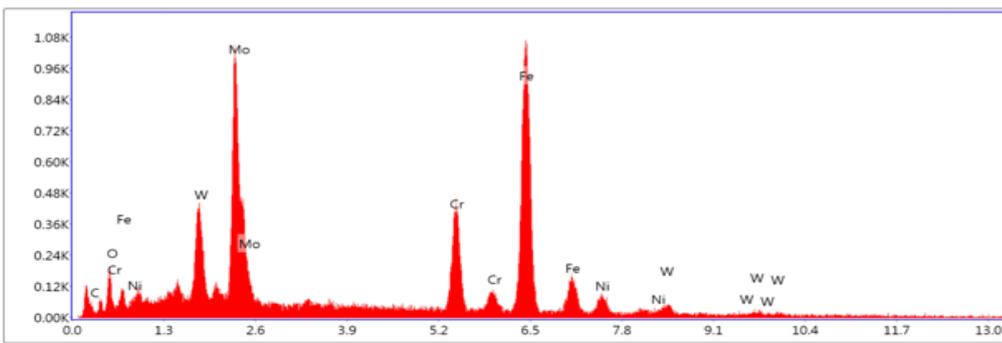
Amostra (1)



Amostra (2)



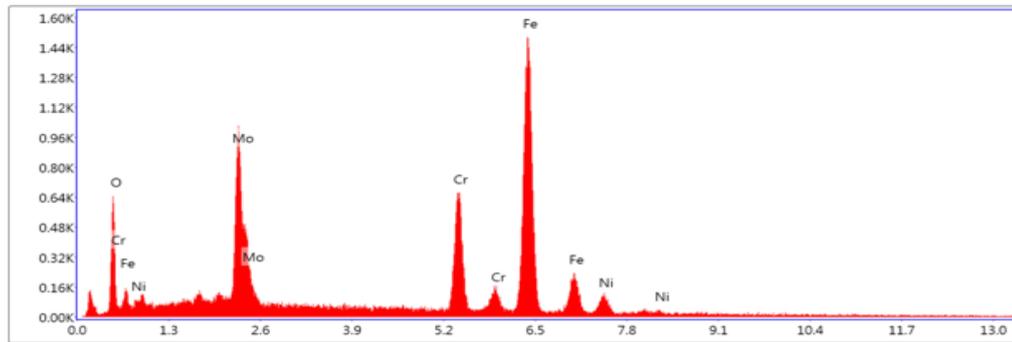
Amostra (3)



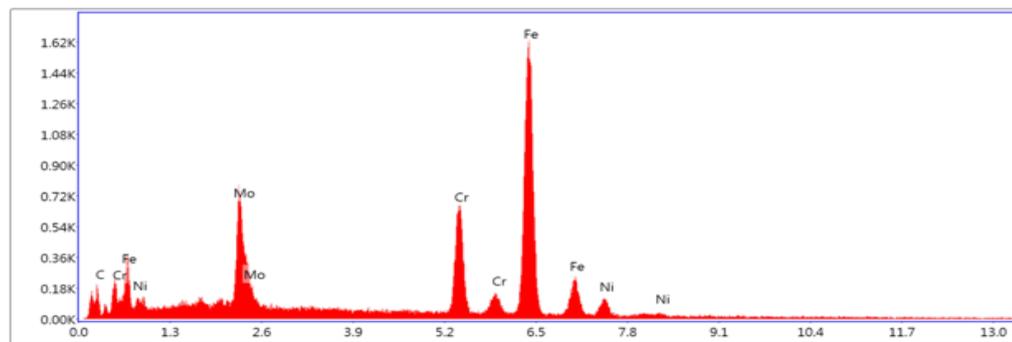
Amostra (4)

Fonte: Autoria própria (2016).

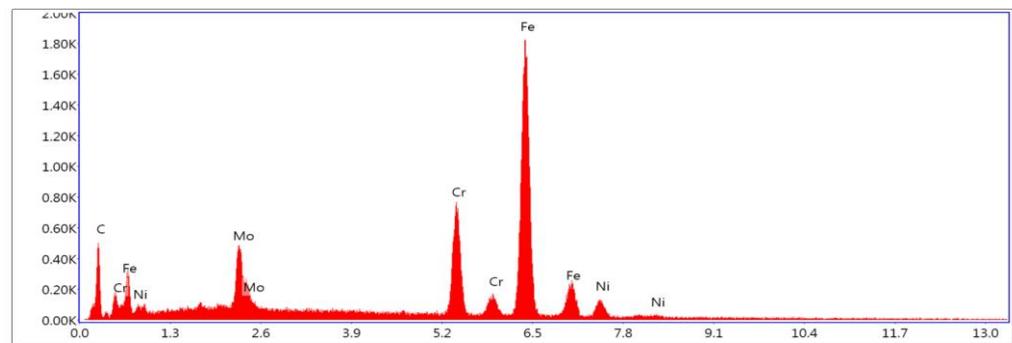
Figura 7 – Espectros da análise de EDS das amostras 5, 6, 7 e 8 tratadas.



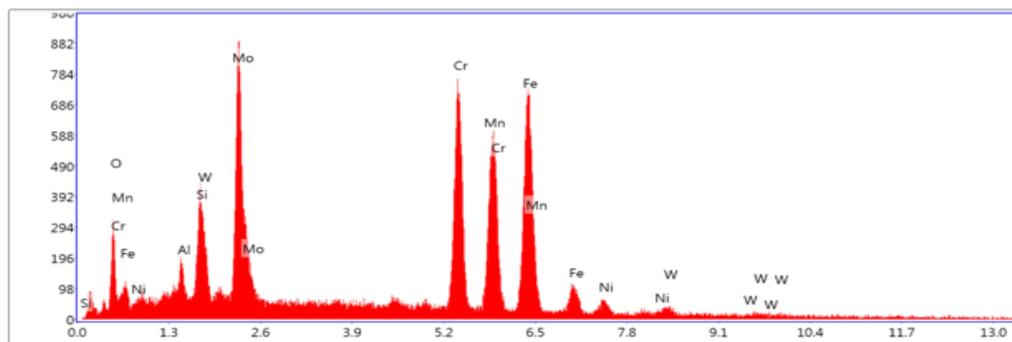
Amostra (5)



Amostra (6)



Amostra (7)



Amostra (8)

Fonte: Autoria própria (2016).

Os picos de molibdênio e tungstênio mostrados em posições diferentes se referem aos elementos depositados presentes na gaiola catódica de molibdênio juntamente com uma tampa do mesmo metal ou na condição em que a tampa utilizada foi de tungstênio. Já os picos de oxigênio e nitrogênio observados evidenciam a presença dos nitretos e óxidos formados provenientes do gás utilizado na produção do plasma, gás O₂ e/ou gás N₂.

Nas espectrografias de EDS de todas as amostras, pode-se observar a presença dos elementos ferro, cromo, níquel, carbono, molibdênio (pertencente ao aço) o que é nitidamente aceitável, pois essas deposições foram feitas em um substrato de aço inoxidável austenítico AISI 316, que é uma liga contendo tais elementos em sua composição. A seguir é apresentado o Quadro 4, onde mostra a análise quantitativa por EDS do percentual atômico dos elementos presentes nos filmes e substrato.

Quadro 4 – Análise quantitativa por EDS do percentual atômico encontrados nas amostras.

Análise quantitativa por EDS	N (%)	O (%)	Mo (%)	Cr (%)	Fe (%)	Ni (%)	W (%)
Amostra 1	15,9	9,4	10,1	10,3	39,2	3,4	-
Amostra 2	11,3	9,6	7,5	8,8	28,8	2,7	-
Amostra 3	-	9,0	10,4	10,5	38,3	3,6	-
Amostra 4	-	12,2	8,1	11,5	42,7	3,9	2,1
Amostra 5	-	33,5	8,9	12,0	43,5	3,7	-
Amostra 6	-	12,3	8,9	16,0	63,3	6,0	-
Amostra 7	-	8,2	7,2	13,6	51,5	4,4	-
Amostra 8	-	9,4	9,2	19,0	59,8	5,6	2,6

Fonte: Autoria própria (2016).

De acordo com a composição atômica do aço inoxidável AISI 316, pode-se observar que as quantidades presentes no Quadro 4 confirmam que os experimentos de EDS

apresentaram também os elementos presente no substrato. Por exemplo, a análise quantitativa em percentual atômico do molibdênio no aço, de acordo com o Quadro 1, é de 2,20%. Logo, sugere-se que essa diferença é devida ao molibdênio, oriundo da gaiola, o qual se encontra no filme depositado. Já a presença do elemento oxigênio (O) na amostra 1, possivelmente é proveniente dos óxidos residuais encontrados no conjunto gaiola-tampa ou nas paredes do reator, e que são removidos pelo gás hidrogênio durante o tratamento, já que não houve o gás oxigênio na atmosfera do mesmo.

O que justifica a presença de uma quantidade percentual do elemento nitrogênio na amostra 2 é o fato de que a única gaiola de molibdênio utilizada em todos os tratamentos ter seus furos contaminados pelo gás nitrogênio contido na atmosfera do tratamento anterior. As amostras 4 e 8 tratadas com a tampa da gaiola de tungstênio apresentam uma pequena quantidade percentual desse elemento. Isso é devido ao fato de que a tampa foi confeccionada com apenas um furo, diminuindo a taxa de deposição via plasma através do “arrancamento” desses átomos. Logo, temos o efeito do cátodo oco em apenas um furo, resultando também na pouca quantidade de óxidos de tungstênio formado nos filmes em relação aos óxidos de molibdênio.

Ao comparar as condições de tratamento das amostras 3 e 4, se observa apenas a mudança na variável tampa da gaiola, sendo mantidas as mesmas proporções em fluxo e os gases. Os valores na análise quantitativa por EDS do percentual atômico do elemento molibdênio foi de 10,4% para a amostra 3 e 8,1% para a 4, considerando também a quantidade já existente no substrato. A diferença de 2,3% se deve justamente pela quantidade adicional depositada da tampa de Mo, já que as gaiolas foram as mesmas e variou-se apenas a tampa. Logo, no filme depositado sobre a amostra 3 há a formação de uma maior quantidade de óxidos de molibdênio.

Para a amostra 5, há um maior percentual atômico do elemento oxigênio. Essa grande concentração se deve ao gás O₂ que não reage na presença do gás argônio, confirmando o grande percentual de oxigênio disponível para a formação dos óxidos nos revestimentos. Por fim, observa-se nesses espectros de EDS que a concentração de molibdênio na deposição se mostrou bastante acentuada em algumas amostras, comprovando a eficiência da deposição utilizando a gaiola catódica do metal. Os espectros das amostras 4 e 8 são os únicos que apresentam o elemento tungstênio, confirmando a presença da tampa do mesmo metal utilizado nos respectivos tratamentos.

Quanto à presença de oxigênio residual no processo, exceto aquele presente nos óxidos que compõem a camada do filme depositado, é proveniente das seguintes situações:

- Existência de ar atmosférico residual na câmara do reator;
- Oxidação das amostras e acessórios antes do processo;
- O tempo de “*pré-sputtering*” com o gás hidrogênio não foi suficiente para a limpeza dos óxidos da camada das amostras.

Dos seis experimentos de energia dispersiva de raios-x (EDS) realizados em cada amostra, conforme descrito na seção de apresentação das técnicas de caracterização de materiais presente neste trabalho, foi tomado uma média aritmética dos valores para a análise quantitativa por EDS do percentual atômico dos elementos encontrados nos filmes, valores estes dispostos no Quadro 4.

3.4 Análise por difração de raios-x (DRX)

Com a finalidade de estudar as fases presentes nas camadas formadas foram realizadas análise de DRX. Nas Figuras 8 e 9 são apresentados os espectros de raios-x para as oito amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316 submetidas ao tratamento de deposição por plasma utilizando a técnica de gaiola catódica. Através desses difratogramas verifica-se a presença dos

picos que caracterizam o material molibdênio e tungstênio para as posições 2θ de aproximadamente 30, 50, 60 e 80.

Essa constatação pode ser verificada através de comparação entre as intensidades de difração obtidas para as amostras e as intensidades das fases para o molibdênio e tungstênio presentes nas fichas JCPDS (“*Joint Commitee on Powder Diffraction Stands*”) 003-1181, 005-0506, 047-1081, 065-2421, 005-0452 e 002-0308 da ICDD (“*International Centre for Diffraction Data*”). De acordo com esses catálogos, as fases cristalinas presentes nas amostras foram MoN hexagonal (JCPDS N° 003-1181), MoO₃ ortorrômbico (JCPDS N° 005-0506, 047-1081 e 065-2421), MoO₂ monoclinico (JCPDS N° 005-0452) e WO₃ monoclinico (JCPDS N° 002-0308). Ressalta-se que os picos identificados nas Figuras 8 e 9 foram obtidos para todas as amostras avaliadas nas diversas condições de tratamento conforme o Quadro 2. Esses resultados de difração de raios-x confirmam os resultados da espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) e mostram que houve a formação de novas fases nas camadas de filme depositado sob plasma em temperatura de 400 °C por um período de 5 horas.

No difratograma de raio-x da amostra 1, os planos em aproximadamente 50° e 60° sugerem a presença da fase nitreto de molibdênio (MoN) e os planos em aproximadamente 110° e 120° sugere a formação de um composto de estrutura cristalina com a seguinte relação estequiométrica (Mo₈N₃) como era esperado. A posição desses planos contendo Mo associado ao N deve-se ao fato de que a gaiola e tampa foi confeccionada em molibdênio e o tratamento se deu numa atmosfera em que o gás nitrogênio (N₂) estava presente.

Nos difratogramas de raio-x das amostras 2 e 3, os planos em aproximadamente 50°, 52° e 60° sugerem a presença da fase trióxido de molibdênio (MoO₃) como também era esperado no tratamento. A posição desses planos contendo Mo associado ao elemento O se deve ao fato novamente de que a gaiola e tampa foram confeccionadas em molibdênio e os tratamentos agora se deram numa atmosfera em que o gás oxigênio (O₂) estava presente.

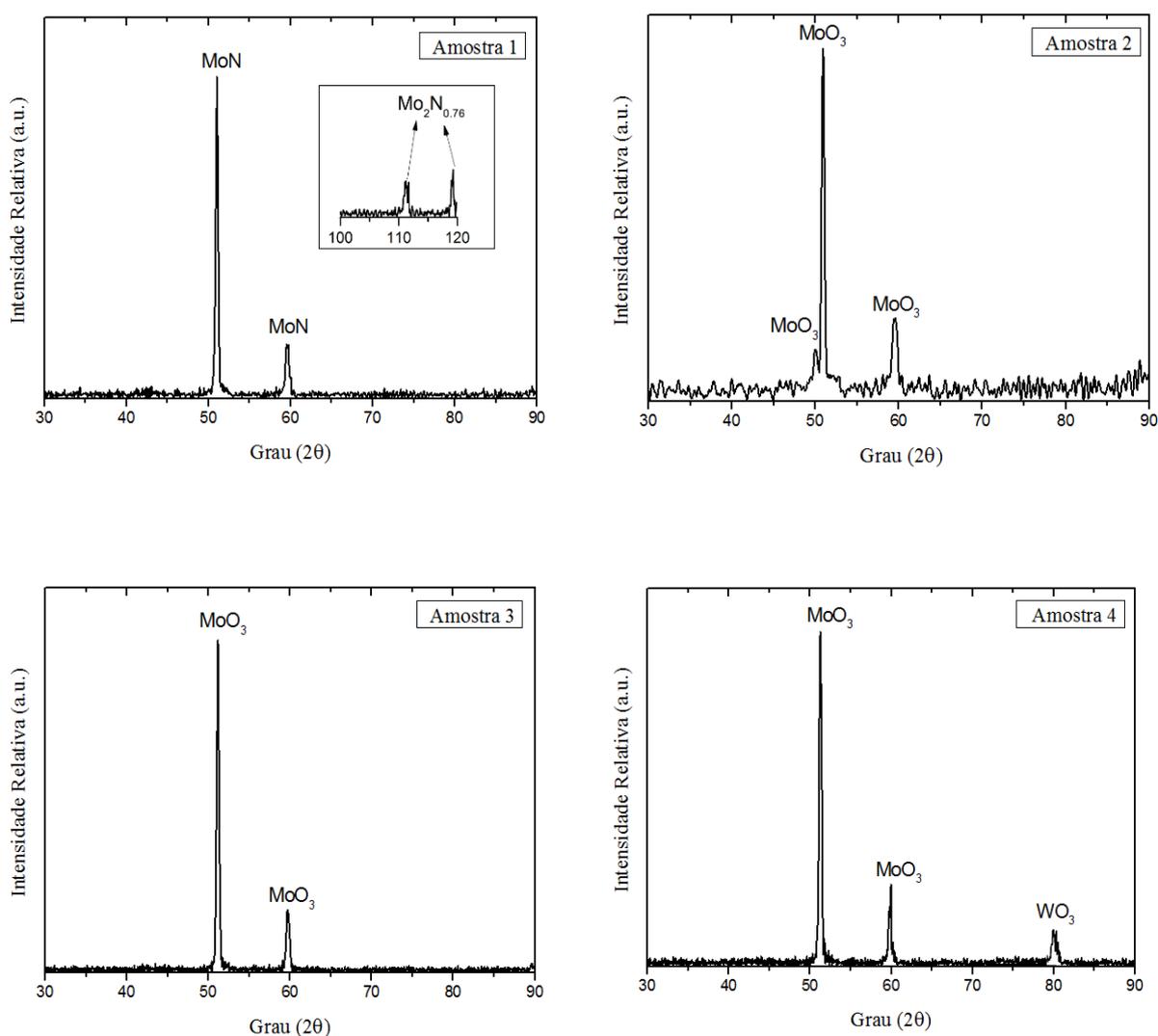
No difratograma de raios-x da amostra 4 sugere-se a presença da fase trióxido de tungstênio (WO_3) na posição aproximadas de 80° . Mais uma vez a posição desses planos contendo tungstênio (W) associado ao O se deve ao fato de que a tampa de tungstênio da gaiola estava presente e o tratamento aconteceu na presença o gás oxigênio (O_2). Nota-se também que para a amostra 4, o pico referente ao MoO_3 é proporcionalmente mais intenso do que aquele apresentado para a fase WO_3 . Como discutido anteriormente e confirmado pela análise quantitativa do percentual atômico no espectro EDS, o único furo presente na tampa da gaiola exerce pouca influência no processo de deposição. Para a mesma mistura gasosa (50 sccm O_2 e 50 sccm H_2) ocorre uma predominância da fase óxido de molibdênio, apresentando picos mais intensos no espectro de DRX.

A seguir, nos difratogramas de raio-x das amostras 5, 6 e 7, as posições dos planos sugerem a presença das fases anteriormente apresentadas. Observa-se dessa forma a semelhança dos tratamentos, variando apenas a proporção dos gases contidos no reator. Para a amostra 5, em especial, observa-se o pico referente à fase MoO_2 na posição aproximada de 30° . Utilizando a mistura gasosa (20 sccm O_2 e 80 sccm Ar) com excesso de gás oxigênio, a não reatividade do argônio contribui para a formação de uma quantidade maior de óxidos de molibdênio, apresentando picos mais intensos nos espectros de DRX. Ao comparar os espectros das amostras 5 e 7, temos praticamente as mesmas condições de tratamento, exceto a presença do gás hidrogênio altamente reativo na amostra 7. Através desses difratogramas é possível verificar a influência que o H_2 proporciona no desaparecimento da fase MoO_2 no filme depositado. Com a inclusão do citado gás, sugere-se que a quantidade gás oxigênio diminui em decorrência da reação com o H_2 , reduzindo dessa forma a quantidade de óxidos formados.

Por fim, no difratograma da amostra 8, as posições dos planos identificados sugerem presença das fases trióxido de molibdênio e dióxido de tungstênio (MoO_3 e WO_2), confirmando a presença desses elementos no filme depositado. Na posição do plano em aproximadamente

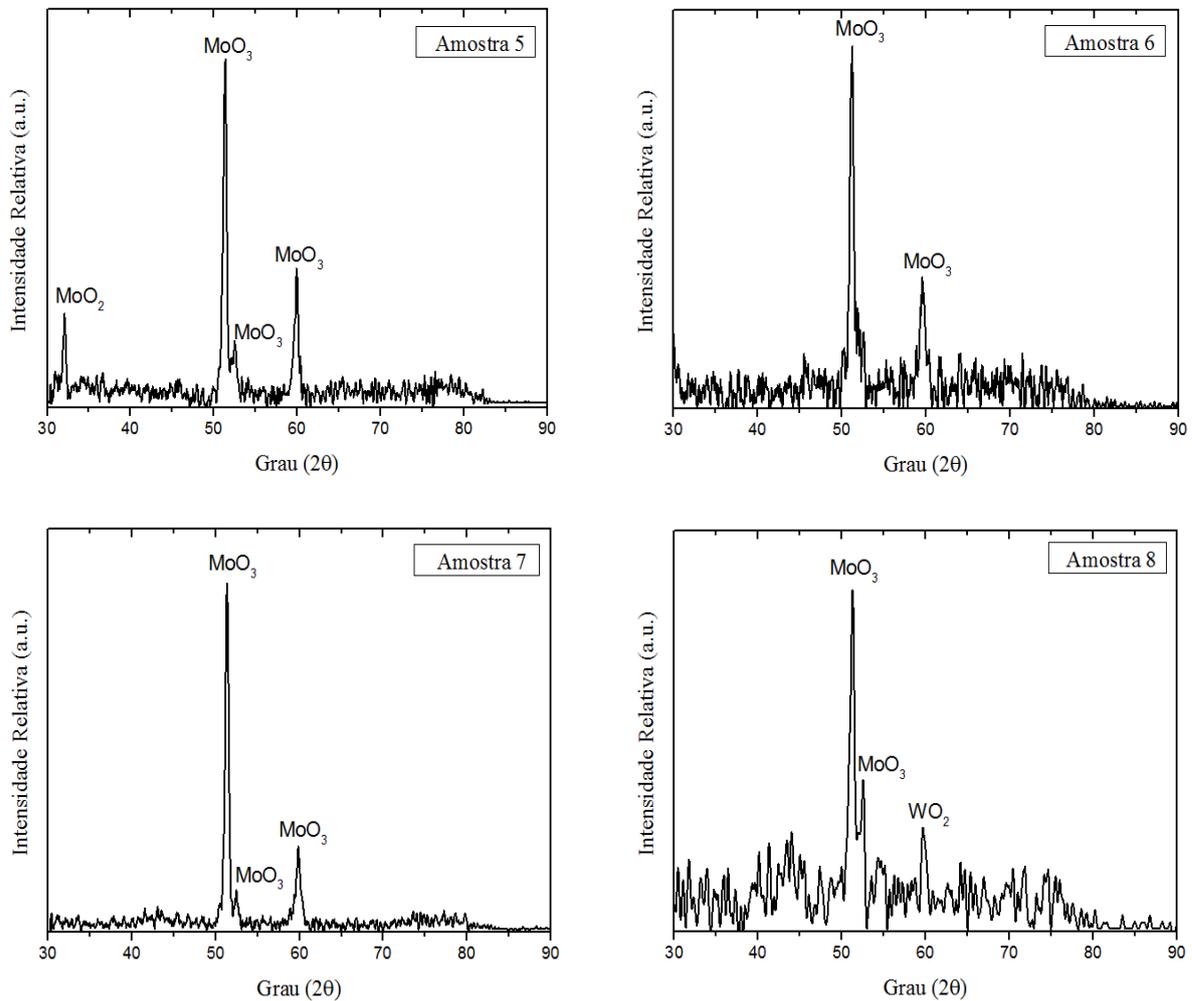
80°, observa-se a ausência da fase óxido de tungstênio em comparação com a amostra 4. Isso é justificado pela grande quantidade de ruídos presentes no difratograma, evidenciados pela perda de intensidade a partir da posição do plano em aproximadamente 50°. Da mesma forma como foi discutido para a amostra 4, o pico referente ao MoO₃ é proporcionalmente mais intenso do que aquele apresentado para a fase WO₃. O único furo presente na tampa de tungstênio (efeito de cátodo oco em um único furo) contribui muito pouco para a deposição do elemento tungstênio em comparação com o molibdênio presente na gaiola com vários furos.

Figura 8 – Difratogramas de raios-x para as amostras 1, 2, 3 e 4 de aço inoxidável austenítico AISI 316.



Fonte: Autoria própria (2016).

Figura 9 – Difratogramas de raios-x para as amostras 5, 6, 7 e 8 de aço inoxidável austenítico AISI 316.



Fonte: Autoria própria (2016).

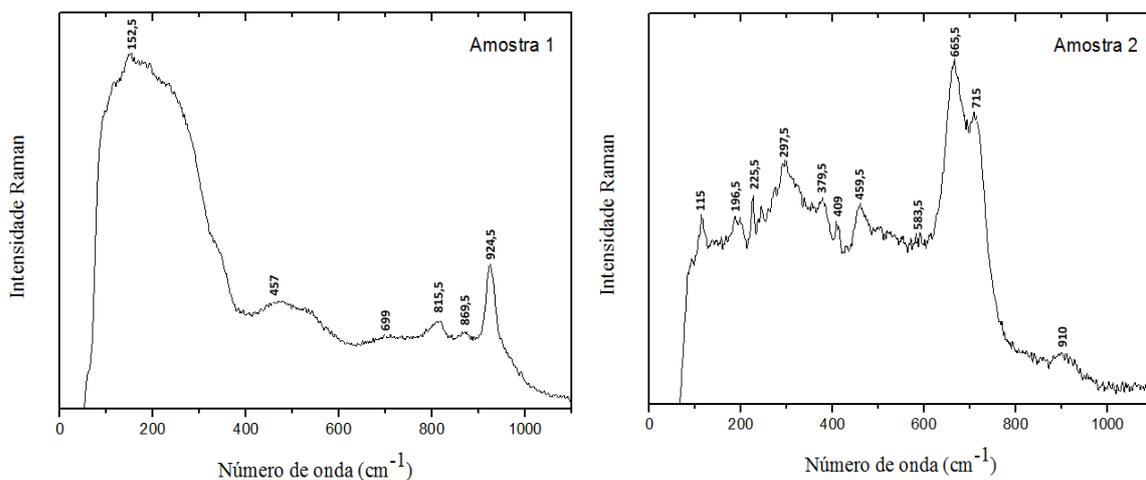
Pode-se observar que a composição gasosa em fluxo de volume dos gases presentes no plasma influencia de maneira direta a formação e o aparecimento das fases discutidas anteriormente. A presença do argônio nos tratamentos leva ao aparecimento de mais picos nos espectros de DRX, como por exemplo, a fase MoO₂ na posição planar de 30°. Para os casos estudados, quanto maior a quantidade de furos na tampa mais eficiente é o processo de deposição, pois há um aumento em sua taxa em consequência da maior probabilidade das espécies ativas presentes no plasma atingirem a superfície da amostra. Logo, as fases que possuem molibdênio estão em maior quantidade em relação as que possuem tungstênio.

Um dos interesses deste estudo foi a formação das fases de óxidos e nitretos de molibdênio ou óxido de tungstênio, para avaliar sua influência na resistência ao desgaste e aumento da dureza do aço base. Assim, uma explicação para esse maior valor de dureza pode ser fornecida através da análise das fases existentes no filme depositado, obtidas pelos espectros de difração de raios-x apresentados nas Figuras 8 e 9.

3.5 Análise por espectroscopia Raman

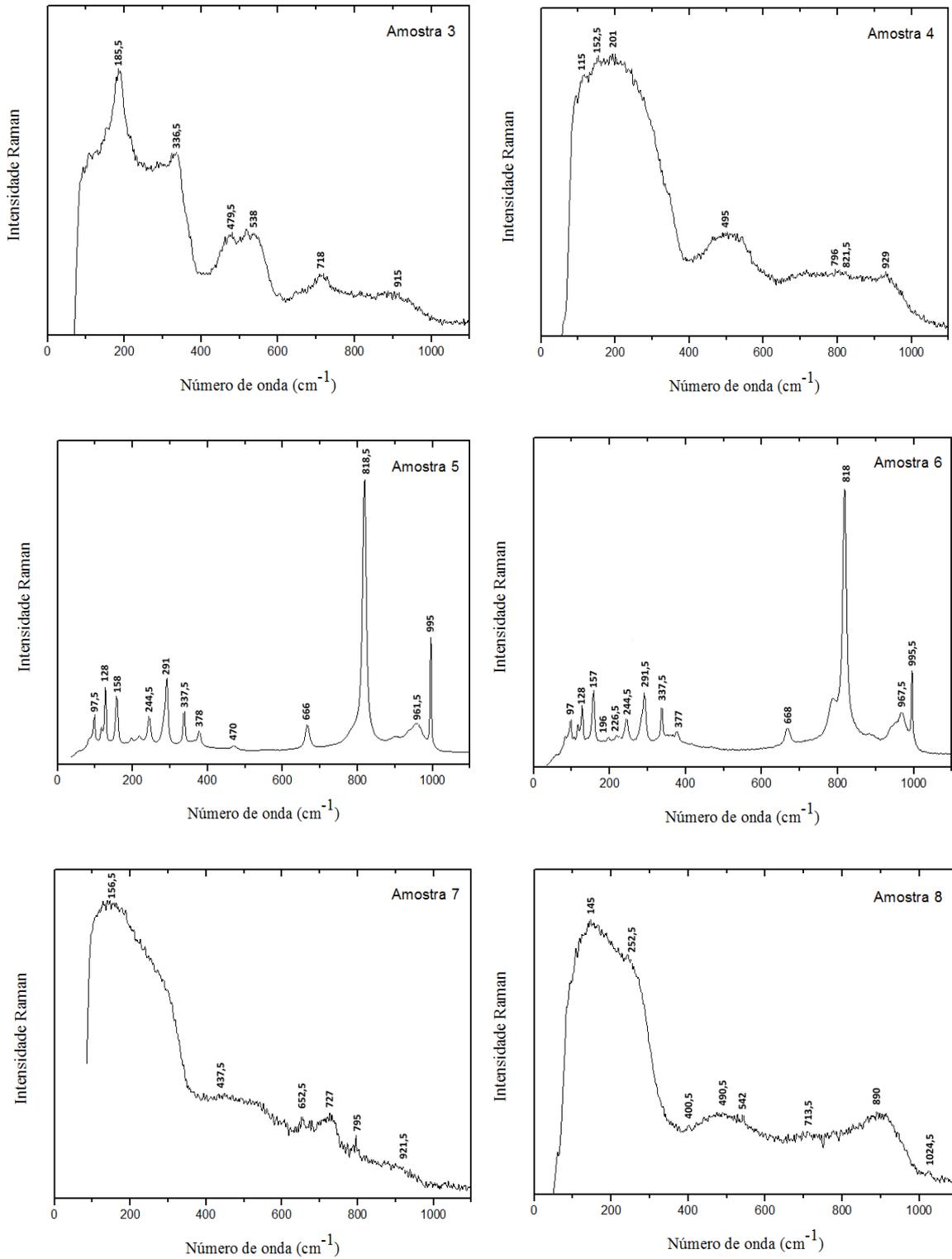
A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa e não-destrutiva, a qual fornece importantes evidências sobre a microestrutura dos filmes depositados. Os espectros Raman para as amostras tratadas sob diferentes condições de tratamento foram observados nos intervalos de números de onda de 0 – 1100 cm^{-1} . As Figuras 10, 11, 12 e 13 mostram esses espectros obtidos para os feixes de radiação laser com comprimentos de onda de 532 e 785 nm para excitação das oito amostras submetidas ao tratamento de deposição por plasma. Essas linhas de laser se justificam pela escolha de modos vibracionais com níveis de energias diferentes, para verificação de quais bandas do substrato poderiam interferir no espectro.

Figura 10 – Espectros Raman para o feixe de radiação laser 532 nm para as amostras 1 e 2.



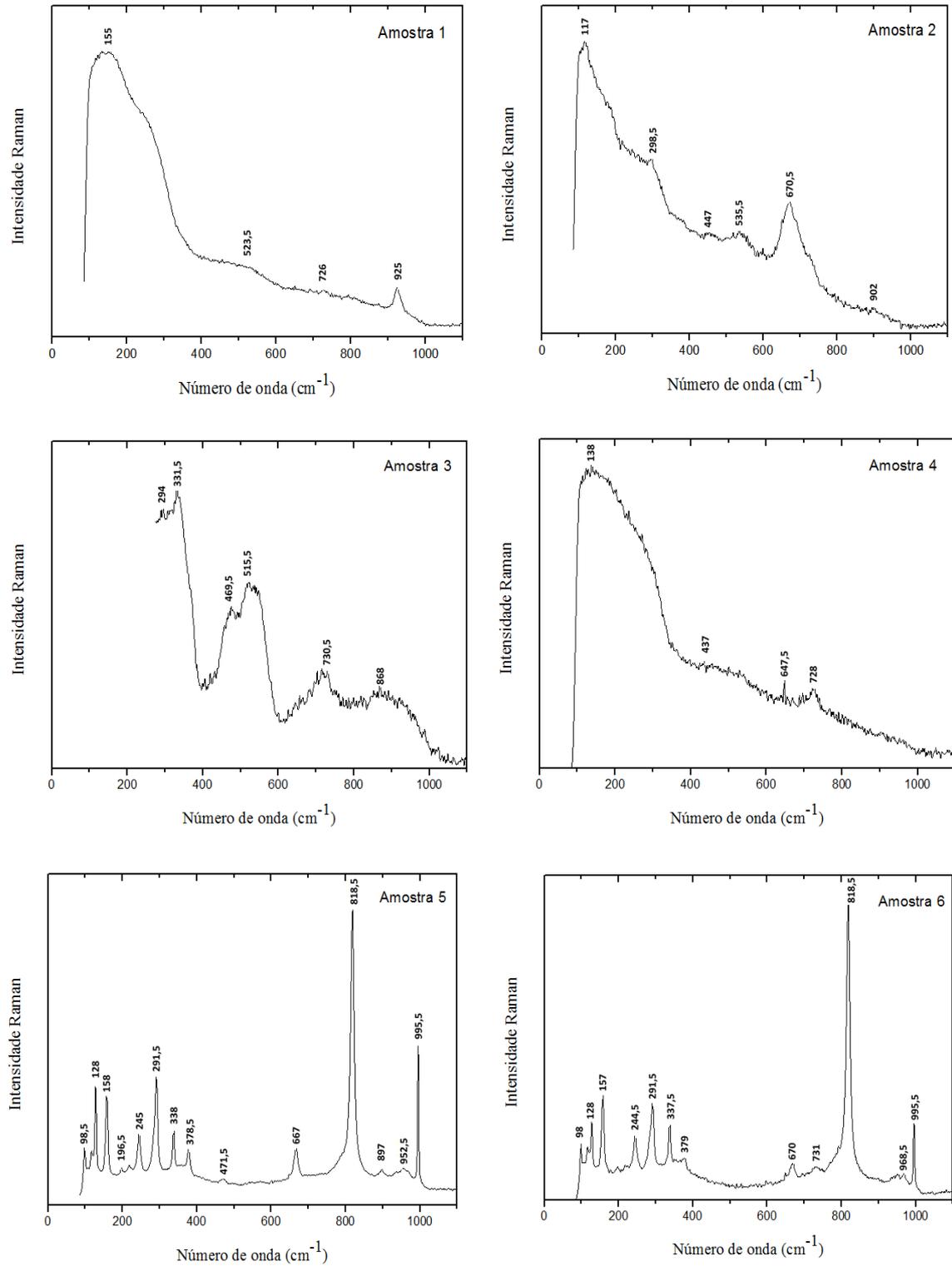
Fonte: Autoria própria (2016).

Figura 11 – Espectros Raman para o feixe de radiação laser 532 nm para as amostras 3, 4, 5, 6, 7 e 8.



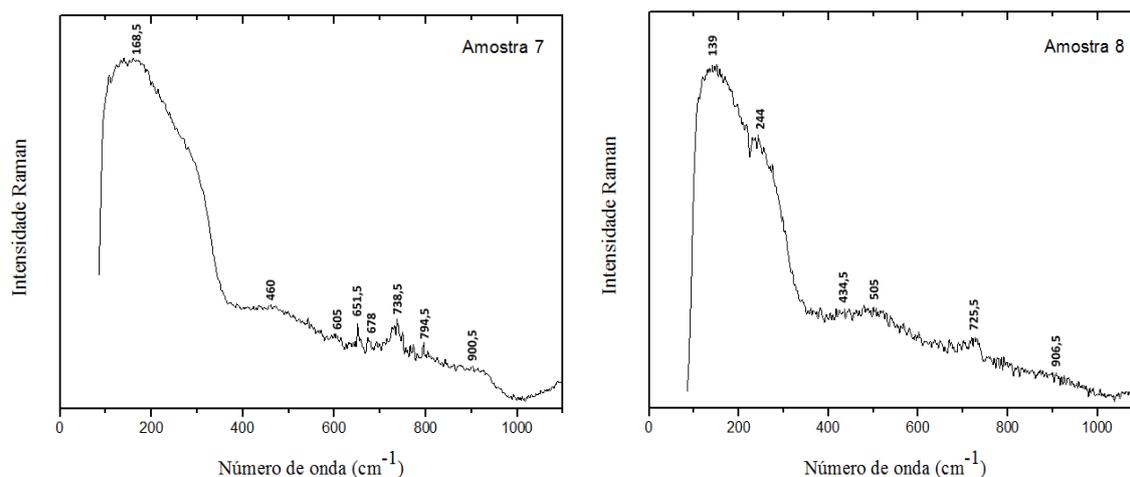
Fonte: Autoria própria (2016).

Figura 12 – Espectros Raman para o feixe de radiação laser 785 nm para as amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6.



Fonte: Autoria própria (2016).

Figura 13 – Espectros Raman para o feixe de radiação laser 785 nm para as amostras 7 e 8.



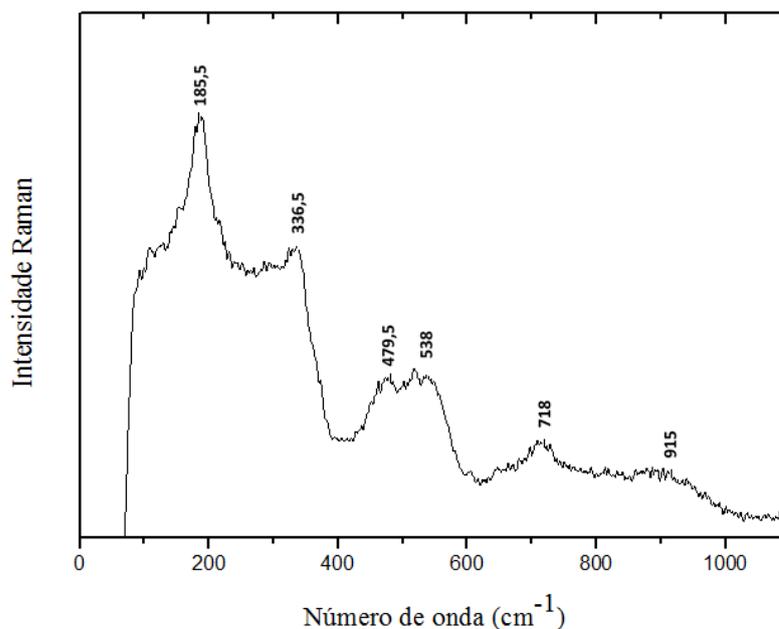
Fonte: Autoria própria (2016).

Os espectros Raman das amostras de 1 a 4 e, 7 e 8, no intervalo de 100 a 1000 cm^{-1} , apresentam duas bandas nos intervalos de 100 a 330 cm^{-1} , duas de 400 a 600 cm^{-1} e, outras duas de 600 a 1000 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 14. Esta forma do espectro é característica dos nitretos de materiais metálicos (Spengler and Kaiser, 1975; Spengler and Kaiser, 1976). Tais bandas foram identificadas no ZrN como: Longitudinal (LA) e transversal (TA) acústico para as bandas no intervalo de 100 a 330 cm^{-1} , Longitudinal (LO) e transversal (TO) ótico para as bandas no intervalo de 400 a 600 cm^{-1} . Quando há o aparecimento de uma terceira banda em aproximadamente 400 cm^{-1} , esta se refere a 2A. A banda em aproximadamente 700 cm^{-1} refere-se a A+O e a banda aproximadamente 1000 cm^{-1} refere-se a 2O.

O espectro para estes tipos de materiais, TiN, NbC, e ZrN que possuem simetria OH, o espalhamento Raman de primeira ordem é proibido. Porém, a porcentagem alta de defeitos nestas combinações induzem o aparecimento do espalhamento Raman de primeira e segunda ordem (Spengler and Kaiser, 1976). Craig (2006) *et al.*, obteve espectro similar aos espectros das amostras de 1 a 4 e, 7 e 8 para o Mo_2N . Embora as amostras de 1 a 4 e, 7 e 8 tenham

espectros similares aos de nitretos, apenas a amostra 1 foi produzida em ambiente de gás nitrogênio, todas as demais o gás utilizado foi o oxigênio.

Figura 14 – Espectro Raman característico dos nitretos de materiais metálicos.



Fonte: Autoria própria (2016).

De acordo com os espectros Raman das amostras 5 e 6, a deposição de óxidos de molibdênio pode ser comprovada. Foi registrado o espectro de referência a partir da fase α -MoO₃. Os espectros mostram a região de vibração do composto MoO₃ no intervalo de 150 a 1100 cm⁻¹. As vibrações de encurtamento (δ) e estiramento (ν) geralmente aparecem no intervalo de 150 a 600 cm⁻¹ e 600 a 1000 cm⁻¹, respectivamente. O intervalo de números de onda, entre 150 a 400 cm⁻¹, está associado aos modos vibracionais Mo–O tipo tesoura, torção, rotação e translação da cadeia inflexível de MoO₄. No intervalo para as maiores faixas de números de onda, entre 600 a 1000 cm⁻¹, os espectros Raman das Figuras 10, 11, 12 e 13 apresentam três picos bem definidos localizados em 665, 819 e 992 cm⁻¹, atribuídos às vibrações

de estiramento $\nu(\text{O-Mo}_3)$, $\nu(\text{O-Mo}_2)$ e $\nu(\text{O-Mo})$, respectivamente. Esses picos são considerados as “impressões digitais” da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ (Diaz-Droguett *et al.*, 2012).

Um detalhe completo das posições nos espectros Raman para a fase $\alpha\text{-MoO}_3$ e suas atribuições vibracionais também pode ser encontrado em (Camacho-López *et al.*, 2011). Finalmente, o pico a 994 cm^{-1} é a vibração típica das ligações duplas terminais (Mo=O) e aparece como uma banda estreita no espectro devido ao seu caráter não polar.

Para todas estas amostras, as bandas Raman foram atribuídas com base nos dados da literatura (Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications). Ainda de acordo com a Figura 14, a banda em 710 cm^{-1} no espectro está relacionada com as vibrações combinadas do estiramento assimétrico do Mo-O-Mo do MoO_2 e com o estiramento simétrico de MoO_4 . A banda larga em 500 cm^{-1} , é atribuída à vibração de flexão simétrica de MoO_4 e, ao mesmo tempo, vibração de estiramento simétrica das ligações Mo-O-Mo que são formadas pelo vértice compartilhando MoO_4 . A banda muito forte com um máximo de cerca de 186 cm^{-1} observado em todos os espectros Raman está associada à dispersão de luz devido às vibrações de tipo acústico das microrregiões ordenadas dentro dos materiais. Contudo, a forma espectral deste pico é a mesma para diferentes materiais e não depende normalmente das suas composições químicas.

Os resultados de Raman indicam que a razão H/O resulta numa formação progressiva de unidades estruturais básicas de MoO_4 e principalmente de MoO_3 indicado pelas bandas que caracterizam esta estrutura. Os espectros característicos de MoO_3 foram obtidos nas amostras 5 e 6 e estão de acordo com os resultados de raios-x.

4. CONCLUSÃO

Em função dos resultados e das análises realizadas nas oito amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316 revestidas por filmes finos depositados por plasma via técnica de gaiola catódica, com suas respectivas condições de tratamento, este trabalho permitiu concluir o seguinte:

1. O tratamento de deposição por plasma, com gaiola catódica de molibdênio e tampa de tungstênio ou molibdênio, confere ao aço inoxidável austenítico uma melhora nas propriedades mecânicas do material evidenciado pelo aumento da dureza superficial da amostra. Esse melhoramento é favorecido com a adição da camada de filmes finos de óxidos ou nitretos de molibdênio e/ou óxidos de tungstênio;

2. As análises visuais e de microdureza Vickers mostram que a deposição por plasma, nas amostras tratadas em gaiola catódica, apresenta uma completa uniformidade do revestimento formado e um aumento da dureza na sua superfície, tornando o tratamento confiável e viável;

3. A deposição a plasma com utilização de gaiola catódica possibilita a obtenção de durezas de camada com um aumento de até seis vezes em relação à microdureza do substrato, para amostras tratadas sob plasma de 400°C e 1,5 torr de pressão por um tempo de 5 horas, com a mistura gasosa de 50 sccm H₂ e 50 sccm O₂;

4. A análise das imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) comprovou a homogeneidade estrutural dos revestimentos (filmes finos), apresentando uma textura uniforme, planar e contínua;

5. Os espectros e as análises quantitativas realizadas pelo EDS nos permitiu avaliar a presença dos elementos tungstênio (W) e molibdênio (Mo) decorrentes dos processos de tratamento nas amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316, comprovando a deposição de filmes contendo óxidos ou nitretos desses elementos;

6. Os difratogramas obtidos através das análises de DRX permitiu detectar a presença de nitretos de molibdênio (MoN), óxidos de molibdênio (MoO, MoO₂ e MoO₃) e óxidos de tungstênio (WO₂, WO₃) nas amostras tratadas. Essas fases são as principais responsáveis pela elevada dureza confirmadas nas análises de microdureza vickers mostradas no Quadro 3.

7. As análises dos espectros através da espectroscopia Raman possibilitaram comprovar a deposição de filmes a base de molibdênio e tungstênio nas amostras de aço inoxidável austenítico. Esta técnica pode ser utilizada como caracterização qualitativa da microestrutura de filmes finos contendo óxidos ou nitretos de molibdênio e/ou óxido de tungstênio por ser uma caracterização não destrutiva e não invasiva.

Por fim, os resultados obtidos nesse trabalho poderão se difundir na indústria metal-mecânica, pois no caso específico de uma ferramenta de corte com melhores propriedades tribológicas, como resistência ao desgaste e aumento de dureza superficial, tem uma maior vida útil refletindo numa maior produção destas e uma redução nos custos consideráveis.

5. REFERÊNCIAS

Alves Jr, Clodomiro. (2001). Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações. Natal: Ed. UFRN, 109p.

Alves Júnior, C. *et al.* (2006). Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge. In: *Surface and Coatings Technology*, v.200, n.11, p. 3657-3663. ISSN 0257-8972.

Araújo, F.O.D. (2006). Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Araújo, F.O.D.; Sousa, R.R.M.D. *et al.* (2009). Deposição de filme metálico em amostras de vidro em gaiola catódica. In: *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.27, n.3, p.149-152.

Bailey, E.; Mcmillan, P.F. (2010). High pressure synthesis of superconducting nitrides in the MoN–NbN system. In: *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 4176-4182.

Bénard, P.; Seguin, L.; Louer, D. Figlarz, M. (1994). Structure of MoO₃ by conventional X-ray powder diffraction. In: *Journal of Solid State Chemistry*, v. 108, p. 170-176.

Bendo, T., Maliska, A. M., Acuña, J. J. S., Binder, C., Hammes, G., Consoni, G., and Klein, A. N. (2016). The effect of Mo on the characteristics of a plasma nitrided layer of sintered iron. In: *Applied Surface Science*, v.363, p.29-36.

Camacho-López, M. A. *et al.* (2011). Micro-Raman study of the m-MoO₂ to α -MoO₃ transformation induced by cw-laser irradiation. In: *Optical Materials*, v. 33, n. 3, p. 480-484.

Chen, C.C.; Liang, N.T.; Tse, W.S.; Chen, I.Y and Duh, J.G. (1994). Raman Spectra of Titanium Nitride Thin Films. In: *Chinese Journal of Physics*. n. 2, v. 32, p. 205-210.

Chiaverini, V. (1986). *Materiais de Construção Mecânica*, 2a ed., São Paulo, McGraw-Hill.

Collins, G. A.; Hutchings, R.; Short, K. T.; Tendys, J.; Li, X. and Samandi, M. (1995). “Nitriding of austenitic stainless steel by plasma immersion ion implantation”. In: *Surface and Coatings Technology*, v. 74-75, pp. 417-424.

Cousin, P; Ross, R. A. (1990). Preparation of Mixed Oxides: In: *A Review Materials. Science and Engineering A*, v. 130, p.119-125.

Craige, L. Bull; Paul F. McMillan, Emmanuel S., Kurt, L. (2006). Determination of the crystal structure of δ -MoN by neutron diffraction. In: *Journal of Solid State Chemistry*. v. 177, p.1488-1492.

Christiansen, T., Somers, M.A.J. (2004). On the crystallography structure of S-phase. In: *Scripta Materialia*, v. 50, p. 35-37.

Daudt, N. F. (2012). Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Natal.

Diaz-Droguett, D. E., El Far, R., Fuenzalida, V. M., and Cabrera, A. L. (2012). In situ-Raman studies on thermally induced structural changes of porous MoO₃ prepared in vapor phase under He and H₂. In: *Materials Chemistry and Physics*, v. 134, n. 2, p. 631-638.

Guowei Li; Changsheng Li; Hua Tang; Kesheng Cao; Juan Chen; Fangfei Wang and Yue Jin. (2010). Synthesis and characterization of hollow MoS₂ microspheres grown from MoO₃ precursors. In: *Journal of Alloys and Compounds*. v.501, p. 275-281.

Jauberteau, I., Jauberteau, J. L., Touimi, S., Merle-Méjean, T., Weber, S., & Bessaudou, A. (2012). A thermochemical process using expanding plasma for nitriding thin molybdenum films at low temperature.

Jauberteau, I.; Mayet, R.; Cornette, J.; Bessaudou, A. (2015). A reduction–nitridation process of molybdenum films in expanding microwave plasma: Crystal structure of molybdenum nitrides. In: *Surface and Coatings Technology*, v. 270, p. 77-85.

Joint Committee On Powder Diffraction Standards (JCPDS). International Center for Diffraction Files, 1999.

Kühn, Sven et al. (2011). Structure and properties of molybdenum oxide nitrides as model systems for selective oxidation catalysts. In: *Chemistry Central Journal*, v.5, n.1, p.1.

Lee, J. D. (2003). Química inorgânica não tão concisa. 5ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher.

Mashreghi, A. R.; Soleimani, S. M. Y.; Saberifar, S. (2013). The investigation of wear and corrosion behavior of plasma nitrided DIN 1.2210 cold work tool steel. In: *Materials & Design*, v. 46, p. 532-538.

Menthe, E., Rie, K. T., Schultze, J.W. and Simson, S. (2000). “Structure and properties of plasma nitrided stainless steel”. In: *Surface and Coatings Technology*, v.75, p.412-416.

Menthe, E. Rie, K. T. (2000). Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. In: *Surface and Coatings Technology*. v. 199, p. 116-119.

Ohring, M. (2001). Materials science of thin films: Academic Press.

Pinedo, C. E., Tschiptschin, A. P. (2010). Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. In: *Revista Escola Minas, REM*, v.63, n.1, p.137-141.

Rolinski, E. (2013). Effect of Plasma Nitriding Temperature on Surface Properties of Austenitic Stainless Steel. In: *Surface Engineering*, vol.3 n. 1. p.35-40.

Seshan, K. (2012). Handbook of thin film deposition. William Andrew, ISBN 1437778747.

Smith, E. E G. (2005). Dent. Modern Raman spectroscopy: a practical approach: John Wiley & Sons.

Splenger, W.; Kaiser, R. (1975). Resonant Raman Scattering in a Superconducting transition metal compound-TiN. In: *Solid State Communications*, v.17, p.19-22, Pergamon Press.

Splenger, W.; Kaiser, R. (1976). First and Second Order Raman Scattering in Transition Metal Compound. In: *Solid State Communications*, v.18, p.881-884, Pergamon Press.

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

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

Sousa, R. R. M. D., F. De Araújo, *et al.* (2007). Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. In: *Materials Science and Engineering: A*, v.465, n.1, p.223-227.

Sousa, R.M.; De Araújo, F.O.; Barbosa, J.C.P.; Oliveira, R.S.; Ribeiro, K.J.B.; Mendes, M.W.D.; Alves Júnior, C. (2013). Nitretação em gaiola catódica: influência do tempo de tratamento. In: *Revista Matéria*, v. 13, n. 1, pp. 119-124.

Sousa, Romulo R.M *et al.* (2015). Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicon substrates. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 33, n.4, p.41502(1-5).

Sousa, R.M.; De Araújo, F.O.; Gontijo, L.C.; Costa, J.A.P.; Nascimento, I.O.; Alves Júnior, C. (2013). Cathodic Cage Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel (AISI 316): Influence of the Working Pressure on the Nitrided Layers Properties. In: *Materials Research*, ISSN 1516-1439.

Sousa, R. R. M.; F. O. De Araújo, J. A. P. Da Costa, A. De S. Brandim, R. A. De Brito, C. Alves Jr. (2012). Cathodic Cage Plasma Nitriding: An Innovative Technique. In: *Journal of Metallurgy*. Article ID 385963, 6 pages.

Sousa, R.M.; De Araújo, F.O.; Gontijo, L.C.; Costa, J.A.P.; Nascimento, I.O.; Alves Júnior, C. (2013). Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): Influence of the different ratios of the (N₂/H₂) on the nitrided layers properties. In: *Vacuum*, v. 86, p. 2048-2053.

Sousa, R.R.M.; De Araújo, F.O.; Costa, T.H.C.; Nascimento, I.O.; Alves Júnior, C; Santos, F.E.P.; Feitor, M.C. (2015). Thin TiN and TiO₂ Film Deposition in Glass Samples by Cathodic Cage. In: *Materials Reseach*, v. 18, p. 347-352.

Sousa, R. R. M., De Araújo, F. O., Da Costa, J. A. P., Dumelow, T., De Oliveira, R. S., & Alves, C. (2009). Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position. In: *Vacuum*, v. 83, n. 11, p. 1402-1405.

Sousa, R. R. M. D., Araújo, F. O. D., Costa, J. A. P. D., Nishimoto, A., Viana, B. C., & Alves Jr, C. (2016). Deposition of TiO₂ Film on Duplex Stainless Steel Substrate Using the Cathodic Cage Plasma Technique. *Materials Research*, n.19(5), p. 1207-1212.

“Stainless Steels” (1999). ASM, Specialty Handbook.

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

Villares Metals. (2009). Aços ferramenta para trabalho a frio. Catálogo técnico.

Wasa, K., M. Kitabatake, *et al.* (2004). Thin film materials technology: sputtering of control compound materials: In: *Springer*.

Zheng, L., Ramalingam, S. (1986). Multi-layer and composite structures for advanced coatings. In: *Surface and Coatings Technology*, v. 81, p. 52-71.

Zheng L., Xu Y., Jin D., Xie Y. (2010). Well-aligned molybdenum oxide nanorods on metal substrates: solution-based synthesis and their electrochemical capacitor application. In: *Journal of Materials Chemistry*. v. 20, p. 7135-7143.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos, discussões e conclusões abordadas nessa pesquisa, algumas sugestões e perspectivas para trabalhos futuros devem ser destacadas, principalmente quanto à utilização de outros mecanismos de caracterização, como:

1. Realizar a técnica de caracterização por microscopia ótica (MO) ou microscopia eletrônica de varredura (MEV), com objetivo de obter a espessura de camada dos filmes depositados no aço;
2. Realizar ensaios de microscopia de força atômica com a finalidade de obter imagens dos filmes com resolução atômica, além de mapear certas propriedades mecânicas e físico-químicas dos materiais que o compõem;
3. Realizar ensaios de corrosão com o objetivo de verificar a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316 após o tratamento;
4. Caracterizar as amostras através de ensaios de resistência ao risco com a finalidade de verificar o melhoramento nas propriedades tribológicas, onde é realizado um levantamento do perfil superficial da amostra a fim de se determinar os valores de recuperação elástica do aço inoxidável AISI 316;
5. Estudar a variação dos parâmetros de tratamento (pressão, temperatura e fluxo de gases) na deposição dos filmes através da técnica de gaiola catódica;
6. Variar o tempo de tratamento para analisar o aumento da espessura do revestimento devido a taxa de deposição.