

Influência das espécies do plasma na modificação das propriedades superficiais do titânio tratado por plasma de N₂ - Ar - O₂

Influence of plasma species on the surface properties modification of titanium treated with a N₂-Ar-O₂ plasma

Braz, D.C.¹; Barbosa, J.C.P.¹; Nunes Filho, A.¹;
Rocha, R.C.S.¹; Silva, D.R.²; Alves JR, C.¹

¹ LABPLASMA Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma,
Campus Universitário, s/n, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil, 59072-570
e-mail: cavalle@yahoo.com.br ;

² NEPGN Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural, Campus Universitário, s/n,
Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil, 59072-570
e-mail: julio@dfte.ufrn.br ; antonio.jr.materiais@gmail.com , ricardocesarsr@gmail.com.br ;
djalma@ccet.ufrn.br ; clodomirolr@hotmail.com

RESUMO

O presente estudo mostra uma relação entre o comportamento das espécies ativas do plasma com as propriedades superficiais do titânio. Para tanto, espécies ativas como N₂⁺ (391,4 nm) e O (844,6 nm) foram analisadas por espectroscopia de emissão óptica (OES) em plasma produzido por uma mistura de gases N₂ - Ar - O₂. O fluxo de nitrogênio e argônio foram fixados em 1 e 4 sccm (centímetro cúbico padrão), respectivamente e o fluxo de oxigênio foi variado entre 2 e 4 sccm. Este processo apresentou uma não linearidade da intensidade da espécie N₂⁺ (391,4 nm) com o aumento do fluxo de O₂, onde no fluxo de 3 sccm apresentou maior intensidade comparado com os demais fluxos utilizados. Foi observado que as espécies ativas influenciam na modificação das propriedades após o tratamento a plasma. As espécies N₂⁺ (391,4 nm) mostraram ser mais efetivas na formação de fases de nitreto. Os parâmetros de rugosidade foram mais altos quando as espécies N₂⁺ (391,4 nm) apresentavam maior intensidade. A dureza foi maior para o fluxo onde houve maior intensidade da espécie N₂⁺ (391,4 nm). Medidas de tensão superficial também apresentaram maiores valores para o fluxo onde as espécies N₂⁺ (391,4 nm) estavam em maior evidência. Enquanto, a espécie N₂⁺ (391,4 nm) influenciou na componente dispersiva, a espécie O (844,6 nm) teve influência na componente polar.

Palavras-chave: espécies ativas, oxinitretos, titânio, diagnóstico de plasma, OES.

ABSTRACT

The present study correlates plasma active species with titanium surface properties. This was achieved by performing optical emission spectroscopy (OES) analysis of N₂⁺ (391.4 nm) and O (844.6 nm) within a N₂-Ar-O₂ plasma. The fluxes of gases were established to be 1 and 4 sccm (standard cubic centimeter) for nitrogen and argon, while that of oxygen was varied between 2 and 4 sccm. A non-linearity of the intensity of N₂⁺ (391.4 nm) species with the increase on O₂ flux was observed with an intensity peak at 3 sccm. It was also concluded that the active species influence the modification of properties after the plasma treatment. The N₂⁺ (391.4 nm) species were more effective to form nitrides and the surface roughness was bigger when those species presented higher intensity. Surface hardness and surface stress were also higher whenever using higher intensity fluxes of N₂⁺ (391.4 nm). Furthermore, while the N₂⁺ (391.4 nm) specie influenced the dispersive component, the O (844.6 nm) specie influenced the polar component.

Keywords: plasma active species; oxynitrides, titanium, plasma diagnosis, OES.

1. INTRODUÇÃO

Compostos de titânio estão sendo extensivamente estudados devido ao largo número de aplicações industriais, quando são adicionados em sua rede cristalina, elementos como hidrogênio, carbono, nitrogênio ou oxigênio. A grande afinidade do titânio com estes elementos ocorre porque este metal apresenta configuração eletrônica incompleta, em outras palavras, possui orbitais d livres que promovem a formação de ligações químicas com elementos intersticiais (H, C, N e O) [1, 2].

Com o intuito de aumentar as aplicações do titânio em setores industriais, diversos processos vêm sendo desenvolvidos nas áreas de proteção de superfície, contatos elétricos, barreiras de difusão, aspectos catalíticos, entre outras [3, 4]. Dentre estes pode ser citado a transformação do composto TiN para TiO₂ que pode ser realizada apenas variando a razão dos elementos N/O no processo, levando a uma modificação de suas propriedades como por exemplo, a de condutor (TiN) para isolante (TiO₂) [5]. Esta mudança de propriedades é explicada pela sobreposição entre os orbitais 2p do nitrogênio e oxigênio e os orbitais d do titânio. Além disso, em anos recentes, diversas pesquisas têm sido conduzidas, principalmente devido a sua biocompatibilidade e a sensível modificação de suas propriedades, como fricção, absorção óptica, dureza, molhabilidade e desgaste, entre outras, quando elementos intersticiais como hidrogênio, carbono, nitrogênio ou oxigênio são introduzidos em sua rede cristalina [6, 9, 10]. Isto implica a importância da necessidade de controlar a composição e a estrutura durante o processamento superficial do titânio [7, 8, 11]. Devido a essas vantagens, o estudo das espécies do plasma tem recebido amplo investimento na intenção de aperfeiçoar processos utilizados nesses setores, utilizando técnicas capazes de analisar o plasma, como a espectroscopia de emissão óptica (OES), sonda de lagmuir, espectroscopia de massa, entre outras, e técnicas indiretas aplicadas em amostras expostas à ação do plasma, como por exemplo, ensaios de dureza, medidas de espessura da camada tratada, ensaios de ângulo de contato e tensão superficial, atrito [33, 34, 35, 36]. A espectroscopia de emissão óptica (OES), onde as espécies excitadas são detectadas, têm sido usadas como uma importante ferramenta para o diagnóstico de plasma durante muitos anos. Esta informa sobre a formação de íons e radicais no plasma. A informação da variação do sinal de OES (características do plasma) com as alterações nos parâmetros do processo, ou seja, a correlação entre esse sinal e as propriedades dos materiais estão sendo muito utilizados para a otimização da qualidade das superfícies, tornando o OES potencialmente valioso para o controle dos processos [13, 14, 16, 17, 30].

Dentre as diferentes espécies que formam o plasma, partículas iônicas ou neutras, existem algumas que apresentam uma importante função, frente às demais, na modificação de uma propriedade particular, e conhecer esta informação promove uma maior confiabilidade ao processo. A relação entre as espécies do plasma e as propriedades da superfície tem sido investigada por diversos autores [12, 13, 14, 15]. A fim de compreender o mecanismo que conduz a formação de materiais com parâmetros mais relevantes, é necessário investigar os parâmetros do plasma e os fenômenos que ocorrem nele. As reações que ocorrem no plasma bem como a concentração das espécies ativas são um papel chave nos principais processos de modificação de propriedades dos materiais [16, 17, 18]. A determinação das densidades atômicas de nitrogênio e oxigênio é essencial na compreensão e aperfeiçoamento do plasma em processos de produção de materiais microeletrônicos. Estes elementos possuem uma função chave em processo como etching e síntese de nitretos e óxidos, tornando assim o conhecimento das espécies atômicas do plasma um assunto de interesse significativo [29]. Jeong estudou os efeitos dos parâmetros de processo do plasma por OES e observou que a intensidade das espécies ativas de nitrogênio, especialmente o nitrogênio molecular excitado (N₂⁺) com linha espectral 391.4 nm, pode ser relacionado com o comportamento da formação da camada nitretada [28]. O presente trabalho tem como principal objetivo, analisar por OES o comportamento das espécies ativas N₂⁺ (391,4 nm) e O (844,6 nm) em um plasma de argônio e nitrogênio quando oxigênio é adicionado. E, junto a isso analisar a influência destas espécies na modificação das propriedades superficiais do titânio tratados nesta mesma atmosfera de plasma.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O diagnóstico do plasma por OES foi realizado em atmosfera dos gases N₂ - Ar - O₂. O fluxo dos gases nitrogênio e argônio foi mantido constante em 1 e 4 sccm, respectivamente, enquanto oxigênio foi variado de 1 a 4 sccm. Os espectros de emissão do plasma foram obtidos por espectroscopia de emissão óptica (OES) para todas as atmosferas. Curvas de intensidade das espécies N₂⁺ (391,4 nm) e O (844,6 nm) como uma função do fluxo de oxigênio foram usadas para escolher as condições de oxinitretação. A condição escolhida foi aquela onde os valores de intensidade da espécie N₂⁺ (391,6 nm) foram máximos (3 sccm). Valores antes e depois deste máximo (2 sccm e 4 sccm, respectivamente) foram também escolhidos como condições de

tratamento em ordem de comparar a contribuição da influência dos gases e das espécies do plasma na propriedades superficiais do titânio oxinitretado.

Amostras de titânio comercialmente puro grau 2, com 15 mm de diâmetro e 1.5 mm de espessura, foram tratadas com fluxo de nitrogênio e argônio de 1 e 4 sccm, respectivamente, e fluxo de oxigênio de 2, 3 e 4 sccm. Para execução do experimento, foi utilizado um arranjo conforme ilustrado na Figura 1. Este é composto de um reator de plasma, acoplado a um sistema de diagnóstico por espectroscopia de emissão óptica. O reator de plasma é constituído por uma câmara cilíndrica com 300 mm x 300 mm (altura x diâmetro), uma janela de borossilicato e um cátodo (porta-amostra) em forma de disco com 100 mm de diâmetro, sendo que o mesmo apresenta potencial eletricamente negativo e tem inserido no seu centro um termopar cromel-alumel para monitoramento da temperatura. As extremidades dessa câmara são fechadas por flanges de aço inoxidável, vedadas por gaxetas de viton em perfil “L”. O flange inferior dispõe de conexões para o sistema de vácuo e de gases controlados por um fluxímetro de massa. O plasma é produzido com o auxílio de uma fonte de tensão dc cujo potencial pode ser variado continuamente de 0-1300V. Toda carcaça do reator está conectada ao terminal positivo da fonte de tensão devidamente aterrado.

Para a investigação das propriedades ópticas do plasma foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica Acton Spectrapro 2500i com comprimento focal de 500 mm, resolução espectral mínima de 0,05 nm. A fibra óptica foi posicionada em frente à janela do reator, onde aponta diretamente para a descarga luminescente (Figura 1).

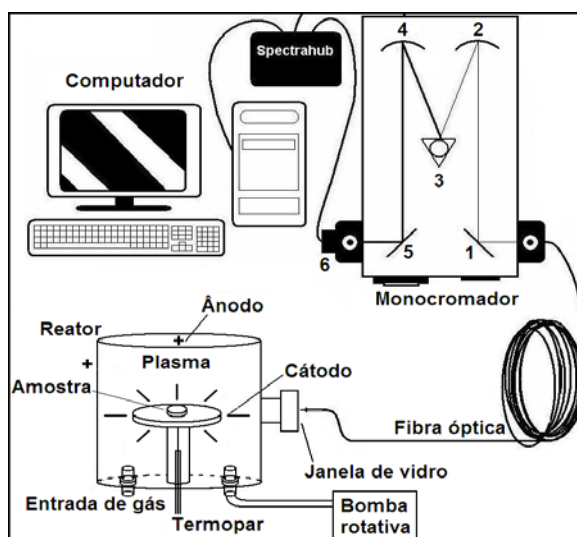


Figura 1: Sistema utilizado na obtenção dos espectros de OES e no tratamento termoquímico do titânio.

Inicialmente foi realizado o diagnóstico de plasma formado por uma mistura dos gases N_2 e Ar com fluxos fixos de 1 e 4 sccm, respectivamente. Quantidades de oxigênio, variando de 0 a 4 sccm, foram adicionadas, resultando em um novo espectro. O diagnóstico foi importante para detectar as espécies ativas presentes na mistura do plasma e a determinar quais espécies se destacaram frente às demais. As espécies foram selecionadas com base nos seguintes critérios: (1) baixo valor de energia de ativação, (2) a não sobreposição entre as linhas provenientes de diferentes espécies, (3) ampla utilização em estudos onde se mostraram importantes para a modificação de superfícies [14, 19, 22, 28, 29, 30]. Cada espectro foi obtido para faixas de comprimento de onda entre 330 e 930 nm, sempre com um passo de 0.2 nm. As espécies ativas selecionadas corresponderam as seguintes: N_2^+ (391,4 nm) e O (844,6 nm). A tabela 1 organiza as mesmas por ordem crescente dos valores de comprimentos de onda. Os picos referentes às espécies identificadas foram comparados com os valores encontrados no banco de dados disponível na página eletrônica do NIST. Foi realizada uma normalização para todos os espectros em relação à espécie atômica do argônio para corrigir a diminuição das intensidades luminescentes devido ao aumento da pressão. Foram mantidos constantes os parâmetros de potência (185 W) e fluxo dos gases N_2 , Ar variando o fluxo de O_2 e obtendo um novo espectro a cada adição desse gás. Os parâmetros de corrente, tensão e temperatura foram mantidos sem controle.

Tabela 1: Espécies atômicas, radicais, moleculares e iônicas identificadas por suas respectivas transições [13, 14, 27, 31, 32]. A energia de ativação é definida como a energia requerida para excitar uma partícula atômica de um estado de excitação base (normal) para um estado de transição mais alto.

ESPÉCIE	TIPO	TRANSIÇÃO	λ (nm)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (eV)
N_2^+	Íon molecular	$B^2\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^+ (0-0)$	391,4	3,1
Ar	Átomo	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s$	750,3	13,48
O	Átomo	$3p^3P - 3s^3S$	844,6	10,98

Na segunda etapa, utilizaram-se as condições onde ocorreram grandes variações nas intensidades das espécies ativas, com o intuito de verificar a relação do comportamento das espécies do plasma com as propriedades físico - químicas de superfícies de titânio tratadas com essas condições. Estas foram selecionadas a partir do fluxo onde ocorreu uma variação abrupta de intensidade luminosa, seguido de seus vizinhos, com o intuito de verificar a influência desse comportamento das espécies do plasma no processo de oxinitretação. É usado o formalismo $x N_2 - y Ar - z O_2$, onde os índices “x”, “y” e “z” representam os valores dos fluxos para o respectivo gás.

Este foi realizado nas condições típicas de pressão, tempo e temperatura para o tratamento termoquímico, ou seja, 2,2 mbar, 1 hora e 500°C. Antes do tratamento de oxinitretação a plasma, foi realizada uma limpeza com plasma de argônio e hidrogênio. As amostras foram caracterizadas quanto ao perfil das fases cristalinas, rugosidade, nanodureza e tensão superficial. As medidas de difração foram realizadas com raios-X de ângulo rasante de 1° usando um difratômetro (XRD) Shimadzu-6000, radiação Cu K α com uma varredura 2θ de 25.0 a 45.0°. As cartas usadas para identificar as fases cristalinas foram Ti₆O (72-1471), TiO₂ (89-8304), Ti₃N_{2-x} (40-0958) e Ti₄N_{3-x} (39-1015). Estas foram pesquisadas no banco de dados da JCPDS-ICDD (International center for diffraction data). A topografia e os valores de rugosidade foram analisados por um microscópio de força atômica SPM 9600 (Shimadzu, Japão) em modo contato, equipado com um scanner de variação máxima de 55 μ m na direção x e y e 13 μ m na direção z. Os perfis de rugosidade avaliados foram a rugosidade média (Ra), altura máxima média do perfil (Rz), altura máxima do perfil do pico (Rp) e altura máxima do perfil do vale (Rv). As imagens foram obtidas em um tamanho de 15x15 μ m com uma resolução de 256x256 pontos. Os testes de nanodureza foram realizados utilizando-se um Nanoindenter XPTM da MTS System. Foi utilizado um indentador com ponta piramidal Berkovich para medir a dureza usando cargas de 0,8 mN, 1,6 mN, 3,2 mN, 6,3 mN, 12,5 mN, 25 mN, 50 mN, 100 mN, 200 mN e 400 mN. Foram feitas 9 indentações em cada amostra. Ângulo de contato e medidas de tensão superficial foram determinadas usando o método da gota sêssil. O ângulo de contato foi medido em 6 discos de cada superfície oxinitretada e polida. Dois líquidos diferentes foram utilizados para realizar as medições do ângulo de contato: água bidestilada e glicerol. Usou-se o aparelho de molhabilidade desenvolvido no LabPlasma - Laboratório de processamento de matérias por plasma (UFRN, Brasil), com o auxílio de uma pipeta graduada, 20 μ l da solução foi gotejada sobre cada disco. Fotografias foram obtidas em diferentes tempos até a completa relaxação da gota, utilizando-se um programa de captura de imagens Pinnacle Studio 9.0. Os valores de tensão superficial foram calculados a partir da equação de Fowkes [24, 26].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra as intensidades luminosas normalizadas das espécies ativas do plasma para as espécies N_2^+ (391,4 nm) e O (844,6 nm) como uma função do fluxo de oxigênio, obtidos por OES em plasma de $N_2 - Ar - O_2$.

De acordo com a Figura 2, para a espécie O (844,6 nm), a intensidade luminosa aumentou proporcionalmente com o aumento do fluxo de O_2 . Já para a espécie N_2^+ (391,4 nm) pode ser observado um pico máximo de intensidade quando o fluxo de oxigênio é 3 sccm. Este comportamento pode ser explicado pela alta afinidade eletrônica do gás oxigênio, pois átomos de O tendem a capturar elétrons de baixa energia do plasma e deixando livres os de alta energia. Consequentemente, o resultado do aumento da energia média dos elétrons resulta numa alta taxa de excitação e ionização das partículas presentes [13, 21, 22]. Esses efeitos favorecem fortemente a excitação de diferentes radicais presentes no plasma.

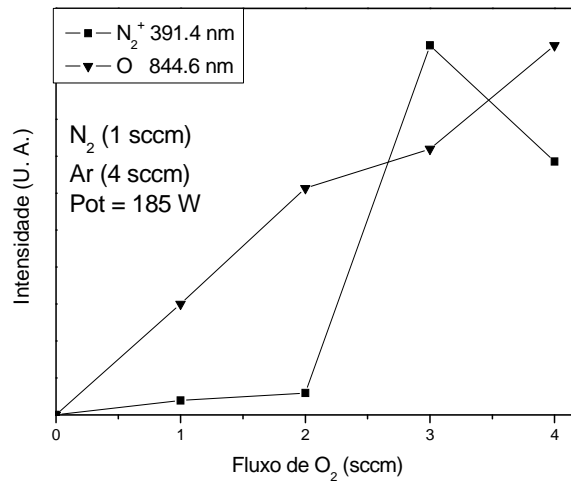


Figura 2: Gráfico das intensidades luminosas normalizadas com o fluxo de 1 N₂ - 4 Ar - x O₂ (onde x varia de 2,3 e 4 sccm).

Porém, quando o fluxo de O₂ é 4 sccm a intensidade luminosa associada a espécie de N₂⁺ (391,4 nm) diminui. Embora a energia média dos elétrons tenha aumentado a pressão de trabalho também aumentou devido a adição de gás. Então, o livre caminho médio das partículas dentro do reator é baixo, o que promove a diminuição da energia cinética das mesmas e o aumento do número de recombinações, contribuindo para a diminuição da intensidade luminosa para a espécie citada [13]. Devido a essas características estas condições foram escolhidas para estudar o tratamento a plasma de amostras de titânio. Outros estudos mostram um comportamento similar das espécies do plasma observada neste trabalho [12, 13, 19, 22].

A Figura 3 mostra as análises de DRX para as amostras tratadas com diferentes fluxos de O₂. Este mostra a formação de diferentes fases cristalinas de óxidos e nitretos tais como Ti₆O, TiO₂, Ti₃N_{2-x}, Ti₄N_{3-x} na superfície do titânio. A presença da fase TiO₂ (rutilo) é observada em 27,4° e é possível ver que ocorre o aumento da intensidade desta fase com o aumento do fluxo de O₂ no tratamento. Contudo, quando o fluxo é 3 sccm de O₂ ocorre um aumento da intensidade das fases de nitreto, Ti₃N_{2-x} e Ti₄N_{3-x} (35,9° e 41,2° respectivamente), comparado com as outras condições de tratamento. Este fato pode ser relacionado com o aumento da intensidade da espécie N₂⁺ (391,4 nm) demonstrado pela intensidade espectral (Figura 2), o que fornece uma atmosfera de plasma mais rica nesta determinada espécie. Consequentemente, este fluxo demonstrou ser mais efetivo na formação de fases específicas.

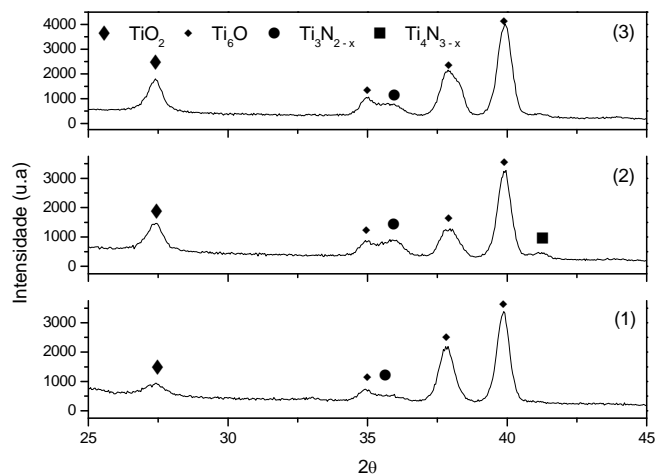


Figura 3: Difratograma de raios X em GIXRD das amostras de titânio oxinitretadas: (1) 1 N₂ - 4 Ar - 2 O₂; (2) 1 N₂ - 4 Ar - 3 O₂; (3) 1 N₂ - 4 Ar - 4 O₂.

Após o tratamento a plasma, todas as amostras apresentaram valores de rugosidade superiores frente a amostra sem tratamento e com diferentes topografias, como mostra a Tabela 2 e a Figura 4. Foi observado que a amostra tratada com o fluxo de 3 sccm apresentou valor superior dos parâmetros de rugosidade comparado com os demais tratamentos (Tabela 2). As espécies presentes no plasma atuaram de forma combinada nos mecanismos de erosão e deposição, sendo que como o fluxo de 3 sccm de O₂ apresentou maior valor de intensidade luminosa que os demais, ocorreu uma maior taxa de excitação e ionização das partículas presentes na mistura do plasma, colidindo com maior intensidade com a superfície do titânio e promovendo a elevação dos valores de rugosidade. Para os dois valores extremos do fluxo de oxigênio (2 e 4 sccm) os valores de rugosidade Ra são de 12,22 ± 1,07 nm e 13,70 ± 1,89 nm, respectivamente. Comprovando que o fluxo de 3 sccm, apresentou comportamento diferenciado também em relação a rugosidade.

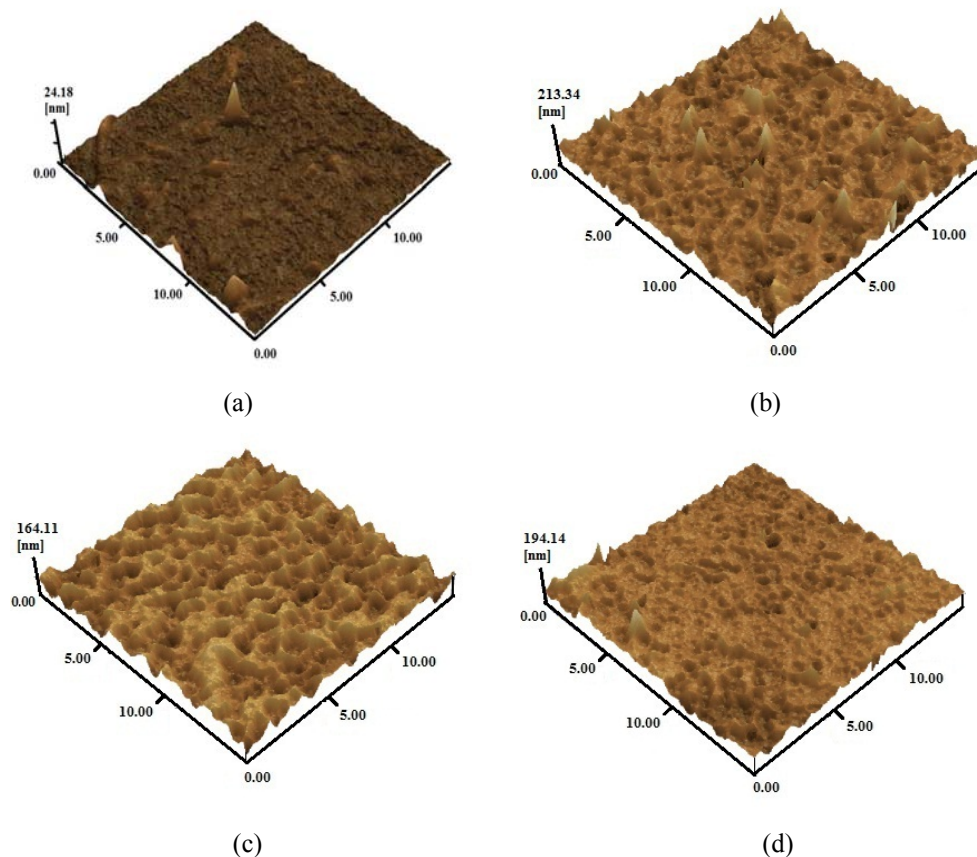


Figura 4: Imagem topográfica por AFM de 15 x 15 µm em modo contato da superfície do titânio, oxinitretado nas condições: (a) sem tratamento, (b) 1 N₂ - 4 Ar - 2 O₂, (c) 1 N₂ - 4 Ar - 3 O₂, (d) 1 N₂ - 4 Ar - 4 O₂.

Tabela 2: Tabela dos parâmetros de rugosidade do tratamento 1 N₂ - 4 Ar - x O₂ analisada por AFM.

FLUXO (sccm)		PARÂMETROS DE RUGOSIDADE (nm)			
		R _a	R _z	R _p	R _v
	AMOSTRA SEM TRATAMENTO	0,43 ± 0,23	9,65 ± 0,49	7,82 ± 0,72	1,86 ± 0,57
(a)	1N ₂ - 4Ar - 2O ₂	12,22 ± 1,07	249,86 ± 1,43	166,15 ± 2,79	83,71 ± 3,46
(b)	1N ₂ - 4Ar - 3O ₂	16,54 ± 0,94	288,50 ± 1,72	189,82 ± 3,17	98,68 ± 4,61
(c)	1N ₂ - 4Ar - 4O ₂	13,70 ± 1,89	211,71 ± 1,56	130,23 ± 2,93	81,47 ± 4,12

A Figura 5 descreve os resultados de nanodureza das amostras de titânio oxinitretadas. Na mesma pode ser observado um novo gráfico na parte superior, com um destaque até 250 nm de profundidade para melhor visualização dos valores de dureza. Os resultados obtidos em todos os tratamentos apresentaram valores de dureza superficial maiores do que a amostra não tratada [25]. Enquanto que a amostra não tratada obteve valor de dureza $3,1 \pm 0,6$ GPa, as amostras tratadas apresentaram valores acima de 11 GPa. É observado que o alto valor de dureza inicia a 25 nm de profundidade e se torna constante em 500 nm, igualando ao valor da amostra não tratada, citado anteriormente (Figura 5). Mais uma vez a influência das espécies do plasma é mais forte do que a concentração de oxigênio no que diz respeito a uma maior tendência no valor da dureza das amostras tratadas com fluxo de O_2 de 3 sccm. Isso devido ao alto valor de intensidade da espécie N_2^+ (391,4 nm). Este fato pode ser associado com a formação das fases de nitreto (Figura 3), responsável pelo valor superior de dureza frente às amostras tratadas com os demais fluxos. O valor superior de dureza obtido pelo fluxo de 3 sccm de O_2 foi de $15,59 \pm 3,23$ GPa, seguido de $11,86 \pm 3,17$ GPa para 2 sccm e $14,01 \pm 1,30$ GPa para 4 sccm (Figura 5). Embora, este tratamento apresente um baixo fluxo de nitrogênio (1 sccm) comparado com os outros fluxos, este obteve o mais alto valor de dureza. Este resultado reforça a importância de trabalhar com o conhecimento das espécies do plasma como um parâmetro de controle do processo, tornando-se um parâmetro mais confiável do que a concentração ou fluxo de gás.

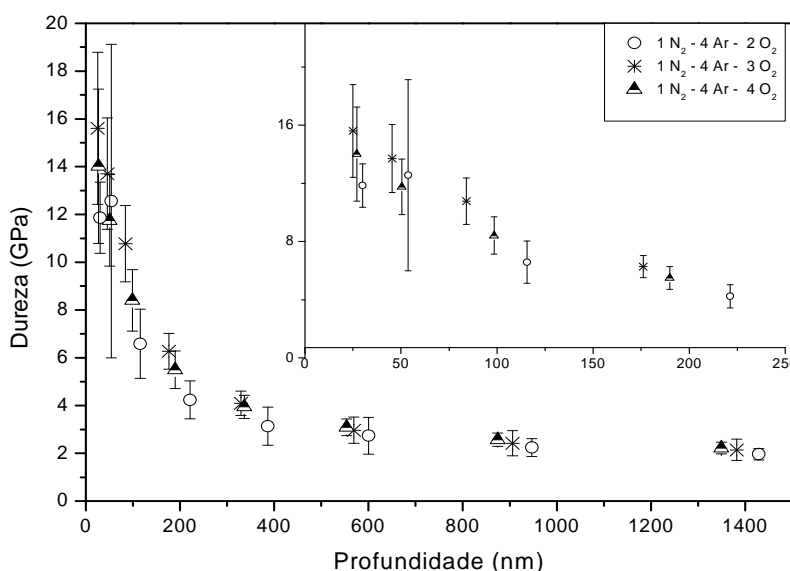


Figura 5: Perfil de nanodureza das amostras de titânio oxinitretadas por plasma em atmosfera de diferentes fluxos de oxigênio.

Nos três diferentes fluxos de O_2 usados houve uma competição entre as espécies de nitrogênio e oxigênio presentes no plasma que promoveram diferentes comportamentos no que diz respeito a interação da gota com a superfície do titânio. Estas mudanças no caráter hidrofóbico e hidrofílico do titânio são relacionados com as mudanças nos componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) da tensão superficial ($\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$) [24, 26]. Mesmo os valores de tensão terem apresentado proximidade, é observado uma variação mais significativa nos componentes polar e dispersiva para o fluxo de 3 sccm de O_2 , comparado aos demais fluxos utilizados. É observado que neste fluxo a coordenada dispersiva apresenta maior valor e o da componente polar menor valor, frente aos os demais fluxos e a amostra padrão (titânio polido sem tratamento), ou seja, pode ter sido formado através da alta intensidade da espécie N_2^+ (391,4 nm) as misturas das fases de nitreto e óxidos de titânio, possuindo propriedades tendendo a hidrofóbicas. Este fato é comprovado pela elevação do valor do ângulo de contato para a água de $62,48^\circ$ para o tratamento com 2 sccm de O_2 para $75,17^\circ$ para o tratamento com 3 sccm de O_2 e diminuição para $70,87^\circ$ em 4 sccm de O_2 , como é apresentado na Figura 6.

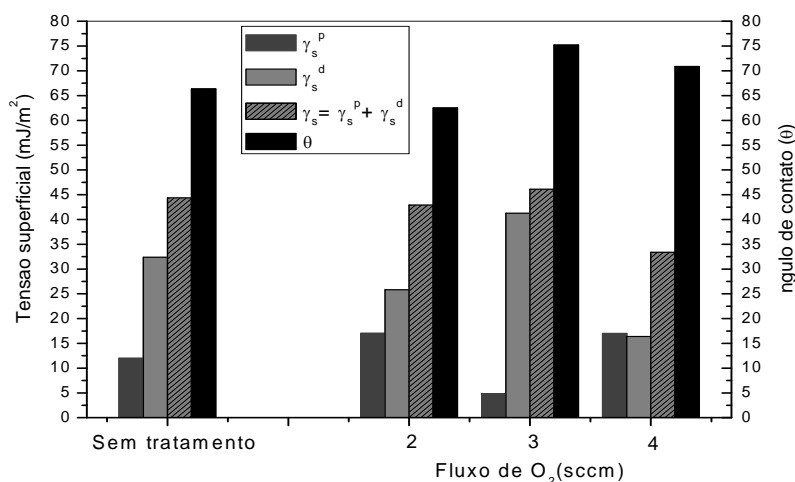


Figura 6: Medidas de tensão superficial para as amostras de titânio não tratadas com o fluxo de 1 N₂ - 4 Ar - x O₂ (onde x varia de 2,3 e 4 sccm).

4. CONCLUSÕES

Os resultados do tratamento superficial do titânio demonstrou uma relação entre o comportamento das espécies do plasma e algumas propriedades superficiais do titânio, ressaltando que esta é mais importante no monitoramento de um processo do que a composição do gás como indicador de um processo. As conclusões seguintes podem então ser descritas:

- Para o fluxo de 3 sccm, a máxima intensidade luminosa da espécie N₂⁺ (391,4 nm) foi provocada pela captura de elétrons lentos pelos átomos de O, deixando os elétrons rápidos livres, o que promove uma maior taxa de excitação e ionização das partículas do plasma.
- A diminuição da intensidade luminosa da espécie N₂⁺ (391,4 nm) em 4 sccm é relacionada com a o aumento do fluxo de oxigênio e consequentemente, a redução do livre caminho médio o que promove a queda da energia cinética das partículas e o aumento do número de recombinações, contribuindo para a diminuição da intensidade luminosa para a espécie citada.
- O fluxo onde a espécie N₂⁺ (391,4 nm) apresentou maior intensidade luminosa produziu superfícies com fases cristalinas específicas, alta rugosidade média (Ra, Rz, Rp, Rv), maior valor de dureza e aumento da hidrofobicidade.
- O fluxo onde as espécies de N₂⁺ (391,4 nm) apresentaram-se com maior evidência provou ser mais efetivo na formação de fases de nitreto e para o alto valor de dureza.
- O tratamento termoquímico revelou que no fluxo de 3 sccm de O₂ ocorreu uma maior taxa de excitação e ionização das partículas presentes na mistura do plasma, colidindo com maior intensidade com a superfície do titânio e promovendo a elevação dos valores de rugosidade.
- Existe uma clara tendência do aumento da hidrofobicidade com o fluxo onde a espécies de N₂⁺ (391,4 nm) apresentaram maior intensidade, podendo estar relacionado com a formação de fases com propriedades tendendo a hidrofóbicas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES/PROCAD e CNPq pelo suporte financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

[1] KAZEMEINI, M.K., BEREZIN, A.A., FUKUHARA, N., “Formation of thin TiN_xO_y films by using a hollow cathode reactive dc sputtering system”, *Thin Solid Films*, v. 372, n. 1-2, pp. 70-77, Sept. 2000.

- [2] JOSHI, V.A., *Titanium alloys - An atlas of structures and fracture features*, New York, *CRC Press Taylor & Francis*, 2006.
- [3] GUILLOT, J., FABREGUETTE, F., IMHOFF, L., *et al.*, “Amorphous TiO₂ in LP-OMCVD TiN_xO_y thin films revealed by XPS”, *Applied Surface Science*, v. 177, n. 4, pp. 268–272, June. 2001.
- [4] XING, M.Y., ZHANG, J.L., CHEN, F., “New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light”, *Applied Catalysis*, v. 89, n. 3-4, pp. 563–569, July. 2009.
- [5] FABREGUETTE, F., MAGLIONE, M., IMHOFF, L., *et al.*, “Conductimetry and impedance spectroscopy study of low pressure metal organic chemical vapor deposition TiN_xO_y films as a function of the growth temperature: a percolation approach”, *Applied Surface Science*, v. 175-176, pp. 574-578, May. 2001.
- [6] LU, F., LO, J., “The influences of oxygen impurity contained in nitrogen gas on the annealing of titanium nitride”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 8, pp. 1367–1374, Aug. 2002.
- [7] BRAIC, M., BALANCEANU, M., VLASDESCU, A., *et al.*, “Preparation and characterization of titanium oxy-nitride thin films”, *Applied Surface Science*, v. 253, n. 19, pp. 8210-8214, July. 2007.
- [8] MARTIN, N., SANJINES, R., TAKADOUM, J., *et al.*, “Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by the reactive gas pulsing technique”, *Surface and Coatings Technology*, v. 142–144, pp. 615-620, July 2001.
- [9] ASAHI, A., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., *et al.*, “Visible - light photocatalysis in nitrogen - doped titanium oxides”, v. 293, n. 5528, pp. 269–271, July 2001.
- [10] TRENCZEK, A., KOWALSKI, K., ZAKRZEWSKA, K., *et al.*, “Nitrogen-doped titanium dioxide - Characterization of structural and optical properties”, *Materials Research Bulletin*, v. 44, n. 7, pp. 1547-1552, July 2009.
- [11] ALVES JR., C., GUERRA NETO, C.L.B., MORAIS, G.H.S., *et al.*, V. Hajek, “Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge”, *Surface & Coatings Technology*, v. 200, n. 11, pp. 3657-3663, March. 2006.
- [12] JAMROZ, P., ZYRNICKI, W., “Spectroscopic study of the decomposition process of tetramethylsilane in the N₂-H₂ and N₂-Ar low pressure plasma”, *Diamond & Related Materials*, v. 14, n. 9, pp. 1498-1507, September 2005.
- [13] CVELBAR, U., KRSTULOVIC, N., MILOSEVIC, S., *et al.*, “Inductively coupled RF oxygen plasma characterization by optical emission spectroscopy”, *Vacuum*, v. 82, n. 2, pp. 224-227, October 2008.
- [14] MOGENSEN, K.S., ESKILDSEN, S.S., MATHIASSEN, C., *et al.*, “Optical emission spectroscopy on pulsed-DC plasmas used for TiN depositions”, *Surface and Coatings Technology*, v. 102, n. 1-2, pp. 41-49, April 1998.
- [15] HIROHATA, Y., TSUCHIYA, N., HINO, T., “Effect of mixing of hydrogen into nitrogen plasma”, *Applied Surface Science*, v. 169-170, pp. 612-616, Jan. 2001.
- [16] JAMROZ, P., ZYRNICKI, W., “Optical emission spectroscopy study for nitrogen–acetylene–argon and nitrogen–acetylene–helium 100 kHz and dc discharges”, *Vacuum*, v. 84, n. 7, pp. 940-946, March 2010.
- [17] NAVEED, M.A., REHMAN, N.U., ZEB S., *et al.*, “Langmuir probe and spectroscopic studies of RF generated helium–nitrogen mixture plasma”, *European Physical Journal*, v. 47, n. 3, 395-402, March 2008.
- [18] CVELBAR, U., KRSTULOVIC, N., MILOSEVIC, S., “Inductively coupled RF oxygen plasma characterization by optical emission spectroscopy”, *Vacuum*, v. 82, n. 2, pp. 224-227, October 2007.
- [19] SHARMA, M.K., SAIKIA, B.K., BUJARBARUA, S., “Optical emission spectroscopy of DC pulsed plasmas used for steel nitriding”, *Surface & Coatings Technology*, v. 203, n. 3-4, pp. 229-233, November 2008.
- [20] SÁ, J.C., BRITO, R.A., MOURA, C.E., *et al.*, “Influence of argon-ion bombardment of titanium surfaces on the cell behavior”, *Surface and Coatings Technology*, v. 203, n. 13, pp. 1765-1770, March 2009.
- [21] SIRGHI, L., AOKI, T., HATANAKA, T., “Diagnostics of the radio frequency magnetron discharge plasma used for TiO₂ thin film sputtering deposition”, *Surface & Coatings Technology*, v. 187, n. 2-3, pp. 358-363, October 2004.

- [22] LEE, Y. W., LEE, H., CHUNG, T.H., “Dissociation fraction in low-pressure inductively coupled N₂ - Ar and O₂ - Ar plasmas”, *Current Applied Physics*, v. 11, pp. S187 e S191, March 2011.
- [23] WHITEHEAD, S.A., SHEARER, A.C., WATTS, D.C., *et al.*, “Comparison of methods for measuring surface roughness of ceramic”, *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 22, n. 6, pp. 421-427, June 1995.
- [24] FOWKES, F.M., “Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determinations of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids”, *Journal Physics Chemistry*, v. 67, pp. 2538-2541, December 1963.
- [25] SOUZA, G.B., FOERSTER, C.E., SILVA, S.L.R., *et al.*, “Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation”, *Surface & Coatings Technology*, v. 191, n. 1, pp. 76-82, February 2005.
- [26] COSTA, T.H.C., FEITOR, M.C., ALVES JUNIOR, C., *et al.*, “Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão”, *Revista Matéria*, v. 13, n. 1, pp 65-76, Janeiro 2008.
- [27] CLAY, K.J., SPEAKMAN, S.P., AMARATUNGA, G.A.J., *et al.*, “Characterization of a-C:H:N deposition from CH₄/N₂ rf plasmas using optical emission spectroscopy”, *Journal Applied Physics*, v. 79, n. 9, pp. 7227-7233, May 1996.
- [28] JEONG, B.Y., KIM, M.H., “Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels”, *Surface and Coatings Technology*, v. 141, pp. 182-186, March 2001.
- [29] PETITJEANI, L., RICARD, A., “Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding”, *Journal of Physics. D: Applied Physics*, v. 17, n. 5, pp. 919-929, February 1984.
- [30] SALOUM, S., NADDAF, M., “Diagnostic study of low-pressure Ar-O₂ remote plasma generated in HCD-L 300 system: Relative density of O atom”, *Vacuum*, v. 82, pp 66-71, April 2008.
- [31] BALAT-PICHELINA, M., BADIEA, J.M., BERJOANA, R., *et al.*, “Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials under earth re-entry conditions by optical emission spectroscopy”. *Chemical Physics*, v. 291, pp 181-194, March 2003.
- [32] PEARSE, R.W.B., GAYDON, A.G., *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, London, 1976.
- [33] BRAZ, D.C., *Tratamento termoquímico do titânio auxiliado por plasma de Ar – N₂ – O₂*, Dissertação de M.Sc., Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2010.
- [34] NUNES FILHO, A., *Influência das espécies ativas na absorção de intersticiais durante a carbonitretação a plasma do Ti*, Dissertação de M.Sc., Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2011.
- [35] BARBOSA, J.C.P., *Diagnóstico das Espécies Ativas do Plasma Usado em Tratamentos Termoquímicos do Titânio*, Tese de D.Sc., Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2011.
- [36] ROCHA, R.C.S., *Propriedades tribomecânicas de superfícies de titânio carbonitretadas por plasma*, Dissertação de M.Sc., Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2012.