



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m19/2010/09.02.14.27-TDI

**TRATAMENTO DE MATERIAIS METÁLICOS VIA
IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA
DE NITROGÊNIO EM AMBIENTE COM BAIXA
CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO**

Ataíde Ribeiro da Silva Junior

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Mario Ueda, aprovada em 28 de setembro de 2010.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3873HSL>

INPE
São José dos Campos
2010

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m19/2010/09.02.14.27-TDI

**TRATAMENTO DE MATERIAIS METÁLICOS VIA
IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA
DE NITROGÊNIO EM AMBIENTE COM BAIXA
CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO**

Ataíde Ribeiro da Silva Junior

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Mario Ueda, aprovada em 28 de setembro de 2010.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3873HSL>>

INPE
São José dos Campos
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

J954t Silva Junior, Ataíde Ribeiro da .
Tratamento de materiais metálicos via implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio em ambiente com baixa concentração de oxigênio / Ataíde Ribeiro da Silva Junior. – São José dos Campos : INPE, 2010.
xxiv+94 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2010/09.02.14.27-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.
Orientador : Dr. Mario Ueda.

1. Implantação iônica. 2. Alumínio. 3. Oxigênio residual.
4. Analisador de Gas Residual (RGA). I.Título.

CDU 620.1

Copyright © 2010 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2010 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

**Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Mario Ueda



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Munemasa Machida



Convidado(a) / IFGW / Campinas - SP

Aluno (a): Ataíde Ribeiro da Silva Junior

São José dos Campos, 28 de setembro de 2010

“As dificuldades são como as montanhas. Elas só se aplainam quando avançamos sobre elas.”

Provérbio japonês

A meus saudosos pais, “em memória”.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre nos ajudar quando precisamos e nos amar de forma incondicional, nos apoiando e dando força, dando o suficiente para seguirmos em frente.

À contribuição do meu orientador Dr. Mario Ueda, na preparação da base de conhecimento necessária para realizar o trabalho desenvolvido, principalmente no esclarecimento das dúvidas e apoio oferecido.

Ao Instituto nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

A todos os amigos do Grupo 3IP, do LAS, do LAP e professores da pós-graduação, pelos momentos alegres, pela ajuda e por compartilhar conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi, do Instituto de Física da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, pelas análises de Nanoindentação, ao Dr. Helfried Reuther do IIBPMR, Center Rossendorf, Dresden, Alemanha, por medidas de AES e ao Dr. Jose Antonio Garcia, da Associação da Industria Navarra, Espanha, por medidas de GDOS.

Aos colegas que me ajudaram com medidas, elaboração e revisão de dados e trabalhos.

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

RESUMO

Neste trabalho investigamos os efeitos dos elementos contaminantes presentes na câmara de vácuo do sistema 3IP, em particular, do oxigênio residual que forma compostos óxidos na superfície, sendo grande responsável pela necessidade de alta energia de implantação dos íons para se obter camadas tratadas de espessuras razoáveis. Foi utilizado um espectrômetro de massa (RGA) de filtro quadrupolar para se verificar a composição residual do vácuo e pressões relativas dos elementos presentes na câmara. Encontrou-se uma grande proporção de oxigênio residual para um vácuo com uma pressão de 1×10^{-3} Pa. Minimizando a presença de oxigênio residual em cerca de 80%, através de limpezas eficazes das paredes da câmara por descarga luminescente e alimentação de gás mais apurada, atenuamos a formação de óxidos durante o tratamento 3IP. Conseguiu-se assim realizar processamentos 3IP extremamente eficientes em materiais metálicos, atingindo camadas implantadas de aproximadamente 50 nm, mesmo em casos como em ligas de alumínio, que normalmente apresentam dificuldades para implantação de nitrogênio em baixas energias. Realiza-se o tratamento 3IP de nitrogênio com pulsos de apenas 3 kV e 15×10^{-6} s de duração, numa frequência de 1 kHz com uma pressão de operação de 1 Pa.

TREATMENT OF METAL MATERIALS VIA NITROGEN PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION WITH LOW OXYGEN CONCENTRATION ENVIRONMENT

ABSTRACT

In this work, we investigated the effects of the contaminants present in the vacuum chamber of the PI3 system, in particular, the residual oxygen, which results in the formation of the oxide compounds on the surface and hence is responsible for the high implantation energies required to achieve reasonably thick treated layers. We used a mass spectrometer (RGA) with a quadrupole filter to verify the composition of the residual vacuum and pressure of the elements present in the chamber. Initially, we found a high proportion of residual oxygen in a base pressure of 1×10^{-3} Pa. Minimizing the residual oxygen percentage in about 80%, by efficient cleaning of the chamber walls and improving the gas feeding process, we mitigated the formation of oxides during PI3 process. As a result, we achieved a highly efficient PI3 processing, obtaining implanted layers reaching about 50 nm, even in cases such as aluminum alloy, which is very difficult to nitrogen implant at low energies. We performed nitrogen PI3 treatments with pulses of only 3 kV and 15×10^{-6} s at 1kHz with an operating pressure of 1Pa.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Esquema ilustrado do plasma, com partículas carregadas positiva e negativamente, e também partículas neutras	06
Figura 2.2 – Tipos de plasmas conforme sua densidade e temperatura	10
Figura 2.3 – Representação esquemática da Implantação Iônica por Feixe.....	12
Figura 2.4 – Representação esquemática da Implantação Iônica por Imersão em Plasma.....	13
Figura 2.5 – Colisões nas paredes causa pressão	14
Figura 2.6 – Esquema de um copo de Faraday.....	17
Figura 2.7 – Esquema de um multiplicador de elétrons	18
Figura 2.8 – Desenho esquemático de um espectrômetro de massa.....	19
Figura 3.1 – Raio-X Philips PW1880.....	20
Figura 3.2 – Difração de raios X por planos de átomos	22
Figura 3.3 – Difração de pó de alumínio.....	23
Figura 3.4 – Primeiro microscópio de força atômica, museu da ciência, em Londres.....	24
Figura 3.5 – Esquema da varredura de um microscópio de força atômica.....	26
Figura 3.6 – Esquema de estágios de emissão de elétrons Auger	27
Figura 3.7 – Esquema do sistema pino-sobre-disco	32
Figura 3.8 – Representação esquemática de uma seção da depressão produzida pela nanoindentação	33
Figura 4.1 – Esquema do sistema 3IP convencional	38
Figura 4.2 – Microscópio de Força Atômica (AFM)	39
Figura 4.3 – Difração de raios-X em aço inox 304 submetido à 3IP de nitrogênio	40
Figura 4.4 – Distorção em estrutura a nível atômico.....	41
Figura 4.5 – GDOS em amostras de aço inox submetida ao 3IP de nitrogênio convencional.....	42
Figura 4.6 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM). Superfície após o 3IP de nitrogênio, com duração de 8 horas em amostras de aço inoxidável.....	43
Figura 4.7 – AFM em 3D de superfície de aço inox, depois de submetido ao 3IP	44
Figura 4.8 – Coeficiente de fricção em aço inox submetido ao 3IP.....	45
Figura 4.9 – Trilha de desgaste por pino-sobre-disco	46
Figura 5.1 – Amostras, porta-amostras e componentes utilizados no 3IP.....	47
Figura 5.2 – Redução de oxigênio residual no vácuo.....	49
Figura 5.3 – Esquema do sistema 3IP	52
Figura 5.4 – Redutores de fluxo para estabilizar diferença entre pressões na câmara de vácuo e no coletor do espectrômetro de massa.....	53
Figura 5.5 – Esquema da estrutura do argônio	54
Figura 5.6 – Esquema de um protetor removível para amostras	55
Figura 6.1 – Formação de nitretos revelada por difração de raio-X em implantação de baixa energia	57
Figura 6.2 – Difratograma de raios-x, nitrogênio implantado no alumínio em condição de operação em baixa energia	58
Figura 6.3 – Análises de EDS em amostras implantadas por imersão em plasma de nitrogênio.....	59

Figura 6.4 – Curva potenciodinâmica em SS304	60
Figura 6.5 – Curva potenciodinâmica em Al7075.....	61
Figura 6.6 – Imagem topográfica por AFM de amostra antes e depois de receber implantação de nitrogênio, por 3IP convencional	63
Figura 6.7 – Coeficiente de atrito em amostras tratados por 3IP	63
Figura 6.8 – Difratoograma de matriz de aço com detecção de pico intenso de óxido de cromo	64
Figura 6.9 – Curva de polarização, antes e depois do processo 3IP de 105 minutos	65
Figura 6.10 – Difratoograma de matriz da liga de alumínio 7075, tratada por 3IP.....	66
Figura 6.11 – Curva de polarização, antes e depois do processo 3IP de 105 minutos.....	67
Figura 6.12 – Trilha de desgaste, pino-sobre-disco, (a), (b) e (c) aço inox, (d) e (e) liga de alumínio	68
Figura 6.13 – Percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e pulsos de 3 kV, AISI 304.....	69
Figura 6.14 – Percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e 45 minutos e pulsos de 4,5 kV, AISI 304.....	70
Figura 6.15 – Percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e pulsos de 3 kV, AISI 304.....	71
Figura 6.16 – Percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e pulsos de 3 kV, AISI 7075.....	72
Figura 6.17 – Percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e 45 minutos e pulsos de 4,5 kV, AISI7075	73
Figura 6.18 – Medida de nanoindentação em AISI 304, antes e após tratamento via 3IP.....	74
Figura 6.19 – Medida de nanoindentação em AISI 7075, antes e após tratamento via 3IP.....	75

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 - Condições de limpeza 3IP convencional.....	37
Tabela 4.2 - Cálculo de desgaste para AISI304 após 3IP convencional.....	46
Tabela 5.1 - Parâmetros da descarga DC utilizadas para a limpeza da câmara de vácuo.....	54
Tabela 5.2 - Condições de implantação.....	55
Tabela 6.1 - Cálculo de desgaste para 3IP com baixa energia.....	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP	Implantação iônica por imersão em plasma
AFM	Microscopia de força atômica
DC	Corrente contínua
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
ETE	Coordenação Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAP	Laboratório Associado de Plasma
LAS	Laboratório Associado de Materiais e Sensores
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RGA	Analisador de Gás Residual

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Distancia interplanar
D	Diâmetro dos cristalitos
E	Carga elementar
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
G	Parâmetro de plasma
H	Constante de Planck
J	Densidade de corrente
K	Constante de Boltzmann
Lp	Dimensão do plasma
m	Massa do elétron
N	Ordem de difração
nb	Número de impurezas
ne	Densidade de elétrons
R	Resistência
T	Temperatura
Te	Temperatura dos elétrons do plasma
B	Largura à meia altura
Θ	Ângulo de Bragg
2θ	Ângulo entre o feixe de raios-X incidente e o difratado
Λ	Comprimento de onda
λ_D	Comprimento de Debye
ven	Frequência de colisão
π	Número pi
ω	Frequência angular típica de plasma
ω_{pe}	Frequência de plasma

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Definição de Plasma.....	5
2.2 Tipos de plasmas existentes no universo.....	10
2.3 Implantação iônica.....	11
2.4 Pressão de Trabalho.....	13
2.5 Espectrômetro de massa.....	15
2.6 Filtro de massa.....	15
2.7 Detecção de íons.....	16
3. DISPOSITIVOS DE ANÁLISES DE SUPERFÍCIES UTILIZADOS.....	20
3.1 Difração de raios-X.....	20
3.2 Microscópio de Força Atômica.....	24
3.3 Espectroscopia Auger - AES.....	27
3.4 Espectroscopia GDOS.....	29
3.5 Pino-sobre-disco.....	30
3.6 Nanoindentação.....	32
3.7 Curva Potenciodinâmica.....	35
4. EXPERIMENTO COM PROCESSO 3IP CONVENCIONAL.....	37
4.1 Resultados do experimento com 3ip convencional.....	39
5. MÉTODOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS AO PROCESSO 3IP EM AMBIENTE DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO RESIDUAL.....	47
5.1 Preparação das amostras	47

5.2 Limpeza no sistema.....	48
5.3 Manutenção da limpeza.....	53
6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE 3IP COM BAIXA ENERGIA.....	57
7. COMPARAÇÃO ENTRE O MÉTODO CONVENCIONAL E O DE BAIXA ENERGIA E BAIXA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO.....	78
8. CONCLUSÕES.....	81
9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
ANEXO A - TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS	91

1. INTRODUÇÃO

Os materiais sólidos estão provavelmente mais entranhados na nossa cultura do que a maioria de nós imagina. Transportes, habitação, vestuário, comunicação, recreação e produção de alimentos, virtualmente cada seguimento de nossas vidas diárias é influenciado em maior ou menor grau pelos materiais sólidos. Historicamente, o desenvolvimento e o avanço das sociedades têm estado intimamente ligados às habilidades dos seus membros em produzir e manipular materiais para satisfazer suas necessidades.

Os primeiros seres humanos tiveram acesso a apenas um número limitado de materiais, aqueles que ocorrem naturalmente: pedra, madeira, argila, peles, e assim por diante. Com o tempo eles descobriram técnicas para a produção de materiais que tinham propriedades superiores as dos produtos naturais; estes novos materiais incluíam a cerâmica e vários metais. Além disso, foi descoberto que as propriedades de um material poderiam ser alteradas através de tratamentos térmicos e pela adição de outras substâncias, quando miscíveis.

De forma geral, todas as propriedades importantes dos materiais sólidos podem ser agrupadas em seis categorias diferentes: mecânica, elétrica, térmica, magnética, ótica e deteriorativa. Para cada uma existe um tipo característico de estímulo capaz de provocar diferentes respostas. As propriedades mecânicas relacionam deformação com a carga ou força aplicada; são exemplos o módulo de elasticidade e a sua resistência. Para as propriedades elétricas, como a condutividade elétrica e a constante dielétrica, o estímulo é um campo elétrico. O comportamento térmico de sólidos pode ser representado em termos de capacidade calorífica e da condutividade térmica. As propriedades magnéticas demonstram a resposta de um material à aplicação de um campo magnético. Para as propriedades óticas, o estímulo é a radiação eletromagnética ou a luminosa; o índice de refração e a refletividade são propriedades óticas representativas. Finalmente, as características

deteriorativas indicam a reatividade química dos materiais [1].

Mais tarde, foram desenvolvidas técnicas para alteração das propriedades dos materiais apenas em sua superfície, não sendo necessário modificar por inteiro, alcançando melhoramentos de superfícies dos componentes de forma mais fácil, rápida e com menor custo. As alterações mais comuns são através de difusão térmica, reações físico-químicas, entre outras, que adicionam características próprias, por gerarem distorções na estrutura do material, tornando suas propriedades variáveis conforme o processo a que foi submetido o material. Uma técnica eficiente e muito utilizada de alterar as propriedades físicas de um material é introduzir elementos em forma de íons em uma matriz do material acelerando-os através da aceleração por diferença de potencial e bombardeando a superfície do material, com estes íons. Este processo é chamado de *implantação iônica* [2].

A implantação iônica vinha sendo realizada, até a década de 90, usando-se um feixe de íons colimado e direcionado ao substrato, o que nesta técnica tornava o método muito limitado, pois o feixe deve preferencialmente estar em uma direção ortogonal à superfície para uma implantação com maior precisão e profundidade.

O processamento 3IP (implantação iônica por imersão em plasma) trouxe novas perspectivas para a área de implantação iônica, pois ele é bastante adequado para o tratamento superficial de materiais na modificação de suas características mecânicas, físicas ou químicas, com aplicações industriais, espaciais e aeronáuticas. Uma das suas características favoráveis a industrialização é poder realizar o processo em peças tridimensionais com formas irregulares e em bateladas. O processo é realizado através da formação de plasma, que deve ser em baixa pressão, geração de íons com gás do elemento que se deseja implantar e aplicação de pulsos de alta tensão negativa (geralmente), na peça de trabalho (material), resultando na

implantação dos íons na superfície toda sem manipulação da peça no vácuo. O plasma pode ser gerado por uma variedade de fontes, como: rádio freqüência, ressonância de elétron ciclotrônico, magnetron, e, dentre outros, por descarga DC luminescente, o qual utilizamos em nosso experimento. O processo, entretanto, demanda alguns requisitos como a necessidade de um sistema de vácuo e de um pulsador de alta tensão, que encarece e dificulta o avanço da técnica para uma escala industrial [3].

A execução do processo com pulsos acima de 15kV (é conveniente para aumentar a eficiência na implantação), acarretando, porém alguns perigos de segurança para os operadores e maiores custos ao processo. Em alguns tipos de materiais é possível realizar 3IP sem maiores contratempos, como o caso de ligas de aço inox. Em outros, como em ligas de alumínio, há grandes dificuldades no processo, devido a condições de estruturas atômicas, baixa temperatura de fusão e de barreiras de óxidos superficiais [4] e [5]. Eliminar ou amenizar tais fatores, que dificultam a realização do processo 3IP, a uma condição de baixa energia para a implantação de nitrogênio é um dos principais objetos deste estudo. Neste sentido, apresentaremos a proposta da redução de impurezas, como o oxigênio residual, como uma forma eficiente de facilitar a penetração dos íons durante o processo 3IP.

A eliminação de contaminantes no processo 3IP, em especial o oxigênio residual advinda de água aderida às paredes da câmara de vácuo, é outro desafio. Obter superfícies de materiais metálicos melhorados através do tratamento 3IP também será uma meta a ser alcançada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir faremos uma breve revisão que será usada como base teórica dos conceitos de plasma, do processamento por implantação por imersão em plasma e uma descrição detalhada de um espectrômetro de massa, que foi o equipamento mais importante para esta dissertação.

2.1 Definição de Plasma

Plasmas são comumente chamados de o quarto estado da matéria. Como se sabe, uma substância no estado sólido e em equilíbrio térmico geralmente passa para o estado líquido quando sua temperatura é aumentada, mantendo-se a pressão constante. Do estado líquido, a substância passa para o estado gasoso quando a temperatura é aumentada ainda mais. A uma temperatura suficientemente alta, as moléculas do gás se decompõem para formar um gás de átomos que se move de maneira livre e aleatória, exceto por algumas raras colisões entre átomos. Quando a temperatura é aumentada ainda mais, os átomos se decompõem em partículas livres carregadas (elétrons e íons positivos) e a substância passa para o chamado estado de plasma.

O termo plasma é usado para descrever uma grande variedade de substâncias macroscopicamente neutras contendo muitos elétrons livres e átomos ou moléculas ionizadas que interagem entre si e que exibem um comportamento coletivo devido às forças Coulombianas de longo alcance. Entretanto, nem todos os meios contendo partículas carregadas podem ser classificados como plasma.

Para que um conjunto formado por partículas carregadas e partículas neutras (Figura 2.1), que interagem entre si exiba um comportamento de plasma, ele deve satisfazer certas condições ou critérios para a sua existência do plasma [6] e [7].

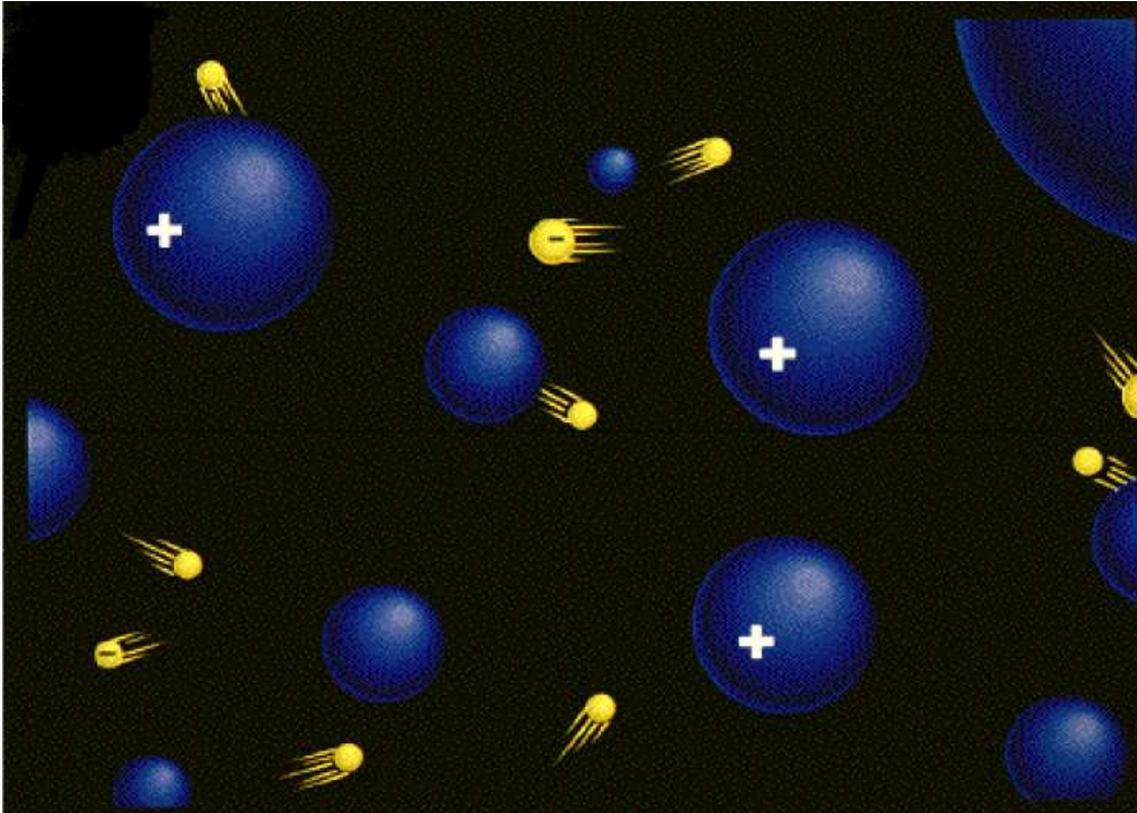


Figura 2.1 – Esquema ilustrado do plasma, com partículas carregadas positiva e negativamente, e também partículas neutras.

Na ausência de distúrbios externos, um plasma é macroscopicamente neutro. Isso significa que, em condições de equilíbrio, sem a ação de forças externas e num volume de plasma suficientemente grande para conter um grande número de partículas e ainda suficientemente pequeno quando comparado com os comprimentos característicos para a variação macroscópica de parâmetros como densidade e temperatura, a carga elétrica líquida resultante é nula. Este é o primeiro critério para a definição de plasma. A perda da neutralidade elétrica macroscópica pode naturalmente ocorrer apenas até distâncias nas quais é possível um balanço entre a energia térmica das partículas, as quais tendem a perturbar o equilíbrio elétrico, e a energia potencial eletrostática resultante da separação, a qual tende a restabelecer a neutralidade elétrica. Essa distância, que é um parâmetro de comprimento característico do plasma,

é chamada de Comprimento de Debye (λ_D). O comprimento de Debye é um importante parâmetro para a descrição de um plasma já que ele provê uma medida da distância até a qual a influência do campo elétrico de uma carga individual é sentida pelas outras partículas carregadas do plasma. As partículas carregadas se arranjam de modo à efetivamente “blindar” qualquer campo eletrostático dentro de uma distância da ordem do comprimento de Debye, λ_D (equação 2.1). Quando uma superfície é introduzida num plasma, a perturbação produzida se estende somente até uma distância da ordem de λ_D a partir dessa superfície. Na vizinhança de qualquer superfície dentro de um plasma sempre se forma uma camada com espessura da ordem de λ_D , conhecida como bainha de plasma, dentro da qual a condição de neutralidade elétrica macroscópica não é satisfeita.

$$\lambda_D = \left(\frac{2\epsilon_0 kT}{ne^2} \right)^{1/2} \quad [\text{SI}] \quad (2.1)$$

Onde λ_D é o comprimento de Debye, k é a constante de Boltzman, T é temperatura, ne é a densidade de elétrons e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo.

Para definirmos os demais critérios para uma definição rigorosa de plasma, se faz necessário definirmos a esfera de Debye, que é uma esfera dentro do plasma com raio igual a λ_D . Qualquer campo eletrostático originado fora da esfera de Debye é efetivamente anulado pelas partículas carregadas não contribuindo significativamente com o campo elétrico existente no interior da esfera. Conseqüentemente, podemos dizer que cada carga carregada dentro do plasma, interage coletivamente apenas com as cargas que estão próximas daquela por uma distância menor ou igual a λ_D , ou seja, dentro da esfera de Debye. Assim, um requisito obviamente necessário para a existência de um plasma é que as dimensões físicas do sistema sejam grandes quando comparadas com λ_D . De outro modo não haveria espaço suficiente para a

ocorrência do efeito de blindagem e o conjunto de cargas carregadas não se comportaria como um plasma. Chamando de L_p a dimensão característica do plasma, o segundo critério para a definição de plasma é, portanto: $L_p \gg \lambda_D$. Desde que o efeito de blindagem é o resultado de um comportamento coletivo das partículas carregadas dentro da esfera de Debye, então, será também necessário que o número de elétrons dentro da esfera de Debye seja muito grande. E chegamos assim ao terceiro critério para a definição de plasma: $n_e \lambda_D^3 \gg 1$, onde n_e é a densidade volumétrica de elétrons. Isso significa que a distância média entre elétrons, a qual é grosseiramente dada por $n_e^{-1/3}$, deve ser muito pequena quando comparada com λ_D . A quantidade definida por $g = 1/(n_e \lambda_D^3)$ é conhecida como parâmetro de plasma, e a condição $g \ll 1$ é chamada de aproximação de plasma. Esse parâmetro é também uma medida da razão entre a energia potencial média entre partículas e a energia cinética média do plasma.

Uma importante propriedade do plasma é a estabilidade de sua neutralidade macroscópica espacial de cargas. Quando um plasma numa condição de equilíbrio é instantaneamente perturbado, os campos resultantes do desequilíbrio das cargas espaciais internas dão origem a movimentos coletivos de partículas, movimentos que tendem a restabelecer a neutralidade de cargas inicial. Esses movimentos coletivos são caracterizados por uma frequência natural de oscilação conhecida como frequência de plasma. Uma vez que tais oscilações são de alta frequência, os íons, devido à sua massa elevada, ficam até certo ponto impossibilitados de acompanhar o movimento dos elétrons que possuem massa muito inferior à massa dos íons. Os elétrons oscilam então, coletivamente, em torno dos íons mais pesados e a força necessária ao restabelecimento da neutralidade é fornecida pela atração Coulombiana elétron-íon através do movimento harmônico que os elétrons desenvolvem em torno dos íons. A frequência com que os elétrons oscilam em torno dos íons é conhecida como frequência de plasma (ω_{pe}) e é definido pela equação 2.2. As colisões entre os elétrons oscilantes e as partículas neutras tendem a

amortecer a oscilação dos elétrons, diminuindo gradualmente a sua amplitude.

Se as oscilações são levemente amortecidas, é necessário que a frequência de colisão entre os elétrons e as partículas neutras (ν_{en}) seja menor que a frequência de plasma, o que nos leva ao quarto critério para a definição de plasma: $\nu_{pe} > \nu_{en}$, onde, $\nu_{pe} = \omega_{pe} / 2\pi$.

$$\omega_{pe} = \left(\frac{ne^2}{m\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Onde ω_{pe} é a frequência do plasma, ne é a densidade de elétrons, m é a massa do elétron e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

De outro modo, os elétrons não poderiam ter um comportamento independente, mas seriam forçados, através das sucessivas colisões, a estar em completo equilíbrio com as partículas neutras e o meio poderia ser tratado como um gás neutro. O critério acima pode ser escrito alternativamente como: $\omega_p \tau > 1$, onde, $\tau = 1 / \nu_{en}$, representa o tempo médio de viagem de um elétron entre duas colisões sucessivas com partículas neutras e ω representa a frequência angular da oscilação típica de plasma. Isso implica que o tempo médio entre duas colisões sucessivas com partículas neutras deve ser grande quando comparado com o tempo característico durante o qual os parâmetros físicos do plasma estão mudando. Aplicando-se os conceitos acima, podemos definir agora o conceito de plasma de uma maneira mais rigorosa: plasma é uma coleção de partículas carregadas e neutras que satisfaz às seguintes condições [7]:

- $L_p \gg \lambda_D$ (quase-neutralidade, onde L_p é o comprimento característico do plasma, como o raio ou o comprimento do volume ocupado pelo mesmo)
- $g \ll 1$ (comportamento coletivo)
- $\omega \tau > 1$ (baixa frequência de colisões).

2.2 Tipos de plasmas existentes no universo

Plasmas, naturais ou artificiais, podem ser caracterizados por dois parâmetros n e KT_e . Em plasmas, estes parâmetros podem cobrir uma escala extremamente grande: n varia cerca de 28 ordens de magnitude entre 10^6 e 10^{34} m^{-3} , e KT pode variar sete ordens, entre 0,1 e 10^6 eV.

A enorme escala de densidade necessária para descrever os diferentes plasmas pode ser observada quando se visualiza que ar e água diferem em densidade por um fator de apenas 10^3 , enquanto que água e estrelas anãs brancas estão separadas um fator de apenas 10^5 (Figura 2.2). Até mesmo as estrelas de nêutrons estão somente 10^5 vezes da densidade da água. Ainda, plasmas gasosos em uma gama de 10^{28} podem ser descritos por um mesmo grupo de equações, desde que apenas leis clássicas (mecânica não-quântica) da física sejam necessárias.

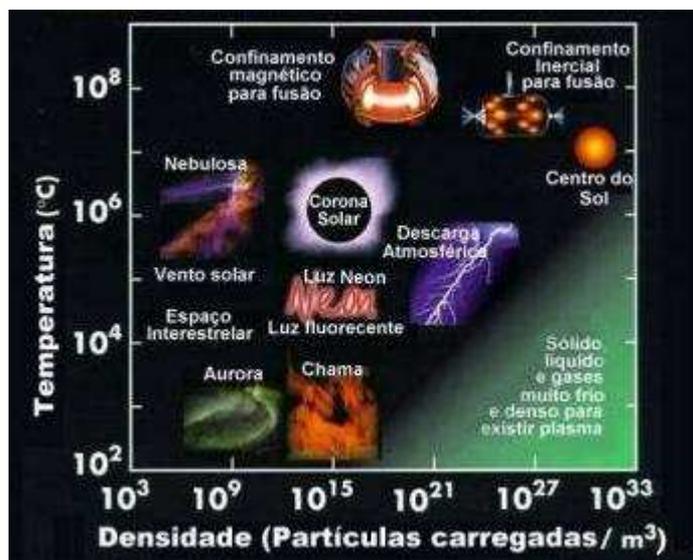


Figura 2.2 – Tipos de plasmas conforme sua densidade e temperatura.

2.3 Implantação iônica

A implantação iônica por feixe de íons é o método dito convencional de implantação de íons na superfície de substratos. Ela consiste em um processo com linha-de-visada, onde os íons são extraídos do plasma por um sistema de extração e então acelerados e direcionados em forma de feixe de alta energia em direção ao substrato. Os íons bombardeiam o substrato e são implantados. A Figura 2.3 mostra esquematicamente o processo de implantação por feixe de íons.

Esta técnica tem seu uso mais comum e imprescindível na microeletrônica, e tem a vantagem do feixe ser formado por íons mono iônicos e monoenergéticos, e da possibilidade da alta seletividade da espécie a ser implantada. A sua maior desvantagem é a necessidade do alvo ser manipulado em vácuo para que o tratamento ocorra em superfícies tridimensionais [8].

Uma nova técnica de implantação permite a implantação de forma tridimensional, chamada de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) [9]. No processo de 3IP o substrato é imerso num plasma (figura 2.4) e polarizado negativamente com um pulso de alta tensão. É criada uma bainha de plasma em torno da amostra, de onde são expulsos os elétrons de sua proximidade. Os íons são acelerados em uma direção normal à superfície do substrato com energias que dependem da tensão de polarização aplicada, sendo então implantados.

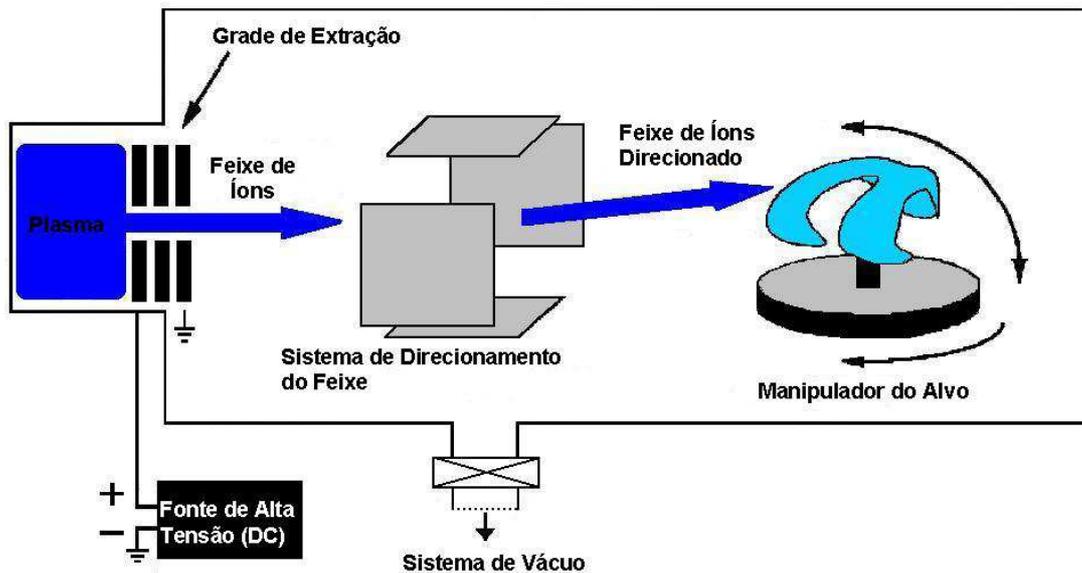


Figura 2.3 - Representação esquemática da Implantação Iônica por Feixe.

Fonte: [3; 9]

A intensidade dos pulsos aplicados ao substrato varia tipicamente entre 5-100 kV. Sua duração é cerca de 5 -100 μ s, com freqüência da ordem de 10 a 1000 Hz. A tensão aplicada deve ser pulsada por quatro motivos. Primeiro, para evitar a formação de arcos elétricos entre o substrato e o plasma e entre o plasma e as paredes internas da câmara do equipamento do 3IP. Segundo, para limitar o tamanho da bainha, principalmente quando o equipamento estiver operando com voltagens muito altas. Terceiro, para que a bainha se “recicle” com novos íons provenientes do plasma. Por último, para ter parâmetros de liberdades adicionais, tais como comprimento de pulso e ciclo de trabalho do experimento [8] e [10].

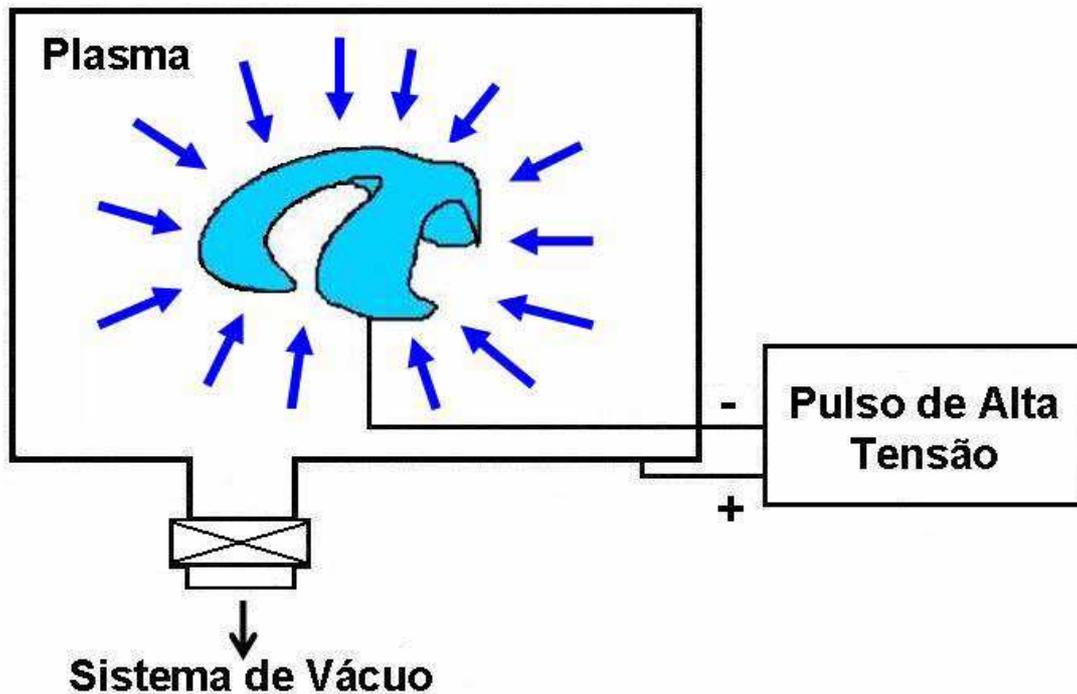


Figura 2.4 - Representação esquemática da Implantação Iônica por Imersão em Plasma.

Fonte: [3;9]

2.4 Pressão de trabalho

Se colocarmos uma molécula em um invólucro, pelo fato de ela possuir alguma energia, ela irá ficar continuamente em movimento, colidindo contra as paredes do invólucro e em outras moléculas. Cada vez que uma molécula bate contra uma parede, ela exercerá uma força e a força total pela unidade de área da parede para todos os átomos é chamada de *pressão*.

A pressão em uma câmara de processamento de plasma depende diretamente da densidade dos átomos do gás presente, sua massa, e sua velocidade ou energia.

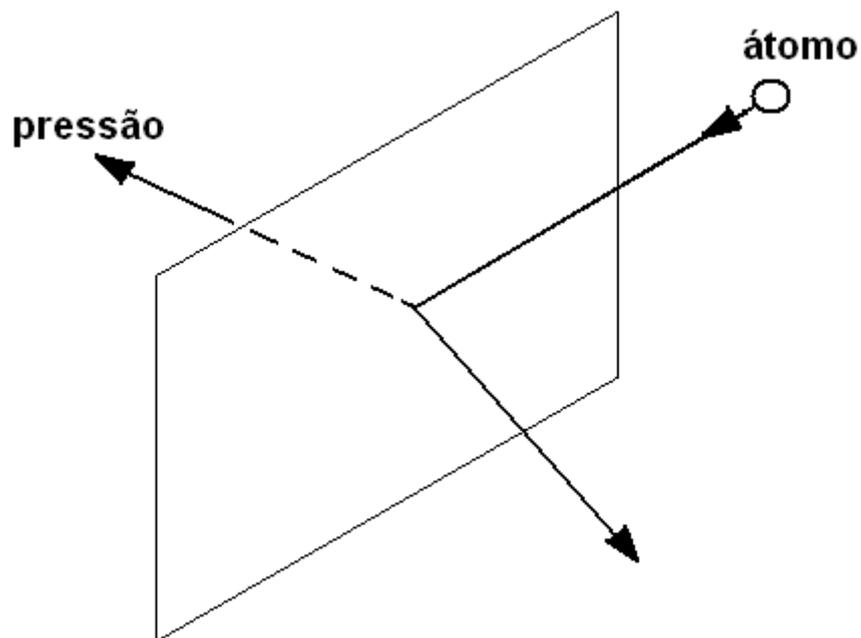


Figura 2.5 – Colisões nas paredes causa pressão.

Fonte [11]

Com mais de um gás no sistema, a pressão total é a soma das pressões parciais que cada gás sozinho teria exercido no sistema, Figura 2.7.

As unidades de pressão comumente usadas em processos de plasma atualmente são o torr e o millitorr, e as unidades equivalentes. Elas são definidas por:

$$1 \text{ atmosfera padrão} = 760 \text{ torr}$$

Atualmente, o SI, regulamenta que a unidade de pressão para fins técnicos e científicos, seja padronizada utilizando o pascal (Pa), que é 1 newton/metro². Isto tem obviamente uma relação com as outras unidades acima [11]:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 7,5 \text{ mtorr}$$

Presumidamente, daqui para frente, nós converteremos para pascal as próximas unidades descritas.

Os gases residuais presentes no vácuo influenciam diretamente no comportamento do vácuo, no plasma gerado nesse ambiente, e no resultado do processo de implantação como impurezas, contaminantes ou agregando características na matriz do material submetido ao processo 3IP. A presença de impurezas não somente afeta a fonte e termos de perda de energia e balanceamento de massa; acredita-se que elas influenciem a densidade, temperatura e perfis atuais e, portanto, as propriedades de estabilidade e transporte [12]. Trataremos do oxigênio residual em especial, pois é responsável pela formação de óxidos na superfície da material que agem como barreira contra a implantação iônica, dificultando o processo 3IP desejado.

2.5 Espectrômetro de massa

Para analisar os elementos residuais presentes no vácuo, utilizamos um espectrômetro de massa com filtro quadrupolar, ou seja, possui uma armadilha iônica que trabalha com campos elétricos e magnéticos restringindo os íons que conseguirão completar o trajeto e entrar no coletor, que por sua vez, identifica a presença e possível composição do elemento ou molécula. Através da relação massa/carga, é possível separar as possibilidades de elementos detectados conforme o seu peso atômico.

2.6 Filtro de massa ou *ion trap*

O filtro de massa quadrupolar focaliza todos os íons num intervalo específico de razões massa/carga e então os direciona para a saída da abertura. Os íons assim transmitidos atingem subseqüentemente o detector. O filtro de massa quadrupolar é composto de quatro varetas condutoras paralelas mantidas numa configuração duas a duas.

Cada vareta deveria ser idealmente de formato hiperbólico, mas muitos

instrumentos modernos utilizam quadrupolos feitos com varetas cilíndricas com o fim de reduzir o custo e facilitar a construção. Cada par de varetas opostas é eletricamente conectado estabelecendo assim um campo quadrupolar bidimensional no plano x-y. Os íons que entram no quadrupolo viajam na direção z. Enquanto viajam na direção z, os íons também oscilam no plano x-y, devido ao potencial aplicado às varetas. Esta é uma propriedade da razão massa/carga dos íons individuais. Portanto, íons com uma razão específica de massa/carga reagirão todos igualmente em relação ao potencial elétrico imposto pelo arranjo quadrupolar. Sob condições elétricas apropriadas, os íons com uma única razão massa/carga terão uma trajetória estável para o caminho total do quadrupolo. O uso de dois potenciais afeta os íons com diferentes razões massa/carga de diferentes maneiras. Na direção x-z, o potencial RF afetará fortemente íons leves. Estes íons oscilarão em fase com o potencial de RF e a amplitude de oscilação crescerá até que o íon seja perdido via contato com as varetas ou se ejetando para fora do arranjo de varetas quadrupolar. Átomos mais pesados são menos afetados pelo RF, permanecendo no centro do arranjo de varetas quadrupolar e então são emitidos através da saída da abertura do quadrupolo. Desta forma a direção x-z atua como um filtro de passagem de massas altas. Portanto, pela seleção de razões apropriadas E/RF , os dois filtros podem ser sobrepostos de tal forma que os íons com uma única razão massa/carga mantenham trajetórias estáveis e atinjam o detector.

Um espectro de massa é definido pela Sociedade Americana de Espectrometria de Massa como um espectro obtido quando um feixe de íons é separado de acordo com as razões massa/carga da espécie iônica contida no mesmo.

2.7 Detecção de íons

Os íons com trajetórias estáveis que saíram do filtro de massa quadrupolar são detectados de duas formas, usando um Copo de Faraday (CF) ou um

Multiplicador de Elétrons (ME). O CF é o detector mais simples. Os íons positivos que saem do espectrômetro de massa entram no copo metálico que está aterrado (Fig. 2.6). Quando os íons se chocam com as paredes do copo, os mesmos são neutralizados, absorvendo um elétron do copo metálico; a perda de um elétron do copo metálico é medida por um amperímetro interposto entre o copo e o terra. Portanto, quanto maior o número de íons que entram no copo maior a corrente detectada. Uma das melhores características do CF é a de que todos os íons são detectados com a mesma eficiência, de acordo com suas massas. No entanto, o CF é limitado para baixas pressões, funcionando em pressões menores que 10^{-4} Torr e se torna impraticável abaixo de 10^{-9} Torr.

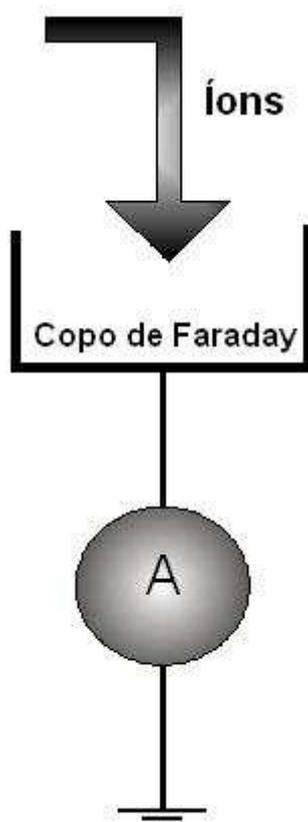


Figura 2.6 – Esquema de um copo de Faraday.

Para pressões abaixo de 10^{-9} Torr, o ME é um detector bastante preciso. O ME tem formato de cone e os íons entram na boca do cone. A boca do cone é fortemente negativa relativa ao fim do cone, de tal forma que íons positivos são

acelerados em direção à superfície do cone. Na medida em que atingem o cone, os íons de velocidade alta ejetam elétrons da superfície do cone (Fig. 2.7). Estes elétrons secundários são acelerados em direção ao fim do cone, se chocando com a superfície do mesmo repetidamente e causando a liberação de mais elétrons da superfície do cone. Esta multiplicação do número de elétrons causa a emissão de uma cascata de elétrons no fim do cone. O gradiente no cone é ajustado de tal forma a manter um mínimo de 105 elétrons emitidos no fim do cone para cada íon que entra, no entanto o cone pode liberar até 108 elétrons por íon. A corrente eletrônica é amplificada para produzir uma corrente elétrica ou sinal iônico que é proporcional à corrente iônica incidente no detector.

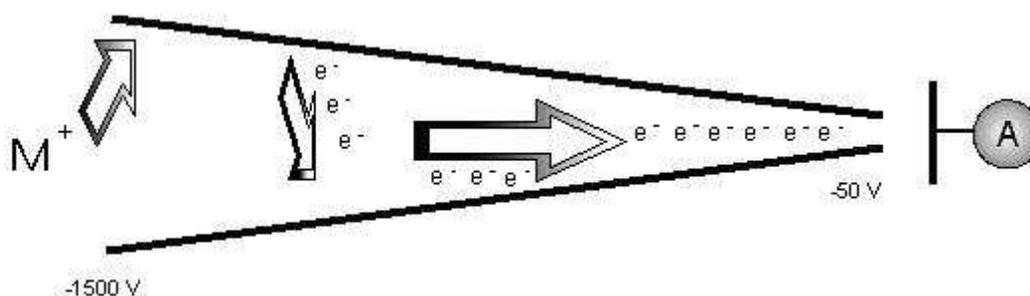


Figura 2.7 – Esquema de um multiplicador de elétrons.

Uma vez que os potenciais DC e RF são rampeados a uma razão constante, o gráfico da variação temporal da intensidade do sinal de CF ou ME produz um espectro de massa para as razões massa/carga do intervalo de varredura. Cada pico obtido pode ser relacionado a uma correspondente razão massa/carga.

Na figura 2.8 está apresentado um esquema de um espectrômetro de massa com filtro quadrupolar, usado em nossas pesquisas para acompanhar os gases residuais presentes em nossa câmara de vácuo e a relação entre o gás a ser implantado e as impurezas presentes, em especial o oxigênio.

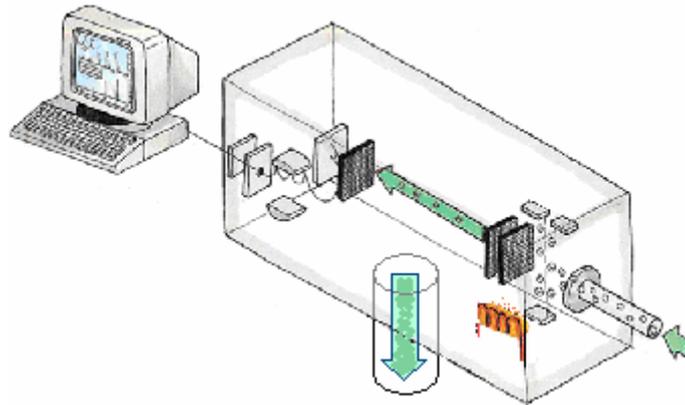


Figura 2.8 – Desenho esquemático de um espectrômetro de massa.

Fonte [13]

Os equipamentos utilizados atualmente, possuem campos elétrico-magnéticos variáveis, tornando possível uma varredura de relações massa/carga, podendo se fazer uma análise de presença de diversos elementos ou combinações. A interface ligada a computadores gera uma varredura dinâmica e contínua de diversas maneiras, como pontual ou gráfica, permitindo testes de vazamentos no vácuo e equiparação de pressões relativas dos elementos presentes, de forma quase instantânea [13].

3 DISPOSITIVOS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIE UTILIZADOS

3.1 Difração de Raios-X (XRD – “X Ray Diffraction”)

A difração ocorre quando determinada onda encontra uma série de obstáculos separados de maneira regular. Esses obstáculos são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda [14].



Figura 3.1 – Raio-X Philips PW1880

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda (da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos). Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Considerando-se os dois planos paralelos de átomos A-A' e B-B', na Figura 3.2, que possuem os índices de Miller h , k e l , os mesmos estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} . Supondo que

um feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda λ esteja incidindo sobre esses dois planos com um ângulo θ . Dois raios nesse feixe, chamados de 1 e 2, são dispersados pelos átomos P e Q. Caso a diferença entre os comprimentos das trajetórias entre 1-P-1' e 2-Q-2' ($\overline{SQ} + \overline{QT}$) seja igual a um número inteiro, n , de comprimentos de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' também irá ocorrer em um ângulo θ em relação aos planos. Isto é, a condição para difração construtiva é dada pela equação (3.1):

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (3.1)$$

ou

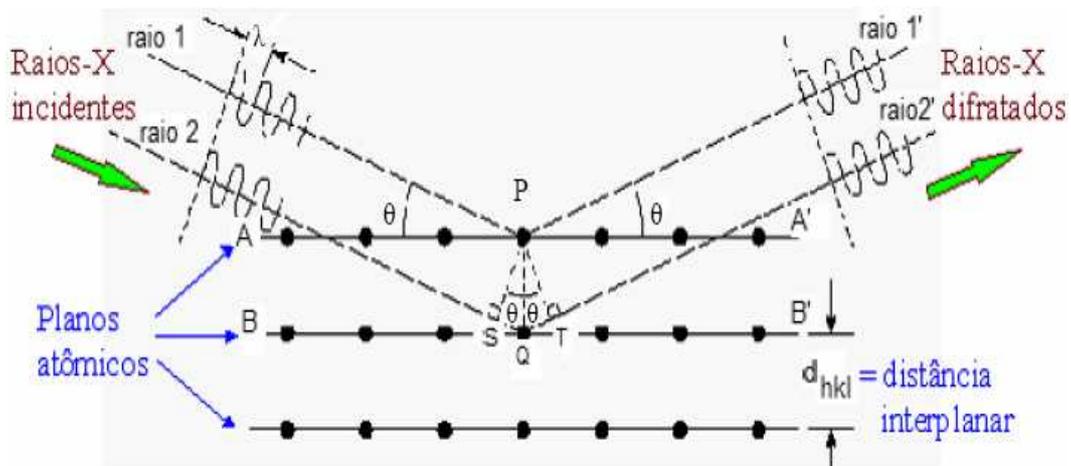
$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (3.2)$$

A equação (3.2) é conhecida como lei de Bragg, onde n é a ordem de reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1, 2, 3,...) que seja consistente com o fato de que $\sin\theta$ não pode exceder a unidade.

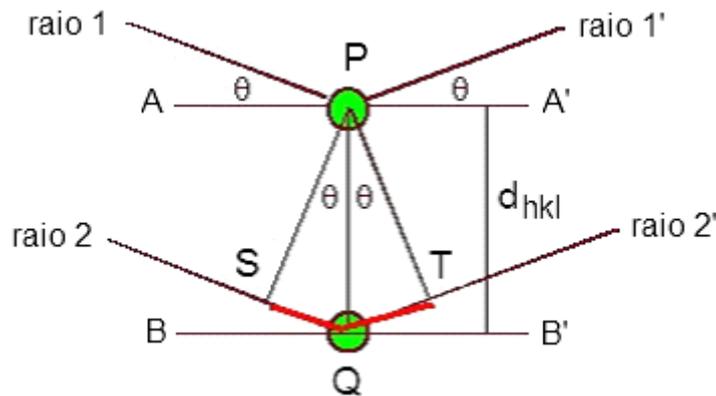
A magnitude da distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos (d_{hkl}) é uma função dos índices de Miller (h , k e l), assim como dos parâmetros de rede. Para estruturas cristalinas que possuem uma simetria cúbica, essa distância é calculada pela equação (3.3),

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

Onde a é o parâmetro de rede, ou seja, o comprimento da aresta da célula unitária.



(a)



(b)

Figura 3.2 - (a) Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B'),
(b) região ampliada.

Um dos principais usos da difratometria de raios X está na determinação da estrutura cristalina. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir de posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado às intensidades relativas dos picos.

A Figura 3.3 mostra um padrão de difração de pó de alumínio. Cada pico representa difração do feixe de RX por um conjunto de planos paralelos (hkl)

das partículas de pó.

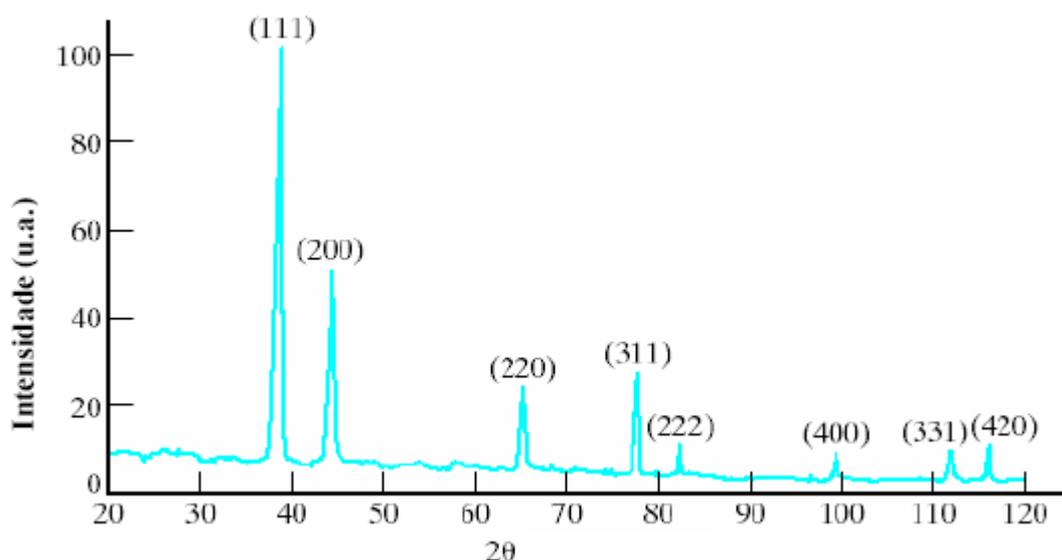


Figura 3.3 - Difração de pó de alumínio.

Hoje é comum o uso de difratômetros automáticos, Figura 3.1, que utilizam um sistema automatizado que faz uma varredura do ângulo 2θ . Uma interface computadorizada permite o controle de forma fácil e rápida, através de programas matemáticos específicos que fazem usos de soluções analíticas, calculadas rapidamente. Através dos dados experimentais, das energias e comprimentos de ligação a nível atômico, é possível traçar a estrutura do composto. Com picos em ângulos específicos, a comparação por dados tabelados indica os possíveis materiais presentes. Os difratômetros mais comuns possuem goniômetros que permitem o movimento angular da amostra, possibilitando uma varredura praticamente de 0 a 180 graus, segundo a geometria de Bragg Brentano. Em alguns casos, também se utilizam outras técnicas para uma leitura mais específica, como em filmes superficiais, usando incidência em ângulo rasante, ou ainda de materiais monocristalinos, com difração em um único ângulo já conhecido, como técnica de “*rocking curve*”.

3.2 Microscópio de força atômica

O microscópio de tunelamento foi desenvolvido por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer no início de 1980, um desenvolvimento que lhes valeu o Prêmio Nobel de Física em 1986. Binnig, Calvin Quate e Gerber inventaram o primeiro AFM, Figura 3.4, neste mesmo ano. Desde a invenção do microscópio de força atômica (MFA), ele se tornou o mais usado microscópio de varredura por sonda (MVS). Esses microscópios MVS são compostos basicamente por uma pequena ponta delgada, que pode ser de silício (SiO_2 ou Si_3N_4), diamante, etc. que varre a superfície de interesse nas direções planas x, y e z, movendo-se uma sonda através de um “*raster scan*”, linearmente.

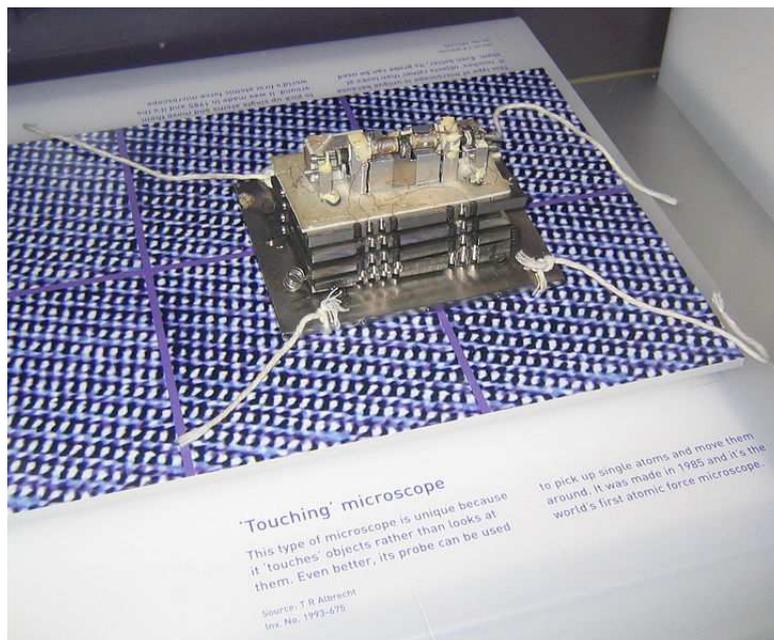


Figura 3.4 – Primeiro microscópio de força atômica, museu da ciência, em Londres.

Essa pequena ponta é acoplada a um cantilever (ponteira) que está fixo a um suporte. Entre a ponta e os átomos da superfície da amostra existem interações que podem ser atrativas ou repulsivas. Em grandes distâncias, as

interações são predominantemente atrativas, devido as forças de Van der Waals. E se aproximarmos ainda mais a ponta com a superfície, as interações são repulsivas devidos a repulsão entre os orbitais eletrônicos do átomo da superfície e a ponta do microscópio de força atômica. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms (da ordem da distância característica de uma união química).

A força resultante destas interações faz com que o cantilever (de 100 a 200 μm de comprimento) se aproxime ou se afaste gerando deflexões. No cantilever é fixado um pequeno elemento piezoelétrico (modulador piezo) para conduzir o feixe de laser na sua frequência de ressonância e então conecta-se a amostra ao piezoelétrico tridimensional, o scanner x,y,z. Na parte superior da haste existe uma superfície espelhada, que reflete a luz de um feixe de laser, que em seguida passa através de uma lente e incide sobre um fotodetector (matriz de fotodiodos) cujo sinal de saída é recolhido por um amplificador diferencial, que mede as variações de posição e da intensidade da luz produzidas pelas deflexões do cantilever, Figura 3.5. Assim os movimentos nanométricos podem ser detectados, gerando sinais elétricos que são armazenados e processados por um computador e convertidos em imagens topográficas, bi ou tridimensionais da superfície do material com resolução atômica.

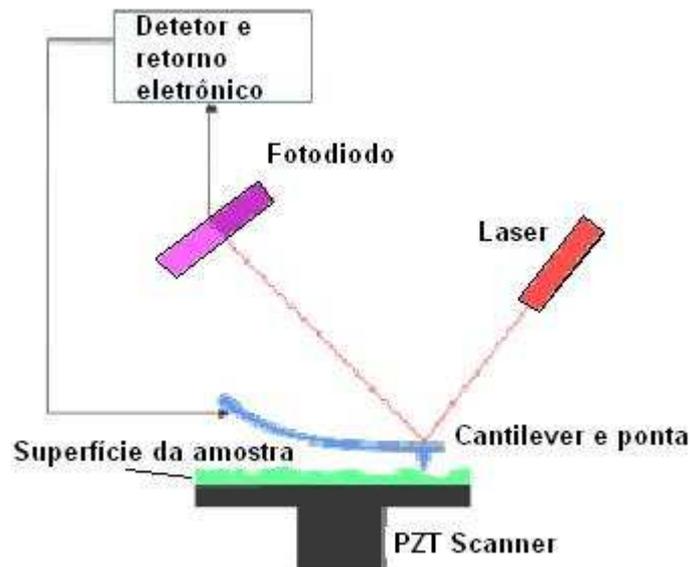


Figura 3.5 – Esquema da varredura de um microscópio de força atômica.

Se a ponta escaneasse a uma altura constante, haveria o risco de que ela colidisse com a superfície gerando danos para a amostra. Assim, na maioria dos casos, um mecanismo de retorno (ajuste) é utilizado para ajustar a distância entre a ponta e a amostra e para manter a força resultante constante. Ainda é possível a formação de um 'tripé' de três cristais piezo para eliminar alguns efeitos de distorção visualizados com um tubo scanner.

As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ponteira) e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. Há um contínuo de modos possíveis de fazer imagens, devido às diferentes interações em função da distância entre a ponteira e a amostra, assim como ao esquema de detecção utilizado. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer [16].

3.3 Espectroscopia Auger – AES

A técnica de espectroscopia de elétrons Auger (AES) deve o seu nome a Pierre Victor Auger, um físico francês que descobriu o efeito Auger em 1923. Pierre Auger reportou seu descobrimento no “Journal Radium” em 1925 [17]. No entanto, foi apenas no final dos anos 60 que a técnica se desenvolveu no sentido de ser utilizada como técnica de análise de superfícies, sendo uma ferramenta na engenharia de superfícies [18].

O processo Auger ocorre seguindo quatro passos, como mostrado na Figura 3.6:

- Ionização do átomo com uma radiação de energia elevada (feixe de elétrons, prótons ou raios-X) que permite a remoção de um elétron do interior do átomo.
- Rearranjo eletrônico de modo a que a lacuna inicialmente formada seja preenchida com um segundo elétron de um dos níveis mais externos.
- Para compensar o balanço energético dos processos acima referidos pode libertar-se um terceiro elétron, o elétron Auger, ou ocorrer a emissão de fótons, Figura 3.6.
- Análise dos elétrons Auger emitidos. A energia cinética dos elétrons emitidos permite a identificação dos elementos presentes à superfície.

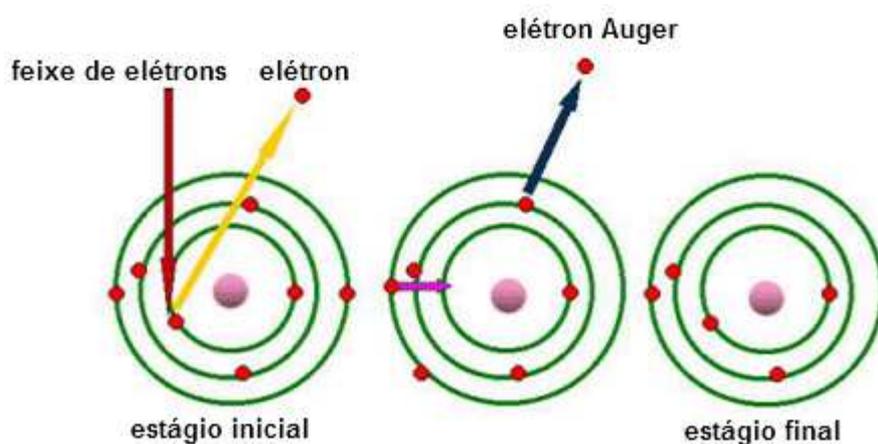


Figura 3.6 – Desenho esquemático de estágios no processo de emissão de elétrons Auger.

Na prática, a espectroscopia Auger permite quantificar o teor de diferentes elementos presentes na amostra em análise, por meio de calibrações elementares individuais feitas com o uso de padrões conhecidos para determinar os fatores de sensibilidade da técnica, isto é, intensidade do espectro em função da concentração de um elemento específico. Utilizando-se uma corrente conhecida de feixe de elétrons, o sinal Auger é medido em relação à curva-padrão de intensidade de emissão, tendo-se previamente determinado o fator sensibilidade relacionado a cada elemento, obtendo-se então a composição química do material desconhecido. Os picos de emissão Auger são identificados em termos de intensidade do pico da energia característica associada a cada elemento, e o fator de sensibilidade aplicado permite calcular a concentração, X_x do elemento pela equação (3.4) [19]:

$$X_x = \frac{I_x / I_x^\infty}{\sum_{a=A,B} I_a / I_a^\infty}, \quad (3.4)$$

Onde I_x e I_x^∞ são as intensidades de um determinado elemento constituinte do material desconhecido e a intensidade da espécime pura daquele material, respectivamente. I_a e I_a^∞ são a soma das intensidades de todos os elementos detectados e a intensidade daqueles elementos em estado puro respectivamente. Fatores de sensibilidade de elementos podem ser obtidos de dados publicados, o que reduz a necessidade de se obter dados da espécime pura [19].

Apenas os elétrons originados nas camadas atômicas mais superficiais chegam a ser emitidos. Podemos perceber então, que os cuidados necessários com a amostra antes e durante a análise são requisitos básicos para que não se cometa o erro de se estudar camadas de impurezas depositadas sobre a

amostra [20].

3.4 Espectroscopia GDOS

A espectroscopia por emissão óptica de descarga luminescente, GDOS (ou também conhecida como GDS, GD-OES) propicia uma análise direta e rápida da composição de um material e também do perfil de profundidade de camadas em materiais sólidos como metais, polímeros e cerâmicos [21].

A espectroscopia por GDOS compreende de uma fonte de descarga luminescente (descarga “glow”) e um ou mais espectrômetros ópticos. O princípio de sua operação é simples. Em uma descarga luminescente, um “sputtering” catódico é utilizado para remover camada por camada da superfície do material. Os átomos são removidos da amostra e vão para o plasma onde são excitados através de colisões entre elétrons ou átomos dos gases metaestáveis [21]

Um espectro característico emitido por esses átomos excitados é medido por um espectrômetro. O espectrômetro aqui descrito utiliza uma grade colocada num círculo de Rowland ou de Paschen-Runge e tubos fotomultiplicadores para detecção de luz.

O uso de detectores sólidos e equipamento de foto-diodo têm se tornado uma alternativa comum para tubos PM (tubos fotomultiplicadores). Esses detectores permitem a aquisição do espectro inteiro, ou pelo menos uma grande parte dele, mas são normalmente mais lentos que os tubos PM, assim não são adequados para aquisição de tempos muito pequenos utilizados para a análise de filmes finos [21].

Depois da calibração do equipamento, a emissão de uma descarga

luminescente pode fornecer um perfil quantitativo de profundidade ou o perfil da composição de camadas em materiais.

O campo de aplicação da espectroscopia por emissão óptica de descarga luminescente é bastante extenso para a análise da composição de vários materiais, assim como análise de composição de camadas orgânicas, tratamentos termo-químicos (cementação, nitretação, carbo-nitretação), tratamentos eletroquímicos e outros [21].

3.5 Pino-sobre-disco

A análise de desgaste da liga nesse trabalho é feita através do método pino sobre disco ("pin-on-disc"), cujo esquema experimental está apresentado na Figura 3.7. O equipamento "CSM-Instruments Pin-on-disk Tribometer", SN 18-313, pertence ao LAP (Laboratório Associado de Plasma), do INPE.

Segundo a norma ASTM G99-95a [22], este método descreve o procedimento laboratorial para determinar o desgaste de materiais durante deslizamento em equipamento do tipo pino-sobre-disco. O coeficiente de atrito também pode ser determinado. Materiais são testados aos pares: um pino (cujo formato da ponta pode variar) e um disco plano. O material a ser analisado pode compor tanto o pino como o disco e a máquina de ensaio podem fazer girar um ou outro. Nos dois casos a trilha de desgaste é um círculo na superfície do disco. [22].

O pino é pressionado contra o disco com uma carga específica, normalmente por um braço ou alavanca ligado a pesos, como mostra o esquema da Figura 3.7.

Resultados de desgaste são apresentados na forma de volume perdido por milímetros cúbicos, para o pino e para o disco separadamente [22]. No presente caso, não há desgaste significativo do pino, assim é verificado apenas

o desgaste do disco.

O desgaste é determinado através da medida da espessura da trilha de desgaste, que deve ser convertida para volume de desgaste em milímetros cúbicos. O volume de desgaste neste caso (quando não há desgaste significativo do pino) deve ser calculado pela expressão (3.5) [22]:

$$\text{volume perdido do disco} = 2\pi R \left[r^2 \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad (3.5)$$

onde: R = raio da trilha de desgaste
d = largura da trilha de desgaste
r = raio do pino

O coeficiente de desgaste K pode ser calculado através da expressão (3.6):

$$K = \frac{V}{N.L} \quad (3.6)$$

onde: V = volume perdido
N = distância percorrida em metros
L = carga aplicada em Newtons

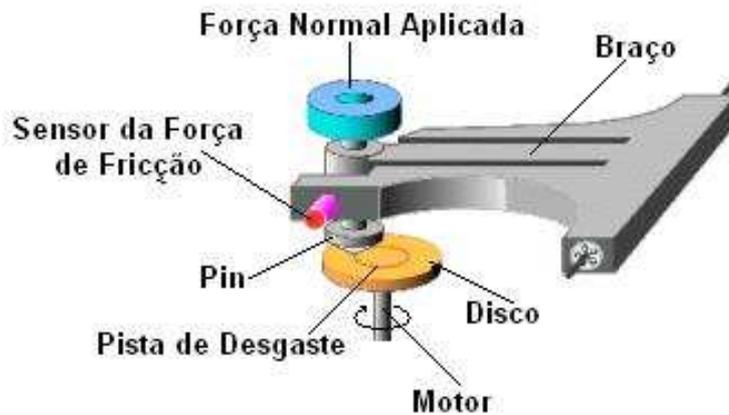


Figura 3.7 – Esquema do sistema pino-sobre-disco.

3.6 Nanoindentação

O ensaio de penetração em escala nanométrica, ou nanoindentação, é uma técnica utilizada para medir propriedades mecânicas de filmes finos, de materiais com superfícies modificadas e de revestimentos. O penetrador mais utilizado nos ensaios de nanoindentação é o de ponta de diamante, tipo Berkovich, que possui a geometria de uma pirâmide regular de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de $65,3^\circ$ com a normal à base, de tal forma que tem a mesma relação profundidade-área apresentada pelo tipo Vickers [23].

As duas propriedades mecânicas mais freqüentemente medidas utilizando a técnica de nanoindentação são o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H). No método utilizado, essas grandezas são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas (carregamento e descarregamento) [23].

A Figura 3.8 mostra uma representação esquemática de uma seção da depressão durante uma indentação. Em qualquer instante durante a carga, o deslocamento total do penetrador (h) é dado pela equação 3.7 [23]:

$$h = h_c + h_s \quad (3.7)$$

Onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. A carga máxima e o deslocamento são dados por $P_{\text{máx}}$ e $h_{\text{máx}}$, respectivamente. Durante o descarregamento as deformações elásticas h_e são recuperadas e, quando o penetrador está totalmente fora da amostra, a profundidade da impressão residual é h_f , equação 3.8. Portanto, tem-se:

$$h_{\text{máx}} = h_c + h_s = h_f + h_e. \quad (3.8)$$

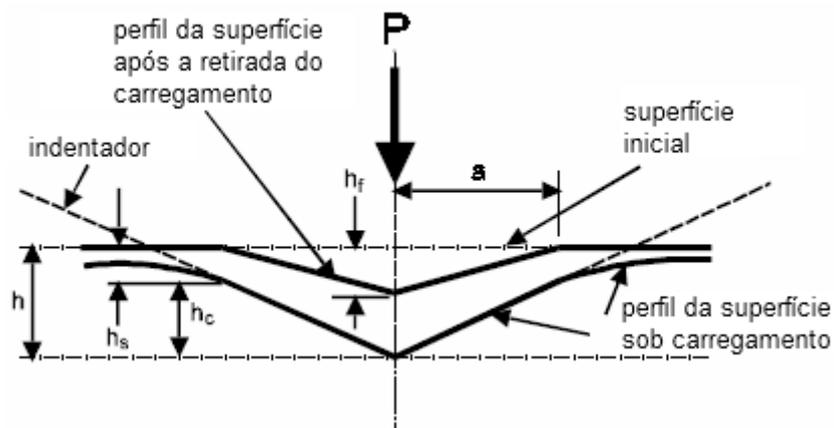


Figura 3.8 - Representação esquemática de uma seção da depressão produzida pela nanoindentação.

Para punções de geometria simples, as relações entre carga e deslocamento durante uma operação de descarregamento podem ser dadas pela equação 3.9 [23]:

$$P = \alpha h_e^m \quad (3.9)$$

Onde α e m são constantes que dependem do material.

Neste tipo de ensaio, a dureza (H) é definida como a pressão média que o material suporta sob a ação da carga máxima, dada pela equação 3.10:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A} \quad (3.10)$$

Onde A é a área de contato projetada para a carga máxima e obtida a partir da determinação da profundidade h_c .

A área de contato projetada para a carga máxima, admitindo-se que o penetrador não se deforma significativamente, é descrita pela equação 3.11:

$$A = F(h_c) \quad (3.11)$$

Onde $F(h_c)$ é uma função matemática obtida durante a calibragem da ponta. Para um penetrador Berkovich, utilizado nestes ensaios, tem-se a equação 3.12:

$$A = 24,5h_c^2 \quad (3.12)$$

A profundidade de contato é dada pela equação 3.13:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - h_s \quad (3.13)$$

O deslocamento do perímetro de contato, por sua vez, é dado pela equação 3.14:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \quad (3.14)$$

Onde ε assume valores iguais a 1.0, 0.75 ou 0.72, de acordo com a geometria

da ponta do penetrador, sendo, respectivamente, plana, um parabolóide de revolução ou cônica [23].

A unidade de dureza Vickers é dada por kgf/mm². A dureza do material pode ser representada em unidade do SI [pascal (Pa)].

3.7 Curva potenciodinâmica

O levantamento de curvas potenciodinâmicas se realiza através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, mergulhados em um eletrólito. Fechando-se o circuito externo, observa-se uma diminuição dessa diferença de potencial com o tempo. O potencial do anodo se aproxima ao do catodo, e do catodo se aproxima do anodo. Tem-se então o que se chama de polarização dos eletrodos.

A polarização de um metal pode ser feita de três modos: polarização por concentração, por ativação e ôhmica [24]. A polarização que se utilizou foi a por ativação.

A polarização por ativação é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação). Ela ocorre frequentemente em eletrodos que envolvem a redução do íon H⁺, sendo esta chamada de sobretensão do hidrogênio, ou em casos em que se tenha o desprendimento de oxigênio no anodo, chamada sobretensão de oxigênio.

Os ensaios de polarização são levados a efeito utilizando-se instrumentos denominados potenciostatos/galvanostatos. Com o potenciostato controla-se o potencial e lê-se a resposta do sistema em corrente.

Os dados dos ensaios foram obtidos em um potenciostato PGSTAT 302N da

AUTOLAB interfaceado com o programa GPES. Este sistema permite varreduras de potencial ou corrente com velocidades pré-estabelecidas. Em princípio, quanto menor a corrente, menor a taxa de corrosão.

Experimentalmente, observa-se que alguns metais podem apresentar passivação, diminuindo ou cessando o ataque corrosivo.

A passivação melhora a resistência à corrosão e é conseguida por oxidação usando-se substâncias conveniente ou por polarização anódica. Dessa forma são passivados metais como Fe, Ni, Cr, Co, Mo, W, Al, e suas ligas.

Quanto mais positivo for o potencial apresentado, menor será a tendência deste material ao processo corrosivo [24].

4 EXPERIMENTO COM PROCESSO 3IP CONVENCIONAL

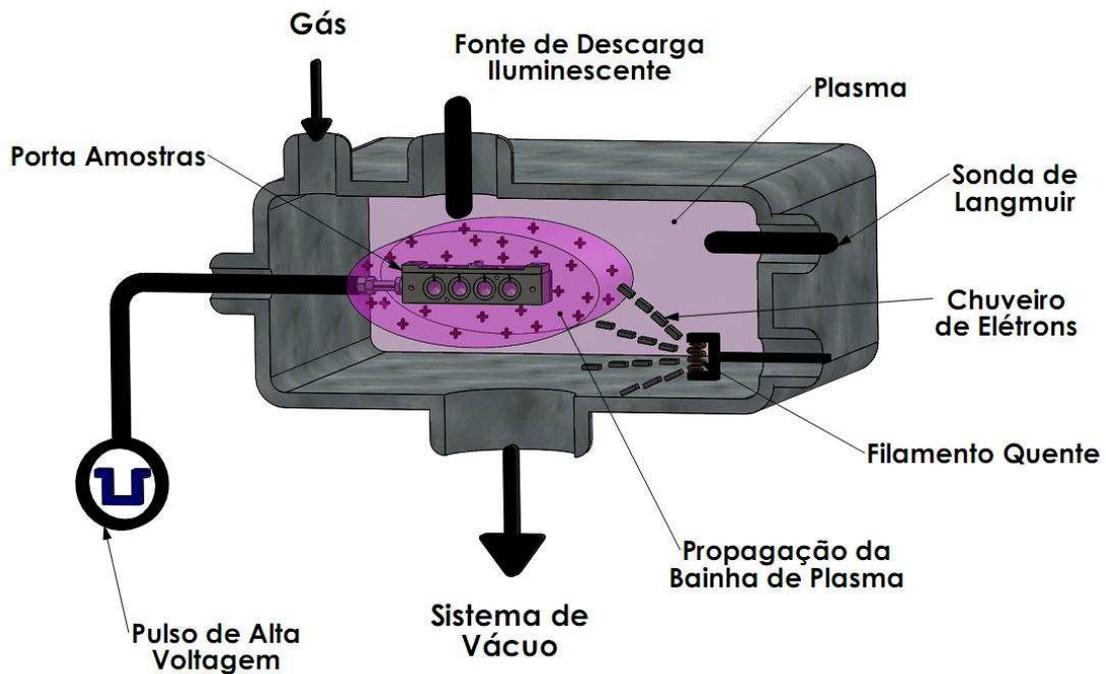
Para um estudo comparativo posterior, fizemos tratamento 3IP em amostras de aço inox (realizado no dispositivo 3IP-LAP), tal processo rodando em condições de operação mais próximo do habitual, mostrado na Tabela 4.1 e na Figura 4.1. A energia neste caso é bem mais alta que em um processador compacto que se usou para o experimento em ambiente com oxigênio residual reduzido. Utilizamos neste experimento o pulsador RUP 4, um pulsador de alta tensão com capacidade nominal máxima de até 30 kV e 25 A. As amostras foram preparadas, algumas com o diâmetro de 15 mm e espessura de 3 mm, e outras com 22 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Todos os dois tipos de amostras passaram por processo de polimento mecânico. Foram utilizadas lixas de grana 350, 500, 600 e 1200, respectivamente. Em seguida foram submetidas ao polimento por solução aquosa de alumina à 1 μ , obtendo-se uma superfície espelhada.

A pressão de base na câmara atinge cerca de 4×10^{-3} Pa. Após a injeção de gás de trabalho, o vácuo foi operado em $6,5 \times 10^{-1}$ Pa. O plasma utilizado foi gerado por descarga DC luminescente. A fonte de plasma foi operada em 300 V_{DC} e 0,25 A e o chuveiro de elétrons (um filamento de tungstênio de 0.5 mm) em 10 V_{AC} e 4 A, aproximadamente. Os pulsos foram aplicados a uma frequência de 400 Hz com duração de 40 μ s.

Tabela 4.1 - Condições de tratamento em 3IP convencional

Diâmetro (mm)	Tempo (h)	Pulso (kV)	Corrente (A)	Temperatura (°C)	Pressão (x10⁻¹ Pa)
15	8	15	~ 0,25	< 330	6,5
22	3	~ 10	~ 1	< 365	6,5

As amostras foram fixadas em um porta-amostra de quatro faces por uma tampa com orifícios circulares, com quatro amostras em cada face, portanto com capacidade de um total de 16 amostras por tratamento.



4.1 - Esquema do sistema 3IP convencional (3IP-LAP).

Para as amostras de 22 mm não foi possível ultrapassar 10 kV de tensão de pulso devido a complicações de operação, como arcos voltaicos, que colocariam em risco a vida útil dos equipamentos.

Utilizou-se um microscópio de força atômica Veeco Multimode, Figura 4.2, para geração de imagem topográfica e medidas de rugosidade das amostras.

Para análises de presença de nitrogênio implantado nas amostras, foram utilizados um difratômetro de raios-X Philips PW1840, um microscópio eletrônico de varredura JEOL com capacidade de análise de energia dispersiva por raios-X e análises de espectroscopia GDOES. Ainda foram comparados os

coeficientes de atrito, por um tribômetro CSM e testes de nanoindentação também foram realizados.



Figura 4.2 – Microscópio de Força Atômica (AFM) no LAS-INPE.

4.1 Resultados de experimento convencional

As medidas de raios-X foram realizadas utilizando-se a técnica de Bragg Bretano, fazendo uma varredura entre 30 e 90 graus, faixa que apresenta picos mais intensos.

Nos resultados dos difratogramas de raios-X, Figura 4.3, pode-se ver um pico

referente à distorção na estrutura da matriz do aço, esta distorção é chamada de γ_N , ou distorção pelo excesso de nitrogênio na rede, conhecida também como austenita expandida. Esta distorção causada pela microtensão na estrutura, deixa a superfície mais rígida e, portanto mais dura, aumentando a resistência a modificações elásticas superficiais.

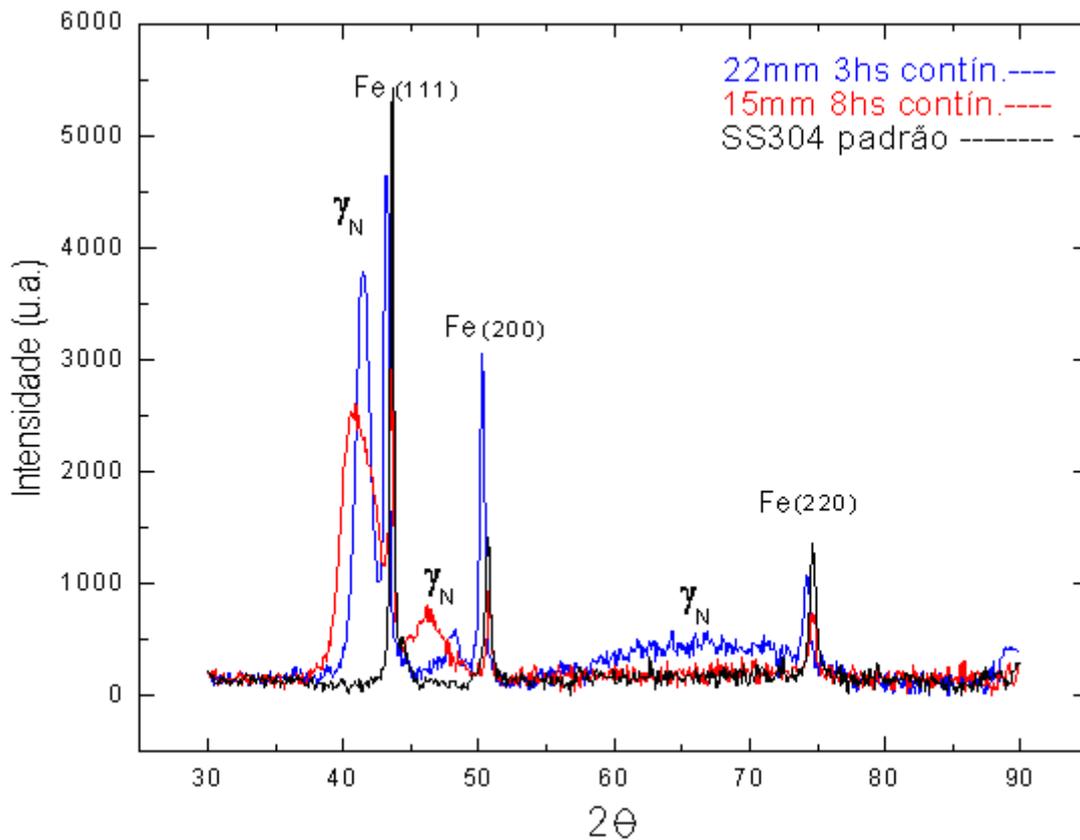


Figura 4.3 – Difração de raios-X em aço inox 304 submetido à 3IP de nitrogênio convencional.

O pico de gama N pode ser visto para os tratamentos de 3IP com duração de 3 horas e 8 horas, entre 41 e 42 graus respectivamente, no eixo 2θ . Também se observou outros picos da mesma deformação, sendo estes picos devido o aumento da taxa de íons implantados e da deformação maior e possivelmente em outros planos cristalinos. Estes picos estão localizados em 46 , 48 graus e 66 graus, respectivamente, e sendo o último presente apenas para o

tratamento de 3 horas.

Para este caso em especial, os picos que evidenciaram poderiam ser explicados pelo aumento da difusão dos íons de nitrogênio implantados, uma vez que a temperatura esteve cerca de 20% maior em consequência de uma maior corrente no sistema. A corrente do sistema em condições habituais permanece em torno de 0,25 A, enquanto que para amostras com o diâmetro de 22 mm atingiram cerca de 1 A. O aparecimento de picos em outros planos, pode indicar uma boa concentração de nitrogênio atômico implantado e em razoável profundidade. Esse fenômeno é conhecido como microtensão e é consequência de um esforço unilateral realizado pelos íons implantados, conforme esquema da Figura 4.4. A partir destes bons resultados, as amostras foram enviadas para se verificar a concentração e profundidade do nitrogênio implantado, através de análise de espectroscopia GDOES.

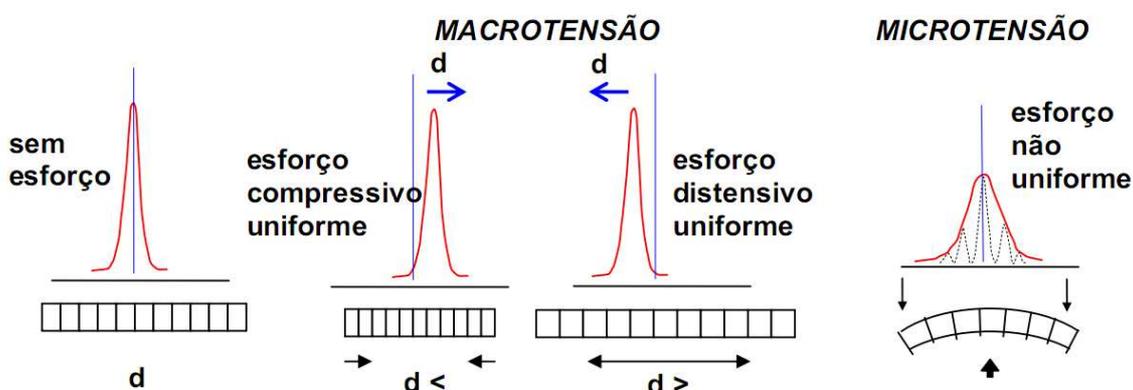


Figura 4.4 – Distorção de estrutura em nível atômico.

Fonte [14]

Para o caso de 8 horas de tratamento, o nitrogênio implantado atingiu $1,5 \mu\text{m}$ de profundidade e cerca de 15% de concentração atômica máxima, a uma profundidade de $0,5 \mu\text{m}$, Figura 4.5. A alta concentração de cromo nos primeiros 50 nm da superfície indica uma possível formação de óxido de

romo, uma barreira natural característica do aço inox que é consequência da oxidação da superfície. O cromo tem tendência a reagir com o oxigênio residual do gás ou com o oxigênio atmosférico, formando uma camada protetora.

As análises foram gentilmente cedidas por pesquisadores da Espanha e não conseguimos realizar para outros casos devido a problemas com extravio de amostras, retenção em fiscalização alfandegária, limitação de material para confecção de amostras maiores que as de tamanho convencional, entre outros.

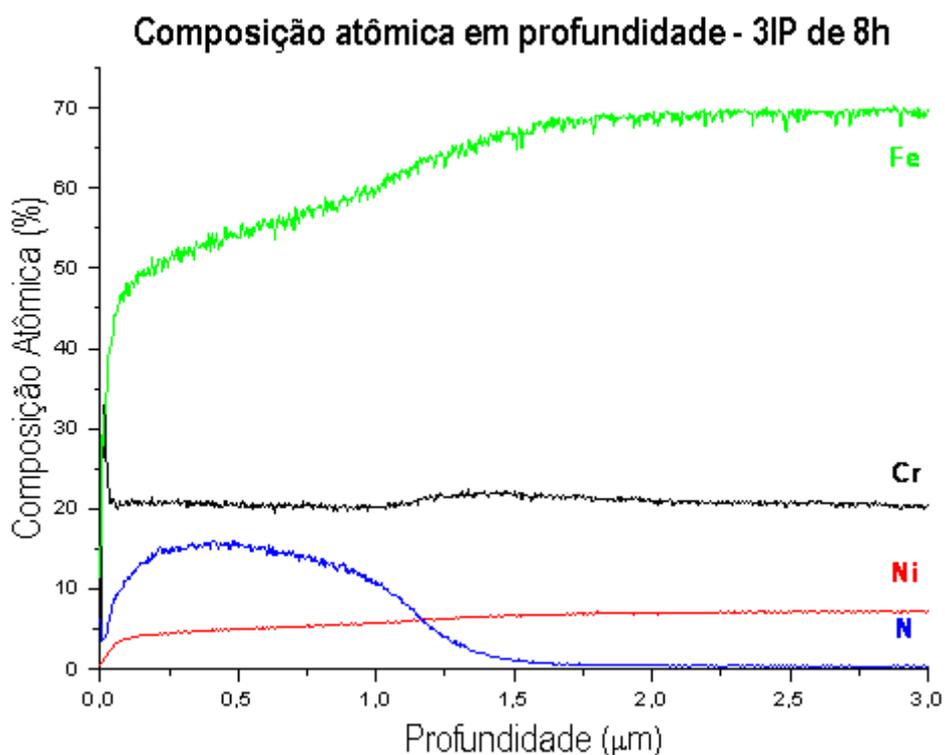


Figura 4.5 – GDOS em amostras de aço inox submetida ao 3IP de nitrogênio convencional.

Um longo período de tratamento via 3IP provocou alta taxa de *sputtering* tornado a superfície muito rugosa, como mostra a análise de AFM, Figura 4.6. Portanto, aproximadamente duas horas, é um tempo recomendável para se

realizar o 3IP com nitrogênio, sem uso de aquecimento externo. A superfície apresenta diferentes durezas em decorrência de ser uma liga, isto devido ao diferente tempo de resfriamento de cada elemento da estrutura de formação do aço inox. Esta diferença pode ser vista claramente pela discrepância no desgaste superficial, formando picos e vales revelando o contorno de grãos. As diferenças entre picos e vales variam aproximadamente 404 nm. A cor está graduada do mais escuro, como maior profundidade, para o mais claro, como os picos mais elevados. A análise foi feita em uma área quadrada da amostra de 100 x 100 nm.

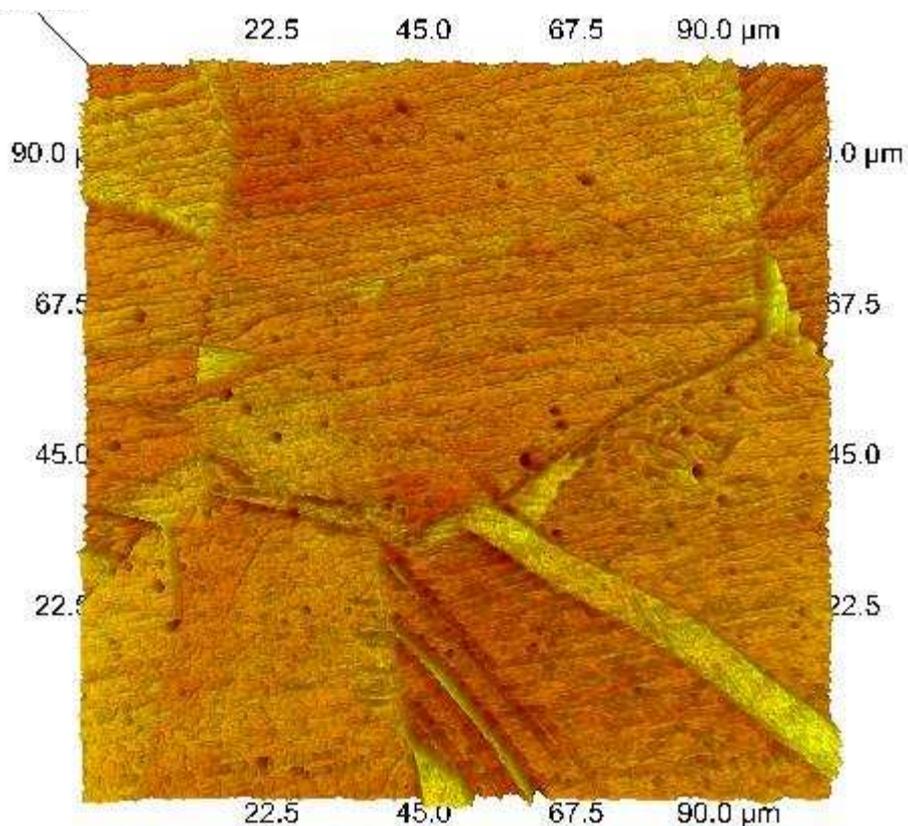


Figura 4.6 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM). Superfície após o 3IP de nitrogênio, com duração de 8 horas em amostras de aço inoxidável.

Em três dimensões (3D), é possível notar-se com maior facilidade a diferença

de profundidade em vales e uma formação de cadeias, revelando contorno de grãos na superfície submetida ao 3IP, Figura 4.7.

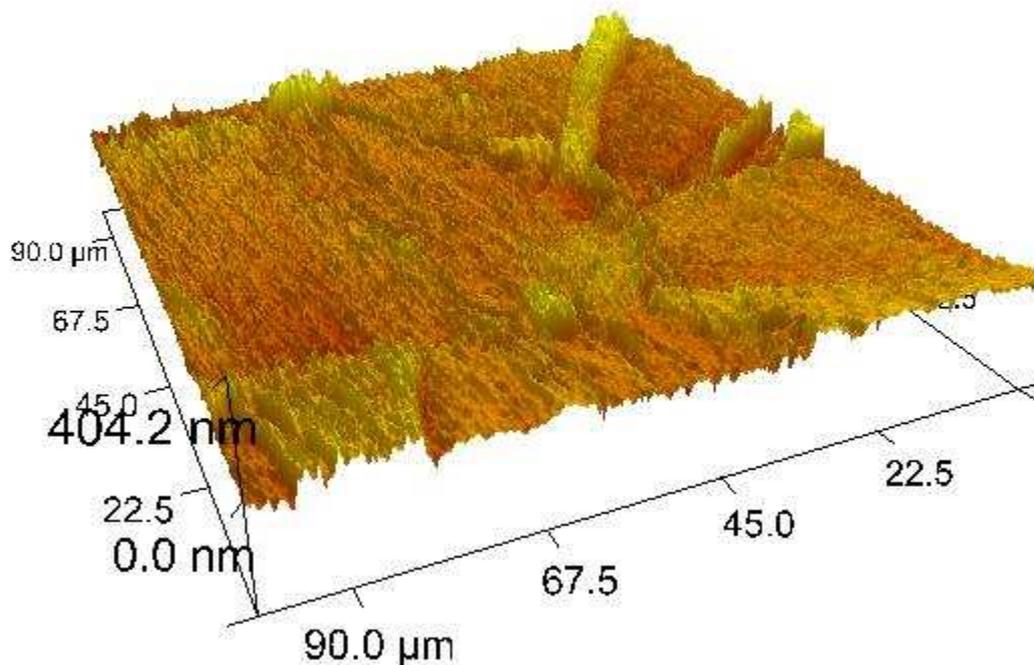


Figura 4.7 – AFM em 3D de superfície de aço inox, depois de submetido ao 3IP.

O coeficiente de atrito apresentou grande melhora para os casos das amostras com 15 mm, tratadas por 8 horas e para amostras de 22 mm apresentaram uma melhora apenas nos primeiros 60 metros do teste, comparadas ao padrão, como apresentado na Figura 4.8. Os resultados apresentaram fraca dependência em relação à alta rugosidade superficial nas amostras com tratamento longo (8 horas). Os aços, em geral, sofrem um efeito de desgaste adesivo quando submetidos a atrito constante, o que gera um efeito chamado de *stick and slip* (adere e depois desliza), que resulta em deformidades superficiais relevantes. Na literatura [25], há críticas antigas quanto à teoria de adesão de metais no processo de fricção, mas também relata que os atuais trabalhos são unânimes em defender como uma reação natural dos materiais metálicos, principalmente em contatos que chegam a romper a camada superficial de óxidos, ou com filmes finos.

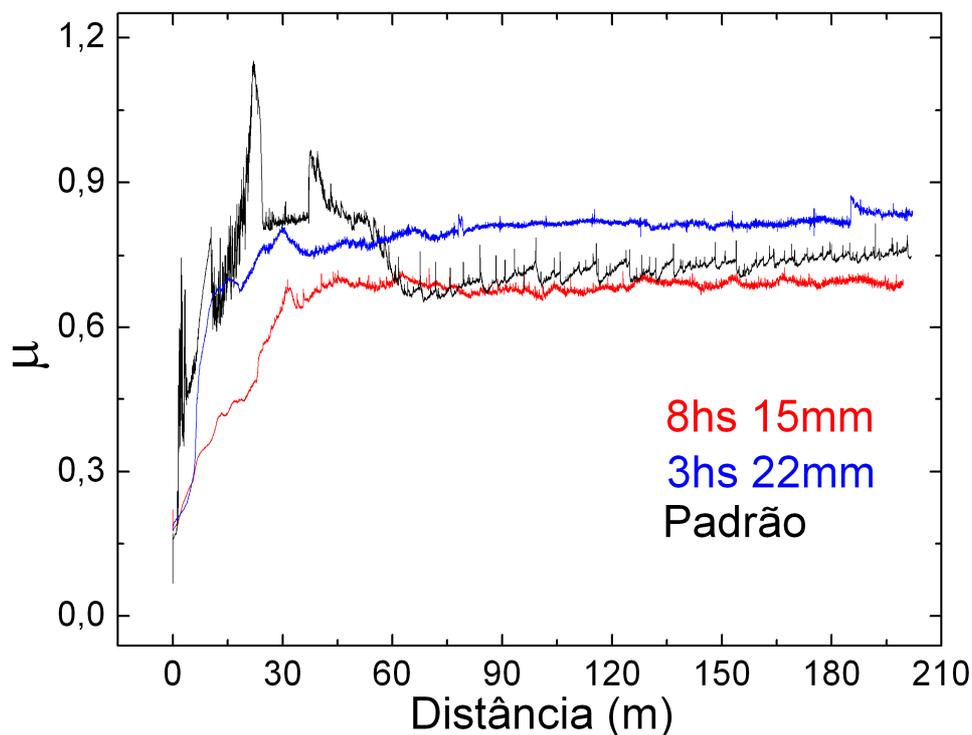


Figura 4.8 – Coeficiente de fricção em aço inox submetido ao 3IP.

Para as medidas de pino-sobre-disco, foram utilizadas esferas de carbeto de tungstênio, com diâmetro de 3 mm, sem lubrificação. A carga submetida foi de 1 N, com velocidade de 10 cm/s e raio de contato de 3 mm e 5000 revoluções. A temperatura média era de 28 graus Celsius, e a umidade relativa do ar estava em aproximadamente 50%.

Após as medidas dos coeficientes de atrito, foram realizadas as medidas das trilhas por MEV, como apresentadas na Figura 4.9. As amostras de 22 mm tratadas por 3 horas foram chamadas de caso (a); as amostras de 15 mm tratadas por 8 horas foram chamadas de caso (b) e amostras padrão chamadas de caso (c). As trilhas das amostras apresentaram uma largura de 171,8 μm para o caso (a), 165,3 μm para o caso (b) e 220,6 μm para o caso (c). A taxa de desgaste calculada está apresentada na Tabela 4.2.

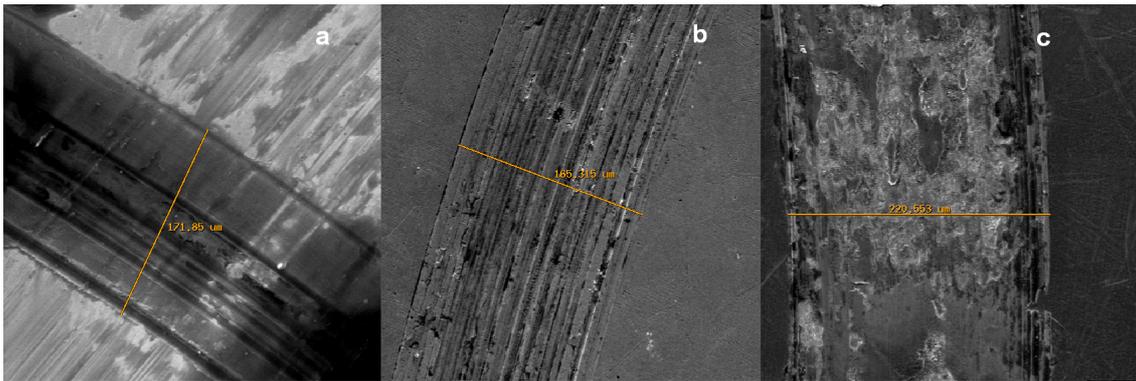


Figura 4.9 –Trilha de desgaste por pino sobre disco. (a) 22mm/3hs, (b) 15mm/8hs e (c) amostra padrão.

Tabela 4.2 – Cálculo de desgaste para AISI304 após 3IP convencional.

Casos	Taxa (mm ³ /Nm)	Volume perdido (mm ³)
(a)	2,9	273,6
(b)	2,8	263,2
(c)	3,7	351,1

Pode-se ver que para ambos os casos tratados houve boa melhora, tanto para a taxa de desgaste quanto para o volume perdido, cerca de 30% menor, quando comparado ao caso padrão.

5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS RELATIVO AO EXPERIMENTO EM AMBIENTE DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO RESIDUAL

5.1 Preparação das amostras

Foram cortadas amostras das ligas de aço inox 304 e alumínio 7075, com diâmetro de 15mm e espessura de 3mm, Figura 5.1.



Figura 5.1 – Amostras, porta-amostras e componentes utilizados no 3IP.

As amostras foram lixadas com lixas de grana 300, 350, 400, 500, 600 e 1200, respectivamente nesta ordem.

Depois de lixadas, foram limpas com lavagem em água corrente e detergente neutro, em seguida polidas em solução de alumina com granulação de 1μ , até se obter uma superfície espelhada.

Finalizamos o processo, tornando a limpá-las em água corrente e detergente neutro, submergindo-as em álcool isopropílico e submetendo as amostras a ultra-som, por cerca de 15 minutos.

5.2 Limpeza no sistema

Usamos gás N_2 com pureza de 99,996%, no processo de implantação e gás Ar com pureza de 99,999%, para limpeza das amostras e da câmara de vácuo, ambos fornecidos pela White Martins Praxair Inc. O 3IP é operado habitualmente com pulsos acima de 15 kV, mas com a melhora no sistema de injeção de gás, trocando a tubulação para cobre e conectores para aço inox, e realizando uma limpeza da câmara de vácuo por plasma de argônio, reduziu-se a presença de água, como apresentado na Figura 5.2 e 5.3 (a-d), imagem de monitoramento por um espectrômetro de massa. Dessa maneira, conseguimos bons resultados mesmo usando pulsos de apenas 3 kV, ou seja, conseguimos realizar 3IP de baixa energia usando um pulsador compacto.

O tempo necessário de realização de plasma de argônio para limpeza do sistema é relativo, dependendo da condição previa de impurezas e/ou de água nas paredes da câmara de vácuo. Com o acompanhamento das impurezas no sistema de vácuo, observa-se a proporção desejada na relação entre o gás a ser utilizado para implantação e as impurezas não desejadas, neste caso a água. Em processos unitários, ou seja, feitos esporadicamente, a limpeza necessária atinge 5 horas de *sputtering*. Quando se realiza o mesmo procedimento em seqüência, ou seja, realizando o 3IP em um período máximo a 24 horas de utilização em processos anteriores, o tempo necessário para se alcançar o grau de limpeza desejado diminui para cerca de 1 hora de *sputtering*.

A implantação deve ser iniciada logo após a limpeza, preferencialmente, para evitar a contaminação excessiva do sistema que se inicia imediatamente ao se encerrar a limpeza por *sputtering* com argônio.

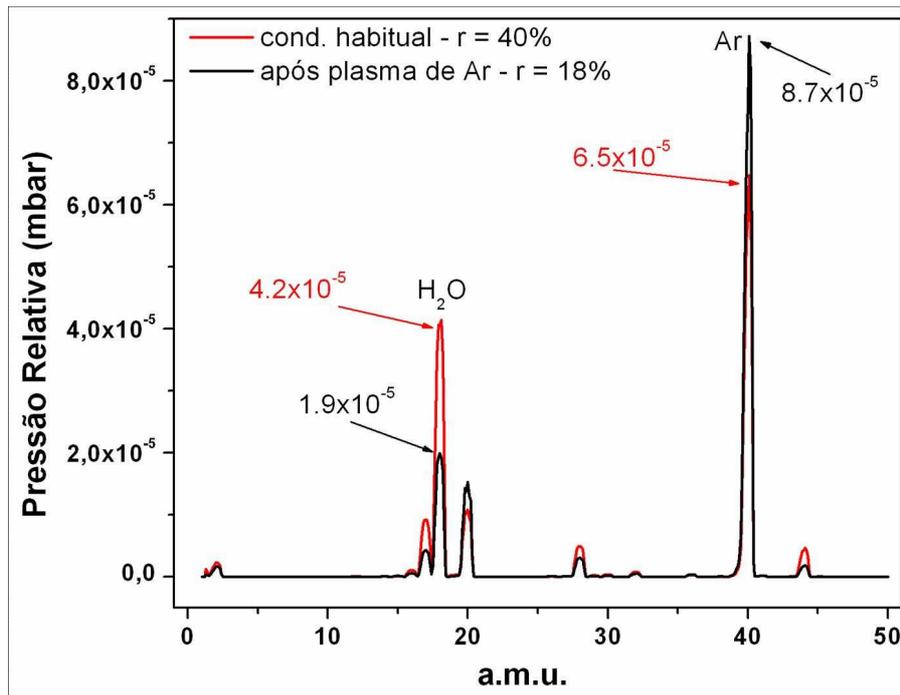


Figura 5.2-Redução da água por plasma de Argônio.

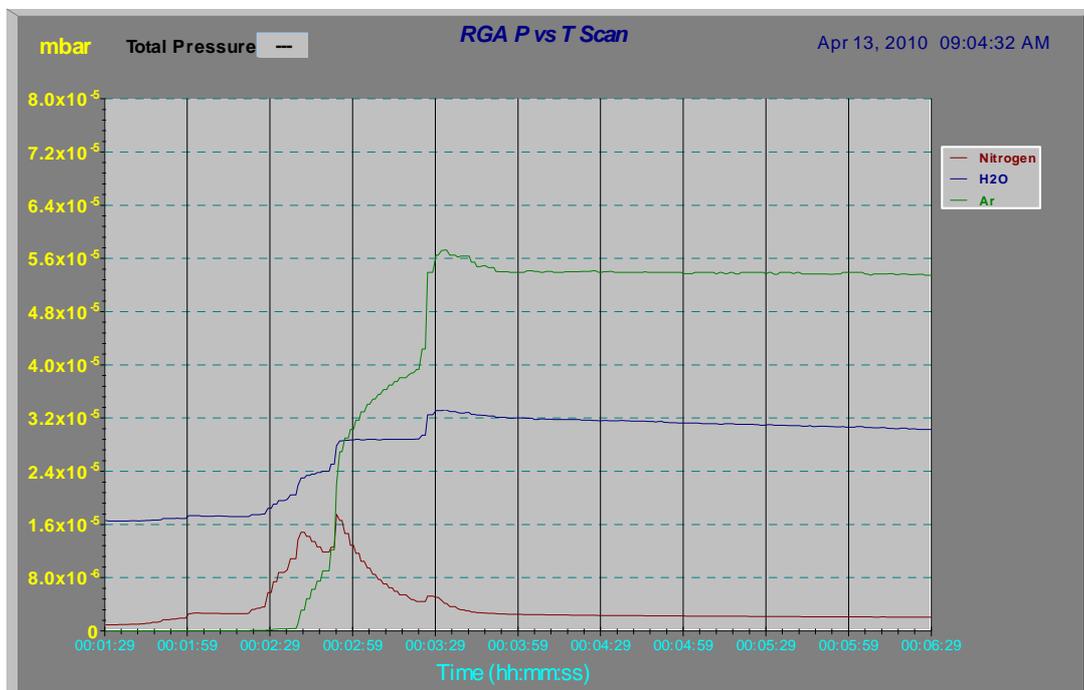


Figura 5.2-(a) início do *sputtering*, injeta-se Ar e acende-se o plasma.

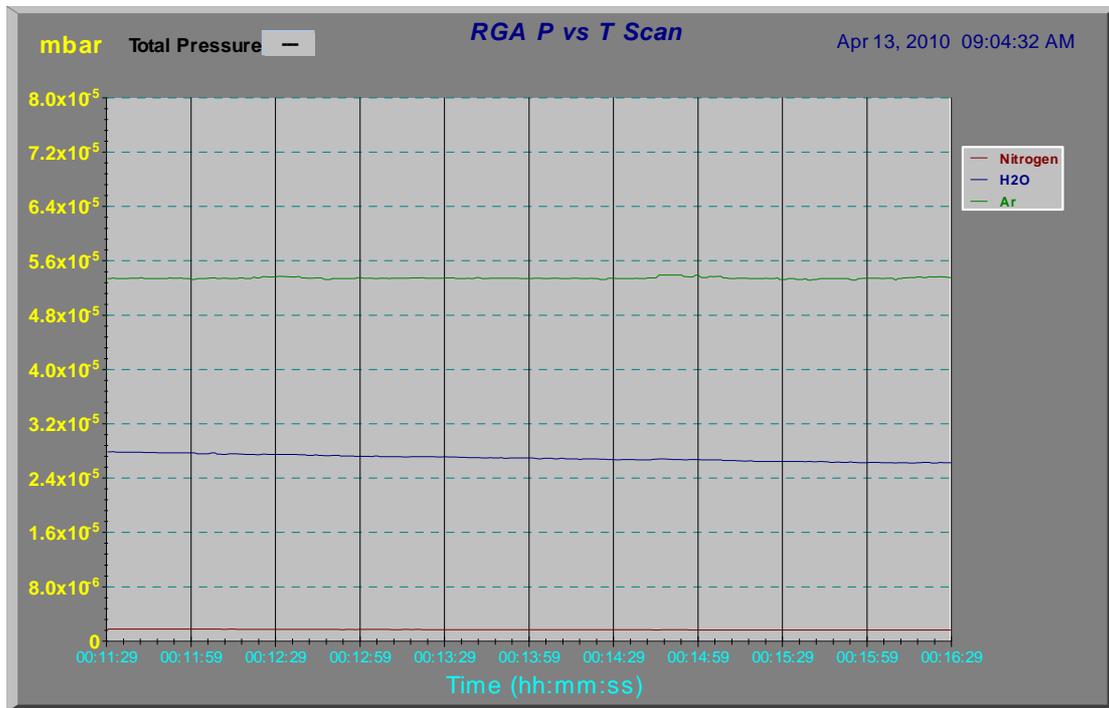


Figura 5.2-(b) redução da água durante o processo de *sputtering*.

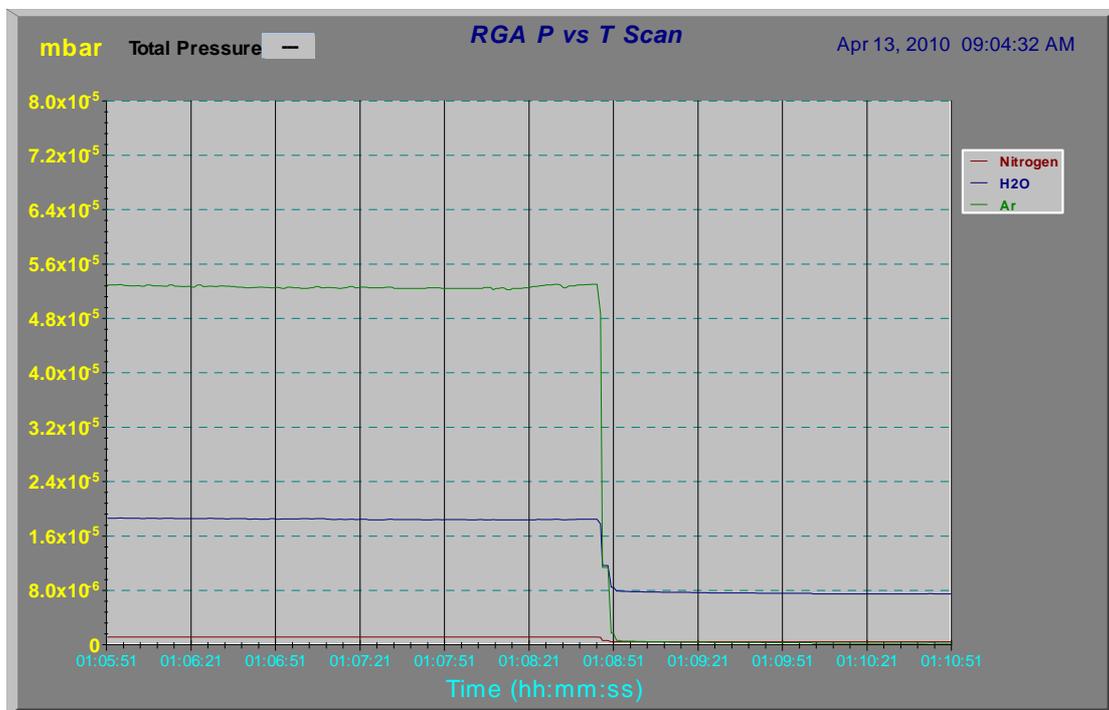


Figura 5.2-(c) término do *sputtering*, fecha-se a injeção de argônio no sistema.

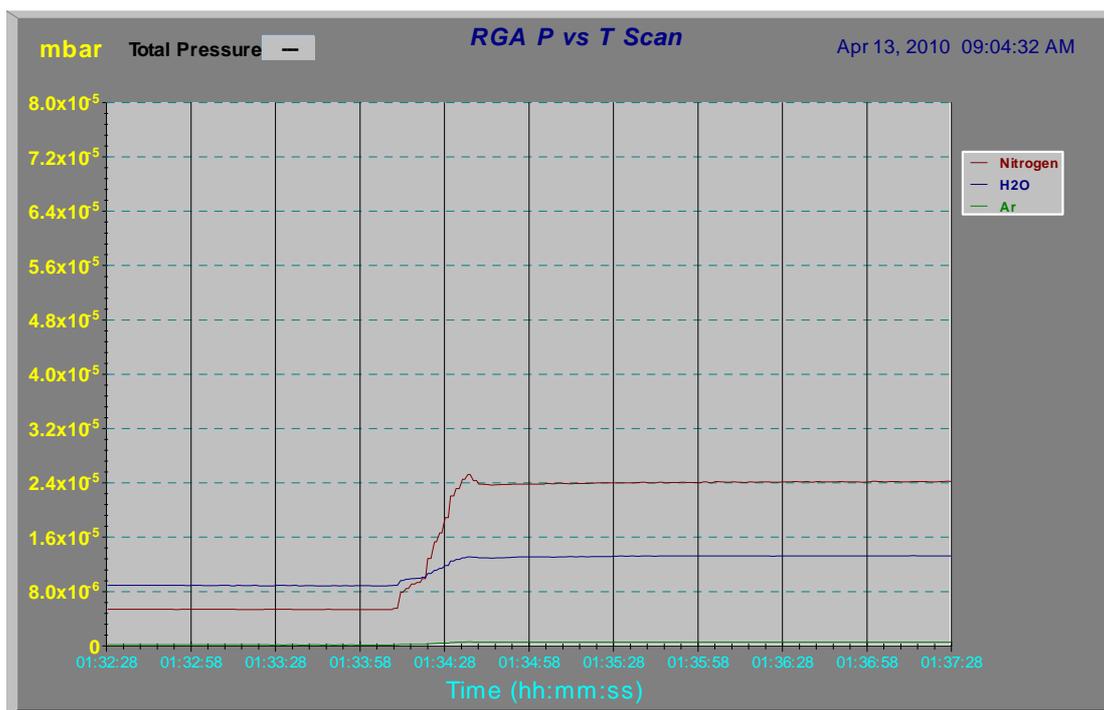


Figura 5.2-(d) em seqüência, injeta-se nitrogênio e inicia-se o 3IP.

O espectrômetro de massa utilizado, de marca Accu Quad 100 e fabricante Kurt J. Lesker Company, permite acompanhar e identificar elementos no gás residual e a permeabilidade de tubulações e conexões, em especial para água que contamina a câmara de vácuo, propiciando a formação de óxidos. Foi verificada a necessidade de se substituir os tubos antes de plástico Poly-Flo por tubos de cobre ou aço inox, para reduzir substancialmente a presença de água advinda por este meio.

Através de uma flange na câmara de vácuo, coletam-se continuamente todos os gases presentes na câmara. A pressão máxima operacional de um espectrômetro de massa RGA, fica em geral abaixo de 2×10^{-2} Pa, necessitando-se de um sistema adicional de vácuo para manter esta faixa de pressão de trabalho no interior do espectrômetro além da utilização de redutores de vazão. Para controlar o fluxo foram confeccionados dois limitadores com 8 mm de espessura e com orifício de passagem para o fluxo centralizado de 1mm de diâmetro. Os limitadores de fluxo foram alinhados e

afixados entre a câmara e o espectrômetro, como indicado na Figura 5.3.

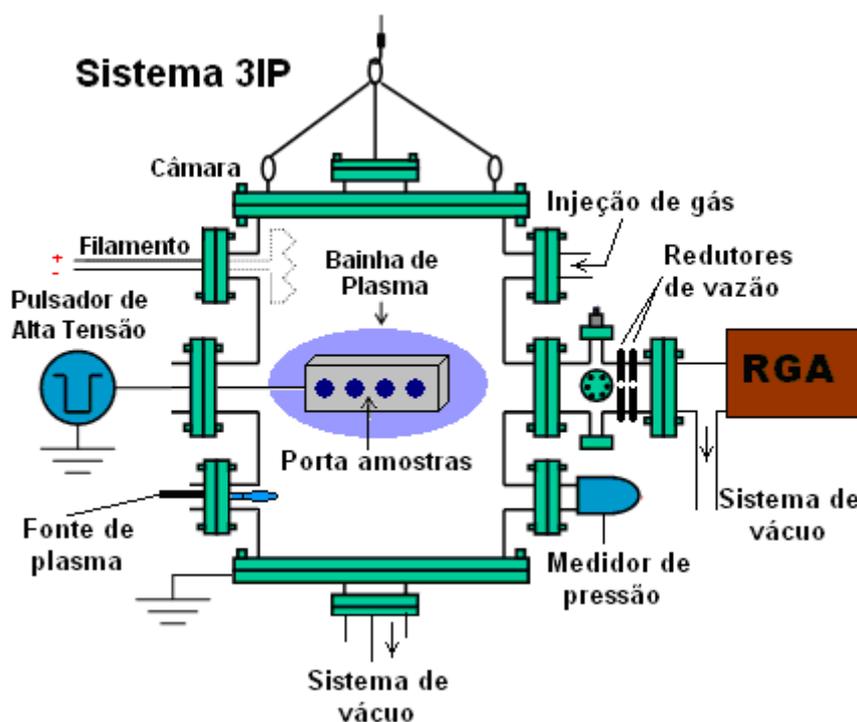


Figura 5.3 – Esquema do sistema 3IP.

Uma vez coletadas, as amostras de gases são ionizadas e, através da relação massa/carga, os íons são direcionados por campos eletromagnéticos em um percurso percorrido apenas por aqueles que atendem a determinada relação, sendo possível a identificação dos átomos/moléculas presentes e a relação entre eles. Para manter o vácuo operacional estável, diante da diferença de pressão com o espectrômetro de massa, um sistema de vácuo foi ligado diretamente ao espectrômetro de massa, que recebe amostra contínua dos gases presentes na câmara de vácuo, através de redutores de pressão instalados na conexão câmara/coletor do espectrômetro (Figura 5.4). O sistema de implantação por baixa energia é composto por uma câmara de vácuo com 50 cm de diâmetro e 60 cm de altura, com janelas para acesso e acoplamento de sensores e conexão a um sistema de vácuo (Figura 5.3). O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica e uma turbo-molecular Edwards. O porta-

amostras utilizado é um paralelepípedo de aço inox 304, faces com rebaixos e máscaras de mesma composição, para encaixe e fixação das amostras.

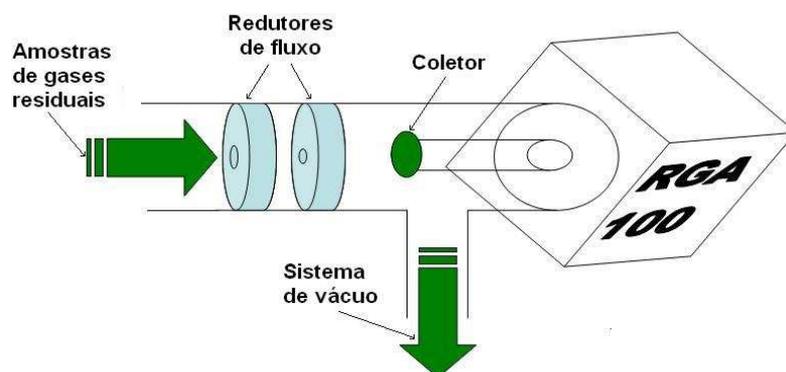


Figura 5.4 – Redutores de fluxo para estabilizar diferença entre pressões na câmara de vácuo e no coletor do espectrômetro de massa.

Neste experimento também diminuimos a extensão do sistema de injeção de gás para diminuir o trajeto de possível contaminação. Fizemos substituição dos conectores do sistema para reduzir vazamentos na linha de gás. Após um longo período de bombeamento, foi injetado gás argônio e realizada descarga DC luminescente para limpeza das paredes da câmara com remoção de materiais superficiais por impacto de íons energéticos, reduzindo-se assim impurezas e o oxigênio residual, presentes na câmara [9].

5.3 Manutenção da limpeza

O argônio foi usado para o processo de limpeza devido sua grande energia cinética, baixo ponto de ionização, por ser inerte (Figura 5.5) e de baixo custo, além do alto índice de *sputtering*, ideal para a remoção das partículas e impurezas superficiais do sistema.

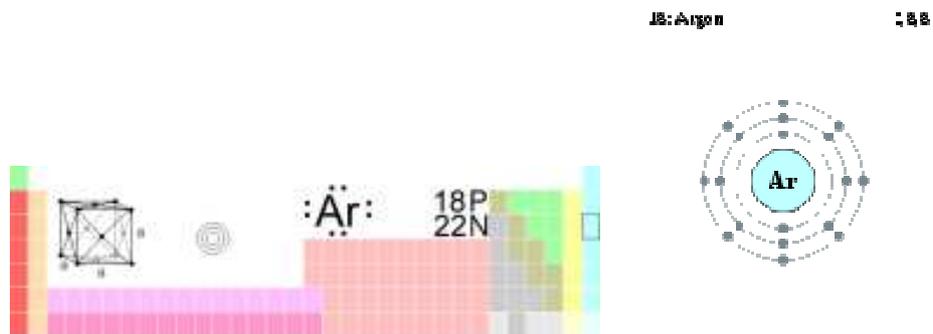


Figura 5.5 – Esquema da estrutura do argônio.

O plasma usado foi gerado por descarga luminescente por corrente contínua (DC). Podemos fazer uma descarga luminescente pela aplicação de um potencial entre dois eletrodos em um gás. A diferença de potencial movimenta os elétrons e gera uma coluna positiva, que é a região da descarga que mais se assemelha a um plasma [11].

Usamos plasma de argônio por descarga luminescente para causar *sputtering* e limpar impurezas das superfícies do sistema. O bombardeamento com íons energéticos de argônio removeu impurezas da superfície interna da câmara de vácuo, que eram simultaneamente depositadas e/ou implantadas nas amostras, contaminando as mesmas [12]. As condições de descarga luminescente de argônio estão mostradas Tabela 5.1.

TABELA 5.1 – Parâmetros da descarga DC utilizadas para a limpeza da câmara de vácuo.

Pressão (Pa)	Fonte de plasma DC(V)	Duração(min)	Oxigênio(%)
6,7x10 ⁻¹	400	15	30
6,7x10 ⁻¹	400	300	10
2,1	300	300	5

*o plasma foi gerado por descarga luminescente DC, com gás argônio de 99,9% de pureza.

Como a descarga luminescente de argônio limpa as paredes da câmara, mas também deposita o material “sputerado” nas superfícies das amostras, tivemos que protegê-las durante a limpeza e expô-las durante a implantação. Desenvolvemos um dispositivo, que esconde/expõe a face das amostras, dependendo da operação do processo 3IP. O dispositivo é removido remotamente, sem quebrar o vácuo, pouco antes de iniciar o tratamento via 3IP (Figura 5.6).

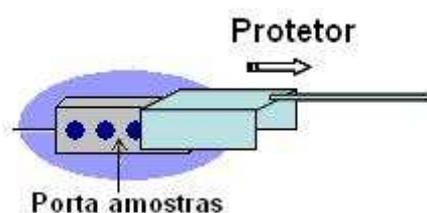


Figura 5.6 – Esquema de um protetor removível para amostras.

Após o sistema estar com nível mínimo de impurezas, com a relação de oxigênio residual reduzida, fez-se implantação de nitrogênio em amostras de aço inox 304 e liga de alumínio 7075, conforme condições mostradas na Tabela 5.2.

TABELA 5.2 - Condições de implantação

Pressão (Pa)	Pulsos(kV)	Duração(min)	Oxigênio(%)
$6,7 \times 10^{-1}$	3	60	30
$6,7 \times 10^{-1}$	3	60	10
2,1	3	60	5

*o plasma foi gerado por descarga luminescente DC com gás N₂ de 99,998% de pureza, os pulsos possuem largura de 5 μs e frequência de 1 kHz.

6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE IMPLANTAÇÃO COM BAIXA ENERGIA

Realizo-se 3IP em amostras de Al7075 e SS304 para comparação de resultados, uma vez que há dificuldades em aplicar a técnica em ligas de alumínio, mas para ligas de aço inox, o processo é mais susceptível [16,26]. A pressão de trabalho e tensão na fonte de plasma foi ajustada para evitar arco voltaico e manter a relação esperada de oxigênio residual no vácuo (ver tabela D.5).

Após 3IP de nitrogênio, foram feitas análises de difração de raios-X e de espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) para confirmar a presença do nitrogênio implantado nas amostras de alumínio e de aço inox, sob condição de baixa impureza, ou seja, baixa concentração de oxigênio residual no vácuo.

Foram feitos testes para avaliar a implantação de nitrogênio realizada em condições habituais, intermediárias e reduzidas de oxigênio. As concentrações de oxigênio residual medidas representam aproximadamente 30%, 10% e 5%, respectivamente. Encontraram-se alterações apenas no caso de 5%, apresentadas na Figura 6.1.

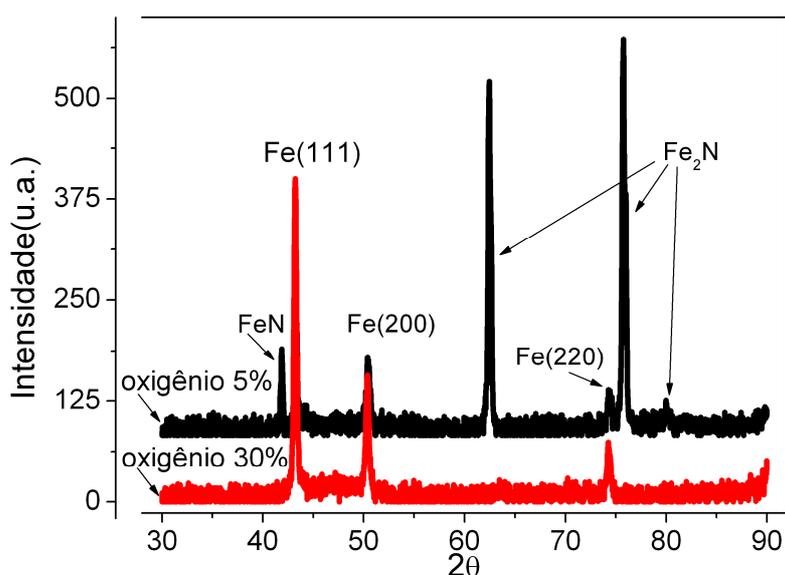


Figura 6.1 - Formação de nitretos revelada por difração de raios-X em implantação de baixa energia.

Os resultados nos mostram grande melhora no processamento, se realizado o 3IP em ambiente com concentração de oxigênio residual reduzida. Análises em aço inox revelam a presença de novas fases, como nitretos de ferro com ligação FeN e Fe₂N. Tais formações em geral não são facilmente detectadas, devido sua pequena quantidade [27-29].

Na liga de alumínio aparecem picos adicionais, possivelmente nitretos [30], novamente somente para o caso em que o oxigênio residual está mínimo, em 5% (Figura 6.2). Esta formação melhora as características superficiais da liga como sua resistência mecânica e resistência à corrosão. Neste caso, resultados de nanoindentação apresentaram variações muito pequenas, dentro da margem de erro, pois a camada com concentração significativa de nitretos é muito fina [16] e [31].

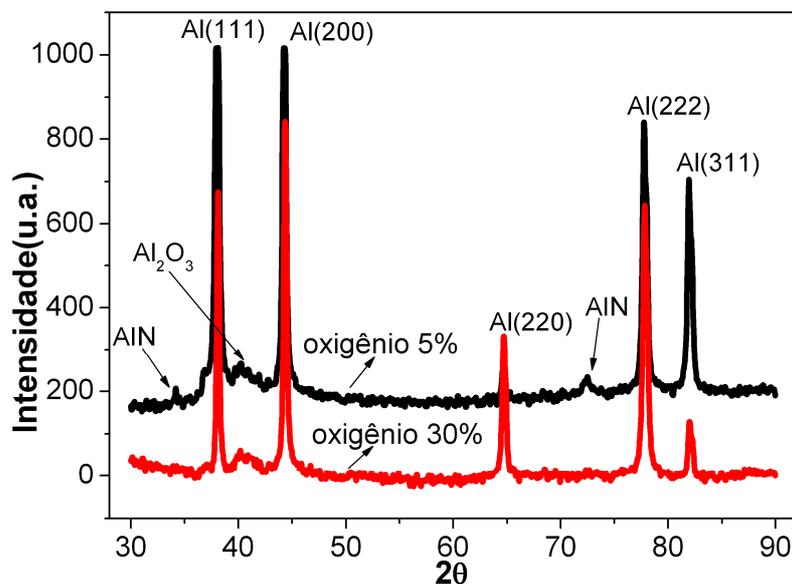


Figura 6.2 - Difratograma de raios-x, nitrogênio implantado no alumínio em condição de operação em baixa energia.

As análises por EDS também confirmam a presença de nitrogênio. Usando-se energia mínima de penetração em 5kV, a estimativa para profundidade máxima

é de 200 nm, Figura 6.3. Também revela uma grande camada de óxido presente nas superfícies das amostras.

O carbono apresentado nos resultados de aço inox é possível impureza proveniente da bomba de vácuo durante o processo.

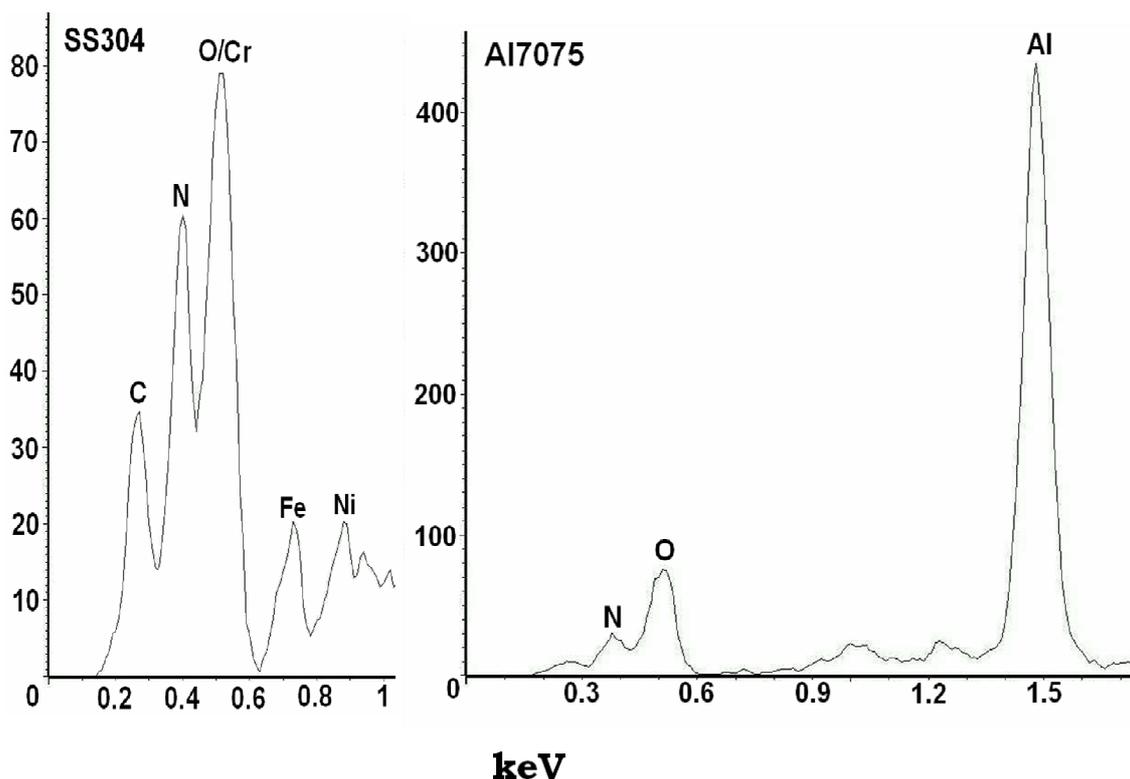


Figura 6.3 – Análises de EDS em amostras implantadas por imersão em plasma de nitrogênio.

A partir da confirmação da presença de nitrogênio, submeteu-se as amostras a testes de impedância potenciodinâmica, em ambiente corrosivo agressivo de solução de NaCl. Foram feitos experimentos para implantação de nitrogênio (N_2) para a liga Al7075 e o aço inox 304, realizadas em condições habituais, intermediária e reduzida de oxigênio no ambiente do tratamento, em que o oxigênio residual representa aproximadamente 30%, 10% e 5%, respectivamente. Os resultados das análises refletem a queda na densidade de corrente e redução no potencial de corrosão. Todos os casos apresentam

melhoria comparada ao material padrão. Através da análise das curvas de polarização obtidas para o aço inox 304, um melhor comportamento deste material tratado foi observado. Verificou-se nestes resultados de resistência à corrosão (Figura 6.4) uma redução em cerca de uma ordem de grandeza no valor da densidade da corrente passiva para as amostras tratadas em ambiente contendo 10 e 30% de oxigênio residual. Antes da implantação de nitrogênio, o valor da densidade de corrente de corrosão era da ordem de 10^{-8} A/cm² e depois do 3IP este valor passou para 10^{-9} A/cm². O melhor resultado foi obtido quando o aço inox 304 foi tratado na câmara com teor de 10% de oxigênio residual. Este comportamento superior é devido também ao aumento do potencial de corrosão (E_{corr}) e do potencial de ruptura do filme passivo ou potencial de pite (E_p). Valores de potenciais mais positivos, ou seja, mais nobres indicam menor tendência ao processo corrosivo [9].

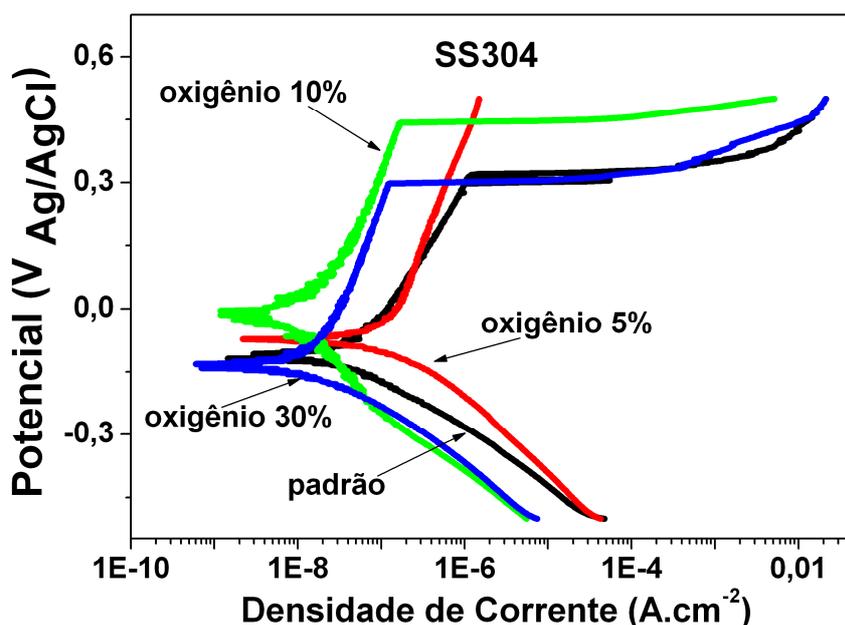


Figura 6.4 - Polarização potenciodinâmica do SS304 antes e depois dos tratamentos.

A amostra não implantada apresentou E_{corr} igual a -120 mV e E_p de 320 mV, e depois do tratamento 3IP estes valores ficaram mais positivos, -3 mV e 446

mV, respectivamente. Este comportamento mais nobre do aço inoxidável pode ser atribuído aos compostos presentes na superfície tratada por 3IP de nitrogênio. Nesta condição intermediária provavelmente a combinação entre os íons de nitrogênio e uma camada superficial de óxido, ajudaram a proteger mais a superfície contra a corrosão.

No caso da liga de alumínio Al7075, observou-se que após o tratamento, o comportamento das superfícies nos ensaios de resistência à corrosão manteve-se praticamente o mesmo da liga não tratada, independente do conteúdo de oxigênio na câmara durante a implantação de nitrogênio. Contudo, a liga de alumínio apresentou uma melhora discreta da resistência à corrosão, para o caso do tratamento com conteúdo intermediário de oxigênio (Figura 6.5), devido ao deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos do que o valor apresentado pela liga não tratada. Antes do 3IP a liga Al7075 apresentou potencial de corrosão de -625 mV e depois da implantação de nitrogênio com 10% de oxigênio, o potencial apresentado foi de -584 mV.

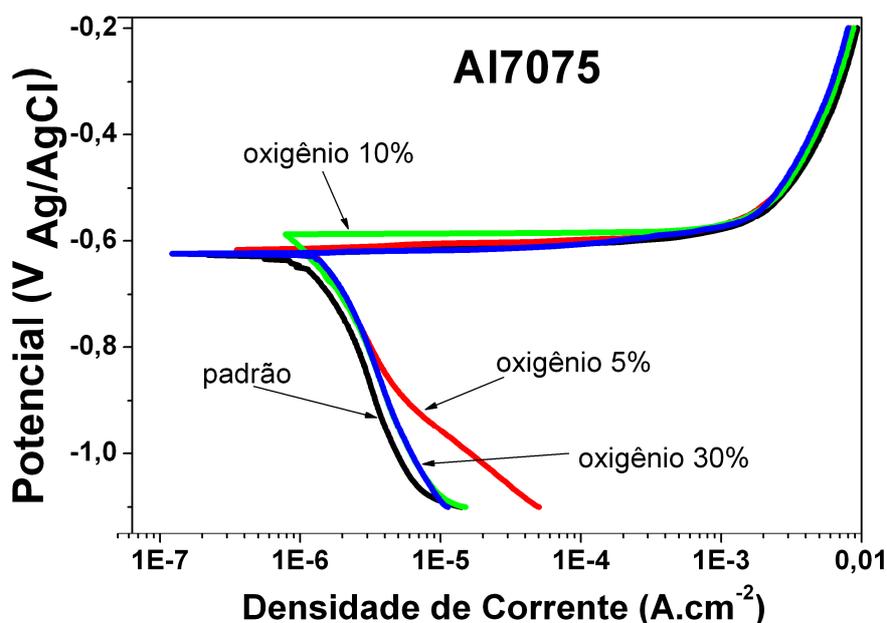


Figura 6.5 - Polarização potenciodinâmica do Al7075 antes e depois dos tratamentos.

Esperava-se que ocorressem reações e formações nitretos, gerando um melhor desempenho das superfícies nos testes de corrosão depois do tratamento 3IP de nitrogênio, com a redução da concentração de oxigênio residual, em ambos os materiais. Entretanto, verificou-se que no tratamento com menor teor de oxigênio (5%) a superfície do aço inox 304 não apresentou redução da densidade da corrente passiva, como ocorreu depois dos outros dois tratamentos. Este tipo de comportamento pode ser devido ao *sputtering* que ocorre durante o tratamento 3IP. O *sputtering* pode causar danos na superfície onde provavelmente se iniciou o processo corrosivo na superfície do material.

Após a implantação, as amostras apresentaram um aumento da rugosidade superficial, variando de aproximados 2,17 nm de rugosidade média, referentes às amostras polidas, para 11,7nm das submetidas ao processo 3IP, Figura 6.6.

É possível verificar diferenças superficiais na comparação de amostras tratadas e não tratadas de liga de alumínio 7075 em AFM. O mesmo acontece para o aço e pode ser visto no capítulo 4. Na imagem gerada por AFM, os riscos transversais que aparecem sobre a superfície são decorrentes de defeitos do processo de preparação das amostras, possivelmente alguma sujeira presente no pano de polir não detectado durante o processo e/ou invisível ao olho nu.

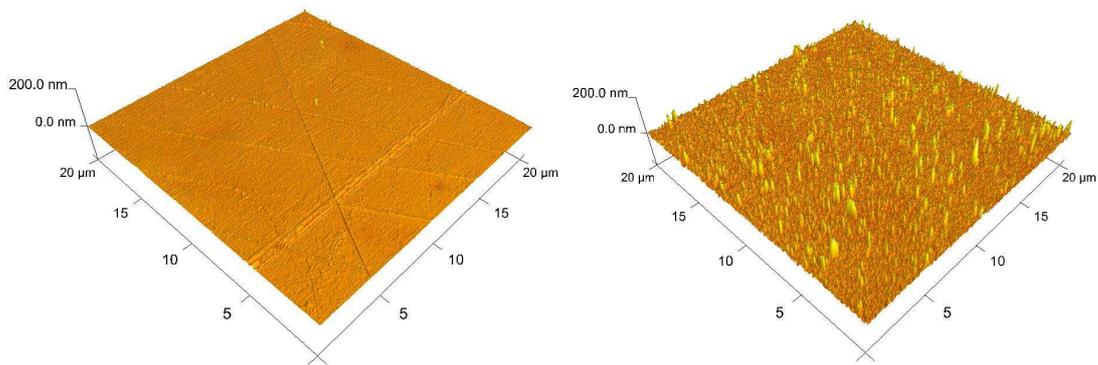


Figura 6.6 – Imagem topográfica por AFM de amostras de Al7075, antes e depois de receber implantação de nitrogênio.

O aumento no tempo de tratamento aumenta também a taxa de *sputtering*, que ocorre após a saturação da implantação dos íons de nitrogênio. O uso de aquecimento externo propicia a difusão do nitrogênio já implantado.

As medidas tribológicas de desgaste estão apresentadas na Figura 6.7, indicando um menor volume perdido e melhora na resistência ao desgaste superficial.

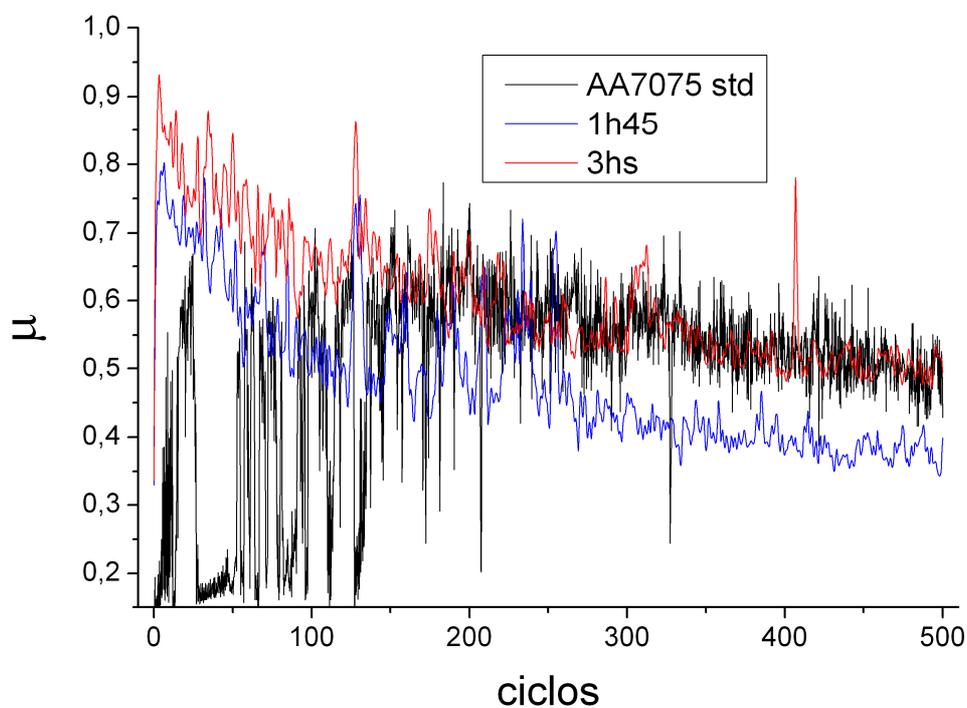


Figura 6.7 – Coeficiente de atrito em amostras tratadas por 3IP.

Em seguida, realizou-se uma variação da tensão de pulso aplicada para 4,5kV com duração de 1h45min no tratamento do aço inox. O aumento gerou uma reação diferenciada da camada de óxido superficial, criando um aumento de CrO_2 , detectada pela análise por difração de raios-X, Figura 6.8. Para esta condição não detectamos nitretos. O aumento da camada de óxido de cromo resultou em uma melhora na resistência à corrosão, Figura 6.9, embora não apresente melhoras significativas nas propriedades tribológicas [32] e [33].

Este foi um caso particular em que foram obtidos resultados com propriedades diferenciadas e interessantes, mas que requer um estudo mais detalhado, possivelmente em trabalhos futuros.

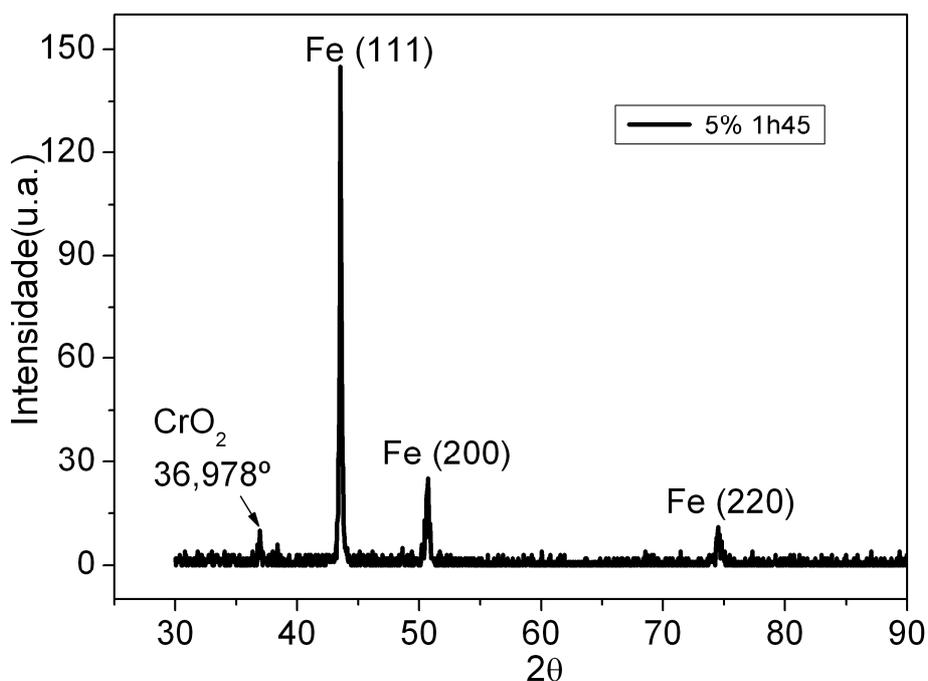


Figura 6.8 – Difratograma de matriz de aço com detecção de pico intenso de óxido de cromo.

Os excelentes resultados na redução da corrente de corrosão e da densidade da corrente passiva ocorreram provavelmente devido à formação de uma camada de óxido de cromo mais espessa que a habitual. Nestes resultados de resistência à corrosão, obteve-se uma redução na densidade de corrente de

corrosão de $3,5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ para $8,8 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$, e um aumento do potencial de corrosão (E_{corr}) em relação ao valor apresentado pela amostra não tratada, de -120 mV para $+170 \text{ mV}$. O potencial de *pite* (E_p) ficou mais positivo, indicando uma menor tendência à corrosão.

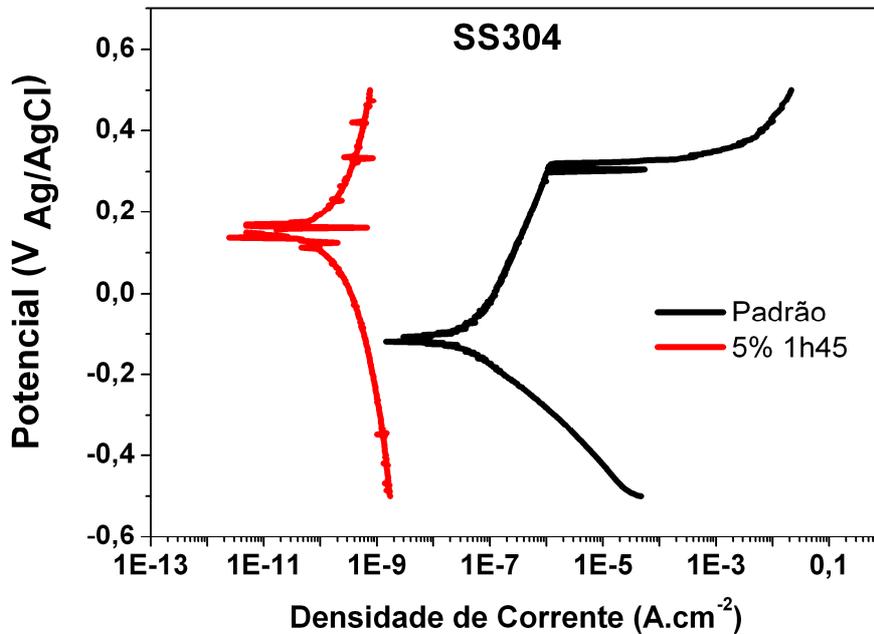


Figura 6.9 – Curva de polarização, antes e depois do processo 3IP de 105 minutos.

Em trabalhos anteriores, verificou-se que o 3IP de nitrogênio realizado tanto em baixa como em alta energia pode efetivamente melhorar as propriedades superficiais, como a resistência à corrosão, [34-37].

Para o alumínio, os resultados de difração por raios-X apresentam apenas os picos mais intensos da própria matriz de alumínio (Figura 6.10). Outros picos ou não foram detectados por serem bem menos intensos, ou estavam na linha de ruído.

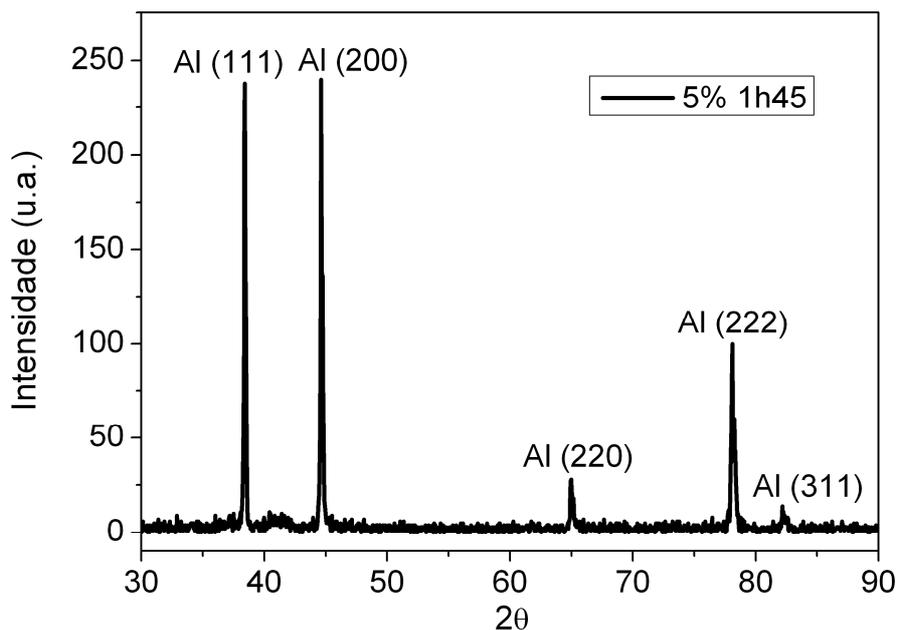


Figura 6.10 – Difratoograma de matriz da liga de alumínio 7075, tratada por 3IP.

As análises de corrosão para o caso da liga de alumínio também apresentaram resultados muito satisfatórios (Figura 6.11). O potencial de corrosão depois do tratamento passou de -631mV para -788mV. Este aumento do potencial indica um processo corrosivo iniciado um pouco mais rápido que a liga padrão. Esta reação pode ser explicada pelo aumento da rugosidade e defeitos na superfície, maiores em número e grau, em decorrência de um processo com tempo de tratamento prolongado (Figura 6.6) e, portanto maior exposição ao processo de *sputtering*. Já a densidade de corrente apresentou uma redução significativa, baixando de $2,0 \times 10^{-6}$ A/cm² para $1,3 \times 10^{-7}$ A/cm².

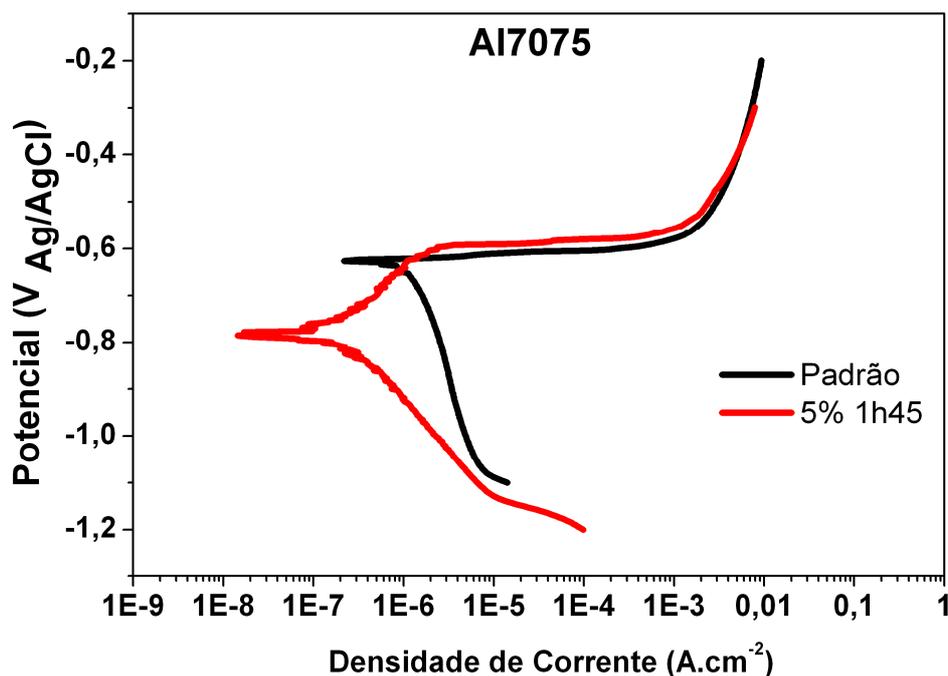


Figura 6.11 – Curva de polarização, antes e depois do processo 3IP de 105 minutos.

Os testes de desgaste apresentaram valores semelhantes tanto para tratada quanto para a não tratada, uma vez que a camada implantada é muito fina devido à baixa energia de implantação e baixa temperatura, com difusão quase nula.

Para os casos de aço inox, (a), (b) e (c), Tabela 6.1, foram utilizadas esferas de carbetto de tungstênio com diâmetro de 3 mm, o raio de contato da trilha é de 3 mm, e a carga utilizada foi de 1 N, com duração de 4 mil ciclos.

Para as amostras de liga de alumínio, (d) e (e), foi utilizada esfera de alumina com diâmetro de 3 mm. O raio da trilha foi de 3 mm e a carga utilizada foi de 0,25 N, com uma duração de 500 ciclos. As imagens das trilhas de desgaste podem ser vistas na Figura 6.12.

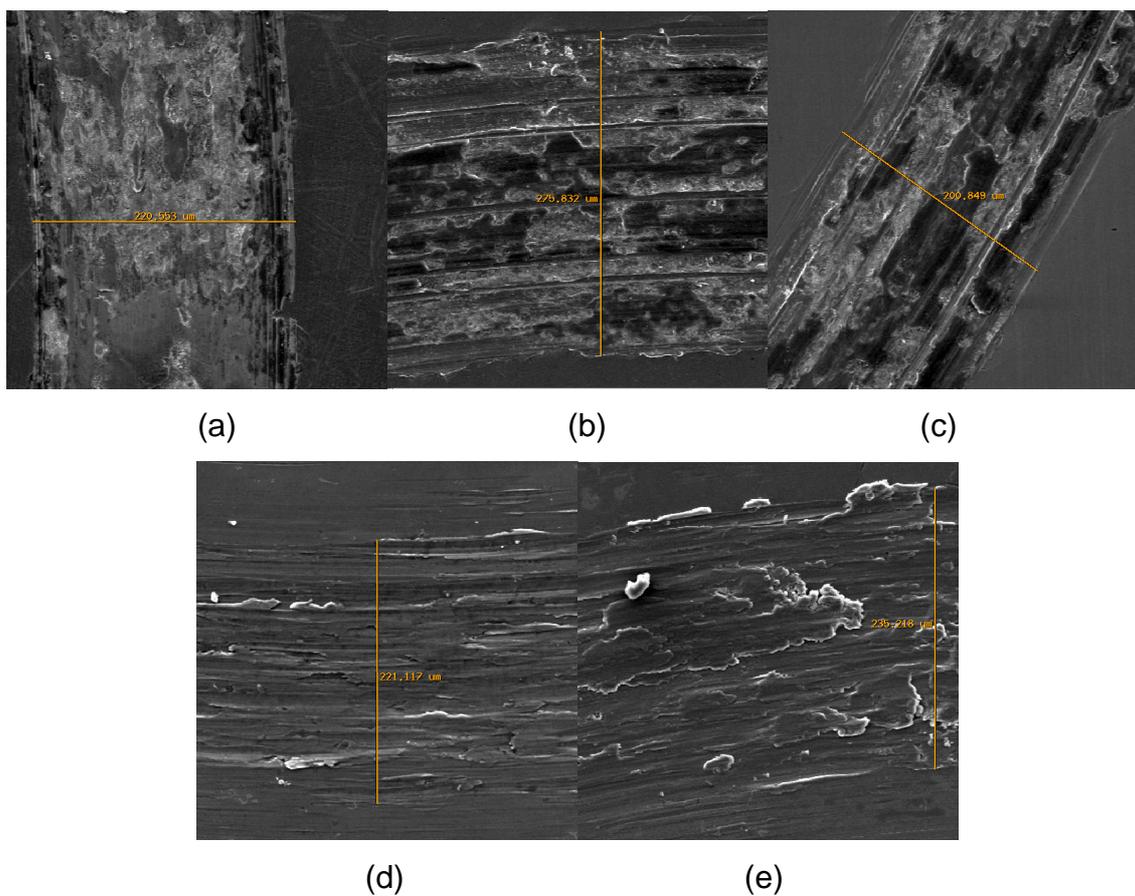


Figura 6.12 – Trilha de desgaste, pino-sobre-disco, (a), (b) e (c) aço inox, (d) e (e) liga de alumínio.

Os resultados de taxa de desgaste e volume perdido estão na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Cálculo de desgaste para 3IP com baixa energia

Casos	Taxa (mm^3/Nm)	Volume perdido (mm^3)
(a)	1,86	175,7
(b)	2,92	219,9
(c)	2,12	160,0
(d)	74,76	176,1
(e)	79,54	187,4

A concentração dos íons de nitrogênio para o tratamento do aço inox, com pulsos de 3 kV, atingiu 25% e o nitrogênio está presente desde o início da superfície. Além dos elementos de liga, aparece também uma grande concentração de oxigênio na superfície, atingindo 20% de concentração atômica. Especula-se que a concentração máxima de nitrogênio atingida ocorre desde o início da superfície devido à formação de novas fases, como nitretos, Figura 6.13.

Para este caso, a concentração de oxigênio residual foi de aproximadamente 5% e o processo 3IP teve duração de 1 hora.

A profundidade atingida pelos átomos de nitrogênio implantado foi cerca de 15 nm. Com uma presença decrescente em profundidade, chegou a um nível não significativo aos 12 nm.

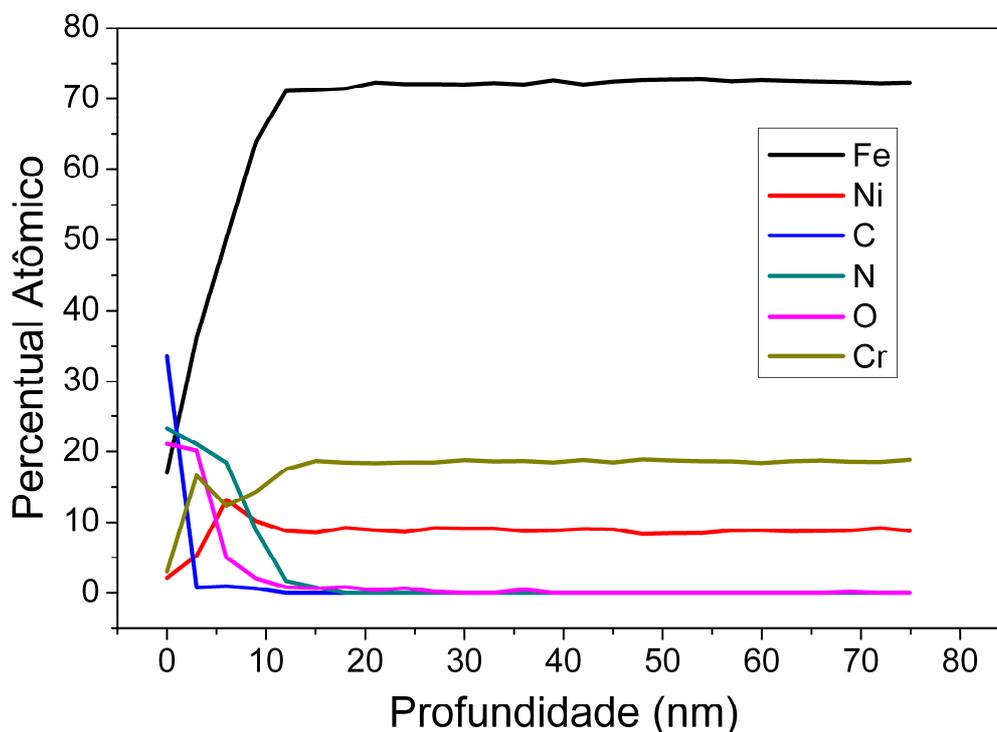


Figura 6.13 – Medida de percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e pulsos de 3 kV, SS 304.

Já para o caso onde o aço inox foi tratado com 4,5 kV, a maior concentração de nitrogênio aparece abaixo da camada de óxido, e atinge 40% de concentração atômica. A profundidade atingida pelo nitrogênio implantado, chegou a 45 nm, Figura 6.14. O aumento da concentração e da profundidade mostra como os íons de nitrogênio mais energéticos conseguiram penetrar ou difundir com muito mais facilidade, não parando na camada superficial do material. Com o atravessamento da camada de óxido superficial pela maioria dos íons de nitrogênio, uma reação para nova fase, como nitretos, é suprimida, diferentemente do caso anterior. Provavelmente foi obtida a fase γ N como no caso tradicional, porém sendo a camada muito fina não foi possível detectar o pico de γ N no DRX.

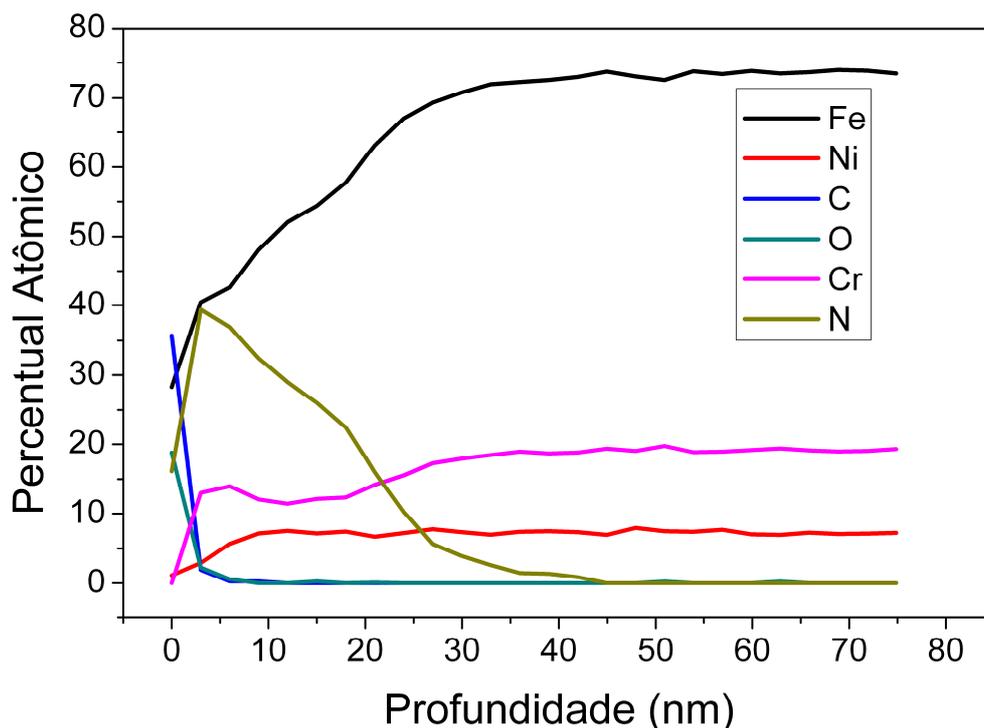


Figura 6.14 – Medida de percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e 45 minutos e pulsos de 4,5 kV, AISI 304.

O caso seguinte é o tratamento realizado de apenas 1 hora e pulsos de 3kV em SS304. Mesmo assim, a concentração atômica de nitrogênio atinge 20% e profundidade de aproximadamente 10 nm, Figura 6.15. A relação de oxigênio residual foi de 10%. Esse resultado mostrou uma concentração máxima de nitrogênio semelhante ao primeiro caso, porém atingindo menor profundidade.

A camada oxidada na superfície e a concentração atômica de oxigênio na amostra também é menor que a habitual, mesmo não considerando que este valor possa ter aumentado, ocorrendo oxidação quando o vácuo foi quebrado, após o termino do processo 3IP. Com esses resultados pode-se constatar o aumento da eficiência no 3IP de nitrogênio em aço inox 304, mesmo em baixas energias.

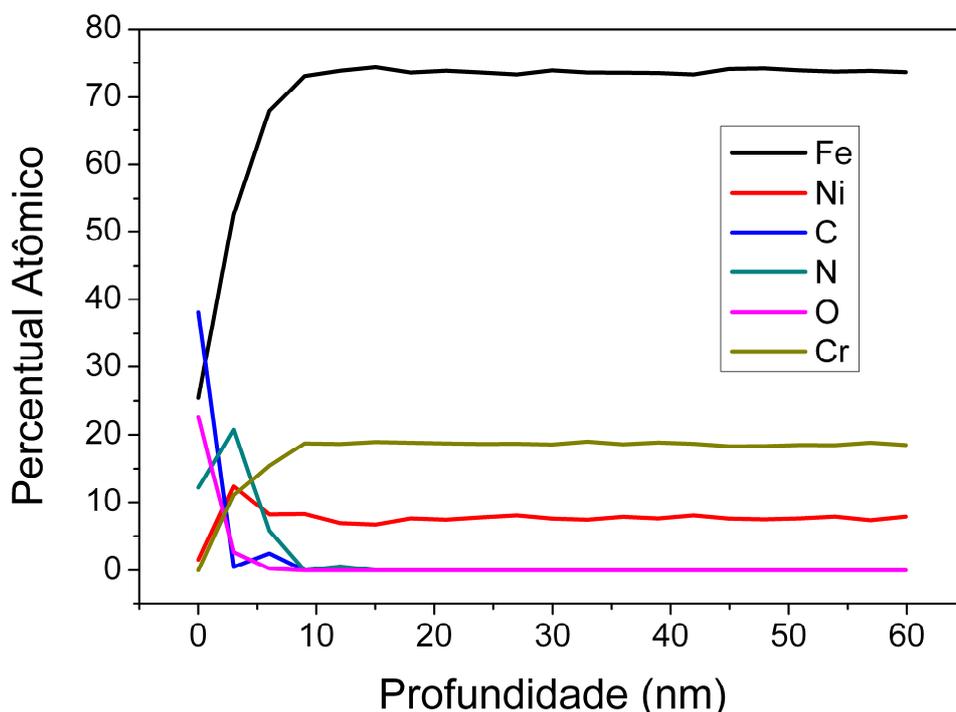


Figura 6.15 – Medida de percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e pulsos de 3 kV, SS 304.

As amostras da liga de alumínio 7075 foram tratadas por 1 hora com pulsos de 3kV. A concentração atômica máxima foi de 15%, e atingiu uma profundidade de aproximadamente 50 nm, Figura 6.16. Neste caso também foram detectados formação de novas fases, como nitretos, em análises por difração de raios-X, demonstradas anteriormente. Novamente pode ser visto o fenômeno onde a maior concentração atômica de nitrogênio está logo no início da superfície.

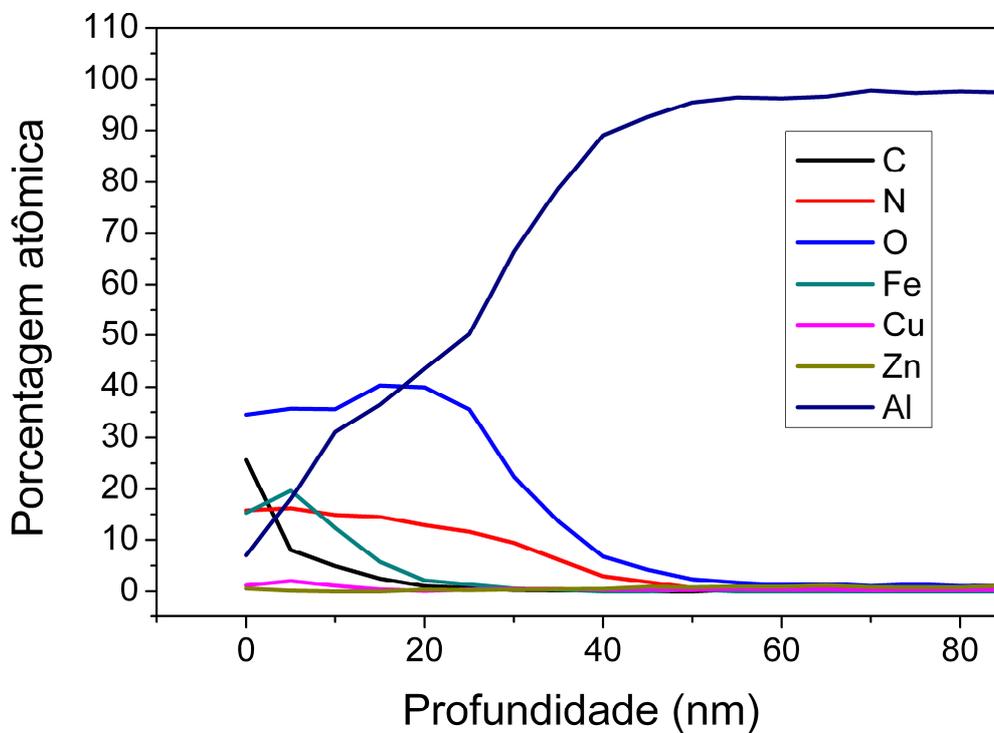


Figura 6.16 – Medida de percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e pulsos de 3 kV, Al 7075.

No caso da liga de alumínio tratada por 1 h 45 min, com relação água e nitrogênio também em 5%, obteve-se uma concentração de nitrogênio com pico em 45%, mostrado na Figura 6.17. A profundidade atingiu um pouco mais do que 50 nm. Os pulsos aplicados tiveram 4,5 kV de tensão.

A camada de óxido superficial ficou um pouco mais espessa, atingindo um percentual atômico de cerca 20% de oxigênio, e profundidade próxima de 40 nm. Aparentemente os íons estavam com mais energia, vencendo a camada de óxido superficial e penetrando a uma maior profundidade. De contrapartida, possibilitou uma maior re-oxidação da superfície durante e após o processo, de uma forma mais intensa, mas de igual maneira como o acontecido com o caso do aço inox.

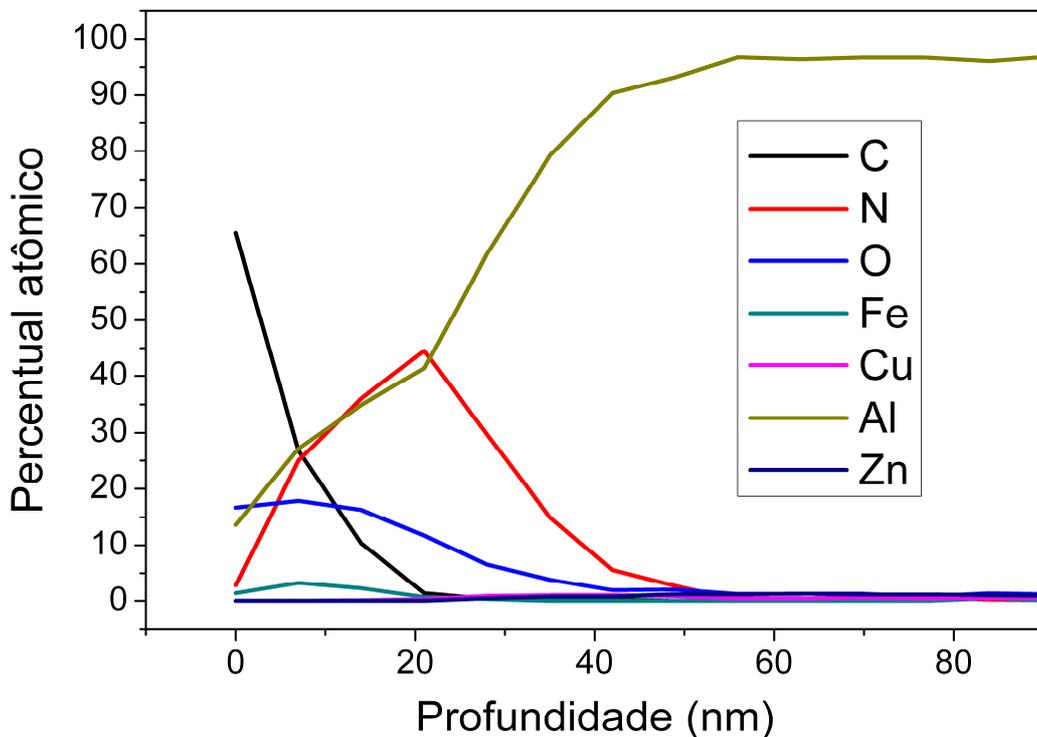


Figura 6.17 – Medida de percentual atômico realizada por espectroscopia de elétrons Auger, tratamento de 1 hora e 45 minutos e pulsos de 4,5 kV, Al 7075.

Observa-se ainda, para todos os casos, a presença de carbono. Uma parte é contaminação do próprio sistema de vácuo, do processo de polimento e mesmo de estocagem das amostras. Outra é advinda do processo de *sputtering* nas paredes da câmara de vácuo, feita em aço inox 304. De igual maneira, há presença de ferro nas amostras de alumínio.

Para medidas de nanoindentação para o aço, a dureza teve uma pequena redução, cerca de 0,5 GPa a menos, e aparentemente este resultado se estende para a estrutura interna, a uma profundidade razoável. A medida foi realizada em uma escala de 0 a 3000 nm, e até essa profundidade, pode-se verificar a alteração na medida da dureza, Figura 6.18. Foram comparados com o padrão os casos de tratamento de 5% e 10% de concentração de oxigênio residual, no processo de 3IP.

As barras de erro das medidas próximas à superfície apresentam grandes incertezas, com variação ultrapassando 1,5 GPa, devido a rugosidade superficial ser na ordem de micrometros. Como a medida realizada foi na ordem de nanômetros, essa rugosidade interfere diretamente nas medidas.

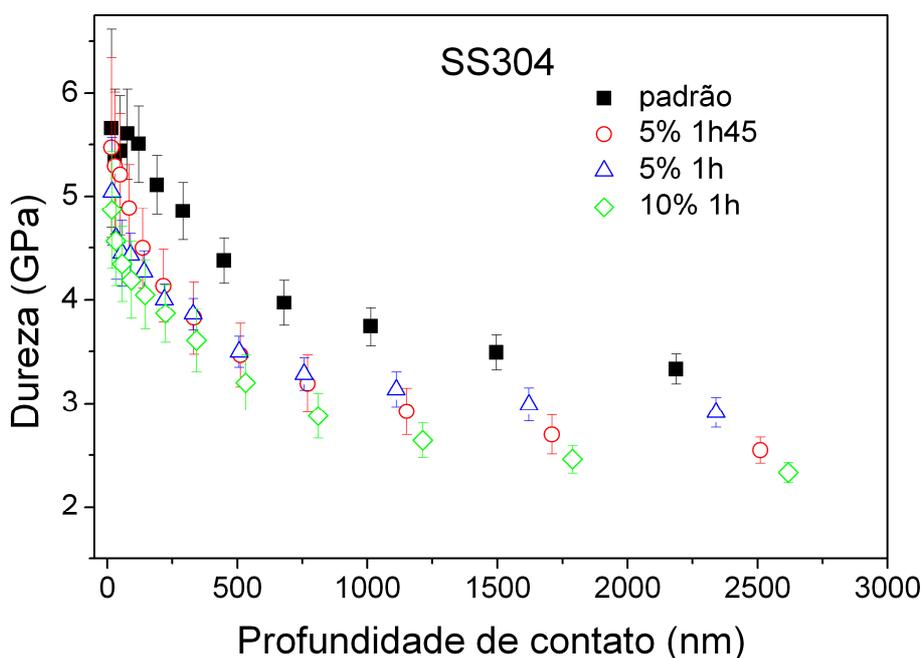


Figura 6.18 – Medida de nanoindentação em AISI 304, antes e após tratamento via 3IP.

Para a liga de alumínio, a diferença entre os resultados comparados entre amostras tratadas e não tratadas são ainda menores. Estatisticamente, a diferença foi nula, isto devido à barra de erro se sobrepor em quase que por completo. Novamente a “tendência” vista foi para uma queda na dureza superficial. A escala utilizada foi de 0 a 3000 nm, Figura 6.19. A grande barra de erro, com diferença de aproximadamente 1,5 GPa, se deve a alta rugosidade em relação a análise realizada, fato este já observado para o aço inox. Formação de nitretos sem amolecer o “bulk”.

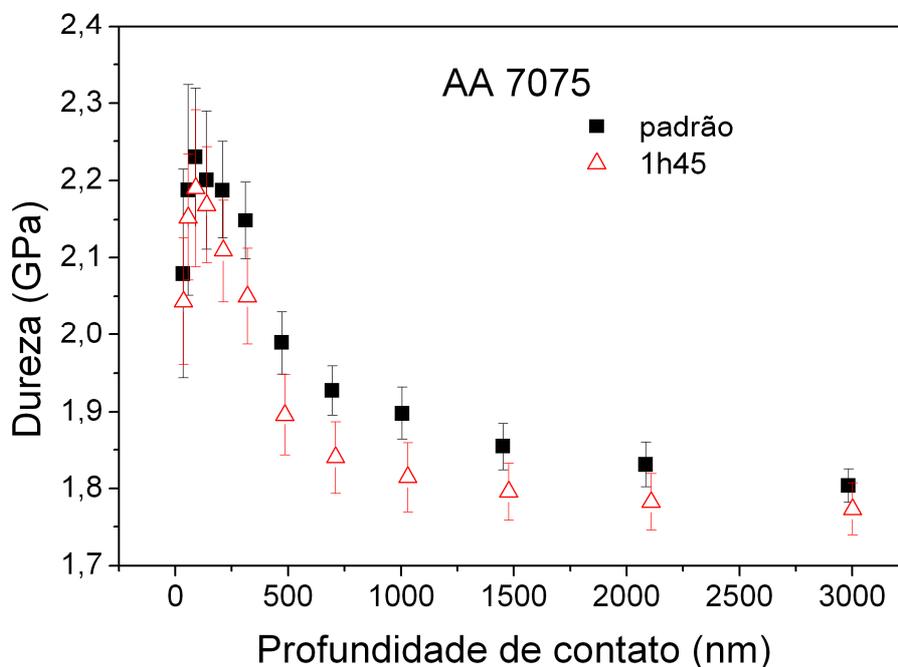


Figura 6.19 – Medida de nanoindentação em AISI 7075, antes e após tratamento via 3IP.

7 COMPARAÇÃO ENTRE O MÉTODO CONVENCIONAL E O DE BAIXA ENERGIA E BAIXA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO

Com a redução da concentração de oxigênio residual, monitorado por RGA, foi possível realizar o processo 3IP de forma eficiente, mesmo em baixa energia. A operação do sistema 3IP em baixa energia apresenta uma grande redução na taxa de “*sputtering*”, evitando o aumento excessivo da rugosidade superficial no material, conforme mostram as análises e imagens geradas pelo microscópio de força atômica, Figuras 4.6, 4.7 e 6.6.

Para cada caso do tratamento 3IP convencional, as análises por XRD permitem verificar formações de diferentes fases, Figuras 6.1 e 6.2. A operação de implantação de íons de alta energia gerou uma maior dose de concentração de íons implantados de nitrogênio, conforme mostra a espectroscopia GDOS, Figura 4.5.

O aumento na captação dos íons aumenta a corrente do sistema elevando a temperatura nas amostras. Com o aumento da temperatura de operação e conseqüentemente de difusão dos íons na matriz do material, são geradas distorções na rede da estrutura atômica da matriz do material, micro e macro tensão, formando a fase conhecida como γN .

Para o caso do tratamento 3IP em baixa energia e baixa concentração de oxigênio, apareceram fases de nitretos e oxinitretos, tanto para a liga de alumínio como para o aço inox. A fase γN neste caso não foi observado ou não foi possível ser identificada.

Com a menor rugosidade superficial e formação de nitretos e oxinitretos superficialmente, verificou-se uma melhora nas curvas potenciodinâmicas com uma maior passivação e resistência ao ataque corrosivo, como pode ser visto nas Figuras 6.4, 6.5, 6.9 e 6.11, para casos com 10% de oxigênio residual, em

forma de água.

A espectroscopia de elétrons Auger nas amostras tratadas em baixa concentração de oxigênio, traz resultados onde se observa uma maior presença de nitrogênio logo no início da superfície das amostras, diferentemente do processo convencional, onde predomina uma camada de óxidos na superfície, comum nos materiais metálicos. Deste modo, acredita-se que, conforme relatado na literatura e em trabalhos anteriores, a formação dos nitretos ocorreram na camada de óxidos superficiais.

8 CONCLUSÃO

Um melhor controle do gás residual no vácuo permite um processo 3IP altamente eficaz com íons de baixa energia. Tratamentos com baixas energias evitam um aquecimento excessivo do material e permitem o tratamento de materiais com baixo ponto de fusão. Efeitos, tal como formação de AlN e inclusão de nitrogênio gasoso no óxido, ocorrem após uma reação do Al_2O_3 com N_2^+ em uma implantação de baixa energia [38]. Uma condição necessária para um processo eficiente é a transmissão dos íons implantados através de uma camada de óxido superficial, que resulta de um equilíbrio entre *sputtering* de íons e re-oxidação com o gás residual [5]. Com a redução da pressão parcial de oxigênio residual, um tratamento 3IP mais eficaz é obtido.

As análises realizadas de EDS e de difração de raios-X nos confirmam o sucesso de implantação de nitrogênio, mesmo em baixa energia. Testes de impedância potenciodinâmica mostraram melhora na resistência à corrosão do SS304 e da liga Al 7075, em especial para a concentração residual de oxigênio em 10%. As amostras submetidas a testes de dureza mostraram resultados sem alterações significativas na resistência mecânica, devido à fina espessura da camada tratada.

O aumento no tempo de tratamento via 3IP nem sempre é eficaz, pois se a camada implantada já estiver saturada, a implantação irá perder eficiência com uma desaceleração mais rápida dos íons que chegam devido à alta tensão na estrutura do material. Portanto, para casos de implantação de íons de baixa energia, será preciso um aquecimento auxiliar para difusão dos íons implantados para dentro do material, possibilitando a implantação de novos íons ou simplesmente realizar tratamentos de menor duração, a fim de evitar um excesso de *sputtering* superficial, que resulta em uma camada implantada mais fina e mais rugosa [39].

Uma comparação entre o método convencional de operação do processo 3IP e o operado em baixa energia e baixa concentração de oxigênio mostra claramente a vantagem em ser utilizado um ambiente com concentração de impurezas residuais controladas. A redução da taxa de “sputtering” com o uso de menor energia, manteve uma rugosidade superficial bem menor que obtido no método convencional. Com a redução das imperfeições superficiais e da formação de novas fases, como nitretos de ferro e oxinitretos, obteve-se uma excelente passivação, com um potencial de corrosão em um nível mais nobre, melhorando bastante a resistência ao processo corrosivo.

O uso de amostras como maior área superficial, aumentou a área exposta ao plasma e a massa da matriz, e esta alteração pode ter aumentado a captação de íons do plasma, aumentando assim a temperatura que melhorou a eficácia na difusão dos íons de nitrogênio implantados e a profundidade e concentração atômica de nitrogênio implantado nas amostras. A descontinuidade dos estudos com amostras deste formato se deu devido à falta de material para fabricação de mais amostras deste padrão em tempo hábil. Também ocorreram problemas quanto ao porta-amostras que está preparado apenas para amostras de 15 mm de diâmetro, dimensão comum em nossos experimentos. Com o aumento do diâmetro das amostras, que ficaram expostas ao porta amostras, houve aparentemente uma maior incidência de íons no porta-amostras, aumentando cerca de duas vezes a corrente, de 0,5 para mais de 1 A de corrente no sistema, o que proporciona uma taxa maior de implantação e propiciou um aumento de temperatura nas amostras, gerando uma maior difusão.

Um tempo prolongado de tratamento, aumenta significativamente a camada de óxido superficial, pois a presença de água no sistema aumenta gradativamente assim que o *sputtering* por argônio é encerrado. Portanto, se maior o tempo de tratamento, maior a concentração de água no sistema que propicia a formação de óxidos. Para a resistência a corrosão, este caso pode ser interessante,

mesmo limitando a espessura da camada implantada.

O sistema de injeção de gás é um grande poluidor do sistema e, portanto, o ideal é que a tubulação de alimentação de gases de trabalho no sistema de vácuo, seja de aço inox ou outro material não reativo.

Um aquecimento externo do sistema de vácuo pode melhorar tratamento ainda mais, diminuindo a concentração de oxigênio residual que, em sua maioria, advém de moléculas de água. Para isso, as selagens do sistema de vácuo terão de ser de material metálico, comumente vedado por cobre.

9 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Preparar o sistema de vácuo para receber aquecimento externo, diminuindo ainda mais a concentração de oxigênio residual no sistema.
- Utilizar um espectrômetro de massa com uma escala de leitura de massas atômica mais ampla. Isto possibilitará detecção de compostos e elementos com massa acima de 100 a.m.u., limite máximo do espectrômetro utilizado no presente trabalho.
- Fazer recobrimento da parede interna da câmara para evitar a presença de água, usando titânio, por exemplo.
- Variar o volume de massa e área superficial do porta-amostras, com o objetivo de verificar a influência na corrente de íons, aumento de temperatura e conseqüente mudanças nos resultados de implantação.
- Tratar as amostras em ambiente de baixa concentração de oxigênio residual, com íons de alta energia, variando também a freqüência de incidência dos pulsos.
- Variar as fontes de plasma, com geradores RF, entre outros, além da fonte já utilizada por descarga DC luminescente.
- Testar o processo 3IP com oxigênio residual reduzido em outros materiais e ligas, de interesse espacial e industrial.
- Variar pressões de trabalho, aumentando e diminuindo a relação oxigênio/gás de trabalho, além das já pesquisadas neste trabalho.
- Estudar a concentração ideal de oxigênio e energia de ativação para a reação e o surgimento das novas fases de nitretos.
- Realizar análises químicas dos nitretos, para identificação de quantidade ou profundidade da formação desta fase.
- Tentar reduzir a contaminação de carbono, estudando suas possíveis fontes e variáveis que favoreçam a presença da implantação deste elemento.

- Variar e modificar processos de polimentos, estocagem e manuseio das amostras, evitando contaminações excessivas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5. ed, Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002. 589 p.
- [2] UEDA M., BELOTO A. F., REUTHER H., PARASCANDOLA S. Plasma immersion ion implantation of nitrogen in Si: formation of SiO₂, Si₃N₄ and stressed layers under thermal and sputtering effects. *Surface and Coatings Technology*, v. 136, n. 1-3, 244-248, Feb. 2001.
- [3] ANDERS A. *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2000.
- [4] MÖLLER W., PARASCANDOLA S., KRUSE O., GÜNZEL R. AND RICHTER E. Plasma-immersion ion implantation for diffusive treatment. *Surf. Coat. Technol.* v. 116–119, p. 1-10,1999.
- [5] MÖLLER W., PARASCANDOLA S., TELBIZOVA T., GÜNZEL R. AND RICHTER E. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium. *Surf. Coat. Technol.* v. 73-79, p. 1-7, 2001.
- [6] BITTENCOURT, J. A. *Fundamentals of plasma physics*. 3. ed. New York: Springer-Verlag, 2004. 678 p.
- [7] MELLO C. B. *Modificação das propriedades superficiais de materiais através da implantação de cromo por recoil por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio*. 2007. 166 p. (INPE-14796-TDI/1239). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/04.04.12.25>>. Acesso em: 10 set. 2010.
- [8] VIEIRA, M. S. *Deposição de filmes de ZnO sobre substrato de Si via implantação iônica por imersão em plasma e deposição*. 2010. 120 p. (INPE-16730-TDI/1668). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2010. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/04.28.13.10>>. Acesso em: 26 nov. 2010.
- [9] DA SILVA, G.; UEDA, M.; ROSSI, J. O.; MELLO, C. B. Influência da implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio nas propriedades superficiais do aço inoxidável 304, *Rev. Brás. Aplic. de Vácuo*, v. 25, n. 4, 223-225, 2006.
- [10] ANDERS A. From plasma immersion ion implantation to deposition: A historical perspective on principles and trends. *Surface and coatings technology*. v.156, p. 3-12, 2002.

- [11] CHAPMAN B. *Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*. New York, EUA: Wiley-interscience publication, 1980.
- [12] EUBANK A., SINDONI E. Course on plasma diagnostics and data acquisition systems, *Course sponsored by the International School of Plasma Physics*, CNR, EURATOM, Varenna, 469 p. 1975
- [13] BUSTILLOS O. V., SASSINE A., MARCH R. *A espectrometria de massa quadrupolar*. São Paulo: Scortecci, 2003.
- [14] KHAN H., *Difração de raios-X*. Disponível em: www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf
Acesso em: 09/08/2010,
- [15] ENCICLOPÉDIA VIRTUAL WIKIPEDIA, *Microscópio de força atômica*, Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_de_for%C3%A7a_at%C3%B4mica. Acesso em: 12/10/2010
- [16] SCHOSER S., BRÄUCHLE G., FORGET J., KOHLHOF K., WEBER T., VOIGT J., RAUSCHENBACH B., XPS investigation of AlN formation in aluminum alloys using plasma source ion implantation., *Surface and Coatings Technology*, Volumes 103-104, May, p. 222-226 1998
- [17] *ELÉTRON Auger*.data. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/El%C3%A9tron_Auger. Acesso em 07.02.2007
- [18] *ESPECTROSCOPIA AUGER/XPS*. Disponível em: <http://gecea.ist.utl.pt/Auger/indexP.html>. Acesso em: 14.03.2007
- [19] FLEWIT P. E. J., WILD R. K. *Physical methods for materials characterisation*. Oxford: University, 1994.
- [20] PEREIRA, M. A. *Medidas para caracterização e análise de materiais*. ESPECTROSCOPIA AUGER - CURSO: IE 607 – . Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Auger.pdf> Acesso em 13.03.07
- [21] *The spectroscopy net – glow discharge*. Disponível em: <http://www.glow-discharge.com/GlowDischarges.htm>. Acesso em 19.01.2007
- [22] ASTM INTERNATIONAL. *NORMA ASTM G 99 – 95a (Reapproved 2000) – Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus*. West Conshohocken, PA, 2000.

[23] LEPIENSKI C. M., ODO G. Y., KUROMOTO N. K. *Introdução às modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies*. (Apostila de curso proferido no 13º CBECIMAT – VI SEMEL – Curitiba – PR - 7 a 9 de dezembro, 1998)

[24] GENTIL V. *Corrosão*. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1996.

[25] RABINOWICZ E. *Friction and wear of materials*. 2 ed. New York: Wiley, John & Sons, 1995.

[26] PARASCANDOLA S.; TELBIZOVA T.; KRUSE O.; MOLLER W. The influence of the oxygen partial pressure on the ion nitriding of aluminium, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. v. B 161±163, p. 406±410, 2000.

[27] PAVLOV, P.V.; ZORIN, E.I.; TETELBAUM, D.I.; LESNIKOV, V.P.; RYZHKOV, G.M.; PAVLOV A.V. Formation of glassy films of Fe, Al and Ni by N₂⁺ ion implantation *Journal of Non-Crystalline Solids* v. 103, p 14-20, 1988.

[28] MA, E; LIU, B.X; CHEN, X; LI, H.D. Structural transformation induced by nitrogen implantation in thin metal films. *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., v.147 p. 49, 1987.

[29] GAUTIER, M.; DURAUD, J.P; LE GRESSUS, C. Study of the electronic structure of an AlN surface by electron spectroscopy. *Surface Science*. Elsevier B.V., v. 178, p. 201-209, 1986.

[30] NAGAI, S. Surface chemical reactions of Al induced by low-energy D₂⁺, N₂⁺, CO⁺, and CO₂⁺ ion bombardment. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*, v. 59-60, p. 936–939, 1991.

[31] TAYLOR, J.A.; RABALAIS, J.W. Reaction of N₂⁺ beams with aluminum surfaces. *Journal Chem. Phys.*, v. 75, p. 1735–1745, 1981.

[32] TIAN, X.B.; CHU, P.K., Electrochemical corrosion properties of AISI304 steel treated by low-temperature plasma immersion ion implantation. *Scripta Mater.* v. 43, p. 417, 2000.

[33] NISHIMURA, O.; YABE, K.; SAITO, K.; YAMASHINA, T.; IWAKI, M. Surface structure of nitrogen ion-implanted 304 stainless steel. *Surf. Coat. Technol.*, v 66, p. 403-407, 1994.

[34] UEDA, M.; REUTHER, H.; LEPIENSKI, C. M. Comparison of nitrogen ion beam and plasma immersion implantation in Al5052 alloy. *Nuclear Instrum. Meth.*, v. 240, p. 199-203, 2005.

- [35] BLAWERT, C.; MORDIKE, B.L. Nitrogen plasma immersion ion implantation for surface treatment and wear protection of austenitic stainless steel X6CrNiTi1810. *Surf. Coat. Technol.* v. 116, p. 352, 1998.
- [36] COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; TENDYS, J.; SMANDI, M. Advanced surface treatments by plasma ion implantation. *Surf. Coat. Technol.* Elsevier B.V. v. 68-69, p. 285, 1994.
- [37] RICHTER, E.; GUNZEL, R.; PARASCANDOLA, S.; TELBIZOVA, T.; KRUSE, O.; MOELLER, W. Nitriding of stainless steel and aluminium alloys by plasma immersion ion implantation. *Surf. Coat. Technol.* Elsevier B.V, v. 128, p. 21, 2000.
- [38] SIMSON, S.; REIER, T.; SCHULTZE, J.W.; BUCHAL, CHR. Electrochemical and surface analytical characterization of radiation effects after N_2^+ implantation into Al and Al_2O_3 . *Surf. Coat. Technol.* Elsevier B.V, v. 83, p. 49, 1996.
- [39] CONRAD J.R., RADTKE J.L., DODD R.A., WORZALA F.J. AND TRAN N.C. Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials. *J. Appl. Phys.*, v. 62, p. 4591–4596, 1987.

ANEXO A - TRABALHOS E APRESENTAÇÕES EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- XXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CEBRAVIC - 2008
- Trabalho apresentado tipo pôster, com o título: “Efeitos da variação de massa e área do alvo de aço inox na implantação iônica por imersão em plasma (3IP) de nitrogênio”.
Ataíde R. Silva Jr, A. R. Marcondes, C. B. Mello, E. J. D. M. Pillaca, M. Ueda
- XXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CEBRAVIC - 2008
- Trabalho apresentado tipo pôster, como co-autor, com o título: “Formação e caracterização de filme DLC mediante implantação iônica por imersão em plasma”.
E. J. D. M. Pillaca; A. R. Marcondes; R. M. Oliveira; M. Ueda; K. G. Kostov; C. B. Mello; Ataíde R. da Silva Jr.
- XXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CEBRAVIC - 2008
- Trabalho apresentado tipo pôster, como co-autor, com o título: “Influência da largura de pulso e distância da tela na formação de DLC em PEUAPM tratado por 3IP”.
A.R. Marcondes; A. R. da Silva Jr.; C.B.Mello ; E. J. D. M. Pillaca ; M. Ueda
- XXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CEBRAVIC - 2008
- Trabalho apresentado tipo oral, como co-autor, com o título: “Formação de nanocristais de Si por implantação iônica por imersão em plasma de energia moderada”.
C. B. Mello; A. R. Marcondes; A. R. da Silva Jr.; E. J. D. M. Pillaca; M. Ueda

10° Encontro Brasileiro de Física dos Plasmas - 10°EBFP - 2009

Trabalho apresentado, tipo pôster, intitulado: "The Present Status of the Critical Technology Project for Satellite CBERS-3 at LAP/INPE"
J.O. Rossi, M. Ueda, Ataíde R. Silva Jr., R.M. Oliveira, Rafael H. M. Siqueira

10° Encontro Brasileiro de Física dos Plasmas - 10°EBFP - 2009

Trabalho apresentado tipo pôster, com o título: "Influence Of Residual Oxygen In The Nitrogen PblI For Stainless Steel And Aluminum Alloy"
Ataíde R. Silva Jr., M. Ueda, J. O. Rossi, M. Machida

XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CEBRAVIC - 2009

Trabalho apresentado, com premiação de melhor pôster/apresentação da sessão, intitulado: "Tratamento superficial com técnica 3IP nos materiais metálicos em ambiente com baixa concentração de oxigênio"
Ataíde R. da Silva Jr., Mario Ueda

XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CEBRAVIC - 2009

Trabalho apresentado, como co-autor, intitulado: "Estudo da supressão magnética de elétrons secundários no processo de implantação iônica por imersão em plasma".
E. J. D. M. Pillaca, M. Ueda, Ataíde R. Silva Jr, K. G. Kostov

10th International Workshop on Plasma-based Ion Implantation & Deposition - PBII&D 2009

Trabalho apresentado tipo pôster, intitulado: "Influence of residual oxygen in nitrogen PblI for stainless steel and aluminum alloy".
Ataíde R. Silva Jr., M. Ueda, M. Machida

10th International Workshop on
Plasma-based Ion Implantation &
Deposition - PBII&D 2009

Trabalho apresentado tipo pôster,
como co-autor, intitulado: "Study of
the influence of a static magnetic
field on the plasma immersion ion
implantation process".

E. J. D. M. Pillaca, K. G. Kostov, M.
Ueda, Ataíde R. Silva Jr

I Workshop da Engenharia e
Tecnologia Espaciais – IWETE
2010.

Apresentação oral e de pôster do
trabalho: "Melhoramentos em
processamento 3ip com pulsos de
baixa energia para ligas de
alumínio e aço inox"

Ataíde R. da Silva Jr, Mario Ueda

Revista Brasileira de Aplicações de
Vácuo – RBV – 2010.

Foi submetido artigo para
publicação na revista com o título:
"Tratamento de materiais metálicos
via implantação iônica por imersão
em plasma de nitrogênio em
ambiente com baixa concentração
de oxigênio"

Ataíde R. da Silva Junior, Mario
Ueda, Graziela da Silva

IX Encontro da Sociedade
Brasileira de Pesquisa em Materiais
– SBPMat – 2010.

Trabalho aceito para apresentação
tipo pôster, entitulado: "Implantation
of nitrogen and formation of iron
nitride chromium oxide by PIII in SS
304".

Ataíde R. da Silva Junior, Mario
Ueda, Graziela da Silva

10th European Conference on
Accelerators in Applied Research
and Technology – ECAART 2010.

Trabalho aceito para apresentação
tipo pôster, entitulado: "Influence of
residual oxygen in plasma
immersion ion implantation
processing of materials", autores,
Mario Ueda, Ataíde R. da Silva
Junior, Carina B. Mello, Graziela da
Silva, Vinícius S. Oliveira.