



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.21.17.49.59-TDI

**ESTUDO DOS EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO
NAS PROPRIEDADES DO AÇO INOXIDÁVEL 304
MODIFICADO POR 3IP E 3IP&D PARA APLICAÇÃO
NO INTERIOR DE TUBOS**

Samantha de Fátima Magalhães Mariano

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda e Rogério de Moraes Oliveira, aprovada em 20 de fevereiro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DDQSLH>>

INPE
São José dos Campos
2013

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:

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

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

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

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

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

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

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

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:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.21.17.49.59-TDI

**ESTUDO DOS EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO
NAS PROPRIEDADES DO AÇO INOXIDÁVEL 304
MODIFICADO POR 3IP E 3IP&D PARA APLICAÇÃO
NO INTERIOR DE TUBOS**

Samantha de Fátima Magalhães Mariano

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda e Rogério de Moraes Oliveira, aprovada em 20 de fevereiro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DDQSLH>>

INPE
São José dos Campos
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Mariano, Samantha de Fátima Magalhães.

M337e Estudo dos efeitos do campo magnético nas propriedades do aço inoxidável 304 modificado por 3IP e 3IP&D para aplicação no interior de tubos / Samantha de Fátima Magalhães Mariano . – São José dos Campos : INPE, 2013.

xxviii + 154 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.21.17.49.59-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientadores : Drs. Mario Ueda e Rogério de Moraes Oliveira.

1. 3IP. 2. 3IP&D. 3. austenita expandida. 4. DLC. 5 revestimentos. 6. campo magnético. I.Título.

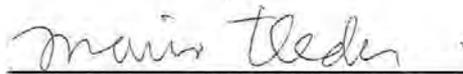
CDU 620.1

Copyright © 2013 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 © 2013 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



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Luiz Angelo Berni



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

Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov



Convidado(a) / FATEC / Pindamonhangaba - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Samantha de Fátima Magalhães Mariano**

São José dos Campos, 20 de Fevereiro de 2013

“Apliquei-me a conhecer a sabedoria e a considerar a fadiga que se realiza sobre a terra, pois o homem não conhece repouso, nem de dia, nem de noite. Observei o conjunto da obra de Deus e percebi que o homem não consegue descobrir tudo o que acontece debaixo do sol. Por mais que o homem se afadigue em pesquisar, não chega a compreendê-la. E mesmo que o sábio diga que a conhece, nem por isso é capaz de entendê-la”

Eclesiastes 8, 16-17.

Para minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente a Deus que, pela ação do Espírito Santo, é o alicerce para a construção dos meus sonhos e projetos de vida.

A meu esposo Renato Lino Mariano por todo amor, carinho, paciência e compreensão que me animaram e ajudaram a persistir na concretização deste trabalho.

A meus pais Luiz e Benê, grandes incentivadores e mestres da vida, meus grandes amigos.

A meus irmãos que são minha alegria: Jéssica, Gabriel e Mariana.

À amiga Amanda Sant'Anna por todo carinho, companhia e força que foram essenciais neste período.

A meus orientadores Dr. Mario Ueda e Dr. Rogério de Moraes Oliveira pela confiança depositada desde o início e pelo aprendizado constante.

Aos amigos e colegas do grupo 3IP-LAP e do LAS pela troca de experiências: obrigada Fernanda Sayuri Yamasaki e Valerie Cecile Corcuera pela amizade e por terem me ajudado desde sempre seja esclarecendo dúvidas, ensinando e aprendendo ou mesmo exercitando a “arte de ouvir”.

Ao Dr. Bruno B. Fernandes, Dr. Elver J. D. M. Pillaca e Dra. Aline Capella pelas ricas contribuições, discussões e esclarecimentos durante todo o projeto, além da companhia durante os muitos ensaios e caracterizações que foram feitos.

Aos colegas da oficina mecânica pela prontidão na execução dos trabalhos de adaptação feitos para a montagem dos tubos no sistema 3IP-LAP.

À Maria Lucia Brison de Mattos pelas imagens adquiridas no MEV.

Ao Dr. João Paulo Barros Machado pelos treinamentos recebidos para operação dos equipamentos do LAS.

À Dra. Gislene Valdete Martins e aos alunos Patrícia e Leandro pelos ensaios de resistência ao riscamento realizados no laboratório de tribologia do DIMARE e pela ajuda na interpretação dos resultados.

Ao grupo da divisão de Fotônica do IEAV do professor Dr. Rudimar Riva pela disponibilização do microdurômetro para as medições de dureza.

Ao Dr. Carlos Maurício Lepiński pelos ensaios de nanoindentação realizados no Instituto de Física da UFRP.

À CAPES pelo financiamento concedido ao projeto.

Ao Sistema de Pós-Graduação (SPG) pelos recursos financeiros que permitiram minha participação em congressos.

Aos docentes do curso de CMS e ao INPE pela oportunidade de fazer parte do grupo de alunos e uso de seus laboratórios e demais instalações.

A todos que me ajudaram, muito obrigada!

RESUMO

Este trabalho trata do estudo das propriedades de superfícies de aço inoxidável 304 implantadas com nitrogênio por Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) e do crescimento de filmes de carbono tipo diamante (DLC - *Diamond-Like Carbon*) produzidos pela técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D), ambos sob influência de um campo magnético (CM) externo gerado por bobinas acopladas à câmara de vácuo. O objetivo primário deste estudo é produzir superfícies com ótimo desempenho tribológico e boa resistência à corrosão em amostras planas e, na sequência, explorar as condições ideais para o tratamento de superfícies com geometria cilíndrica. Os revestimentos foram caracterizados quanto à sua morfologia, microestrutura, dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. O desenvolvimento de novos filmes e revestimentos para a indústria tem acelerado as pesquisas em termos de tratamento de superfícies, como no caso das relacionadas ao setor petrolífero, destacando-se os tubos de extração de petróleo. Nesse escopo, são avaliadas aqui as condições de tratamento para camadas enriquecidas com austenita expandida e, a seguir, para a deposição de filmes de DLC a fim de modificar o interior de tubos metálicos. Nos processos de 3IP com nitrogênio, verificou-se que o aumento da corrente de implantação provocada pelo uso do CM contribuiu para a formação acentuada de austenita expandida. Já os filmes de DLC produzidos com CM exibiram comportamento lubrificante com baixíssimo coeficiente de fricção e redução de até 92% na taxa de desgaste, além de exibir taxa de corrosão até 26 vezes menor que a liga sem tratamento. A redução no tempo de deposição mostrou-se um parâmetro importante na qualidade dos filmes de DLC produzidos com CM em pressões de 20 mTorr. Filmes com espessura de até 1 μm foram obtidos com apenas 10 minutos de deposição. Os melhores resultados em tubos foram obtidos com a inserção de um eletrodo auxiliar aterrado, posicionado longitudinalmente no tubo, com o qual foi possível melhorar a energia de implantação em sua superfície interna. Os experimentos mostraram que a injeção do gás de trabalho direcionada no tubo melhorou o confinamento do plasma em seu interior. Os ensaios de microdureza mostraram que por 3IP de nitrogênio é possível obter superfícies extremamente endurecidas com até 1800 HV, devido à formação de austenita expandida. A grande vantagem em tratamentos com CM é que este auxilia na ruptura da descarga e no confinamento do plasma, viabiliza a formação da descarga por cátodo oco, em pressões da ordem de 20 mTorr, e provoca o aumento da corrente de implantação dispensando o uso de outros tipos de fonte de plasma. O sistema combinado com o eletrodo auxiliar e fluxo de gás no interior do tubo torna-se ideal para realizar, satisfatoriamente, a deposição de DLC no interior de tubos de aço inox 304. Os resultados experimentais demonstraram que filmes aderentes de DLC no interior do tubo de aço inox foram obtidos com a inserção de um eletrodo auxiliar central e com o fluxo de gás direcionado.

STUDY OF THE EFFECTS OF THE MAGNETIC FIELD ON PROPERTIES OF AISI 304 STAINLESS STEEL MODIFIED BY PIII AND PIII&D FOR APPLICATIONS INSIDE TUBES

ABSTRACT

This work aims at the study of surface properties of 304 stainless steel (SS) alloy modified by means of nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) and growth of Diamond-Like Carbon (DLC) coatings synthesized by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIII&D). In both techniques, an external magnetic field was generated by two couples of coils wound on the external side of a cylindrical vacuum chamber to produce low magnetic field intensities for plasma confinement. The primary goal of this study is to synthesize coatings with good tribological and corrosive performances on flat samples and then modifying cylindrical substrates. The coatings were characterized in terms of morphology, microstructure, hardness, wear rate and corrosion resistance. The development of new coatings and thin films has supported researches related to surface treatments, in particular, for applications in pipes of oil industry. In this context, firstly the experimental conditions are evaluated in order to produce nitrogen implanted layers on SS surface without using magnetic field. Afterwards, the experiments were carried out with the application of magnetic field for nitrided layers and DLC coatings. In the last experimental stage, nitrogen rich layers and subsequently DLC films were deposited inside SS tubes. In nitrogen PIII the presence of the magnetic field caused the formation of a sharp expanded austenite. In addition DLC films produced under the application of the magnetic field exhibited lubricant behavior with low friction coefficient and reduced wear rate of about 92%. Moreover, they exhibited a corrosion rate up to 26 times lower than uncoated alloys. The lowering of the deposition time revealed to be an important issue in order to improve the quality of DLC films produced with magnetic field in work pressures of 20 mTorr. Films with thicknesses up to 1.0 μm were obtained for 10 minutes of deposition. For the coated tubes, the best results were obtained with the aid of an auxiliary electrode at ground potential which was longitudinally positioned in the tube axis so that the energy of ion implantation inside the substrate was improved. The experiments showed that the directed inlet of working gas inside the tube contributed for a better plasma confinement. The microhardness measurements showed that nitrogen PIII produced extremely hardened surfaces reaching up to 1800 HV due to the presence of expanded austenite. Main advantages concerned with the use of the magnetic field are: the ease of the hollow cathode discharge breakdown, better plasma confinement inside the tube for working pressures of about 20 mTorr, and the increase of the implantation current without the need of any extra plasma source. Higher implantation current was achieved after the introduction of an auxiliary electrode

and the feeding of the gas being directed to the inner of the tube. For these conditions suitable DLC films were grown inside SS tubes.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1 - Representação gráfica da estrutura do trabalho.	6
Figura 2.1 - Faixa de temperatura, densidade de elétrons e os parâmetros característicos do plasma: comprimento de Debye λ_D , frequência de plasma ω_{pe} e número de partículas N_D na esfera de Debye. MHD Magnetohidrodinâmico.	13
Figura 2.2 - Esquema de um sistema 3IP com fonte de descarga luminescente.	14
Figura 2.3 - Representação do processo de implantação iônica.	15
Figura 2.4 - (a) Arranjo de bobinas para produzir campo magnético; (b) Distribuição axial do campo magnético; (c) O cone de perdas.	20
Figura 2.5 - Trajetória cicloidal no plano normal a B descrita por íons e elétrons em campos elétrico e magnético cruzados. Vista frontal e lateral.	23
Figura 2.6 - Geometria de cátodo oco com um emissor termiônico.	25
Figura 2.7 - Representação da trajetória dos elétrons e da coluna de plasma no interior do cátodo oco.	25
Figura 2.8 - Difratoograma original da fase γ_N	28
Figura 2.9 - Diagrama de fases ternário para os filmes de carbono amorfo hidrogenado e não hidrogenado.	30
Figura 3.1 - Esquema do sistema FONPLA para operação em alta temperatura.	41
Figura 3.2 - (a) Câmara de tratamento do sistema FONPLA e (b) Pulsador RUP-4.	41
Figura 3.3 - (a) Câmara de tratamento do sistema 3IP-LAP e (b) Vista interna da câmara mostrando <i>feedthrough</i> de alta tensão e filamento de tungstênio.	44
Figura 3.4 - Representação esquemática do sistema 3IP-LAP com CM com porta-amostras para substrato plano.	45
Figura 3.5 - Fotografia do porta-amostras para substrato plano após deposição de DLC.	45
Figura 3.6 - (a) Fotografia tirada da janela frontal da câmara mostrando o filamento ligado e o porta-amostras, durante experimento com plasma de metano; (b) Detalhe para a descarga luminescente na parte superior da câmara (eletrodo) e por onde é feita a injeção de gás.	46
Figura 3.7 - Montagem de substrato cilíndrico na câmara: (a) conexão que garante o aterramento do eletrodo auxiliar; (b) adaptação feita na parte posterior da câmara para injetar gás dentro do tubo (plasma de argônio), (c) disposição das amostras dentro do tubo (plasma de nitrogênio).	47

Figura 3.8 - Perfil da corrente total durante os experimentos C e D (10 kV/ 20 μ s/ 500 Hz).	50
Figura 3.9 - Plasma de nitrogênio concentrado no interior do tubo. Observe que a fonte de descarga luminescente e o filamento de tungstênio estão desligados neste caso.	51
Figura 3.10 - Método de deposição de filmes de DLC.	52
Figura 3.11 - Perfil da corrente total durante o experimento I (5 kV/ 40 μ s/ 300 Hz).	56
Figura 3.12 - Perfil da corrente total durante o experimento K (5 kV/ 20 μ s/ 500 Hz).	56
Figura 3.13 - Perfil da corrente total no experimento S com plasma de metano e acetileno (20 μ s/ 500 Hz). A corrente muito alta (metano) com pulsos mais intensos gerou instabilidade na descarga dentro do tubo.	57
Figura 3.14 - Esquema da interação entre um feixe de elétrons incidente com uma amostra.	59
Figura 3.15 - Espalhamento dos raios X sob um ângulo de Bragg.	61
Figura 3.16 - Esquema de um difratômetro na configuração Bragg-Brentano.	62
Figura 3.17 - Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica. ...	64
Figura 3.18 - Comparação do espectro Raman de diferentes materiais carbonosos.	66
Figura 3.19 - Desenho esquemático do ensaio de esclerometria.	68
Figura 3.20 - Fotografia do tribômetro utilizado nos ensaios, localizado no Laboratório de Tribologia do grupo DIMARE.	69
Figura 3.21 - Geometria do indentador <i>Vickers</i>	70
Figura 3.22 - Fotografia do microdurômetro localizado no IEAv.	71
Figura 3.23 - Esquema simplificado do tribômetro.	73
Figura 3.24 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em escala logarítmica. E_{corr} é o potencial de corrosão e i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão.	76
Figura 3.25 - Desenho esquemático da célula eletroquímica.	77
Figura 4.1 - Difratoograma dos experimentos A e B após tratamento por 3IP de nitrogênio no sistema FONPLA.	80
Figura 4.2 - Imagens obtidas por MEV (a) Amostra de aço inoxidável 304 sem tratamento com aumento de 1000x; (b) Amostra do experimento A com aumento de 1000x; (c) Amostra do experimento B com aumento de 1000x e (d) 5000x.	82
Figura 4.3 - Topografia de uma amostra sem tratamento ($R_a=2,30$ nm).	83
Figura 4.4 - Topografia de uma amostra do experimento A ($R_a=8,40$ nm).	83
Figura 4.5 - Topografia de uma amostra do experimento B ($R_a=38,1$ nm).	84
Figura 4.6 - Perfil de microdureza dos experimentos A e B.	84

Figura 4.7 - Coeficiente de fricção da amostra de referência e dos experimentos A e B.....	86
Figura 4.8 - Taxas de desgaste para a liga de aço inoxidável 304 após 3IP de nitrogênio no sistema FONPLA.	87
Figura 4.9 - Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra de referência e amostras dos experimentos A e B.	88
Figura 4.10 - Difratoograma dos experimentos C, D e E após tratamento por 3IP de nitrogênio no sistema 3IP-LAP.	89
Figura 4.11 - Imagens obtidas por MEV de amostra de aço inoxidável 304 do experimento D posicionada no centro do porta-amostras. Aumento de 100x (a) e (b) aumento de 1000x;.....	91
Figura 4.12 - Topografia de uma amostra do experimento D ($R_a=4,80$ nm). ...	92
Figura 4.13 - Perfil de microdureza do experimento D com CM.....	93
Figura 4.14 - Perfil de dureza para as amostras dos experimentos C e E obtidos por nanoindentação.....	94
Figura 4.15 - Coeficiente de fricção da amostra de referência e de amostras do experimento D.	95
Figura 4.16 - Taxas de desgaste para a liga de aço inoxidável 304 após 3IP de nitrogênio com CM no sistema 3IP-LAP.	96
Figura 4.17 - (a) Perfil da trilha de desgaste da amostra 1 tratada com 3IP de nitrogênio no experimento D; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.	96
Figura 4.18 - (a) Perfil da trilha de desgaste da amostra 2 tratada com 3IP de nitrogênio no experimento D; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.	97
Figura 4.19 - Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra de referência e de amostras do experimento D.....	98
Figura 4.20 - Curva tensão de ruptura da descarga vs. pressão de trabalho com plasma de nitrogênio em tubo em duas condições: sem eletrodo auxiliar (SE) e com eletrodo auxiliar (CE).....	99
Figura 4.21 - Difratoograma do experimento G após 3IP de nitrogênio em tubo.	101
Figura 4.22 - Imagens obtidas por MEV da amostra 2 de aço inoxidável 304 do experimento G posicionada no centro do tubo (a) aumento de 100x, (b) aumento de 500x e (c) aumento de 1000x.	103
Figura 4.23 – (a) Vista superior da topografia da superfície ($R_a=112,93$ nm), (b) perfil 3D da superfície.....	104
Figura 4.24 – Perfil de microdureza do experimento G (tubo).....	104
Figura 4.25 - Coeficiente de fricção da amostra de referência e do experimento G.....	105
Figura 4.26 - Taxas de desgaste para a liga de aço inoxidável 304 após 3IP de nitrogênio em tubo.	106

Figura 4.27 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste da liga de aço com 3IP de nitrogênio experimento G (amostra 1); (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.	106
Figura 4.28 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste da liga de aço com 3IP de nitrogênio experimento G (amostra 2); (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgaste calculada a partir do volume do perfil desgastado.	107
Figura 4.29 - Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra de referência e de amostras do experimento G.....	108
Figura 4.30 - Espectro de espalhamento Raman dos filmes de DLC depositados em amostras planas.	110
Figura 4.31 - Micrografia obtidas por MEV dos filmes de DLC do experimento I (a) sobre aço inox 304 (aumento de 1000x); (b) sobre lâmina de silício (1000x) e (c) 5000x; Filme depositado sobre aço no experimento K (d) aumento de 100x, (e) aumento de 1000x, (f) aumento de 1500x. (g) Partícula de DLC formada durante o processo de deposição no aço do 2º experimento. A amostra está inclinada em 60° (aumento de 5000x) e (h) aumento de 20000x.....	113
Figura 4.32 - Micrografia dos filmes de DLC do experimento M aumento de 1000x (a) e 5000x (b).	114
Figura 4.33 - Filme de DLC depositado sobre silício (a) experimento I (sem CM) e (b) experimento K (com CM).....	114
Figura 4.34 - Imagem MEV do aço mostrando a região de transição entre o filme e o substrato.	115
Figura 4.35 - Micrografia da seção transversal de lâmina de silício do experimento K (a amostra foi inclinada em 60°).	116
Figura 4.36 - Perfil de dureza obtido por nanoindentação para os filmes de DLC dos experimentos I e K.	118
Figura 4.37 - Módulo de Elasticidade obtido por nanoindentação para os filmes de DLC dos experimentos I e K.	119
Figura 4.38 - Coeficiente de fricção dos filmes de DLC.	120
Figura 4.39 - Micrografia da trilha de desgaste (a) filme do experimento I sem CM(aumento de 1000x); (b) filme do experimento K com CM (aumento de 200x).....	121
Figura 4.40 - Taxas de desgaste para a liga de aço inoxidável 304 revestida com filme de DLC em função dos experimentos realizados por 3IP&D.	121
Figura 4.41 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC do experimento M _{10minutos} ; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.	122

Figura 4.42 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC do experimento M _{20minutos} ; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.	122
Figura 4.43 - Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra de referência e de amostras dos experimentos I, K e M.	123
Figura 4.44 - Curva tensão de ruptura da descarga vs. pressão de trabalho com plasma de metano em tubo e sem eletrodo auxiliar.	125
Figura 4.45 - Tubo tratado no experimento N sem eletrodo auxiliar (a) imagem da superfície interna do tubo com regiões de sombra das amostras; (b) superfície externa revestida com DLC.	126
Figura 4.46 - Tubo tratado no experimento O com eletrodo auxiliar (a) imagem da superfície interna do tubo com coloração característica de DLC; (b) superfície externa revestida com DLC e detalhe da sombra do copo usado como apoio.	126
Figura 4.47 - Copo de vidro usado para apoiar o tubo nos experimentos N e O após o processo de deposição.	127
Figura 4.48 - Montagem do tubo com suporte cerâmico após deposição em R.	128
Figura 4.49 - Espectro de espalhamento Raman dos filmes de DLC depositados em tubos.	129
Figura 4.50 - Coeficiente de fricção do filme de DLC depositado em tubo.	131
Figura 4.51 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC do experimento S em tubo; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.	132
Figura A.1 - Configuração das bobinas magnéticas na câmara do sistema 3IP-LAP.	151

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Composição química em porcentagem máxima.....	27
Tabela 3.1 - Condições experimentais de 3IP de nitrogênio em substrato plano e cilíndrico.	49
Tabela 3.2 - Síntese dos experimentos de DLC com substrato plano.....	53
Tabela 3.3 - Síntese dos experimentos de DLC com substrato cilíndrico.	54
Tabela 4.1 - Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (C_R) em NaCl 3,5%p. das amostras dos experimentos A e B.	88
Tabela 4.2 - Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (C_R) em NaCl 3,5%p. das amostras do experimento D.	98
Tabela 4.3 - Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (C_R) em NaCl 3,5%p. da amostra 3 do experimento G.	108
Tabela 4.4 - Resumo dos resultados do Espectro Raman dos filmes de DLC de acordo com os experimentos com amostra plana. O erro representa o desvio padrão para um grupo de cinco regiões em cada amostra. ...	110
Tabela 4.5 - Espessura média e taxa de deposição para os filmes de DLC dos experimentos I (sem CM) e K (com CM) e M (com CM).	116
Tabela 4.6 - Carga crítica determinada para os filmes de DLC nos ensaios de esclerometria. O erro representa o desvio-padrão da média de três amostras.	117
Tabela 4.7 - Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (C_R) em NaCl 3,5%p. dos filmes de DLC....	123
Tabela 4.8 - Resumo dos resultados do Espectro Raman dos filmes de DLC depositados em tubos. O erro representa o desvio padrão para um grupo de cinco regiões em cada amostra.....	129
Tabela 4.9 - Carga crítica determinada para os filmes de DLC nos ensaios de esclerometria. O erro representa o desvio-padrão da média de três amostras.	130
Tabela 4.10 - Resumo dos resultados de caracterização dos revestimentos.	133
Tabela A.1 - Dimensões e configuração das bobinas.	151

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP ou PIII	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
3IP&D ou PIII&D	Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	Com Eletrodo
CM	Campo Magnético
CMS	Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
DLC	<i>Diamond-like Carbon</i>
DRX	Difratometria de Raios X
EA	Eletrodo Auxiliar
FONPLA	Fonte de Plasma
IEAV	Instituto de Estudos Avançados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAP	Laboratório Associado de Plasma
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
Ra	<i>Average Roughness</i> ou Rugosidade média
SE	Sem Eletrodo
SPG	Sistema de Pós-Graduação
SS	<i>Stainless Steel</i>
UFPR	Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

2θ	Ângulo entre o feixe de raios X incidente e o detector
B	Campo magnético
C_R	Taxa de corrosão
e	Carga do elétron
E	Módulo de Elasticidade
E'	Potencial aplicado
E_{corr}	Potencial de corrosão
H	Dureza
I_{corr}	Corrente de corrosão
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
K	Taxa de desgaste
N_d	Número de partículas na esfera de Debye
n_e	Densidade de elétrons
n_i	Densidade de íons
r_L	Raio de Larmor
s	Espessura da bainha
η	Sobretensão
η_a	Sobretensão anódica
η_c	Sobretensão catódica
λ_D	Comprimento de Debye
ω_{pe}	Frequência de oscilação do plasma

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO..... 1
1.1.	Objetivo do trabalho..... 4
1.1.1.	Objetivo geral 4
1.1.2.	Objetivos específicos..... 4
1.2.	Estrutura da pesquisa..... 5
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 9
2.1.	Definição e critérios para ocorrência de plasma 9
2.2.	Processamentos 3IP e 3IP&D 13
2.3.	Bainha de alta tensão 16
2.4.	Critério de Bohm para formação da bainha 18
2.5.	Configuração de garrafa magnética..... 18
2.6.	Interação de partículas no plasma com o campo magnético 21
2.7.	Descarga de cátodo oco..... 24
2.8.	Ligas de aço inoxidável austenítico ABNT 304..... 26
2.9.	A fase austenita expandida 27
2.10.	Filmes de carbono tipo diamante: propriedades e aplicações 29
2.11.	Tratamentos em superfícies tubulares: histórico e limitações 32
3	METODOLOGIA 39
3.1.	Preparação e limpeza dos substratos..... 39
3.2.	Sistema FONPLA 41
3.3.	Sistema 3IP-LAP 42
3.4.	Experimentos com 3IP de nitrogênio 47
3.5.	Experimentos com DLC..... 52
3.6.	Métodos de caracterização e ensaio das superfícies 58
3.6.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura..... 58
3.6.2.	Difratometria de Raios X..... 60
3.6.3.	Microscopia de Força Atômica 63
3.6.4.	Espectroscopia Raman..... 65
3.6.5.	Resistência ao riscamento por esclerometria 68
3.6.6.	Microdureza <i>Vickers</i> 69
3.6.7.	Nanoindentação..... 71
3.6.8.	Ensaio de desgaste pino-sobre-disco..... 72
3.6.8.1.	Avaliação da trilha de desgaste por perfilometria óptica..... 73
3.6.9.	Ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica..... 74
4	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS 79

4.1.	3IP de nitrogênio (sistema FONPLA).....	79
4.1.1.	Formação de novas fases	79
4.1.2.	Morfologia, microestrutura e dureza	81
4.1.3.	Resistência ao desgaste.....	85
4.1.4.	Resistência à corrosão	87
4.2.	3IP de nitrogênio com CM (sistema 3IP-LAP), em amostras planas ...	89
4.2.1.	Formação de novas fases	89
4.2.2.	Morfologia, microestrutura e dureza	91
4.2.3.	Resistência ao desgaste.....	94
4.2.4.	Resistência à corrosão	97
4.3.	3IP de nitrogênio com CM (sistema 3IP-LAP), em tubos.....	99
4.3.1.	Formação de novas fases	100
4.3.2.	Morfologia, microestrutura e dureza	102
4.3.3.	Resistência ao desgaste.....	105
4.3.4.	Resistência à corrosão	107
4.4.	Filmes de DLC depositados por 3IP&D com CM (sistema 3IP-LAP), em amostras planas	109
4.4.1.	Estrutura das ligações e hidrogenação.....	109
4.4.2.	Morfologia e rugosidade das superfícies	111
4.4.3.	Taxa de deposição	115
4.4.4.	Aderência	117
4.4.5.	Dureza e Módulo de Elasticidade	117
4.4.6.	Resistência ao desgaste.....	119
4.4.7.	Resistência à corrosão	122
4.5.	Filmes de DLC depositados por 3IP&D com CM (sistema 3IP-LAP), em tubos.....	124
4.5.1.	Estrutura das ligações e hidrogenação.....	128
4.5.2.	Aderência	130
4.5.3.	Resistência ao desgaste.....	131
4.6.	Resumo	132
5	CONCLUSÃO.....	137
6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	141
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
APÊNDICE A - CONFIGURAÇÃO DAS QUATRO BOBINAS MAGNÉTICAS CONECTADAS EM SÉRIE.....		151
APÊNDICE B - PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E TRABALHOS PUBLICADOS		153

1 INTRODUÇÃO

Em contato com o ambiente, seja ele agressivo ou não, a superfície de um material é a região mais suscetível aos fatores de desgaste, corrosão e outros tipos de degradação. O interesse em superfícies e filmes protetores com alto desempenho acompanha, geralmente, o avanço nas atividades de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) das empresas. Concomitantemente, vem crescendo o número de patentes e publicações abordando novos materiais e tratamentos de superfícies.

Neste contexto, o desenvolvimento da engenharia de superfícies como um novo campo da ciência e tecnologia em resposta aos avanços da indústria, hoje torna possível melhorar o desempenho de uma variedade de materiais e prolongar sua vida útil, evitando atividades de retrabalho que geram desperdício ou o reprocessamento de peças e equipamentos. Em alguns casos, os tratamentos podem resultar na redução de custos como mão de obra e de manutenção o que poderá refletir no aumento da produtividade e na lucratividade de uma empresa. A escolha da tecnologia de modificação superficial mais apropriada depende de fatores, tais como: tempo e temperatura de processamento; a que tipo de aplicação o material se destina; pressão do gás de trabalho; custos, dentre outros. De modo geral, os processos de tratamento não se limitam apenas à região próxima à superfície, mas podem afetar também o substrato, por exemplo, quando há formação de novas fases devido às mudanças de temperatura a que o material é submetido (BURAKOWSKI, 1999).

Dentre os processos de modificação convencionalmente empregados em ligas metálicas, destacam-se: os tratamentos mecânicos a frio e a quente, os tratamentos químicos como a eletrodeposição e os tratamentos térmicos, dentre eles o recozimento, o endurecimento por precipitação, a têmpera e o revenimento. Tais tratamentos modificam propriedades como a resistência mecânica, a tenacidade e o tamanho de grão (CALLISTER, 2011).

Devido à necessidade de se desenvolver tecnologias mais limpas, surgiram os tratamentos baseados na tecnologia de plasma. Os tratamentos a plasma representam uma alternativa aos processamentos que impactam negativamente o meio ambiente, através da geração de resíduos tóxicos e do alto consumo de energia. Particularmente, destaca-se a técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP), em que o material a receber o tratamento fica imerso em um plasma gerado no interior de uma câmara de vácuo, recebendo pulsos repetitivos de altas tensões negativas com relação às paredes da câmara, de forma a atrair os íons para implantá-los no substrato e repelir os elétrons (ANDERS, 2002). Os íons altamente energéticos que são implantados no processo 3IP são incorporados à rede cristalina do material, promovendo mudanças nas suas propriedades físicas e químicas. Uma grande vantagem quanto ao uso do 3IP é o desenvolvimento de filmes finos em processamentos tridimensionais, possibilitando tratar o interior de tubos e, inclusive, cavidades e orifícios de peças com geometria complexa.

Sob tal perspectiva, estudos mostram que as técnicas de nitretação, que utilizam tensões relativamente baixas, melhoram as propriedades superficiais do aço inoxidável, elevando a expectativa de aplicação desta liga para fins tribológicos (SHEN et al., 2010; MINGOLO et al., 2006). De outro modo, com o 3IP utilizando plasma de nitrogênio também é possível formar camadas endurecidas, porém ricas em austenita expandida (FOERSTER et al., 2007; LIANG et al., 2007; SAMANDI et al., 1993; SILVA et al., 2006; UEDA et al., 2008), muitas vezes resultando em superfícies com propriedades superiores às obtidas por nitretação e sem que haja necessariamente a formação de nitretos.

A austenita expandida é uma fase conhecida pela sua elevada dureza e por melhorar as propriedades do aço de modo que ele possa ser aplicado em situações que requerem superfícies com alta resistência ao desgaste (DONG, 2010). Nesse sentido, em aplicações espaciais, por exemplo, o uso do 3IP de nitrogênio em componentes para fixação da câmera imageadora multi-espectral do satélite CBERS-3 melhorou consideravelmente o desempenho do

mecanismo de abertura do seu sistema de focalização. Estes resultados foram confirmados nos testes de vibração em laboratório que simulam as condições de lançamento real do satélite.

Em contrapartida, a temperatura é um fator limitante nos tratamentos de aço inoxidável, pois, ao mesmo tempo em que exerce forte influência na taxa de difusão, é importante que a temperatura de trabalho não exceda a faixa de precipitação do cromo ($\sim 550^{\circ}\text{C}$), a fim de que a condição de passividade no aço seja mantida. Na presença de oxigênio, forma-se naturalmente uma fina camada passiva na superfície do aço inoxidável, constituída por óxidos de cromo (Cr_2O_3), a qual atua como uma barreira entre a liga e o meio, conferindo-lhe proteção contra a corrosão. Como consequência da precipitação de fases ricas em cromo em temperaturas muito altas, ocorre o empobrecimento de Cr nas regiões da matriz vizinhas ao precipitado, fragilizando-as. A passivação nestas regiões é, portanto, prejudicada já que grande parte de Cr da matriz passa a formar novas fases, reduzindo a formação natural de Cr_2O_3 , ou seja, diminuindo o caráter de proteção do metal quando exposto no ambiente. Com isso, a diferença de potencial entre a fase precipitada e sua região adjacente eleva as taxas de corrosão no material (PANOSSIAN, 1993).

A formação de filmes finos utilizando plasma pode ser feita por uma variação no processo 3IP que combina implantação e deposição, é a técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D). Dentre os revestimentos depositados em aço inoxidável, destacam-se os filmes de carbono amorfo tipo diamante ou *Diamond-Like Carbon* (DLC) que são bastante promissores nas mais variadas áreas de aplicação, na medida em que exibem propriedades bastante interessantes de dureza, resistência ao desgaste (BOEING, 2012; MORGAN TECHNICAL CERAMICS, 2012;) e à corrosão (DEARNALEY; ARPS, 2005; FRANTA et al., 2012; LOVE et al., 2012; WONGSARAT et al., 2012), baixa rugosidade, baixíssimo coeficiente de fricção (INPE, 2012; NASA, 2012; SANDIA, 2012), dentre outras. Para a indústria de energia, por exemplo, há grande interesse no desenvolvimento de soluções

inovadoras, exigindo produtos que melhorem a resistência à corrosão dos equipamentos usados no pré-sal (BRASIL, 2012; NOGUEIRA, 2002; PETROBRÁS, 2012) o que atualmente tem acelerado as pesquisas na área da engenharia de superfícies. Para o setor espacial, existe uma boa perspectiva quanto a aplicação destes revestimentos, ressaltando-se possíveis melhorias nas propriedades de corrosão em tubos de calor utilizados no subsistema de controle térmico de satélites (REAY; KEW, 2007; SANTOS, 2012; SESHAN; VIJAYALAKSHMI, 1986).

Neste trabalho são investigadas as propriedades tribológicas e de resistência à corrosão de revestimentos formados a partir de 3IP de nitrogênio e de filmes de DLC em aço inoxidável ABNT 304. Inicialmente, foram realizados tratamentos de 3IP de nitrogênio em alta temperatura e sem campo magnético (CM) no sistema denominado FONPLA (Fonte de Plasma) (OLIVEIRA et al., 2010) a fim de analisar as mudanças na microestrutura da liga. Depois, por meio de 3IP de nitrogênio utilizando CM no sistema 3IP-LAP (PILLACA, 2011b) foi observada a formação de austenita expandida. Em seguida, através da técnica 3IP&D com CM foram analisados os parâmetros que implicam na qualidade de filmes de DLC. Na última fase experimental, foi verificado o sistema ideal para modificar a superfície interna de tubos de aço inoxidável ABNT 304 com estes dois tipos de revestimentos.

1.1. Objetivo do trabalho

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo primário deste projeto é estudar a influência do campo magnético nas propriedades de superfícies planas modificadas por 3IP e 3IP&D, destacando-se as camadas ricas em nitrogênio e os filmes de DLC.

1.1.2. Objetivos específicos

Dentre as razões para se realizar este estudo destacam-se ainda:

- a) Comparar a microestrutura do aço inoxidável austenítico e entender as mudanças nas suas propriedades quando tratado com nitrogênio em temperaturas distintas 680°C e 450°C;
- b) Estudar a influência do campo magnético na formação da austenita expandida (γ_N);
- c) Estudar a influência do campo magnético no processo de crescimento e aderência de filmes de DLC em substratos planos de aço inoxidável;
- d) Mapear um perfil das propriedades e características dos revestimentos ricos em nitrogênio e dos filmes de DLC produzidos com CM;
- e) Avaliar e comparar as diferentes configurações para revestir superfícies cilíndricas utilizando a tecnologia de plasma;
- f) Explorar as possibilidades de uso destes revestimentos para modificar superfícies internas de tubos metálicos.

1.2. Estrutura da pesquisa

Este trabalho está organizado em seis capítulos. As principais etapas que compõem a dissertação estão esquematizadas na Figura 1.1:



Figura 1.1 - Representação gráfica da estrutura do trabalho.

No Capítulo 1, são apresentados o tema de pesquisa desta dissertação, seus objetivos e justificativa.

O referencial teórico deste trabalho, apresentado no Capítulo 2, baseia-se nos conceitos fundamentais para a compreensão do plasma; nas abordagens sobre os tratamentos 3IP e 3IP&D; nas características da austenita expandida e de

filmes de DLC, bem como na trajetória de partículas no plasma sob interação com campo magnético e na formação de descargas por cátodo oco. Estes assuntos são apresentados de maneira breve e concisa, no intuito de não tornar o texto exaustivo, enquanto que informações adicionais e pormenorizadas podem ser encontradas nas referências. Também neste segundo capítulo é feita uma revisão de diversas configurações para formação destes revestimentos em superfícies tubulares, destacando-se as limitações deste tipo de tratamento que são observadas na literatura.

Em seguida, no Capítulo 3, detalha-se a metodologia na qual está baseada a configuração do sistema 3IP para operar tratamentos em substratos planos e cilíndricos. Este capítulo está dividido em quatro partes: preparação e limpeza das amostras; descrição dos sistemas de tratamento; condições experimentais (sendo estas apresentadas conforme o tipo de revestimento em estudo) e, por fim, as técnicas empregadas na caracterização das superfícies.

No Capítulo 4 são explorados os resultados de caracterização e ensaio que foram observados nas superfícies recobertas com nitrogênio e DLC. Este capítulo está organizado conforme os processos pesquisados, apresentando a sequência dos estudos que foram feitos.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões de acordo com cada processo que foi empregado para modificar a liga de aço inoxidável ABNT 304, utilizando tratamentos com plasma de nitrogênio e deposição de filmes de DLC.

No Capítulo 6 são apresentadas as recomendações para prosseguimento desta linha de investigação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste Capítulo são discutidos os temas que integram o desenvolvimento do trabalho, constituindo no embasamento teórico para esta dissertação. Inicialmente, é exposto o conceito de plasma, seguido da descrição dos processamentos 3IP e 3IP&D; a seguir são descritas as principais características dos revestimentos estudados e depois é feita uma revisão das principais configurações para tratamento de superfícies tubulares.

2.1. Definição e critérios para ocorrência de plasma

De origem grega, a palavra plasma significa algo que foi “moldado” ou simplesmente “formado”. Em 1922, o cientista Irving Langmuir propôs que os elétrons, íons e partículas neutras presentes em um gás ionizado pudessem ser considerados de maneira similar à matéria, de caráter corpuscular, que penetra em um meio fluido qualquer, meio este denominado fisicamente de plasma (LIEBERMAN, 2005).

O termo plasma descreve uma ampla variedade de substâncias macroscopicamente neutras que apresenta interações entre elétrons livres e átomos ou moléculas ionizadas. O plasma exhibe comportamento coletivo devido a forças Coulombianas de longo alcance. Cada partícula carregada presente no plasma interage simultaneamente com um conjunto considerável de partículas carregadas, resultando em efeitos coletivos que compreendem os fenômenos observados pela física de plasma (BITTENCOURT, 2004).

O movimento das partículas carregadas pode gerar concentrações locais de cargas positivas e negativas, originando campos elétricos. O movimento das cargas determina circulação de corrente elétrica e, desta forma, geração de campos magnéticos. Estes campos, por sua vez, afetam o movimento de outras partículas carregadas mesmo a longas distâncias (CHEN, 1984).

De maneira empírica, o plasma é conceitualmente definido como o “quarto estado da matéria”.

O equilíbrio que se estabelece entre a energia térmica de uma partícula e suas forças de ligação interatômicas é o que determina seu estado físico. O estado de agitação das moléculas passa pelas seguintes transformações de fase de acordo com o grau de energia térmica que é absorvido pelo sistema: sólido → líquido → gasoso → plasma. Neste último estado as moléculas de um gás podem dissociar-se em partículas eletricamente carregadas (íons e elétrons) e neutras movimentando-se aleatoriamente, fato este que atribui ao plasma a característica de ‘quaseneutralidade’ na qual a densidade de íons e elétrons são praticamente iguais ($n_e \approx n_i$) (BITTENCOURT, 2004; CHEN, 1984; FRIDMAN; KENNEDY, 2004; SHUL; PEARTON, 2000).

O grau de ionização de um gás em equilíbrio térmico é regido pela equação de Saha:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \times 10^{21} \cdot \frac{T^{3/2}}{n_i} \cdot e^{-\frac{U_i}{kT}} \quad (2.1)$$

Sendo: n_i a densidade de átomos ionizados (m^{-3}); n_n a densidade de átomos neutros (m^{-3}); T a temperatura do gás (K); k a constante de Boltzmann ($\sim 1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e U_i a energia de ionização do gás.

Existem três parâmetros fundamentais que são necessários para caracterizar o plasma:

- a) Densidade de partículas n (partículas/ unidade de volume);
- b) A temperatura T da partícula;
- c) O campo magnético B uniforme.

Outros parâmetros que derivam dos anteriores também são fisicamente importantes para a descrição do plasma. O comprimento de Debye, por exemplo, indica a distância pela qual a influência do campo elétrico de uma partícula individual carregada afeta outras partículas carregadas no interior do plasma. Como consequência do comportamento coletivo exibido pelo plasma, as partículas carregadas se agrupam de tal maneira a formar uma espécie de blindagem eletrostática à qualquer campo elétrico externo, e isto ocorre numa distância da ordem de alguns comprimentos de Debye, que é dado por:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Sendo: ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo; k a constante de Boltzmann; T a temperatura do elétron; n_e a densidade de elétrons e e a carga do elétron.

Da equação 2.2 observa-se que o comprimento de Debye é inversamente proporcional à raiz quadrada da densidade de elétrons, então λ_D diminui conforme é aumentada a densidade de carga negativa n_e no plasma. Da mesma maneira, por ser dependente da temperatura, λ_D tenderia a ser uma camada muito pequena se não houvesse agitação térmica.

Uma carga imersa no plasma é circundada por uma região de alta densidade de carga espacial que não satisfaz a condição de neutralidade macroscópica, cuja espessura é o comprimento de Debye. Esta região com raio igual a λ_D define a esfera de Debye. O número de partículas dentro da esfera de Debye é dado por:

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 n_e \quad (2.3)$$

Sendo: λ_D o comprimento de Debye e n_e a densidade de elétrons.

A frequência natural do plasma devido à oscilação dos elétrons é dada por:

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

Sendo n_e a densidade de elétrons; e a carga do elétron; m_e a massa dos elétrons e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo.

Qualquer gás ionizado, entretanto, não pode ser classificado como plasma. Para tanto, alguns critérios que determinam a existência de plasma devem ser satisfeitos (CHEN, 1984):

- a) $\lambda_D \ll L$: as dimensões do sistema representadas por L devem ser muito maiores que o comprimento de Debye;
- b) $N_D \gg 1$: o número de partículas na esfera de Debye deve ser muito maior do que 1;
- c) $\omega \cdot t > 1$: o produto entre a frequência ω de oscilações no plasma e o tempo t médio entre as colisões com átomos neutros deve ser maior que 1, para que o gás se comporte como plasma e não como um gás neutro.

Uma estimativa interessante é que cerca de 99% de toda a matéria existente no universo está presente na forma de plasma. Os vários tipos de plasma que ocorrem naturalmente ou produzidos em laboratório são classificados como está na Figura 2.1.

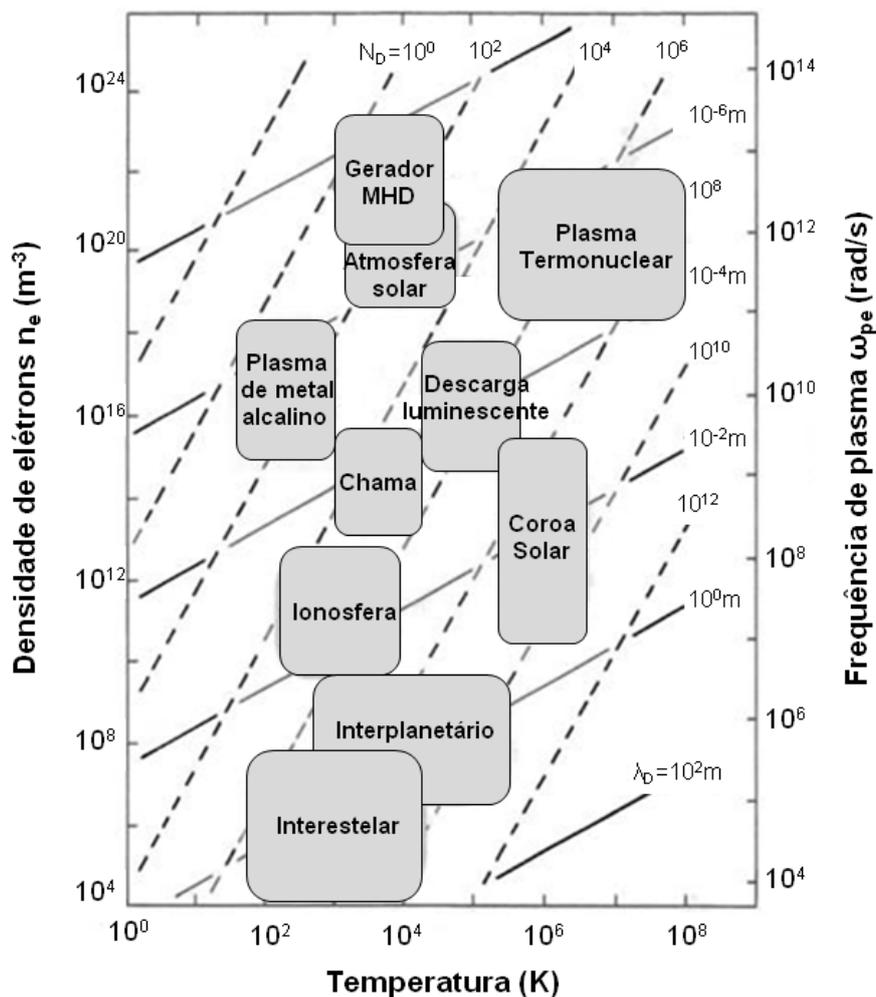


Figura 2.1 - Faixa de temperatura, densidade de elétrons e os parâmetros característicos do plasma: comprimento de Debye λ_D , frequência de plasma ω_{pe} e número de partículas N_D na esfera de Debye. MHD Magnetohidrodinâmico.
 Fonte: Adaptada de Bittencourt (2004)

Os plasmas utilizados nesta dissertação consistem naqueles chamados de descarga luminescente, como indicado no centro da Figura 2.1.

2.2. Processamentos 3IP e 3IP&D

Na abordagem de Anders (2002) existe uma importante diferença que separa os dois tipos de processamentos, quando há ou não formação de filmes finos:

3IP&D é um processo híbrido caracterizado pela implantação iônica e formação de uma camada atômica intermixada

entre o substrato e o filme [...]. 3IP é uma técnica de tratamento de superfície caracterizada pela implantação de íons altamente energéticos a um substrato imerso no plasma, quando um pulso de alta tensão negativa é aplicado a ele (ANDERS, 2002, p. 7, grifo do autor).

Um sistema de implantação iônica por imersão em plasma é composto basicamente de uma câmara de vácuo, um porta-amostras para fixação do substrato (material a ser implantado), fonte de plasma e um pulsador de alta tensão. A representação esquemática de um sistema 3IP utilizando fonte de descarga luminescente está representado na Figura 2.2:

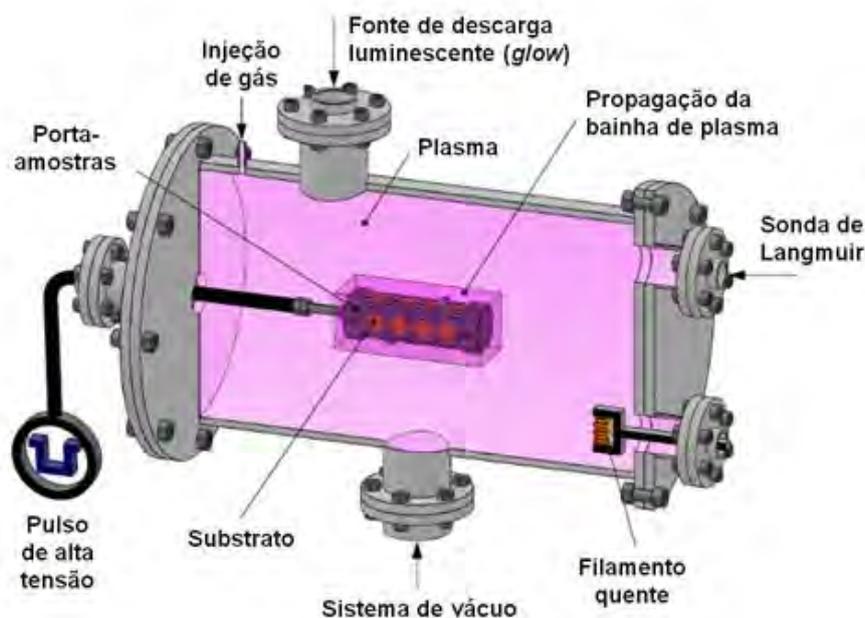


Figura 2.2 - Esquema de um sistema 3IP com fonte de descarga luminescente.

No 3IP o substrato é pulsado para: evitar formação de arcos elétricos; limitar o tamanho da bainha ao operar com tensões muito altas (superiores a 10 kV) e baixas pressões; para permitir que a região próxima ao substrato seja renovada com íons durante o tempo desligado do pulso; permitir que os outros parâmetros do processo de tratamento sejam utilizados, tais como comprimento do pulso e ciclo de trabalho.

A principal vantagem do 3IP com relação à técnica tradicional de implantação iônica por feixes é ser um processo sem linha-de-visão que possibilita modificar tridimensionalmente superfícies de geometria complexa.

Na implantação por feixe de íons a seção transversal do feixe é muito pequena comparada à área do substrato, o que dificulta a obtenção de grandes áreas implantadas. A dose retida é muito pequena e os tempos de processamento são longos. O tratamento por feixe de íons requer ainda um sistema complexo para manipular o substrato, que passa a ser dispensado no 3IP (ANDERS, 2000).

Na Figura 2.3 está representado o processo de implantação que ocorre na superfície do material:

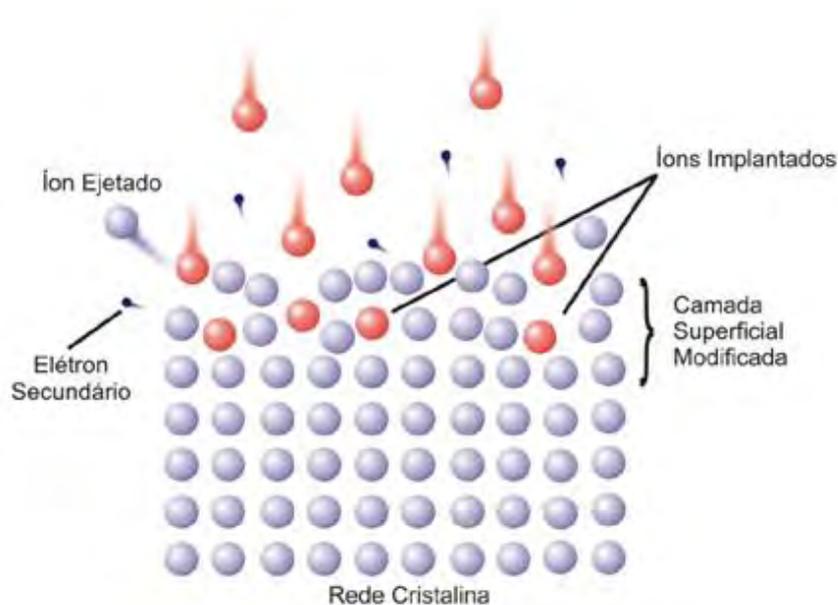


Figura 2.3 - Representação do processo de implantação iônica.

No processo de colisão dos íons em uma superfície, a troca de momento de inércia durante o bombardeamento e a energia do íon incidente determinam se o íon será implantado, neutralizado por recombinação, refletido, ou realizar *sputtering* que é a remoção de átomos da superfície. Os íons altamente energéticos que impactam na superfície do substrato depositam uma grande

quantidade de energia na região próxima à superfície. Certa quantidade desta energia causa a emissão de elétrons da superfície do substrato, são os elétrons secundários. A camada modificada por 3IP pode atingir até algumas centenas de nanômetros, podendo alcançar profundidades maiores quando o tratamento é favorecido por difusão térmica.

Basicamente, o termo 3IP&D caracteriza processos híbridos que incluem a implantação e formação de filmes finos, enquanto o termo 3IP classifica os processos de imersão em plasma nos quais ocorre apenas a implantação. Diferentemente da implantação na qual o substrato é submetido a tensões negativas muito altas, da ordem de dezenas de kilovolts, a formação de filmes finos decorre de pulsos de tensão com intensidades menores aplicados ao material (ANDERS, 2002). Geralmente no 3IP&D, o tratamento é alternado entre a implantação no estágio ligado dos pulsos periódicos de alta tensão e a deposição, que predomina quando o pulso de alta tensão está desligado.

2.3. Bainha de alta tensão

Como foi exposto na seção anterior, na região próxima a um substrato imerso no plasma forma-se a bainha. No 3IP o potencial Φ nestas bainhas de alta tensão é altamente negativo com relação à fronteira plasma-bainha. A bainha de alta tensão com uma densidade de íons uniforme é chamada bainha matriz. Considerando $n_i=n_b$ ser constante dentro da bainha cuja espessura é s (onde n_b é densidade de plasma na região delimitada pela bainha) e escolhendo $x=0$ para a região de contorno plasma-bainha, obtém-se:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{en_b}{\epsilon_0} \quad (2.5)$$

A variação linear de E com relação a x equivale a:

$$E = \frac{en_b}{\varepsilon_0} x \quad (2.6)$$

Ao integrar $d\Phi/dx=-E$ é obtido um perfil parabólico:

$$\phi = -\frac{en_b}{\varepsilon_0} \frac{x^2}{2} \quad (2.7)$$

A espessura da bainha matriz é finalmente obtida fazendo $\Phi=-V_0$ em $x=s$:

$$s = \left(\frac{2\varepsilon_0 V_0}{en_b} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Na equação 2.8 acima, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, V_0 é o pulso de alta tensão, e é a carga do elétron e n_b é a densidade de plasma na região delimitada pela bainha.

A espessura da bainha pode também ser expressa em função do comprimento de Debye:

$$s = \lambda_D (2V_0/T_e)^{1/2} \quad (2.9)$$

Onde λ_D é o comprimento de Debye, V_0 corresponde ao pulso de alta tensão enquanto T_e é a temperatura dos elétrons.

Considerando uma situação usual no laboratório utilizando descarga luminescente em baixa pressão de trabalho, onde a densidade de elétrons é aproximadamente 10^{10} cm^{-3} (ou 10^{16} m^{-3}) e um pulso de 10 kV é aplicado ao substrato imerso no plasma, uma estimativa razoável para a espessura da bainha utilizando a equação 2.8 é:

$$s = \left(\frac{2 \cdot 8,85 \times 10^{12} \text{ F / m} \cdot 100000 \text{ V}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}} \right)^{1/2} = 0,010 \text{ m} = 1 \text{ cm}$$

2.4. Critério de Bohm para formação da bainha

É importante destacar a existência de uma região “quase neutra” entre o plasma e a bainha, com campo elétrico de baixa intensidade, responsável por aumentar a velocidade dos íons que atingem a bainha, conhecida como pré-bainha e definida pelo critério de Bohm. Nesta região os íons devem ter uma energia mínima igual a:

$$eV_0 = \left(\frac{kT_e}{2} \right) \quad (2.10)$$

Onde e é a carga do elétron, V_0 é o pulso de alta tensão, k é a constante de Boltzmann e T_e é a temperatura dos elétrons.

Bohm demonstrou que os íons devem ter uma velocidade mínima ao penetrar na bainha (velocidade de Bohm) dependente da temperatura T_e dos elétrons, dada por:

$$v_0 \geq \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (2.11)$$

Sendo m_i a massa dos íons.

2.5. Configuração de garrafa magnética

Um espelho magnético é uma configuração na qual a força magnética se altera ao longo das linhas de campo e conforme estas convergem ocorre um aumento na intensidade do campo magnético.

O efeito de espelho magnético pode ser descrito como resultado da invariância adiabática do momento magnético. Para uma dada partícula de massa m e velocidade v , é formado um ângulo α com a direção do campo magnético B , onde a relação entre as componentes paralela e perpendicular de sua velocidade é dada por:

$$\frac{v_{\perp}}{v_{\parallel}} = \tan(\alpha) \quad (2.12)$$

O momento magnético de uma partícula é definido por:

$$\mu \equiv \frac{\frac{1}{2}mv_{\perp}^2}{B} \quad (2.13)$$

Ao sair de uma região onde o campo magnético é mais forte para uma região de campo mais fraco, o raio de Larmor da partícula é alterado, porém, o momento magnético permanece constante. Esta propriedade da partícula é fundamental para que ocorra o chamado efeito de espelho magnético.

Considerando o movimento contrário da partícula (campo fraco \rightarrow campo forte), durante este percurso, ela está sujeita a um aumento em B e sua velocidade perpendicular v_{\perp} , portanto, tem que aumentar de modo que μ mantenha-se constante. Como a energia total permanece constante, v_{\parallel} necessariamente decresce. Assumindo que a intensidade de B seja alta o bastante na “garganta” do espelho, v_{\parallel} se anula e a partícula é então refletida de volta para a região de baixo campo magnético devido à ação de uma força magnética paralela ao campo.

Sendo assim, para dois espelhos magnéticos coaxiais como apresentado na Figura 2.4, as partículas carregadas (íons e elétrons) no plasma podem ser refletidas pelos espelhos magnéticos e deslocar-se no espaço entre eles

ficando aprisionadas. Esta região de aprisionamento é chamada de garrafa magnética e tem sido usada para gerar confinamento de plasma.

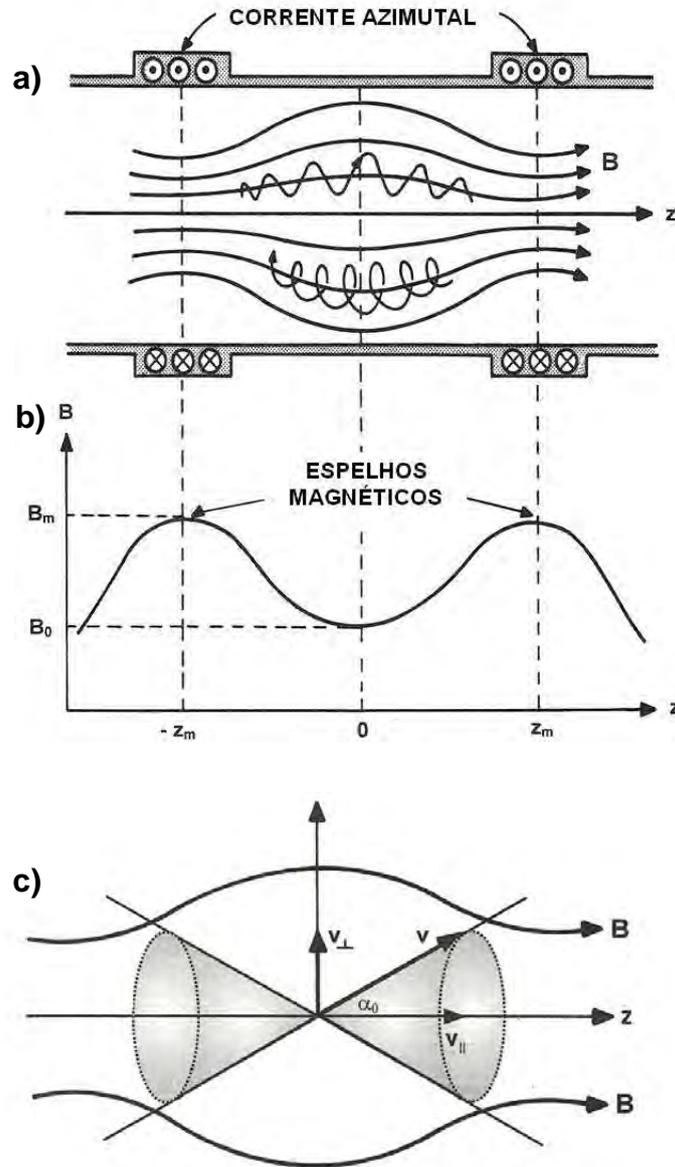


Figura 2.4 - (a) Arranjo de bobinas para produzir campo magnético; (b) Distribuição axial do campo magnético; (c) O cone de perdas.
 Fonte: Adaptada de Bittencourt (2004)

O menor ângulo α para o qual uma partícula é confinada é dado por:

$$\sin^2 \alpha_m = \frac{B_0}{B_m} \cong \frac{1}{R_m} \quad (2.14)$$

Sendo R_m a razão de espelhos; B_0 o campo mínimo e B_m o campo máximo. Para uma certa razão de espelho, as partículas com ângulo de inclinação maiores que um valor crítico serão refletidas, e aquelas com ângulos menores irão escapar. A equação 2.14 define a fronteira de uma região no espaço em formato de cone como representada na Figura 2.4c, chamada de cone de perdas, no qual as partículas situadas dentro desta região não são confinadas.

Supondo movimentos não colisionais entre as partículas, ambos íons e elétrons são igualmente confinados.

Neste trabalho é utilizado um arranjo de dois pares de bobinas dispostos em série para produzir a região de garrafa magnética, utilizando o sistema 3IP-LAP. Mais detalhes sobre a construção do conjunto de bobinas e simulações numéricas podem ser encontrados no estudo feito por Pillaca (PILLACA, 2011a).

2.6. Interação de partículas no plasma com o campo magnético

Neste trabalho será utilizada a configuração de garrafa magnética para obter campos elétricos e magnéticos cruzados durante os tratamentos utilizando o sistema 3IP-LAP. O estudo do movimento de partículas carregadas na presença de campos é importante para facilitar a compreensão de alguns processos dinâmicos no plasma e que são fundamentais para o entendimento desta dissertação.

As partículas carregadas no plasma respondem às interações com campos elétricos e magnéticos. O campo magnético limita o movimento destas partículas através das linhas de campo, logo ele pode ser usado para aumentar as densidades de plasma em alguns processamentos, como foi visto na seção anterior.

A equação que descreve o movimento de uma partícula q carregada no plasma sob a ação de uma força devido aos vetores¹ de campo elétrico \mathbf{E} e campo magnético \mathbf{B} uniformes, é dada por :

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.15)$$

Onde v é a velocidade da partícula e m a sua massa. A trajetória da partícula na presença de um campo magnético é definida pelo raio de Larmor:

$$r_L = \frac{mv_{\perp}}{|q|\mathbf{B}} \quad (2.16)$$

A velocidade \mathbf{v}_{cg} do centro guia da partícula devido ao campo elétrico na direção perpendicular equivale a:

$$\mathbf{v}_{\perp cg} = \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{B^2} \equiv \mathbf{v}_E \quad (2.17)$$

A velocidade de deriva do centro guia v_{cg} é perpendicular a ambos os campos \mathbf{E} e \mathbf{B} . A partícula descreve uma trajetória helicoidal dada pela superposição dos seguintes movimentos:

- a) Movimento circular uniforme (MCU) no plano normal a \mathbf{B} ;
- b) Movimento uniforme devido à velocidade de deriva constante \mathbf{v}_E ;
- c) Aceleração constante do centro guia na direção de \mathbf{B} ;
- d) Velocidade inicial paralela à \mathbf{B} .

¹ Nesta seção as grandezas vetoriais estão designadas em negrito e as grandezas escalares em itálico.

O movimento da partícula é expresso pela equação 2.18 cuja trajetória está mostradas na Figura 2.5:

$$\mathbf{v}(t) = \boldsymbol{\Omega}_c \times \mathbf{r}_c + \frac{\mathbf{E}_\perp \times \mathbf{B}}{B^2} + \frac{q\mathbf{E}_\parallel}{m} t + \mathbf{v}_\parallel(0) \quad (2.18)$$

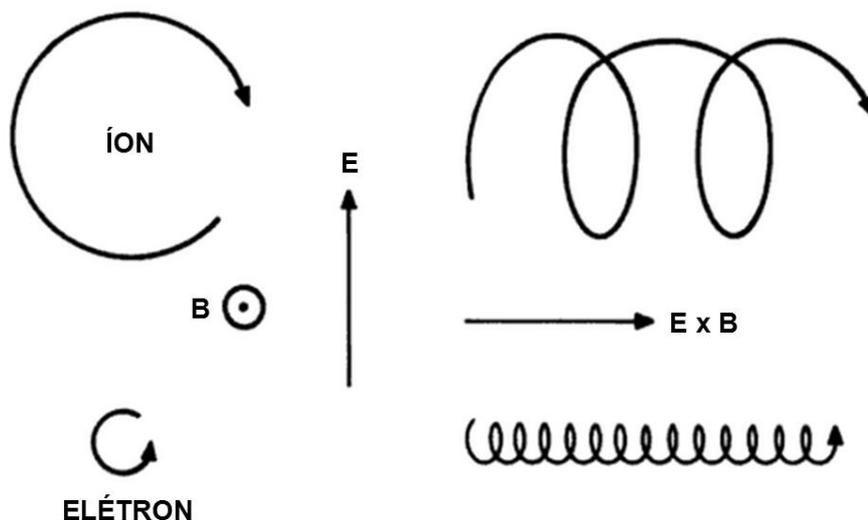


Figura 2.5 - Trajetória cicloidal no plano normal a B descrita por íons e elétrons em campos elétrico e magnético cruzados. Vista frontal e lateral.
Fonte: Chen (1984)

Existe uma velocidade \mathbf{v}_E que é a velocidade do centro guia da partícula, dado por um impulso em seu movimento. Para íons ou elétrons o v_E é o mesmo. No entanto, o raio da trajetória é diferente para cada partícula. Os elétrons possuem menor massa, logo o r_L da sua trajetória também será menor, enquanto que os íons com maior inércia vão apresentar r_L maior.

Deste modo, o tamanho do arco de cicloide para os íons é muito maior. Mas existe um maior número de arcos de cicloide por segundo para os elétrons de modo que a deriva seja a mesma para ambas as espécies. Isto significa que os elétrons são mais eficientemente presos às linhas de campo, aumentando o número de colisões entre elétrons do plasma e o gás neutro e, elevando, portanto, as densidades de plasma.

2.7. Descarga de cátodo oco

O fenômeno de cátodo oco é um tipo de descarga observado nos processos por plasma em furos, tubos ou superfícies muito próximas nos quais é possível aumentar o grau de ionização do gás de trabalho. Este tipo de descarga foi gerada nos experimentos aqui descritos para modificar a superfície interna de tubos de aço inoxidável.

Geralmente, consiste em duas placas paralelas polarizadas positivamente, de modo a repelir repetidamente os elétrons presentes no espaço entre elas. Outras fontes deste tipo de descarga podem ser um tubo ou cilindro ocos e um eletrodo pelo qual flui um gás ionizado.

A formação da descarga está relacionada ao efeito do movimento pendular dos elétrons. A cavidade de descarga consiste de uma região luminescente negativa separada de superfícies opostas do cátodo por dois espaços escuros. Num movimento similar a um pêndulo, os elétrons emitidos da cavidade da superfície são acelerados em direção à região luminescente negativa, penetram a região escura oposta, retornam e entram novamente na região negativa luminescente. Este movimento de vai e vem dos elétrons eleva a taxa de ionização do gás e contribui substancialmente para o aumento da densidade de plasma dentro da cavidade. A corrente gerada pela descarga é cerca de uma a duas ordens de magnitude maior do que a que é gerada por eletrodos de placas paralelas, considerando as mesmas condições de tensão e pressão (GOEBEL; KATZ, 2008; NGO et al., 1990). Um plasma altamente ionizado é gerado e expelido como um jato para a região principal da descarga, aumentando, desta forma, a densidade de plasma no cátodo.

Na Figura 2.6 é mostrada a representação de um cátodo oco utilizado em sistemas de propulsão iônica. O cátodo consiste de um tubo refratário aberto que possui um orifício em uma de suas extremidades. Dentro do tubo é inserido um emissor de elétrons em formato cilíndrico que é empurrado contra o orifício. A descarga se inicia por emissão termiônica, quando um aquecedor

que envolve o cátodo transfere energia para as suas paredes, elevando a temperatura do emissor. Os elétrons emitidos ionizam o gás injetado no cátodo, formando uma coluna de plasma. Os elétrons da descarga são extraídos para o propulsor através do orifício. Na Figura 2.7 está representado o movimento pendular dos elétrons e a coluna de plasma formada no cátodo.

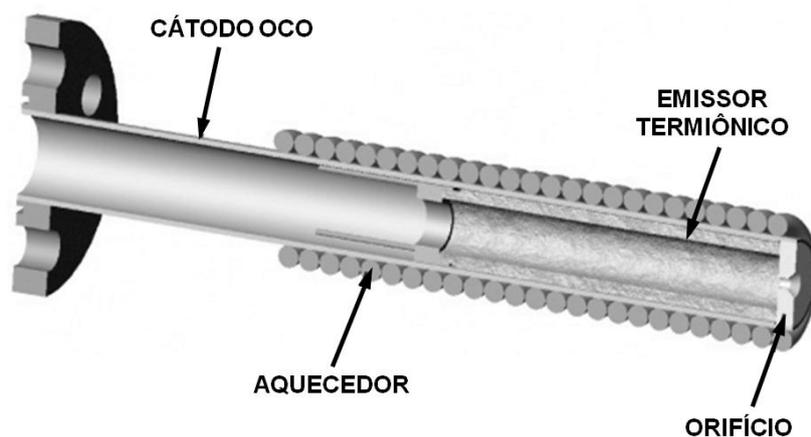


Figura 2.6 - Geometria de cátodo oco com um emissor termiônico.
Fonte: Adaptada de Goebel & Katz (2008)

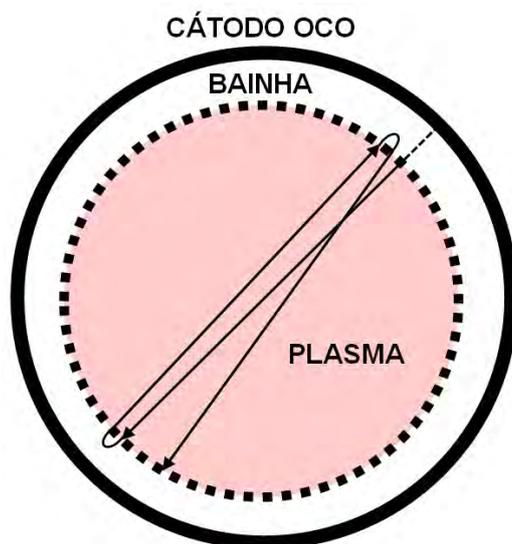


Figura 2.7 - Representação da trajetória dos elétrons e da coluna de plasma no interior do cátodo oco.

2.8. Ligas de aço inoxidável austenítico ABNT 304

O substrato utilizado neste trabalho, como superfície plana ou cilíndrica, para implantar nitrogênio ou depositar filmes de DLC, foi a liga de aço inoxidável ABNT 304.

Os aços austeníticos são ligas não-magnéticas de ferro-cromo-níquel com baixo teor de carbono. Possuem pelo menos 10,5% de cromo e exibem a condição de passividade em ambiente oxidante. Apresentam boa conformabilidade e soldabilidade, propriedades mecânicas que combinadas com sua excelente resistência à corrosão, tornam a liga bastante versátil para diversas aplicações, como em equipamentos da indústria química e de alimentos. A adição de elementos de liga, como o molibdênio, e a redução do teor de carbono melhoram a sua resistência à corrosão. A presença de cromo é indispensável para se conferir a resistência à corrosão desejada (CALLISTER, 2011).

As ligas de aço inoxidável austenítico possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Sua propriedade de excelente resistência à corrosão é bastante apropriada para aplicações industriais, porém, em certas situações que requerem também um bom desempenho tribológico, suas propriedades não são adequadas.

Sua microestrutura, que é determinada pelo teor dos elementos ligantes, pode conferir ao metal propriedades de resistência mecânica e corrosão distintas. O teor de cromo pode variar de 16% a 26%; geralmente o teor de níquel é ao menos 8%, podendo apresentar teores de até 24%. O efeito do níquel é promover um estrutura completamente austenítica (BUDINSKI; BUDINSKI, 2010).

A Tabela 2.1 contém a composição química desta liga de acordo com a norma estabelecida pelo Instituto Americano de Ferro e Aço (AISI - *American Iron and Steel Institute*) equivalente a norma brasileira ABNT 304.

Tabela 2.1 - Composição química em porcentagem máxima.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
Teor (%)	0,08	2,00	0,045	0,030	0,75	18,00/20,00	8,00/10,50

Como foi discutido no Capítulo 1, o fenômeno da passivação é o que mantém as ligas de aço inoxidável protegidas contra à corrosão, devido à formação de uma película passiva formada por óxidos de cromo (Cr_2O_3). Quando o aço inoxidável é submetido a algum tratamento térmico cuja temperatura é muito alta, pode ocorrer a precipitação de carbeto de cromo, preferencialmente, nos contornos de grão da liga.

2.9. A fase austenita expandida

Na década de 1980, pesquisadores mostraram que era possível melhorar efetivamente a dureza da superfície em ligas de aço inoxidável austenítico, sem causar perda na sua resistência à corrosão, realizando nitretação ou cementação².

Sabe-se que a austenita expandida é uma fase que pode ser formada em temperaturas baixas pela introdução intersticial de íons de carbono ou nitrogênio em uma rede cúbica de face centrada (CFC), acompanhada ou não da formação de nitretos ou carbeto nestas superfícies. É um precipitado livre, conhecido por sua fase metaestável, supersaturada e altamente endurecida.

O primeiro difratograma que exhibe os picos de austenita expandida, devido à nitretação de ligas de aço inoxidável austenítico, realizada em baixa temperatura, foi publicado em 1986 por Ichii et al. (ICHII et al., 1986 *apud* DONG 2010). Naquele trabalho, os cinco picos de austenita expandida foram denominados de S1-S5, como é mostrado na Figura 2.8. Os picos eram

² Tratamento termoquímico que consiste da introdução de carbono na superfície de um aço de baixo teor de carbono.

aparentemente deslocados para ângulos de difração menores e mais largos comparados aos picos γ principais da matriz austenítica, o que está associado à supersaturação dos íons implantados, causando o tensionamento desta rede cristalina.

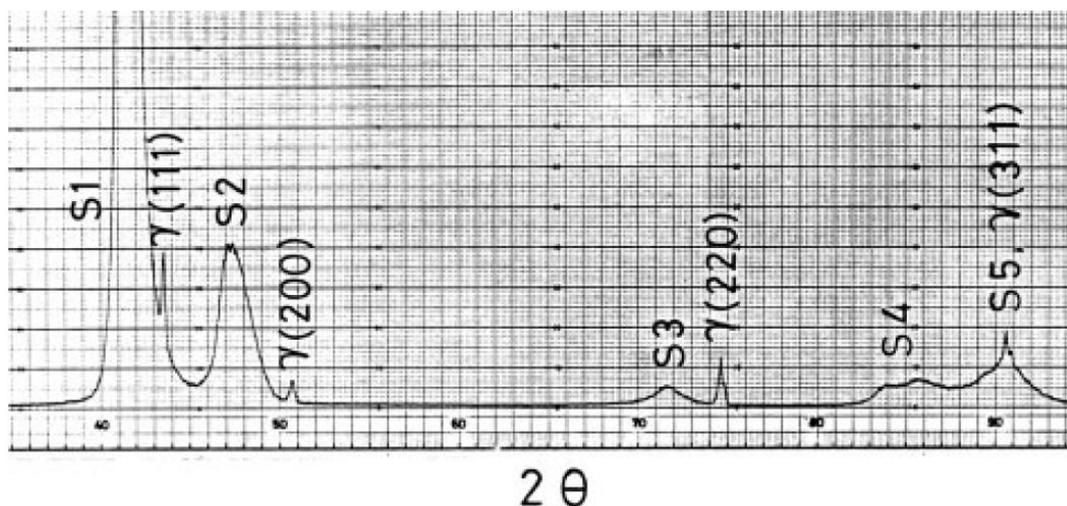


Figura 2.8 - Difratograma original da fase γ_N .
Fonte: Dong (2010)

Existem dois tipos básicos de austenita expandida:

- a) γ_N : formada durante tratamento de superfície de baixa temperatura com adição de nitrogênio via nitretação ou implantação de N;
- b) γ_C : formada durante tratamento em baixa temperatura via cementação ou implantação de C.

Dong destaca que uma das propriedades mais interessantes da austenita expandida é sua elevada dureza³ de 1300-1500 HV, para as superfícies ricas em nitrogênio e, 700-1000 HV para as ricas em carbono, como observou em alguns trabalhos publicados por outros autores (DONG, 2010).

³ 1 HV equivale a aproximadamente 0,009807 GPa.

A incorporação de íons de nitrogênio no aço inoxidável austenítico e em outras ligas como as de alumínio, reforçam a sua resistência ao desgaste. Durante o 3IP uma combinação de implantação e difusão térmica favorecem a obtenção de maior profundidade da camada tratada. No entanto, o óxido presente superficialmente na liga atua como uma barreira para a difusão do nitrogênio.

Neste trabalho, serão discutidos os resultados de dureza observados em amostras de aço ABNT 304 implantadas com nitrogênio, em tratamentos realizados com superfícies planas e cilíndricas.

2.10. Filmes de carbono tipo diamante: propriedades e aplicações

O DLC é um filme de carbono amorfo com quantidade significativa de ligações sp^3 e exibe, geralmente, espectro com picos Raman característicos em 1580 cm^{-1} (banda G) e 1360 cm^{-1} (banda D) para excitação no visível (CASIRAGHI, et al., 2005). Possuem diversas propriedades atrativas, tais como: elevada dureza (até cerca de 20 GPa); baixo coeficiente de atrito (0,05-0,2), alta resistência ao desgaste (entre 10^{-8} e $10^{-7}\text{ mm}^3/\text{N.m}$) além de uma boa resistência à corrosão em meio salino.

A formação preferencial de alguma forma alotrópica do carbono, seja ela cristalina ou amorfa, depende do ambiente de crescimento, ou seja, da natureza do substrato, sua química e temperatura e, mais ainda, da energia do átomo de carbono. Os filmes de DLC são amorfos e com alto teor de ligações sp^3 . Podem ser divididos em duas categorias: como DLC amorfo (a-C) e DLC hidrogenado (a-C:H). A estrutura dos filmes hidrogenados consiste de uma rede amorfa com núcleos isolados dominados por ligações sp^2 (grafite) com algumas ligações sp^3 (diamante). O hidrogênio desempenha papel essencial na formação de ligações sp^3 .

A topologia de filmes DLC geralmente reproduz a rugosidade do substrato em larga escala (milímetros), mas às vezes exibe traços em formato globular em menores escalas de comprimento (micrometros). A estrutura globular (couve-

flor) tipicamente não existe para filmes com menos de 1 μm de espessura mas está geralmente presente em filmes com espessura maior que 5 μm . A origem de alguns defeitos pode ser atribuída à deposição que ocorre nas paredes da câmara de tratamento. A descamação do filme que foi depositado na parede da câmara não prejudica o processo a menos que o floco seja depositado em uma área crítica do substrato. A maioria dos defeitos gerados deste modo, enquanto não afetam as propriedades tribológicas, podem reduzir a resistência à corrosão. O desprendimento de flocos da superfície do substrato pode criar defeitos no filme. Se o defeito se estende para o material do substrato, a resistência à corrosão da superfície do filme acaba, então, sendo prejudicada (ANDERS, 2000).

Os filmes de carbono hidrogenados são classificados de acordo com o teor de ligações sp^3 , típicas do diamante, e sp^2 , características do grafite, além do grau de hidrogenação, como mostra o diagrama da Figura 2.9 (JACOB; MOLLER, 1993).

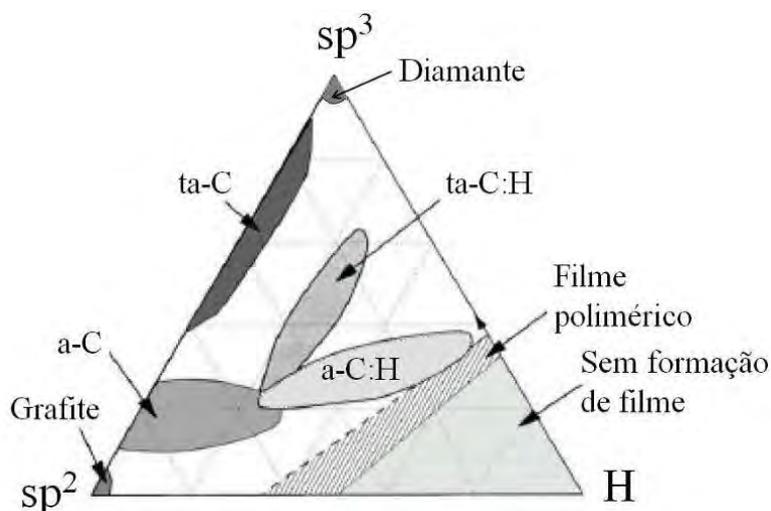


Figura 2.9 - Diagrama de fases ternário para os filmes de carbono amorfo hidrogenado e não hidrogenado.

Fonte: Adaptada de Jacob e Moller (1993)

Os filmes a-c:H quando com alto teor de hidrogênio podem ter até 70% de ligações sp^3 , a maioria terminadas em hidrogênio, caracterizando um material macio e de baixa densidade. São os chamados *polymer-like* a-c:H. Com grau

de hidrogenação intermediário (entre 20 a 40%) estão os filmes *diamond-like* a-C:H (DLCH) que possuem mais ligações sp^3 que no caso anterior e possuem, portanto, melhores propriedades mecânicas.

Os filmes de carbono amorfo tetraédrico ta-c:H possuem até 70% de ligações sp^3 e 25-30% de hidrogênio. São mais densos (até $2,4 \text{ g/cm}^3$) e possuem módulo de elasticidade de até 300 GPa. Com baixo teor de hidrogênio (inferior a 20% at.) estão os filmes grafíticos, *graphite-like* a-C:H (GLCH), que exibem altos teores de ligações sp^2 .

A formação de DLC pela técnica *Chemical Vapour Deposition* (CVD) requer a deposição de camadas de silício na interface substrato-filme (PIERSON, 1999). Processos de carbonitreção em complemento à técnica CVD têm sido realizados com o objetivo de melhorar a aderência do filme no aço (SILVA, 2011).

A vantagem do 3IP&D, por outro lado, é que os filmes podem ser depositados diretamente em substratos metálicos. Para tanto, é necessário realizar uma etapa de implantação de carbono que antecede o depósito de filme (ENSINGER, 2006; HOSHIDA, 2009).

O primeiro relato de DLC depositado por 3IP&D utilizou filamento quente e plasma de descarga luminescente de metano para depositar o filme no silício. Muitos autores já exploraram a técnica 3IP na tentativa de revestir tubos com DLC (IKEYAMA et al., 2007; KOUSAKA et al., 2012; LACKNER et al., 2011; TIAN et al., 2010; WANG et al., 2008; WEI, 2010). Alguns estudos mostram o crescimento de DLC no interior de tubos, porém precedido da deposição de uma camada de silício que possibilita o ancoramento do filme (CASSERLY et al., 2007; LUSK et al., 2008).

Como objetivo específico deste trabalho, serão apresentados os resultados com DLC em amostras planas utilizando a técnica 3IP&D e, por último, os experimentos que foram realizados para revestir o interior de tubos.

2.11. Tratamentos em superfícies tubulares: histórico e limitações

Como foi visto no início deste capítulo, a grande vantagem do 3IP sobre as técnicas tradicionais é a possibilidade de se realizar um tratamento tridimensional, em regiões de difícil acesso e que antes era restringido pela manipulação do substrato.

Em contrapartida, o crescente interesse comercial nos materiais tratados por 3IP logo no início da década de 90, estimulou novas possibilidades de pesquisa para esta área, especialmente, em superfícies de tubos para aplicação industrial. Muitas aplicações requerem tubulações com superfícies internas de alto desempenho como em cilindros hidráulicos em trens de pouso de aviões; pistões, engrenagens, tubulações de petróleo e de produtos químicos, na indústria alimentícia e química em geral.

A partir do momento em que se adota a superfície interna de tubulações, furos e/ou outras peças de geometria cilíndrica, como região a ser tratada, grande atenção deve ser dada aos fatores inerentes à formação do plasma:

- a) Estabilidade da descarga: a uniformidade do plasma dependerá das dimensões do objeto. Tubos muito longos com diâmetro muito pequeno são mais difíceis de sustentarem a descarga em seu interior.
- b) Movimento dos elétrons: a geometria tubular limita o movimento dos elétrons que são expulsos pela parede do tubo. Esta condição pode favorecer que os elétrons sejam repelidos longitudinalmente pelas linhas de campo elétrico no interior do tubo ou, caso sejam concentrados localmente, que promovam o aumento da densidade de elétrons, causando distúrbios no plasma. Já os elétrons secundários liberados pelas paredes internas do tubo podem ser refletidos entre as bainhas, ganhar energia e, assim, contribuir para o efeito de cátodo oco.

- c) Expansão das bainhas: em superfícies externas, as bainhas podem se expandir até atingir um estado estacionário. Na geometria cilíndrica, no entanto, pode ocorrer a sobreposição da bainha devido a sua expansão nas paredes internas do tubo, afetando, desta forma, a dinâmica do plasma.

Sob esta perspectiva, é importante examinar neste ponto da dissertação os trabalhos mais relevantes na área de 3IP com aplicação no interior de tubos, destacando-se as limitações, problemas e soluções encontrados por diversos autores para realizar este tipo de tratamento. Será dada ênfase aos trabalhos relacionados à implantação de nitrogênio e deposição de DLC.

O problema da linha-de-visão na implantação por feixe de íons tão logo foi contornado e passaram a ser realizados experimentos em tubos. A implantação iônica no interior de tubos é possível desde que o raio do tubo R_0 seja equivalente a muitos comprimentos de Debye.

Em 1993, Sheridan investigou através de um modelo matemático a formação da bainha do plasma no interior de um corpo cilíndrico. Segundo o autor, o comprimento apropriado para a bainha de uma superfície cilíndrica deve ser cerca de $\sqrt{2}$ vezes maior que o comprimento da bainha formada em substratos planos. Se o raio do tubo é menor que o comprimento da bainha, então as bainhas de lados opostos do tubo se sobrepõem (SHERIDAN, 1993).

Sheridan (1993) obteve duas soluções que implicam na sobreposição ou não de bainhas opostas no centro do cilindro. A primeira delas, o caso em que não há sobreposição das bainhas ocorre para um cilindro de raio igual a:

$$d = D\lambda_D = \sqrt{\frac{4\varepsilon_0|\phi_t|}{en_0}} \quad (2.19)$$

Onde ϕ_t corresponde ao potencial aplicado ao tubo e n_0 é a densidade do plasma.

O comprimento da bainha diminui conforme o aumento do raio do cilindro e se aproxima assintoticamente da solução planar. Para um tubo com raio igual a $r_t \leq d$ o caso será de um “diâmetro pequeno”, enquanto que para $r_t \geq d$ será formada uma região neutra em torno do eixo, como ocorre com cilindros de “diâmetro grande”.

Supondo o primeiro caso em que o raio do tubo seja menor que o comprimento calculado pela equação 2.19, haverá queda no potencial a partir do centro até as paredes do cilindro e, portanto, menor será a variação do potencial efetivamente aplicado no substrato e, conseqüentemente, haverá perda na energia que poderia ser de fato usada na implantação (SHERIDAN, 1993).

Para melhorar a energia de impacto dos íons implantados no interior de um tubo, Zeng et al. (1996) propuseram o uso de uma barra cilíndrica posicionada longitudinalmente no eixo do diâmetro do tubo. A idéia é que a barra seja submetida a um potencial zero com relação ao tubo, assumindo o papel de eletrodo para auxiliar no processo de implantação.

Após comparar os cálculos para a bainha numa situação de 3IP com e sem o eletrodo, os autores observaram que existe uma dependência entre o raio do eletrodo auxiliar e o campo elétrico produzido no interior do tubo. Os cálculos revelaram que para o caso de diâmetro “pequenos” o campo elétrico se torna mais intenso dentro do cilindro com o uso do eletrodo auxiliar, o que, por sua vez, provoca a aceleração dos íons, tornando-os mais energéticos quando impactam na superfície cilíndrica interna. Um valor aproximado para o raio do eletrodo seria entre 0,1-0,2 vezes o raio do cilindro. Por outro lado, os autores não recomendam o uso do eletrodo em situações onde há sobreposição de bainhas para os casos em que o diâmetro do cilindro é “grande”.

De maneira geral, os resultados mostraram que o eletrodo melhorou significativamente a distribuição da queda de potencial e o campo elétrico no interior do tubo (ZENG et al., 1996). Como será visto adiante, o modelo

apresentado por Zeng et al. (1996) foi incorporado experimentalmente em trabalhos de outros autores.

Para o tratamento de tubos de aço inoxidável 304, Baba e Hatada (1999) desenvolveram um método para depositar DLC em substratos de 1 m de comprimento e 35 mm de diâmetro utilizando plasma de nitrogênio e acetileno. No sistema proposto pelos autores, a injeção de gases é feita diretamente no tubo por meio de um controlador de fluxo de massa e o plasma é gerado por descarga de micro-ondas. Para garantir a uniformidade da implantação, é utilizada uma bobina que se move no eixo da câmara.

Em outro trabalho, os mesmo autores conseguiram adaptar o sistema para tubos milimétricos (0,5 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento) usando apenas plasma de acetileno para depositar DLC (BABA; HATADA, 1999; BABA; HATADA, 2003).

Na literatura podem ser encontrados também outros trabalhos que incorporaram o campo magnético durante o tratamento. A partir de três sistemas distintos, Wei et al. (2004) depositaram DLC em tubos, através de descarga luminescente por catodo oco. Primeiramente, um tubo (de 30 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro) posicionado no interior da câmara de vácuo foi pulsado a 4 kV, utilizando SiH_4 (intercamada de silício) e gás metano ou acetileno. Nesta configuração vários tubos pequenos foram revestidos simultaneamente. Os autores destacam a dificuldade em se sustentar a descarga no interior de tubos com diâmetro muito pequeno e comprimento muito grande. Mesmo com a inserção de um eletrodo central, eventualmente pode ocorrer o espalhamento do plasma para a região externa ao tubo.

No segundo sistema, foram arranjados ímãs em volta do tubo para concentrar o plasma em seu interior, sendo o gás injetado diretamente dentro dele. Para resolver o problema de não-uniformidade observado nos filmes, foi adaptado um mecanismo de rotação entre o tubo e os ímãs. Para tubos feitos de material ferromagnético, entretanto, foi necessário arranjar um conjunto de ímãs dentro

do tubo, restringindo, por outro lado, o seu diâmetro e a região de confinamento do plasma (WEI et al., 2004).

Outras técnicas já foram usadas na tentativa de revestir o interior de tubos (ENSINGER et al., 2001; LENSCH et al., 2002). Lensch et al. (2002) inseriram um alvo metálico em formato cônico para produzir DLC por *sputtering* no interior de um tubo de liga de alumínio. Porém, além de apresentar uma baixa taxa de deposição, não é um método apropriado, em geral, para tubos que apresentam uma razão de comprimento/diâmetro muito grande. Baseando-se no modelo apresentado por Zeng et al. (1996), Liu et al. (2001) incorporaram uma estrutura de grades entre o tubo e o eletrodo auxiliar coaxial a fim de aumentar a densidade de plasma e torná-lo mais uniforme.

Wang et al. (2006) mostraram que é possível revestir com DLC o interior de tubos pequenos (5 cm diâmetro de 4 cm de comprimento) por 3IP usando pulsos de alta energia da ordem de 20-30 kV, bastando apenas selecionar a pressão de trabalho mais apropriada.

Em tubos poliméricos já foram feitos estudos relacionados à redução da taxa de transmissão do oxigênio em garrafas PET (Polietileno) por meio de filmes de DLC que atua como barreira gasosa e absorve certos comprimentos de onda danosos às comidas e bebidas (IKEYAMA et al., 2007).

Wang et al. (2008a) apresentaram um método de 3IP&D usando descarga *glow* para depositar DLC por meio de um processo duplo combinando pulsos de alta tensão (20-30 kV) para implantação de carbono e pulsos de baixa tensão (2-4 kV), o que garante uma melhor adesão do filme no interior de tubos metálicos (60 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento). Segundo os autores os parâmetros do tratamento influenciam fortemente as propriedades dos filmes. Os autores verificaram que pulsos com alta intensidade na implantação e deposição melhoram a resistência ao desgaste (WANG et al., 2008ab).

Em alguns trabalhos, o próprio tubo é empregado como câmara de vácuo utilizando técnicas diversas mas que não fogem às limitações da tecnologia de plasma: *Hollow cathode plasma immersion ion processing* (HCPPIP) que utiliza o efeito de catodo oco para produzir plasmas com densidades extremamente altas em tubos com razão de até 1/24 (CASSERLY et al., 2007; LUSK et al., 2008) e CVD pulsado para depositar DLC após processo de nitretação em tubos de aço inox de 1,3 m de comprimento e 50 mm de diâmetro.

A seguir será exposta detalhadamente a metodologia adotada para produzir os recobrimentos que são objeto de estudo deste trabalho em amostras planas e, posteriormente, em tubos.

3 METODOLOGIA

Para desenvolver esta dissertação, foi realizada uma pesquisa com ênfase em trabalho experimental. A integração dos temas da revisão bibliográfica; a reprodutibilidade experimental; o aproveitamento dos resultados obtidos em laboratório, suas análises e observações bem como as implicações dos parâmetros de tratamento na formação de camadas de nitrogênio e na qualidade dos filmes de DLC produzidos foram caminhos essenciais para esta pesquisa.

Como discutido no capítulo introdutório, o uso de câmaras de 3IP adaptadas com bobinas magnéticas tem motivado a deposição de filmes finos e, por isso, foi aproveitada a experiência do grupo 3IP-LAP com a configuração de garrafa magnética para realizar os tratamentos com CM.

A avaliação na formação dos revestimentos em amostras planas objetivando, mais tarde, revestir também superfícies internas de tubos foi realizada por meio de ensaios e técnicas de caracterização. Grande destaque deve ser dado, inclusive, à evolução experimental que estabeleceu as condições do tratamento em tubos.

Este capítulo aborda sequencialmente: a fase de preparação dos substratos; a descrição do sistemas FONPLA e 3IP-LAP; uma síntese de todos os experimentos e os métodos de caracterização e ensaios que foram empregados para analisar estas superfícies.

3.1. Preparação e limpeza dos substratos

As etapas de preparação e limpeza foram adotadas antes de cada experimento para assegurar a qualidade dos revestimentos.

As amostras de aço inoxidável 304 foram usinadas em formato de pastilhas de 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Após recebimento das amostras, elas foram identificadas, limpas com detergente neutro e banho ultrassônico

em álcool isopropílico para remover eventuais gorduras provenientes do processo de usinagem.

As etapas de preparação metalográfica, realizadas com a politriz Labopol-2 da Struers®, incluem lixamento com lixas d'água de carbeto de silício de granulometria: #320, #400, #500, #600, #1000, #1200 e #2000. O polimento foi realizado com panos específicos em feltro para pasta de diamante de 3 µm e 1 µm, utilizando álcool etílico como lubrificante. Em seguida, as amostras foram imersas em álcool isopropílico para limpeza em banho ultrassônico durante 15 min e secas com jato de nitrogênio seco.

Em alguns experimentos, foram utilizadas lâminas de silício do tipo p com orientação cristalina (100) clivadas no tamanho de 15x15 mm². Antes de usá-las passaram pelo seguinte procedimento de limpeza: i) banho em solução de peróxido de hidrogênio com ácido sulfúrico na proporção de (1:2); ii) banho em ácido fluorídrico e água deionizada na proporção de (1:1); iii) banho em água deionizada e iv) jato de nitrogênio seco. Estes passos garantem a remoção de óxidos superficiais, gordura e poeira que possam vir a comprometer a qualidade dos filmes que serão depositados.

Como substratos cilíndricos ocos foram utilizados tubos de aço inoxidável 304, nas dimensões de: 40 mm de diâmetro externo e 150 mm de comprimento, sendo a espessura da parede de 2 mm. Os tubos passaram apenas pelo procedimento de limpeza convencional com detergente neutro e álcool isopropílico para remoção de gordura proveniente dos processos de usinagem. As superfícies interna e externa não receberam nenhum acabamento específico de polimento, sendo apenas lixadas manualmente com lixa de granulometria #100, logo após serem usinadas. Já o material utilizado para fazer o papel de eletrodo auxiliar consistiu de uma vareta de aço inoxidável com 2,4 mm de diâmetro e 180 mm de comprimento, de modo a ultrapassar todo o comprimento do tubo. A montagem do tubo com eletrodo é mostrada na seção 3.3.

3.2. Sistema FONPLA

Como parte dos objetivos específicos desta dissertação, foram observadas as mudanças na microestrutura e nas propriedades do aço inoxidável após os tratamentos realizados no sistema FONPLA, representado esquematicamente pela Figura 3.1. Na Figura 3.2 é possível visualizar a foto da câmara de tratamento e o pulsador em operação no LAP:

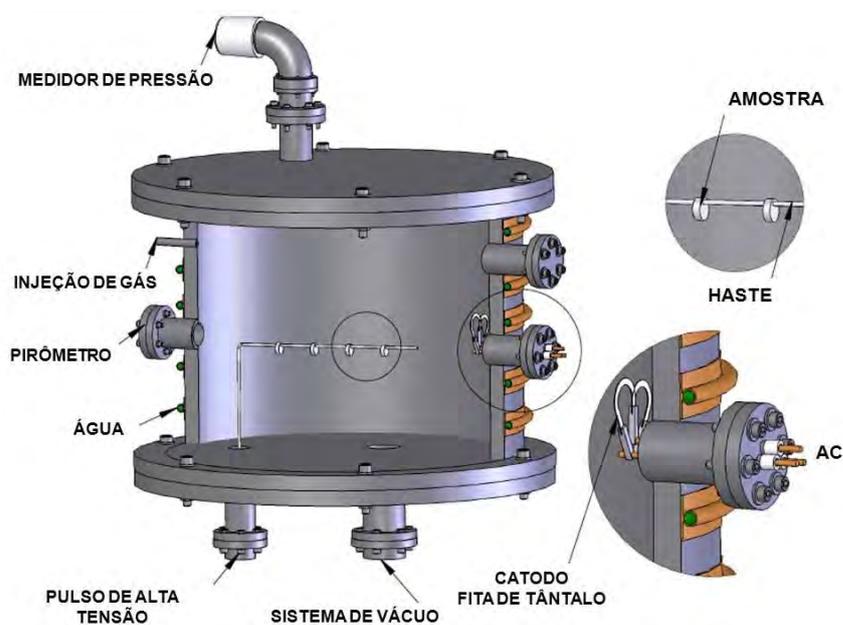


Figura 3.1 - Esquema do sistema FONPLA para operação em alta temperatura.

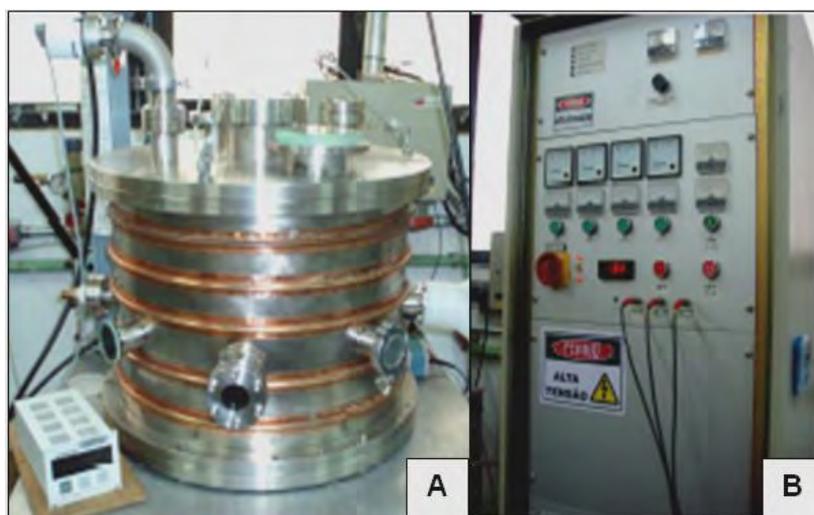


Figura 3.2 - (a) Câmara de tratamento do sistema FONPLA e (b) Pulsador RUP-4.

O sistema consiste basicamente de: uma câmara de aço inoxidável de 60 litros com entrada para injeção do gás de trabalho; sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica, uma bomba *roots* e uma bomba difusora; um pulsador de alta tensão modelo RUP-4 (30 kV/1 kHz/1 ms); uma fonte DC para produção de descarga luminescente (1 kV/2 A); um porta-amostras que é polarizado negativamente e que atua como ânodo da descarga e, finalmente, um emissor termiônico de elétrons.

O emissor consiste de uma fita de tântalo recoberta com óxido de bário, estrôncio e cálcio, desempenhando três importantes funções: auxiliar na ruptura da descarga pela geração de elétrons termiônicos através do rápido aumento do grau de ionização do gás; promover aquecimento adicional dos substratos pelo bombardeamento destes elétrons gerados e contribuir para a redução do potencial flutuante do plasma.

É válido destacar que grande parte do ciclo de trabalho no 3IP, cerca de 98%, é aproveitado para aquecer o substrato, enquanto que no restante ocorre de fato a implantação. Informações detalhadas sobre o funcionamento do sistema de alta temperatura podem ser vistas em trabalho anterior do grupo de pesquisas 3IP (OLIVEIRA et al., 2010).

3.3. Sistema 3IP-LAP

Os experimentos com CM foram realizados no sistema 3IP-LAP, apresentado na Figura 3.3. Neste trabalho, foi usada a configuração de garrafa magnética a partir de um campo magnético não-uniforme gerado por dois pares de bobinas em série dispostos externamente à câmara de vácuo⁴. Como já abordado na seção 2.8, informações detalhadas sobre a montagem desta configuração podem ser revisadas no trabalho de Pillaca (PILLACA, 2011a).

⁴ Detalhes sobre a configuração das bobinas podem ser encontrados no apêndice A.

A Figura 3.4 apresenta detalhes da câmara de tratamento deste sistema que é composto por:

- a) uma câmara de aço inoxidável de 20 litros, em formato cilíndrico de 260 mm de diâmetro e 380 mm de altura com entradas para formação do vácuo, injeção dos gases e dois visores de vidro que permitem visualizar o plasma, sendo um lateral e um frontal;
- b) Um conjunto de bombas de vácuo, sendo uma bomba difusora e uma bomba mecânica de palhetas rotativas que faz o pré-vácuo e atua como bomba de apoio à difusora. Inicialmente, a bomba mecânica Edwards® E2M8 de dois estágios reduz a pressão interna da câmara, fazendo o bombeamento primário a partir da pressão atmosférica, sendo capaz de atingir rapidamente pressão da ordem de 10^{-1} Torr. Em seguida, a bomba difusora (ligada diretamente à câmara de vácuo) a qual funciona a partir de pressões da ordem de 10^{-1} Torr e atinge pressões de base entre $3-5 \times 10^{-5}$ Torr, após 3 horas de bombeamento;
- c) Já que o sistema não possui controlador de fluxo de massa, a admissão de gases na câmara (argônio, nitrogênio, metano e acetileno armazenados em cilindros de alta pressão) é feita através de válvulas agulha de alta precisão Edwards LV10K que controlam a injeção de gases na câmara de acordo com a pressão de trabalho desejada;
- d) A pressão total do sistema é monitorada por um medidor de vácuo da ALCATEL;
- e) um filamento de tungstênio, que é aquecido através de um Variac, usado para propiciar a descarga e auxiliar no controle do potencial do plasma;
- f) uma fonte de tensão DC para formar plasma por descarga *glow*;
- g) um *feedthrough* para passar alta tensão ao substrato;

- h) um porta-amostras de aço inoxidável (Figura 3.5) com capacidade para carregar até 32 amostras;
- i) um pulsador de alta tensão negativa RUP-4 (30 kV/1 kHz/1 ms);
- j) um osciloscópio digital Tektronix® modelo TDS 360 que armazena os perfis temporais característicos de tensão e corrente;
- k) uma fonte DC ligada às bobinas para produzir o campo magnético com capacidade para gerar correntes de até 15 A.

A formação de plasma por descarga luminescente ocorre quando uma tensão DC é aplicada a um eletrodo posicionado na parte superior da câmara. A diferença de potencial entre este eletrodo e as paredes da câmara que está aterrada, promove a ruptura da descarga, e o plasma se acende. A função do filamento de tungstênio é fornecer elétrons para ativar a ionização do gás imediatamente antes da produção do plasma.

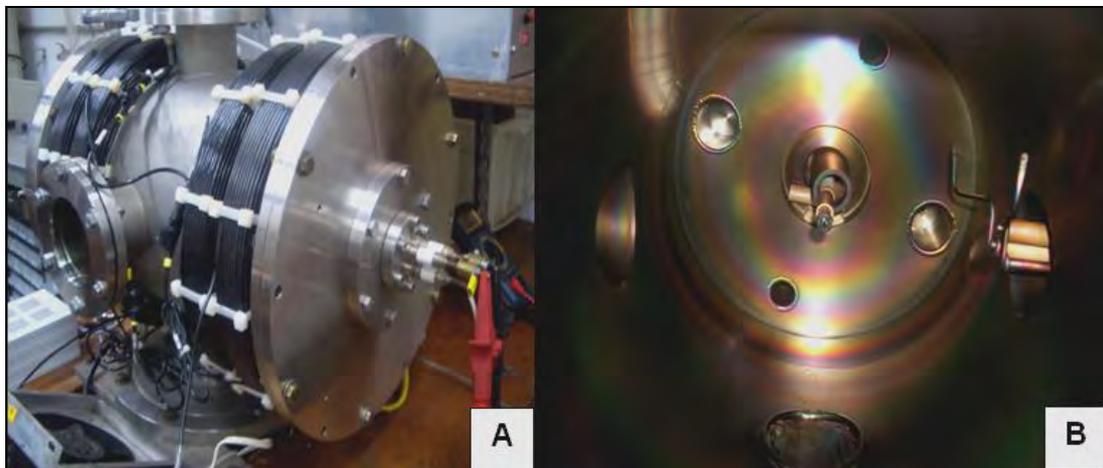


Figura 3.3 - (a) Câmara de tratamento do sistema 3IP-LAP e (b) Vista interna da câmara mostrando *feedthrough* de alta tensão e filamento de tungstênio.

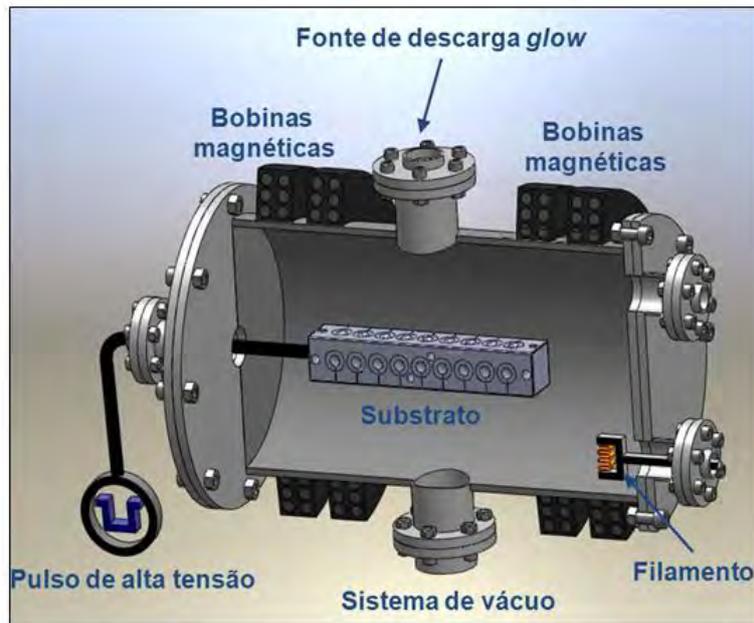


Figura 3.4 - Representação esquemática do sistema 3IP-LAP com CM com porta-amostras para substrato plano.



Figura 3.5 - Fotografia do porta-amostras para substrato plano após deposição de DLC.

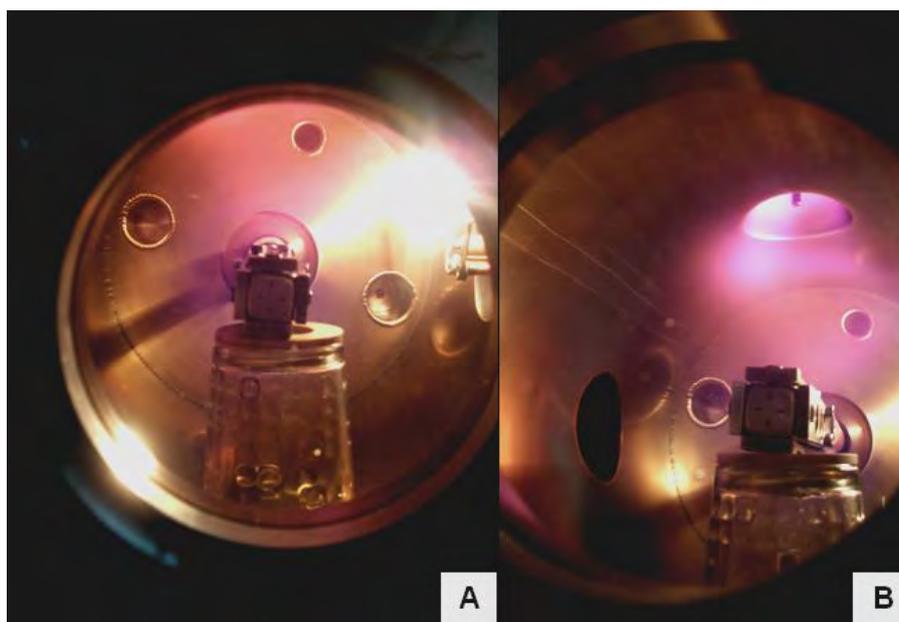


Figura 3.6 - (a) Fotografia tirada da janela frontal da câmara mostrando o filamento ligado e o porta-amostras, durante experimento com plasma de metano; (b) Detalhe para a descarga luminescente na parte superior da câmara (eletrodo) e por onde é feita a injeção de gás.

A principal dificuldade no tratamento de peças com geometria tubular, foi a adaptação do substrato às dimensões e limitações da câmara. Com o objetivo de se aproveitar a configuração de garrafa magnética promovida pelas bobinas, optou-se pela disposição do tubo na direção longitudinal e centralizado para que pudesse ser feita uma conexão entre este e o *feedthrough* com alta tensão.

O isolamento entre o tubo, que durante o tratamento recebe tensões muito altas, e a parede da câmara, foi feito por meio de uma base cerâmica do tipo Macor®, e de pequenas hastes de alumina sinterizada que ajudam a sustentar o corpo do tubo. Duas peças de cerâmica ainda foram usadas em cada extremidade do tubo para centralizar o eletrodo auxiliar. O aterramento do eletrodo foi feito simplesmente através de um fio condutor em contato com a parede da câmara já aterrada (Figura 3.7a).

Outra adaptação necessária foi a alteração da injeção de gás por uma das flanges localizada na parte posterior da câmara (Figura 3.7b). Deste modo, foi

possível direcionar o fluxo do gás de trabalho diretamente no tubo e promover a concentração do plasma em seu interior.

Para verificar a homogeneidade dos tratamentos, algumas amostras de aço inox foram posicionadas internamente. As amostras foram fixadas em uma haste de aço inoxidável com uma fita de carbono condutora (Figura 3.7c).

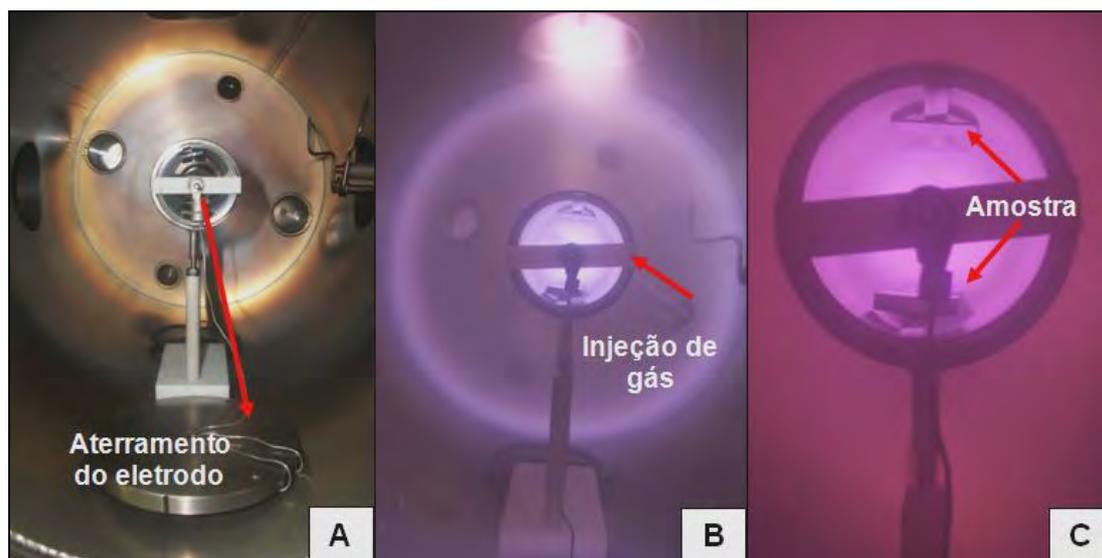


Figura 3.7 - Montagem de substrato cilíndrico na câmara: (a) conexão que garante o aterramento do eletrodo auxiliar; (b) adaptação feita na parte posterior da câmara para injetar gás dentro do tubo (plasma de argônio), (c) disposição das amostras dentro do tubo (plasma de nitrogênio).

3.4. Experimentos com 3IP de nitrogênio

Foram realizados dois experimentos com plasma de nitrogênio no sistema FONPLA. Inicialmente, as amostras foram bombardeadas com plasma de argônio para remover óxidos e impurezas na superfície e facilitar a implantação dos íons de nitrogênio na etapa subsequente. A seguir, as amostras foram implantadas com nitrogênio em duas condições: 480°C no experimento A (baixa temperatura) e 650°C no experimento B (alta temperatura).

A pressão de trabalho foi mantida a 5 mTorr em ambos os experimentos. O controle da temperatura dos substratos foi feito por meio da variação do

potencial AC aplicado ao emissor termiônico, sendo esta monitorada com um pirômetro óptico da Mikron (modelo M90-Q). Pelos terminais do emissor termiônico, que possui baixa função trabalho (2,1 eV), fez-se fluir uma corrente alternada que variou entre 7 e 13 A.

Nos tratamentos A (480°C) e B (650°C), as temperaturas dos substratos foram escolhidas em função do comportamento do aço inoxidável após tratamentos realizados em faixas de temperaturas bem próximas àquelas encontradas na literatura. O objetivo foi avaliar a mudança na resposta da liga em termos de dureza, resistência ao desgaste e à corrosão com estes dois tipos de tratamento antes de dar início aos experimentos com CM. Os gases de trabalho foram argônio e nitrogênio com pureza de 99,99%.

Nos experimentos A e B as condições de pressão de trabalho, tempo de tratamento e parâmetros do pulso (intensidade, período e frequência) foram os mesmos, sendo o único parâmetro variável a potência da descarga luminescente, além da corrente aplicada aos terminais do emissor termiônico, que implica no controle da temperatura dos substratos.

Os parâmetros operacionais destes e dos tratamentos realizados no sistema 3IP-LAP estão resumidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições experimentais de 3IP de nitrogênio em substrato plano e cilíndrico.

Exp.	Descarga luminescente	P_{trabalho}	Emissor Termiônico	I_{bobinas}	Tensão no filamento	Pulso	Tempo
A*	50 V – 0,6 A	5,0 mTorr	3 V – 7 A			5 kV/ 40 μ s/ 400 Hz	60 min
B*	100 V – 0,12 A	5,0 mTorr	4 V – 11 A			5 kV/ 40 μ s/ 400 Hz	60 min
C	240 V – 0,3 A	5,0 mTorr				10 kV/ 20 μ s/ 500 Hz	120 min
D	240 V – 0,3 A	6,6 mTorr		7,8 A	15 V	10 kV/ 20 μ s/ 500 Hz	120 min
E	280 V – 0,12 A	5,0 mTorr		7,6 A	17 V	10 kV/ 20 μ s/ 500 Hz	120 min
F	280 V – 0,10 A	8,0 mTorr		8,6 A	10 V	12kV/ 20 μ s/ 500 Hz	60 min
G	-	20 mTorr		6,1 A	-	4 kV/ 20 μ s/ 500 Hz	60 min

(*) Os experimentos A e B foram realizados no sistema FONPLA e os demais no sistema 3IP-LAP.

Em todos os experimentos as amostras foram bombardeadas com plasma de argônio durante 15 minutos para limpeza.

Os campos hachureados referem-se a elementos que não são característicos do sistema em operação.

Os campos que não estão preenchidos referem-se a elementos do sistema que não foram utilizados.

Os experimentos F e G foram realizados em tubos com o uso de Eletrodo Auxiliar (CE) sendo que no experimento G o gás foi injetado diretamente no tubo.

Com o sistema 3IP-LAP, a corrente de implantação ficava limitada de acordo com a tensão aplicada na fonte que alimenta as bobinas para geração de campo magnético. Conforme se aumenta a intensidade do campo ocorre um aumento exponencial na corrente de implantação, o que dificulta em alguns casos o controle da tensão do pulso para valores muito altos de corrente (KOSTOV, et al., 2009; PILLACA et al., 2011ab).

A correta análise dos resultados dependerá diretamente da corrente total de implantação obtida em cada tratamento. Em simulações numéricas realizadas por PILLACA et al. (2011b), foi verificado que os valores de densidade de corrente mais altos eram obtidos nas amostras posicionadas no centro do porta-amostras, exatamente onde o campo magnético possui valor mínimo de 40 G.

Os perfis de corrente durante o experimento D, na Figura 3.8, de acordo com as condições dadas na Tabela 3.1, indicam que uma corrente cerca de cinco vezes maior foi obtida com a presença do campo magnético comparada ao experimento C sem CM.

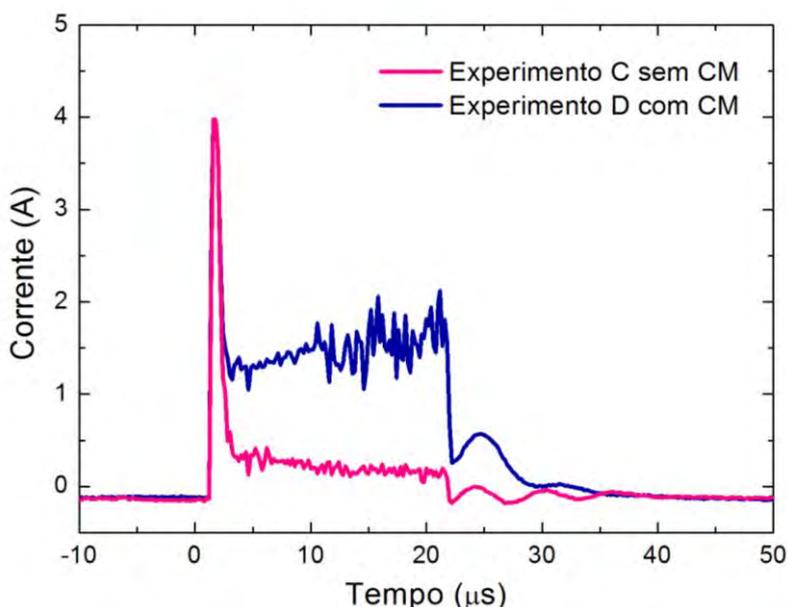


Figura 3.8 - Perfil da corrente total durante os experimentos C e D (10 kV/ 20 μs/ 500 Hz).

Em outro trabalho do grupo, perfis similares foram obtidos em tratamento realizado a 10 kV e campo magnético de 60 G (Experimento E). Os resultados também serão discutidos no próximo capítulo.

Como já observado na seção anterior, nos experimentos com substrato cilíndrico, a injeção de gás foi alterada para a parte de trás da câmara de modo a facilitar a entrada de gás diretamente no tubo.

No experimento F, a corrente de implantação chegou a aproximadamente 2 A, porém a alta tensão aplicada gerou instabilidade na descarga. Em faixas de pressão mais altas da ordem 15-20 mTorr, como no tratamento G, a descarga ficou estável dentro do tubo como mostrado na Figura 3.9. Para este caso, não foi necessário utilizar a fonte de descarga luminescente e nem o filamento.



Figura 3.9 - Plasma de nitrogênio concentrado no interior do tubo. Observe que a fonte de descarga luminescente e o filamento de tungstênio estão desligados neste caso.

3.5. Experimentos com DLC

Nas experiências anteriores do grupo 3IP do LAP já foram obtidos filmes de DLC em substrato de aço inoxidável, utilizando as etapas estudadas por Ensinger (ENSINGER, 2006) e com melhor desempenho do que em outros processos de deposição que também utilizam a tecnologia de plasma (HOSHIDA, 2009). Os gases precursores usados para sintetizar DLC foram metano (99,99% de pureza) e acetileno (99,7% de pureza). Neste trabalho, a deposição de DLC é feita em três etapas, como indicado na Figura 3.10:

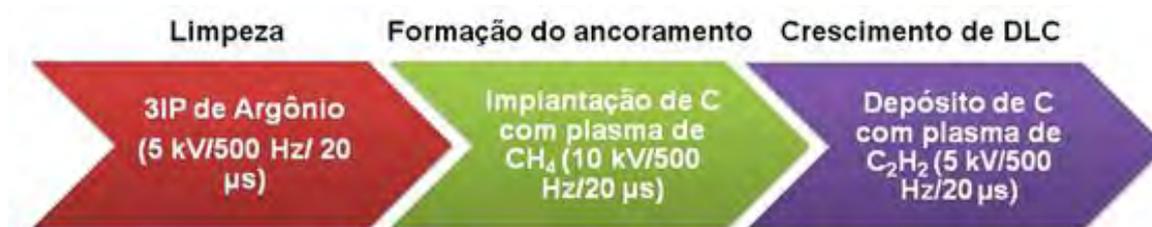


Figura 3.10 - Método de deposição de filmes de DLC.

Inicialmente, as amostras são bombardeadas com íons do plasma de argônio com pulsos de 5 kV durante 15 minutos, o que é determinante para a boa aderência dos filmes, pois esta limpeza remove óxidos e outras impurezas presentes na superfície do substrato. A seguir, é realizada a implantação de átomos de carbono provenientes do plasma de metano (CH₄) com energias altas da ordem de 10 kV. Esta etapa pode resultar na formação de fases de carbetos na superfície do substrato (ANDERS, 2000, p. 571), as quais criam um reforço, atuando como âncora para receber o filme na etapa posterior. Na última etapa, ocorre a deposição de átomos de carbono a partir do plasma de acetileno (C₂H₂) a energias moderadas, da ordem de 5 kV.

Na Tabela 3.2 estão as condições dos tratamentos de deposição de DLC em amostra plana, e na Tabela 3.3 as condições para o crescimento de filmes em tubos.

Tabela 3.2 - Síntese dos experimentos de DLC com substrato plano.

Exp.	Gás	Tempo	P _{trabalho}	Descarga luminescente	I _{bobinas}	Tensão no filamento	Pulso
H*	CH ₄ C ₂ H ₂	30 min	6,0 mTorr	500 V – 0,15 A		16,0 V	10 kV/ 40 µs/ 300 Hz 5 kV/ 40 µs/ 300 Hz
		60 min	9,0 mTorr	600 V – 0,4 A		16,0 V	
I	CH ₄ C ₂ H ₂	30 min	6,2 mTorr	480 V – 0,22 A		15,0 V	10 kV/ 40 µs/ 300 Hz 5 kV/ 40 µs/ 300 Hz
		60 min	7,3 mTorr	480 V – 0,08 A		16,0 V	
J	CH ₄ C ₂ H ₂	30 min	6,5 mTorr	200 V – 0,3 A	8,0 A	16,4 V	10 kV/ 20 µs/ 500 Hz 5 kV/ 20 µs/ 500 Hz
		60 min	6,4 mTorr	400 V – 0,1 A		17,0 V	
K	CH ₄ C ₂ H ₂	30 min	6,6 mTorr	400 V – 0,18 A	7,5 A	15,0 V	10 kV/ 20 µs/ 500 Hz 5 kV/ 20 µs/ 500 Hz
		60 min	7,0 mTorr	440 V – 0,18 A	8,0 A	16,0 V	
L	CH ₄ C ₂ H ₂	30 min	6,3 mTorr	240 V - 0,2 A	7,5 A	16,5 V	10 kV/ 20 µs/ 500 Hz 5 kV/ 20 µs/ 500 Hz
		60 min	7,0 mTorr	400 V – 0,18 A	7,8 A		
M	CH ₄ C ₂ H ₂	10 min	15,0 mTorr		5,0 A		10 kV/ 20 µs/ 500 Hz 5 kV/ 20 µs/ 500 Hz
		20 min	15,0 mTorr		7,3 A		

(*) No experimento H o substrato não foi bombardeado com plasma de argônio.

Os campos hachureados referem-se a elementos do sistema que não foram utilizados.

Tabela 3.3 - Síntese dos experimentos de DLC com substrato cilíndrico.

Exp.	Gás	EA	Tempo	P _{trabalho}	Descarga luminescente	I _{bobinas}	Tensão no filamento	Pulso
N	CH ₄	SE	30 min	6,5 mTorr	200 V – 0,16 A	5,8 A	16 V	3,5 kV/ 40 µs/ 300 Hz
	C ₂ H ₂		60 min	7,0 mTorr	360 V – 0,18 A	7,2 A	15 V	4 kV/ 40 µs/ 300 Hz
O	CH ₄	CE	30 min	7,3 mTorr		7,2 A		10 kV/ 40 µs/ 300 Hz
	C ₂ H ₂		60 min	7,0 mTorr		7,5 A	15 V	5 kV/ 40 µs/ 300 Hz
P*	CH ₄	CE	30 min	6,6 mTorr	280 V – 0,24 A	5,8 A	16 V	10 kV/ 40 µs/ 300 Hz
	C ₂ H ₂		60 min	6,4 mTorr	400 V – 0,10 A	6,1 A		5 kV/ 40 µs/ 300 Hz
Q*	CH ₄	CE	15 min	12,0 mTorr		5,5 A	15 V	10 kV/ 20 µs/ 500 Hz
	C ₂ H ₂		30 min	14,0 mTorr		5,8 A		4 kV/ 20 µs/ 500 Hz
R*	CH ₄	CE	10 min	15,0 mTorr		5,8 A	6,0 V	10 kV/ 20 µs/ 500 Hz
	C ₂ H ₂		10 min	15,0 mTorr		5,8 A		4 kV/ 20 µs/ 500 Hz
S*	CH ₄	CE	10 min	14,0 mTorr		4,5 A	15,2 V	6 kV/ 20 µs/ 500 Hz
	C ₂ H ₂		5 min	16,0 mTorr		4,5 A		7 kV/ 20 µs/ 500 Hz

(*) Indica que o gás é injetado diretamente no tubo. Caso contrário, a injeção de gás é feita pelo modo convencional detalhado na seção 3.3.

A coluna EA indica experimentos feitos com o uso de Eletrodo Auxiliar (CE) ou sem o uso de Eletrodo Auxiliar (SE).

Os campos hachureados referem-se a elementos do sistema que não foram utilizados.

Durante a aplicação do pulso de alta tensão, os íons provenientes do gás precursor (seja metano ou acetileno) são acelerados com alta energia em direção ao substrato. Ao impactar com uma energia cinética muito alta, devido ao pulso de alta tensão, estes íons são então implantados no material. No estágio desligado do pulso, no entanto, a deposição é predominante, formando-se então o depósito do filme de DLC (ENSINGER, 2006).

Sabe-se que as maiores densidades de plasma e maiores taxas de deposição são obtidas com acetileno, já que este gás possui menor energia de ionização quando comparado ao metano (ANDERS, 2000), por isso, ele foi escolhido como gás precursor para a etapa de crescimento do filme. Durante os experimentos, é notada a diferença entre os dois tipos de plasma. O plasma de metano apresenta cor rosa enquanto o de acetileno tem aspecto esverdeado. Com o plasma de acetileno, o vidro da janela fica bastante sujo depois de algumas dezenas de minutos, dificultando a visualização do interior da câmara.

Da Tabela 3.2 nota-se que o período e a frequência do pulso de alta tensão foram alterados a partir do experimento J. Com o uso do campo magnético, a corrente de implantação aumenta exponencialmente, de 0,25 A no experimento I (Figura 3.11) para aproximadamente 2 A no experimento K (Figura 3.12). Com este aumento na corrente são necessários pulsos mais curtos ao operar com CM para evitar a ocorrência de possíveis arcos elétricos no substrato.

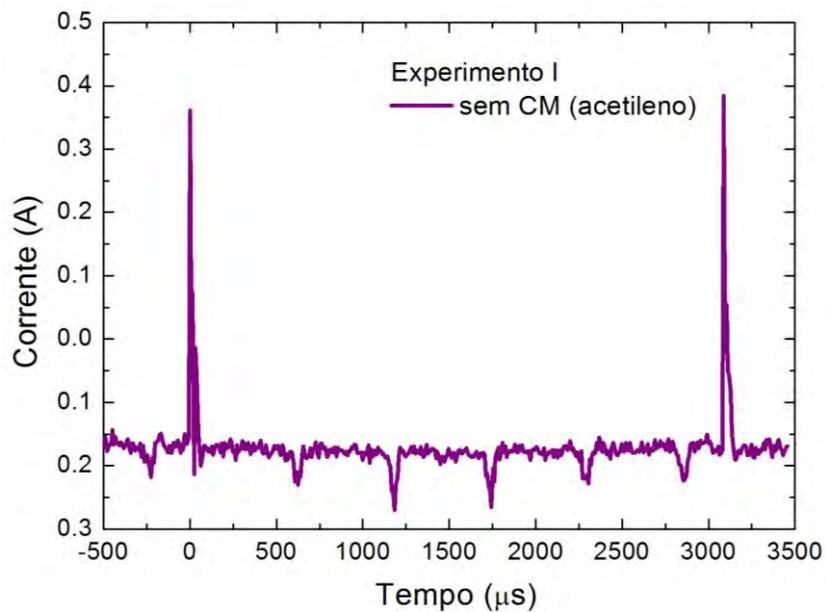


Figura 3.11 - Perfil da corrente total durante o experimento I (5 kV/ 40 μ s/ 300 Hz).

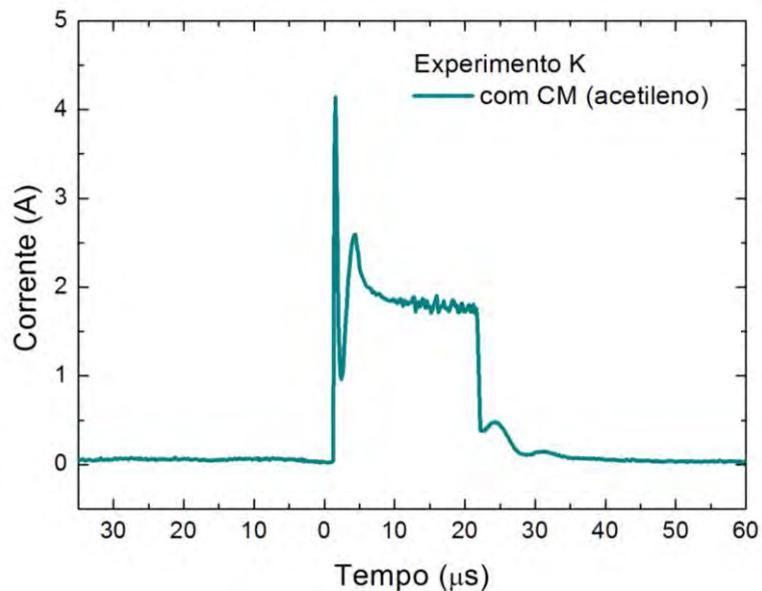


Figura 3.12 - Perfil da corrente total durante o experimento K (5 kV/ 20 μ s/ 500 Hz).

Durante o tratamento L, o filamento de tungstênio rompeu devido ao processo de deposição do filme tê-lo fragilizado, o que impediu seu uso na 2ª etapa com o plasma de acetileno. Já nos tratamentos M e N, foram reproduzidos os parâmetros de pulso anteriores, porém com pressões de trabalho mais altas.

Nesta faixa de pressão, o número de colisões foi suficiente para sustentar o plasma durante todo o tratamento sem a necessidade de usar o filamento e a fonte de descarga luminescente. No entanto, a corrente marcada no pulsador foi muito alta e, por isso, foram usadas tensões mais baixas nas bobinas. Logo no início da 1ª etapa do tratamento, a câmara ficou muito quente, o que pode ser atribuído ao grande número de choques dos elétrons com as paredes nesta faixa de pressão, liberando calor para as paredes da câmara. Com pulsos de intensidade mais baixa, usando plasma de acetileno, o calor gerado nas paredes da câmara foi quase imperceptível.

No tratamento de tubos, para se conseguir tensões mais altas no pulsador, foi preciso usar o filamento durante a primeira etapa com metano, como no experimento S. Por outro lado, com o plasma de acetileno e uso de tensões mais baixas não foi necessário usar o filamento já que a descarga no tubo fica estável com tensões baixas (~5 kV) e pressões de operação altas. Os perfis de corrente nestas duas etapas estão ilustrados na Figura 3.13.

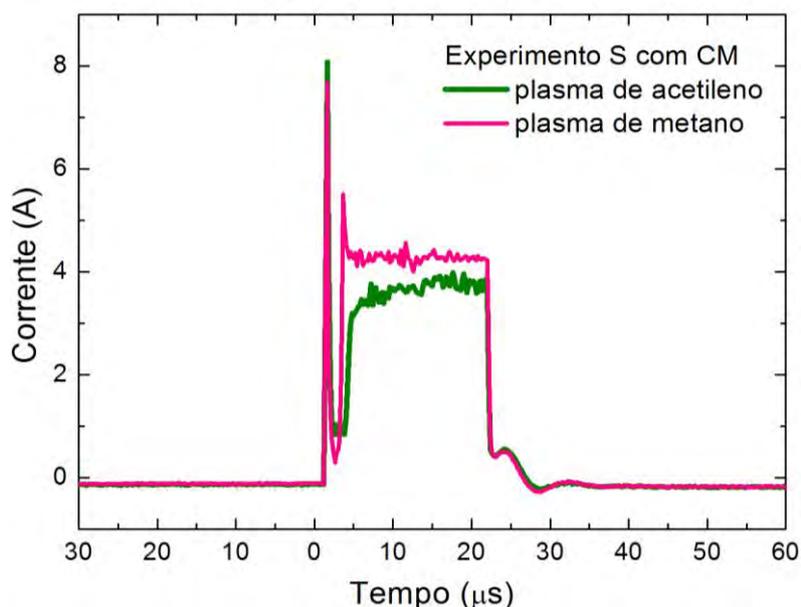


Figura 3.13 - Perfil da corrente total no experimento S com plasma de metano e acetileno (20 μs/ 500 Hz). A corrente muito alta (metano) com pulsos mais intensos gerou instabilidade na descarga dentro do tubo.

3.6. Métodos de caracterização e ensaio das superfícies

As etapas de caracterização e ensaio são importantes para validar qualquer processo de modificação superficial, pois os resultados são úteis para avaliar a qualidade do tratamento realizado, de maneira que as condições do processo possam ser reproduzidas com outro material.

A seguir, são descritas as técnicas de caracterização e os ensaios empregados para avaliar as superfícies tratadas por 3IP de nitrogênio e revestidas com filmes de DLC quanto a sua formação e desempenho e comparar com as amostras não tratadas.

3.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi útil para a caracterizar física e morfológicamente os revestimentos através de imagens de alta resolução geradas pela interação de um feixe de elétrons com a superfície das amostras.

Quando um feixe de elétrons, cuja energia varia geralmente entre 1 kV e 25 kV, incide numa amostra, certas interações ocorrem simultaneamente: são produzidos elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger e raios X característicos do material, como esquematizado na Figura 3.14. Detectores especiais registram a interação do feixe de elétrons com a superfície, revelando informações sobre a topografia da amostra.

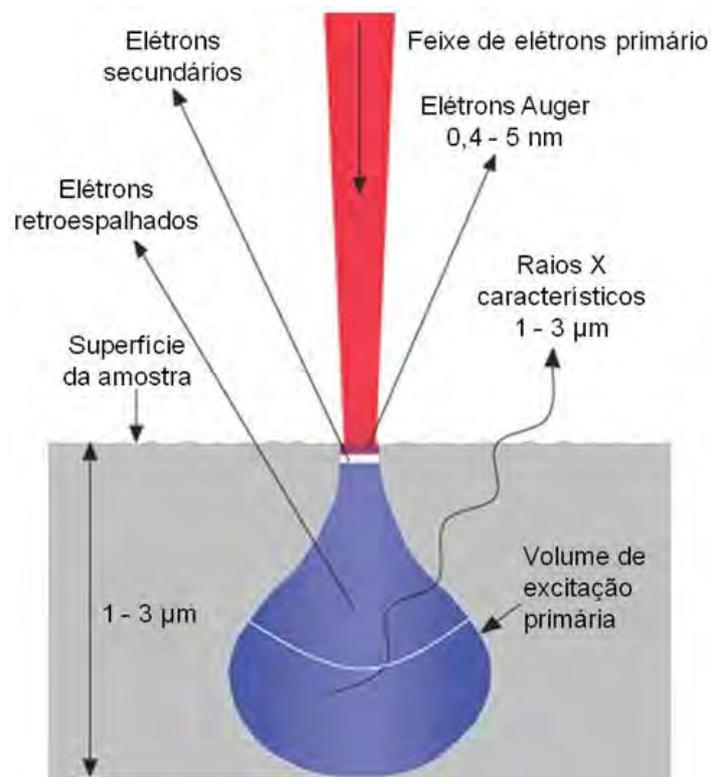


Figura 3.14 - Esquema da interação entre um feixe de elétrons incidente com uma amostra.

Os elétrons secundários são emitidos de camadas muito superficiais da amostra (são os elétrons da camada de valência), formando imagens da topografia da superfície. Já os elétrons retroespalhados originam-se de regiões mais profundas e são mais sensíveis ao peso atômico da amostra. Desta forma, eles resultam em imagens que variam em tonalidades numa escala entre o preto e o cinza, de acordo com o peso atômico dos elementos detectados, realçando por contraste as diferenças de composição química. Por isso, estas imagens são mais apropriadas para analisar diferenças de fases.

É possível ainda, com o uso de detectores apropriados, coletar os sinais de raios X que fornecem informações sobre a composição química do material. Dessa forma, uma análise química detalhada pode ser feita correlacionando as imagens da topografia da superfície e sua composição mapeada pelos raios X (BUDINSKI, 2010).

As micrografias deste trabalho foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o equipamento JEOL modelo JSM-S310, no modo elétrons-secundários, para observar mudanças na microestrutura, homogeneidade e a presença de defeitos nos revestimentos.

3.6.2. Difratometria de Raios X

A Difratometria de Raios X é uma técnica usualmente empregada na análise microestrutural de materiais cristalinos, fornecendo informações sobre a composição de fases que, no escopo deste trabalho, são formadas após os tratamentos por 3IP ou 3IP&D. É uma técnica bastante usada porque não exige sistema de vácuo, é não-destrutiva, além de existir uma base de dados de picos de difração para a maioria dos materiais e, inclusive, alguns programas que ajudam a identificar os picos que já estão disponíveis no mercado, facilitando bastante o trabalho do usuário.

Uma limitação é a dificuldade na detecção de elementos com baixo número atômico que, por sua vez, geram raios difratados de baixa intensidade. Em tratamentos por 3IP, por exemplo, pode ocorrer que a profundidade com que os raios X penetram na amostra a ser analisada seja muito maior que a espessura da camada tratada.

Quando os raios X atingem um material, eles podem ser espalhados elasticamente pelas suas camadas eletrônicas. Após a colisão com o elétron, o fóton de raios X muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. A intensidade de espalhamento de um único átomo é representado pelo fator de forma atômico f , cujo valor envolve o número de elétrons, sua distribuição, o comprimento de onda e o ângulo de espalhamento da radiação. Por aproximação, f pode ser descrito apenas como proporcional ao número de elétrons no átomo. A estrutura cristalina do material gera interferência construtiva nas ondas difratadas. A direção das reflexões resultantes difratadas é determinada pela relação de Bragg Brentano.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Sendo d a distância interplanar da rede cristalina em função de hkl (índices de Miller); θ é o ângulo de Bragg; λ é o comprimento de onda da radiação (entre o feixe incidente e o plano cristalino), e n corresponde à ordem de difração.

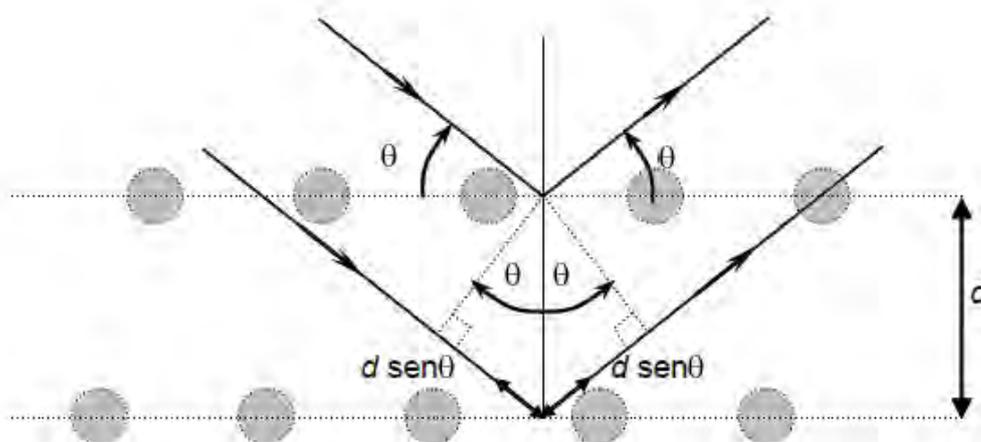


Figura 3.15 - Espalhamento dos raios X sob um ângulo de Bragg.

Neste trabalho, as novas fases formadas após os tratamentos foram identificadas por um Difratorômetro de Raios X com radiação do $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406$ Å) da marca PANALYTICAL e modelo X'pert Powder, no modo Bragg Brentano esquematizado na Figura 3.16:

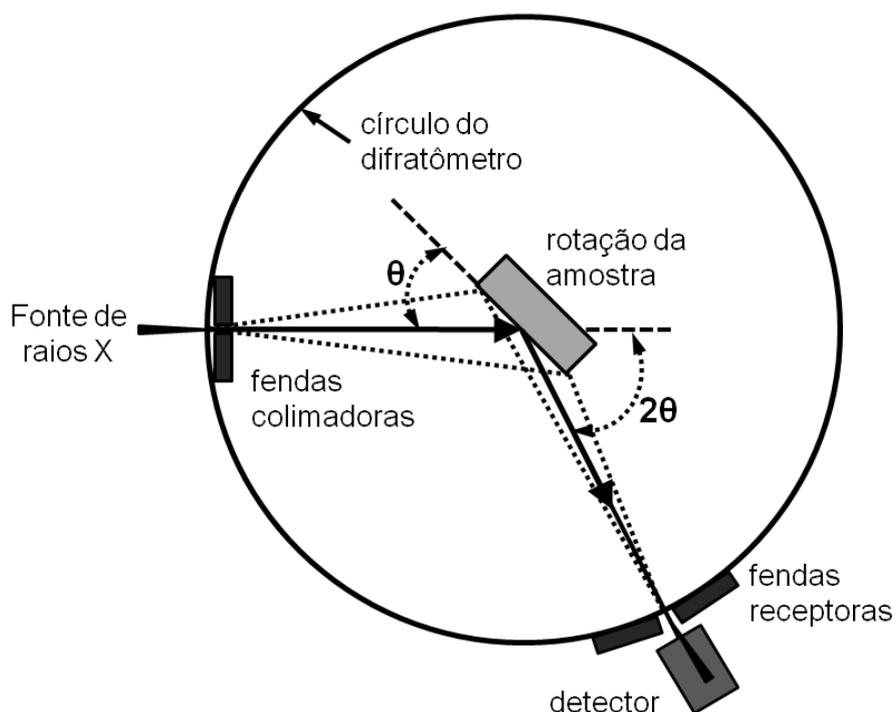


Figura 3.16 - Esquema de um difratômetro na configuração Bragg-Brentano.
 Fonte: Adaptada de Brundle et al. (1992)

Na geometria Bragg-Brentano, os raios X passam pelas fendas colimadoras e incidem na amostra formando um ângulo θ . Os raios difratados em determinado ângulo 2θ convergem para as fendas de recepção e, após atravessá-las, são então detectados. O raio do círculo do difratômetro é fixo, apresentando distâncias iguais entre o tubo gerador de raios X e a amostra, e da amostra até a fenda de recepção. O plano do círculo focal contém os raios incidente e difratado, ou seja, a fonte, a amostra e a fenda de recepção.

Como os raios X incidentes e difratados mantêm o mesmo ângulo com a superfície da amostra, somente são obtidas as informações estruturais referentes aos planos (hkl) paralelos a esta superfície (BRUNDLE et al., 1992).

Os espectros foram obtidos com 2θ variando entre 30° e 100° , tempo de integração de 10 segundos e $0,02^\circ$ de passo. Os picos foram identificados utilizando-se as fichas padrões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.6.3. Microscopia de Força Atômica

O princípio de funcionamento do microscópio de força atômica ou AFM (do inglês - *Atomic Force Microscopy*) baseia-se na medida das deflexões de um *cantilever* em cuja extremidade livre é fixada uma ponteira. As interações entre a superfície da amostra e os átomos da ponta causam estas deflexões, possibilitando a geração de imagens que auxiliam na interpretação da topografia da superfície.

Os modos de operação do microscópio podem ser definidos em função do tipo de interação entre os átomos da ponta e os átomos da superfície, da distância ponta-amostra durante a varredura e do movimento relativo entre ambos.

Ao se aproximar da amostra, a ponteira é atraída devido às forças intermoleculares existentes na região, como as forças de *Van der Waals*. Quando a ponteira está bem próxima da amostra há repulsão entre seus orbitais eletrônicos. Desta forma, conforme a distância entre ambas diminui, a força atrativa é enfraquecida. A partir do momento em que as forças tornam-se positivas (acima da linha de força nula), predominam as forças repulsivas, indicando que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato. Com esta interpretação é possível definir os dois principais modos de operação:

- a) Modo de contato: interação predominantemente repulsiva e o *cantilever* possui boa flexão sem deformar a amostra. A voltagem requerida é utilizada como dado na direção do eixo z para processar a imagem. A operação é realizada com o auxílio de um sistema de controle que mantém a força constante entre a ponta e a superfície durante a varredura.
- b) Modo de contato intermitente ou *tapping mode*: a interação oscila entre repulsiva e atrativa. Neste modo de operação o *cantilever* é obrigado a oscilar em uma frequência próxima de sua frequência de ressonância. A ponteira é aproximada da amostra até que ela comece a fazer contato

intermitente sobre a superfície. A amplitude da oscilação decai à medida em que a ponteira se aproxima da amostra e a varredura é realizada através da aplicação de uma diferença de potencial a uma cerâmica piezoelétrica.

Em sistemas em que o sensor é movimentado em relação à amostra, não há limitações quanto à área de varredura, mas a imagem processada apresenta baixa resolução espacial. Em caso contrário, quando é a amostra que se movimenta, é possível gerar imagens com alta resolução, porém este tipo de sistema limita o tamanho da amostra. A Figura 3.17 representa o esquema de funcionamento do microscópio.

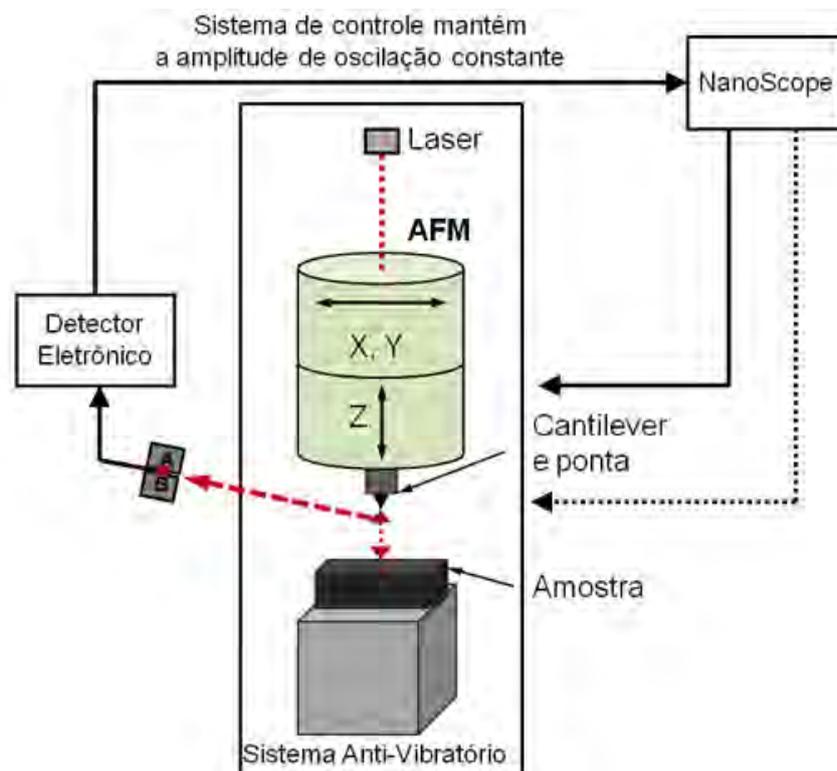


Figura 3.17 - Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.

O principal interesse no uso desta técnica é verificar as mudanças causadas na rugosidade das superfícies que foram modificadas após os tratamentos por 3IP e 3IP&D.

De maneira geral, toda superfície é constituída de asperidades, formadas por um conjunto de picos e vales que podem ser resultantes de um tratamento ou mesmo de um processo de desgaste. Tais asperidades participam da interação da superfície tratada com o ambiente que a circunda (líquido ou gasoso) ou também de outra superfície que esteja em contato com ela. A rugosidade de uma superfície afeta significativamente outras propriedades como a resistência ao desgaste, resistência à corrosão, resistência fluida entre outras, que devem ser controladas a rigor em casos específicos, por exemplo, de transporte de líquidos em tubulações de petróleo (BURAKOWSKI, 1999).

Neste trabalho, a rugosidade das superfícies não-tratadas e com revestimento serão avaliadas em termos da rugosidade aritmética R_a . As amostras foram caracterizadas morfologicamente por AFM utilizando um equipamento da marca VEECO®, modelo MULTI MODE 5 localizado no LAS. A variação na topografia das superfícies é feita por um sistema de detecção por deflexão de um feixe de laser.

A varredura na superfície da amostra foi feita através do modo de operação *tapping mode*, utilizando-se ponta de silício (Si) dopado com antimônio (Sb) cuja frequência de ressonância corresponde a 287,536 KHz. Em algumas amostras a área investigada foi de 2 μm x 2 μm e, em outras, a área foi de 5 μm x 5 μm obtendo-se imagens com resolução de 512 x 512 pixels. Os valores de rugosidade média (R_a) foram fornecidos pelo próprio equipamento.

3.6.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica óptica e não-destrutiva amplamente utilizada no estudo de materiais carbonosos. Um feixe intenso de luz monocromática incide na direção normal à superfície da amostra. Os fótons do laser interagem com o material e perdem certa quantidade de energia aos fonons, isto é, às vibrações dos átomos da rede. A energia perdida é indicada por um deslocamento na frequência dos fótons, que é chamada de espalhamento *Stokes* (ANDERS, 2000). Os materiais

carbonosos exibem espectros Raman com picos característicos na região entre 1000 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e no infravermelho (Figura 3.18).

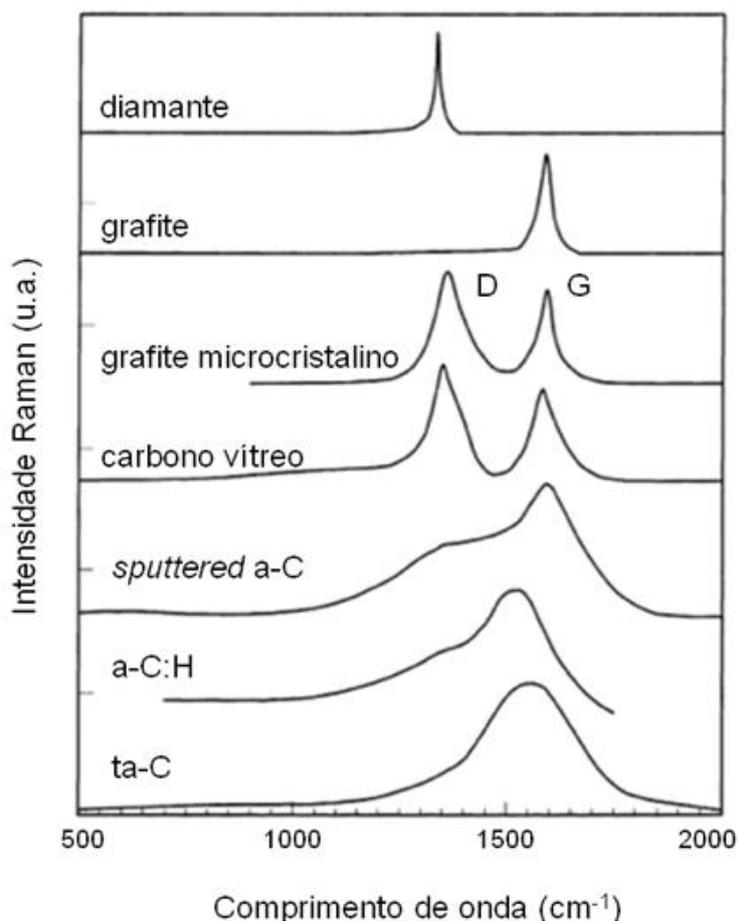


Figura 3.18 - Comparação do espectro Raman de diferentes materiais carbonosos. Fonte: Adaptada de Robertson (2002)

Em filmes de DLC, a banda G (1580 cm^{-1}) é atribuída à estrutura grafítica e à presença de microdomínios sp^2 no filme, enquanto a banda D (1360 cm^{-1}), referente à desordem, está relacionada à deformação dos anéis aromáticos na fase grafítica, indicando um filme amorfo (CASIRAGHI et al., 2005; FERRARI; ROBERTSON, 2004). A análise da deconvolução de um espectro Raman permite extrair importantes parâmetros que fornecem informações sobre a estrutura do filme, como a razão I_D/I_G (relacionada à medida do tamanho das ligações sp^2 organizadas em anéis) e a largura a meia altura (*Full Width at Half*

Maximum - FWHM) da banda G (associada à desordem estrutural). Na literatura, a razão I_D/I_G pode ser encontrada como a divisão entre as intensidades dos picos ou entre suas respectivas áreas. Geralmente, quando o ajuste do espectro é feito utilizando-se duas funções Gaussianas, a razão é relacionada com área de cada pico.

Uma análise complementar possível de ser feita, é a estimativa do teor de hidrogênio em filmes de DLC para valores menores que 45% e com espectros medidos em 514,5 nm, já que quanto maior o grau de hidrogenação do filme um aumento exponencial é observado na fotoluminescência. Para filmes altamente hidrogenados (>45%) a fotoluminescência encobre o sinal do espectro Raman visível, impossibilitando a identificação da intensidade da banda G, sendo necessário, então, o uso de laser ultravioleta (UV), com comprimento de onda de 244 nm, de modo que o efeito da fotoluminescência seja eliminado (CASIRAGHI et al., 2005).

A razão entre a inclinação m da reta em relação à linha de base do espectro Raman e a intensidade do pico da banda G (em μm) pode ser utilizada para determinar empiricamente o teor de hidrogênio ligado válida para filmes com $H > 20$ at. %:

$$H[\% \text{ at.}] = 21,7 + 16,6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu m] \right\} \quad (3.2)$$

O modelo de três estágios apresentado por Ferrari e Robertson (2000) descreve a evolução dos espectros Raman de filmes de carbono amorfo formando uma trajetória de amorfização, a partir da qual é possível identificar os fatores que controlam a posição, a intensidade e as larguras das bandas.

Os filmes sintetizados neste trabalho, foram analisados por Espectroscopia Raman utilizando um sistema Renishaw S2000 para identificar a estrutura química típica do DLC. As medidas foram realizadas no ar e à temperatura

ambiente, com laser de Ar⁺ ($\lambda=514,5$ nm) cuja potência corresponde a 0,6 mW e área de aproximadamente $10 \mu\text{m}^2$. O sistema foi calibrado utilizando-se o pico do diamante em 1332 cm^{-1} . Os espectros foram ajustados usando-se duas funções Gaussianas, e a deconvolução foi obtida utilizando-se os softwares Fityk 0.9.7 e SciDavis 0.2.4. A posição e a largura das bandas, além das áreas abaixo da banda D e G foram usadas para determinar a razão I_D/I_G .

3.6.5. Resistência ao riscamento por esclerometria

Os ensaios de esclerometria também conhecidos como *scratching tests* são testes semiquantitativos utilizados para se avaliar a aderência de filmes finos. Durante o teste, geralmente uma ponta de diamante risca a amostra com uma força que pode ser constante, incremental ou progressiva. Sob determinada carga o filme começa a se romper, surgindo o aparecimento de trincas, até a revelação do substrato. Dessa forma, é possível caracterizar o sistema filme-substrato em termos de atrito e força de adesão.

O aparecimento de trincas é monitorado por meio de um sensor de emissão acústica em conjunto com um microscópio óptico. Com este ensaio, é possível determinar a carga crítica, isto é, a carga máxima suportada pelo filme sem que ocorra seu rompimento. O valor de carga crítica corresponde à formação da primeira trinca e onde há mudança significativa no coeficiente de fricção. Na Figura 3.19 está a representação do teste de esclerometria:

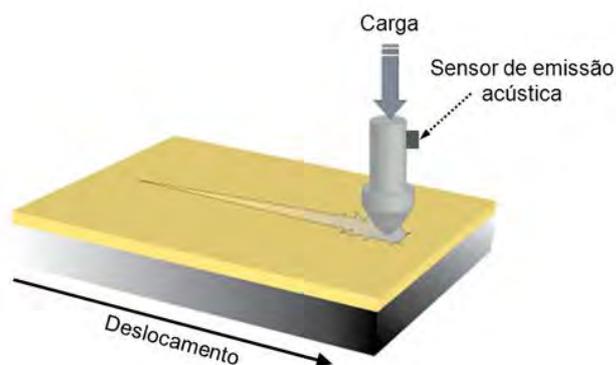


Figura 3.19 - Desenho esquemático do ensaio de esclerometria.

Esta técnica é considerada um teste semiquantitativo porque os valores de carga crítica são usados como referência para se avaliar quantitativamente a adesão na interface filme-substrato, enquanto que a simples observação da trilha permite uma análise qualitativa desta adesão.

Neste trabalho, a adesão dos filmes foi avaliada por meio de ensaios de esclerometria usando uma ponta de diamante do tipo Rockwell C com raio da ponta de 200 μm . O tribômetro UMT da CETR (*Center for Tribology*), mostrado na fotografia da Figura 3.20, possui um sensor acústico que durante o ensaio monitora as variações no coeficiente de atrito devido à formação de trincas no filme.

A carga foi aplicada de forma progressiva e linear, variando de 0,2 a 20 N com velocidade de 10 mm/s, tempo de 51 segundos e 5 mm de deslocamento.



Figura 3.20 - Fotografia do tribômetro utilizado nos ensaios, localizado no Laboratório de Tribologia do grupo DIMARE.

3.6.6. Microdureza *Vickers*

Os ensaios de dureza envolvem essencialmente a impressão de um indente padrão com determinada carga na superfície de uma amostra, seguidos pela

avaliação do tamanho da indentação. Em outras palavras, a dureza é a resposta do material a qualquer tipo de deformação plástica, causada por forças concentradas em uma pequena região da sua superfície.

Na dureza *Vickers* é usado um indentador de diamante no formato piramidal quadrado (Figura 3.21) e a profundidade de indentação equivale a aproximadamente $\frac{1}{7}$ do comprimento da diagonal.

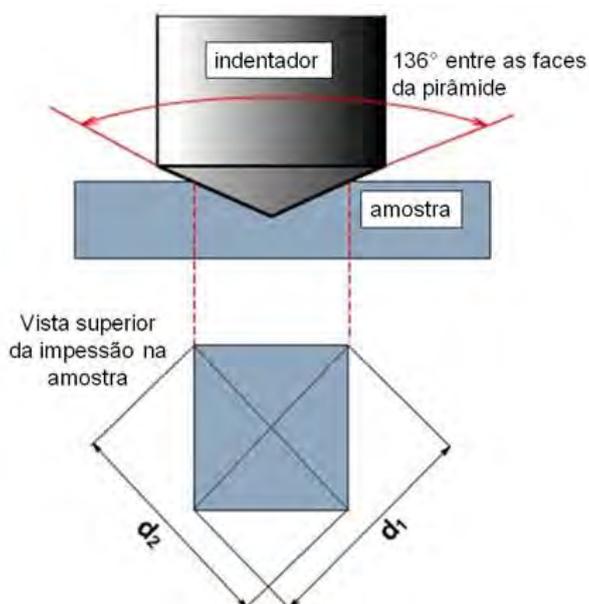


Figura 3.21 - Geometria do indentador *Vickers*.

As diagonais são medidas com o auxílio de um microscópio e o equipamento retorna então o valor da dureza, baseando-se na seguinte relação:

$$H = K_1 \frac{F}{D_1^2} \quad (3.3)$$

Sendo H a dureza (Kgf/mm^2); F é a carga aplicada (Kg); D é a média das diagonais (mm) e K_1 é a constante do indentador, neste caso 1,8544.

Apesar de ser útil o uso de cargas relativamente baixas para avaliar de fato a dureza superficial do material, é possível estimar a profundidade da camada

tratada em processos por 3IP utilizando-se cargas mais altas que permitam a ponta atingir o substrato. Para obter o perfil de dureza das superfícies modificadas por 3IP de nitrogênio, os ensaios de microdureza *Vickers* foram realizados com um equipamento da Future-Tech (Figura 3.22), utilizando ponta de diamante em formato piramidal e aplicando cargas de 5 gf, 10 gf, 25 gf, 50 gf, 100 gf, 200 gf, 300 gf e 500 gf. Foram feitas cinco indentações para cada carga aplicada e considerado o valor médio de dureza.



Figura 3.22 - Fotografia do microdurômetro localizado no IEAv.

3.6.7. Nanoindentação

A dureza é uma propriedade que auxilia na avaliação da integridade mecânica dos filmes de DLC produzidos por 3IP&D neste trabalho. A nanoindentação é a técnica mais apropriada para avaliar a dureza de filmes finos sem que as propriedades do substrato interfiram na análise.

Geralmente utiliza-se um penetrador de diamante tipo Berkovich que possui geometria piramidal de base triangular. O ensaio resulta na obtenção de duas

importantes propriedades mecânicas: a dureza e o módulo de elasticidade do filme.

Os ensaios de nanoindentação foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná utilizando-se o equipamento *Nanoindenter XP* da MTS *Instruments*. As medidas de dureza foram obtidas a partir de carregamentos sequenciais utilizando cargas crescentes de 0,4 mN, 0,8 mN, 1,6 mN, 3,2 mN, 6,3 mN, 12,5 mN, 25 mN, 50 mN e 100 mN, completando nove carregamentos sucessivos, ou seja, nove impressões na superfície do filme. Cada ciclo de carregamento dura 15 segundos, com tempo de permanência de 10 segundos e 15 segundos para o descarregamento.

3.6.8. Ensaio de desgaste pino-sobre-disco

O ensaio de pino-sobre-disco consiste de um pino com ponta esférica que é pressionado perpendicularmente à superfície plana de um disco (amostra), através de uma alavanca e pesos fixos, utilizando-se uma carga específica. O disco é então rotacionado a uma velocidade controlada pelo motor do tribômetro e o deslocamento produz uma trilha circular na superfície do disco.

O desgaste produzido pelo sistema depende de vários fatores, tais como: a carga aplicada, características do equipamento, velocidade de rotação, número de revoluções, umidade, temperatura, além das propriedades do material da esfera e do disco. Sendo assim, é muito difícil reproduzir nos testes as mesmas condições que ocorrem em aplicações específicas da engenharia de forma a obter a mesma taxa de desgaste numa situação real de uso do material (ASTM, 1990a).

O tribômetro utilizado neste trabalho foi o CSM45 *Instruments Pin-on-disk* localizado no Laboratório de Tribologia do LAP, esquematizado na Figura 3.23. O equipamento permite a determinação do atrito durante o movimento do par tribológico (esfera-disco) fornecendo graficamente o coeficiente de fricção em

função do tempo total e da distância percorrida (em metros e número de voltas).



Figura 3.23 - Esquema simplificado do tribômetro.

Fonte: Adaptada de CSM Instruments (2012)

Todos os revestimentos deste trabalho foram testados tribologicamente por meio do ensaio pino-sobre disco conforme a norma ASTM G99, em temperatura ambiente $\sim 25^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa em torno de 65%, utilizando-se esfera de alumina (Al_2O_3) com 3 mm de diâmetro, velocidade linear de 5 cm/s, carga de 1 N, taxa de aquisição de 5 Hz, raio da pista de desgaste de 3 mm e 5000 revoluções.

3.6.8.1. Avaliação da trilha de desgaste por perfilometria óptica

A equação 3.4 a seguir foi utilizada para o cálculo da taxa de desgaste, assumindo que não há desgaste significativo na esfera, como foi observado após os ensaios:

$$K = \frac{V_p}{NL} = \frac{V_p}{N2\pi Rn} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right] \quad (3.4)$$

Sendo V_p o volume perdido pelo desgaste (mm^3); N é a carga normal aplicada (N); R é o raio da pista de desgaste (m); n é o número de revoluções.

O volume perdido pelo desgaste é calculado conforme a equação 3.5:

$$V = 2\pi R[r^2 \arcsen(d/2r) - (d/4)\sqrt{(4r^2 - d^2)}] \quad (3.5)$$

Onde R é o raio da pista de desgaste (mm); r é o raio da esfera (mm) e d é a largura da trilha (mm).

O perfil das trilhas de desgaste foi observado utilizando-se um perfilômetro óptico Veeco®, modelo NT9100, para calcular o volume perdido no material.

A técnica de perfilometria óptica baseia-se no princípio de interferometria no qual a luz refletida por um espelho de referência é combinada com a luz refletida da amostra, produzindo franjas de interferência. A melhor franja de contraste corresponde ao melhor foco. Com isso, é possível mapear tridimensionalmente o perfil topográfico de uma superfície.

De acordo com a norma ASTM G99, as trilhas devem ser medidas em pelo menos dois locais representativos do desgaste na superfície da amostra. Neste trabalho, foi usado o valor médio da largura da trilha de quatro regiões diferentes. Em algumas amostras, entretanto, devido a limitações das lentes de aumento do perfilômetro óptico, não foi possível medir a trilha e, por isso, as medidas foram obtidas com o auxílio do MEV.

3.6.9. Ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica

Nos testes de corrosão são avaliadas as reações eletroquímicas que ocorrem entre uma superfície e o meio. A técnica utilizada neste trabalho é a da polarização potenciodinâmica que produz curvas de potencial do eletrodo (E) *versus* densidade de corrente (i_{corr}) mediante a aplicação de uma janela de

potencial a uma amostra imersa em solução aquosa e com uma taxa de varredura pré-estabelecida.

Quando um potencial externo é aplicado a um eletrodo que se encontra em condição de equilíbrio, pode ocorrer que a diferença de potencial na interface seja alterada, o que significa que o eletrodo está numa condição de polarização. A diferença entre o potencial aplicado E' e o potencial de equilíbrio E_{corr} é chamada de sobretensão η .

$$\eta = \Delta E = E' - E_{corr} \quad (3.6)$$

Se $\eta < 0$ tem-se polarização catódica designada por η_c e se $\eta > 0$ a polarização é anódica e designada por η_a .

Em situações onde ocorre o equilíbrio eletroquímico existe uma relação entre a corrente e a sobretensão de ativação, deduzida por Butler-Volmer. De maneira análoga e simplificada, para a corrosão esta relação é representada pela Lei de Tafel indicada pela equação 3.7:

$$\eta = \Delta E = a + b \cdot \log i \quad (3.7)$$

As constantes a e b são chamadas de declives de Tafel e podem ser determinadas experimentalmente e i é a densidade de corrente elétrica.

Um exemplo da curva de polarização para a qual é válida a lei de Tafel está representada na Figura 3.24:

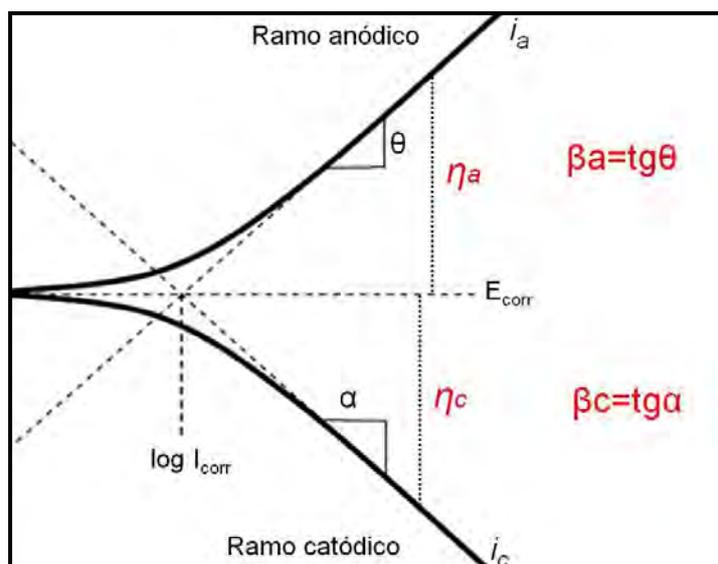


Figura 3.24 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em escala logarítmica. E_{corr} é o potencial de corrosão e i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão.

Fonte: Adaptada de PANOSSIAN (1993)

No ponto de intersecção dos ramos anódico e catódico é estabelecida uma situação de equilíbrio, onde a corrente anódica é igual à corrente catódica, indicada pela densidade de corrente de corrosão i_{corr} . A equação 3.7 é válida apenas no trecho linear dos ramos anódico e catódico. Em ambos, se encontram ainda os declives de Tafel que correspondem aos coeficientes da equação (ALBERTI, 2004; GOMES, 2005).

Na Figura 3.25 está esquematizada a montagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios deste trabalho conforme a norma ASTM G3-89 (ASTM, 1990b).

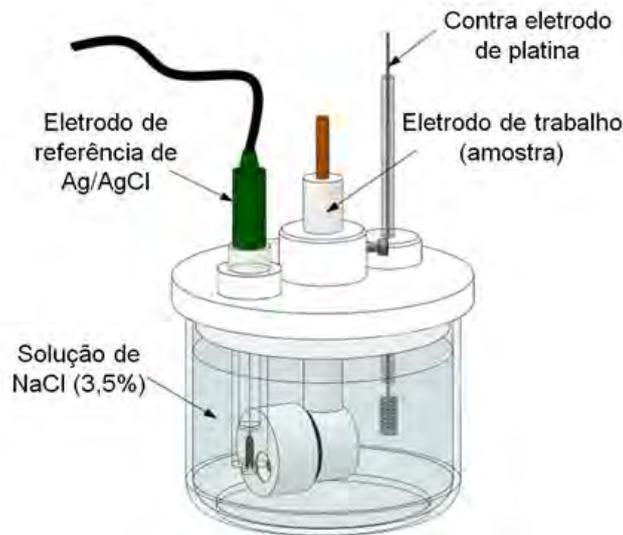


Figura 3.25 - Desenho esquemático da célula eletroquímica.

A célula é composta por um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), um contra-eletródo de platina (Pt) e eletrodo de trabalho imersos em solução salina (3,5%p. NaCl), à temperatura ambiente e sem agitação. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s e a faixa de potencial de -100 mV até 300 mV para as superfícies implantadas com nitrogênio e de -100 mV até 500 mV para os filmes de DLC. As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas com o potenciostato Autolab modelo PGSTAT 02N que está localizado no LAP. As amostras são alojadas no eletrodo de trabalho, sendo que uma área de 0,126 cm² fica em contato com a solução. O eletrodo de trabalho fica em repouso na solução por 5 segundos antes de se dar início ao ensaio. O potencial de corrosão E_{corr} observado após a extrapolação das curvas de Tafel e a densidade de corrente de corrosão i_{corr} foram calculados utilizando-se o programa Nova 1.7.

A taxa de corrosão C_R do material em mm/ano pode ser estimada de acordo com a lei de Faraday (ETOR, 2009):

$$C_R = \frac{M_w I_{corr}}{ZFA\rho} \quad (3.8)$$

Onde M_w é a massa molecular da liga metálica em (g/mol), I_{corr} é a corrente de corrosão calculada a partir das curvas experimentais de polarização, Z é o número de elétrons transferidos durante a reação eletroquímica, F é a constante de Faraday ($96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), A é a área corroída do eletrodo de trabalho e ρ é a densidade do metal (g/cm^3).

Para o cálculo da taxa de corrosão de todas as amostras de aço inoxidável 304 tratadas neste trabalho, foram utilizados os seguintes dados: $A=0,126 \text{ cm}^2$; $M_w=25,24 \text{ g/mol}$; $\rho=8 \text{ g}/\text{cm}^3$. As informações foram utilizadas como dados de entrada no programa Nova 1.7 que retorna o valor da taxa de corrosão automaticamente após serem extrapoladas as curvas de Tafel.

4 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS

Como proposto no Capítulo 1, o objetivo desta dissertação é analisar os efeitos causados pelo campo magnético durante a formação dos revestimentos ricos em nitrogênio por 3IP, além do crescimento de filmes de DLC por 3IP&D. Nesse sentido, neste capítulo são apresentados os resultados que foram obtidos quanto às características e propriedades destes revestimentos. A discussão é feita em três etapas, de acordo com os processos pesquisados, começando pelo estudo das camadas de nitrogênio implantadas no sistema FONPLA. Depois, são discutidos os resultados dos tratamentos com 3IP de nitrogênio utilizando CM no sistema 3IP-LAP, em substratos planos e tubulares, respectivamente. Em seguida, os resultados dos processos 3IP&D para deposição de filmes de DLC em amostras planas e em tubos, nesta sequência. Em cada etapa, são discutidos tópicos relacionados à formação e às propriedades destas superfícies conforme os experimentos que foram detalhados no Capítulo 3.

4.1. 3IP de nitrogênio (sistema FONPLA)

4.1.1. Formação de novas fases

Nos experimentos A e B, da Tabela 3.1, realizados no sistema FONPLA, após serem implantadas com nitrogênio, todas as superfícies foram analisadas por DRX. Em todas as amostras foi observada uma tendência à formação de austenita expandida, o que pode ser verificado com o difratograma representativo de cada experimento, como é mostrado na Figura 4.1.

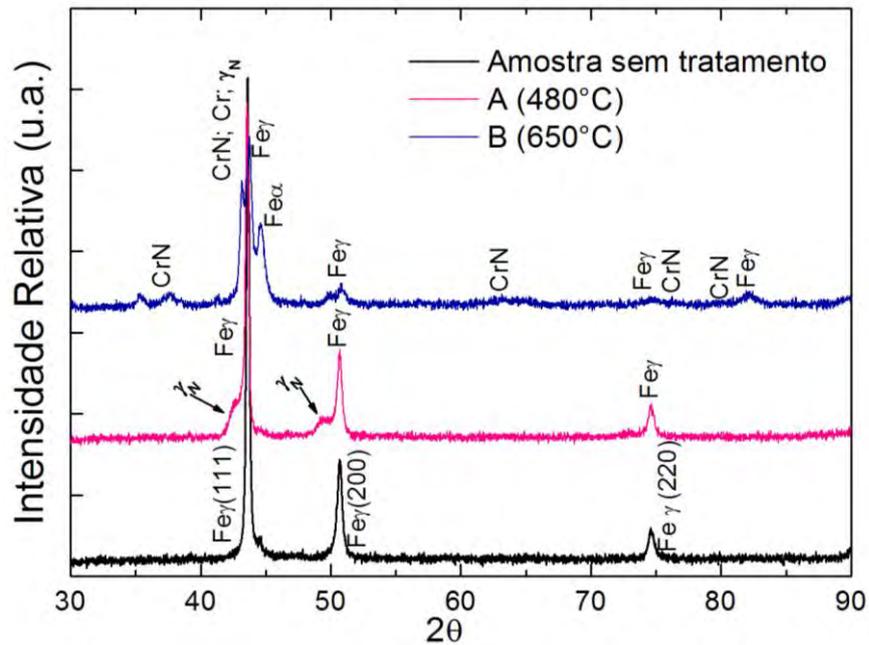


Figura 4.1 - Difratoograma dos experimentos A e B após tratamento por 3IP de nitrogênio no sistema FONPLA.

Na liga sem tratamento (padrão), os picos são característicos do ferro austenítico (Fe_{γ}). O primeiro pico que aparece em $43,6^{\circ}(2\theta)$ é referente ao $Fe_{\gamma}(111)$, o segundo em $50,7^{\circ}$ é o $Fe_{\gamma}(200)$ e o terceiro pico em aproximadamente $74,6^{\circ}$ é o $Fe_{\gamma}(220)$. Os picos de Cr puro por serem muito próximos dos picos do Fe_{γ} não foram identificados no difratograma da amostra padrão.

As amostras tratadas em baixa temperatura ($480^{\circ}C$) no experimento A apresentaram picos da matriz bem parecidos com os da amostra sem tratamento, indicando que não houve deslocamento dos picos. Neste espectro, são observados também picos de γN a $42,7^{\circ}$ e $49,4^{\circ}$, adjacentes aos picos de Fe_{γ} . Destaca-se ainda que os picos da austenita expandida são mais largos e estão posicionados em ângulos menores que os de Fe_{γ} , fato decorrente da supersaturação de nitrogênio na liga e, conseqüentemente, da tensão causada pelos íons de nitrogênio, sugerindo uma distorção na rede cristalina cúbica de face centrada (CFC) do aço inoxidável 304 como apresentado por outros autores (LIANG et. al, 2007; MINGOLO et. al, 2006; SAMANDI et al. 1993).

No espectro do experimento B (650°C), é possível se observar claramente picos de nitreto de cromo (CrN) e cromo puro juntamente com a austenita expandida.

As linhas de difração de CrN, Cr puro e γ_N coincidem no espectro por isso foram identificadas a aproximadamente $2\theta=43,2^\circ$. Além disso, os difratogramas revelam que os picos de austenita expandida (γ_N) são mais intensos nas ligas do experimento B (650°C), enquanto que as linhas de difração do Cr e CrN são menos intensas que os picos de γ_N neste mesmo espectro. Uma intensidade maior de picos de austenita expandida na amostra tratada a 650°C indica uma difusão acentuada de nitrogênio, o que, acompanhada da presença de fases de nitretos de cromo, implicou no considerável endurecimento destas amostras como será apresentado na próxima seção.

4.1.2. Morfologia, microestrutura e dureza

O experimento B em temperatura mais elevada (650°C) provocou grandes mudanças na microestrutura e rugosidade da liga, como pode ser visto na Figura 4.2. Em princípio, é possível observar um pequeno aumento na rugosidade do aço após o experimento A (480°C) (Figura 4.2b) em virtude do processo de *sputtering* que ocorre concomitantemente com a implantação, causando a remoção de átomos da superfície do substrato.

Na micrografia nota-se a orientação de riscos que foram causados na fase de preparação metalográfica da amostra e, ainda, a presença de microporos na própria matriz, antecedendo os tratamentos (Figura 4.2a). Apesar dos riscos, observa-se uma microestrutura bastante homogênea.

Já no experimento B (650°C), devido ao *sputtering* superficial, que ocorre em paralelo à implantação, os grãos foram revelados, evidenciando os contornos de grãos em tons mais escuros (Figura 4.2d) em relação ao interior do grão. Quando ocorre um aumento adicional na temperatura ou tempo de tratamento, esta microestrutura de defeitos pode contribuir ainda mais para a difusão do

nitrogênio e para a migração dos átomos de cromo, e estas regiões mais escuras começam a se formar preferencialmente ao longo dos contornos de grão (DONG, 2010).

Os contornos de grão que foram revelados após 3IP em temperatura relativamente alta, no caso do experimento B, e que podem ser vistos nas micrografias das Figuras 4.2c e 4.2d são provavelmente resultantes da precipitação de nitretos de cromo e cromo puro, que foram identificados pelas análises de raios X, nestas regiões.

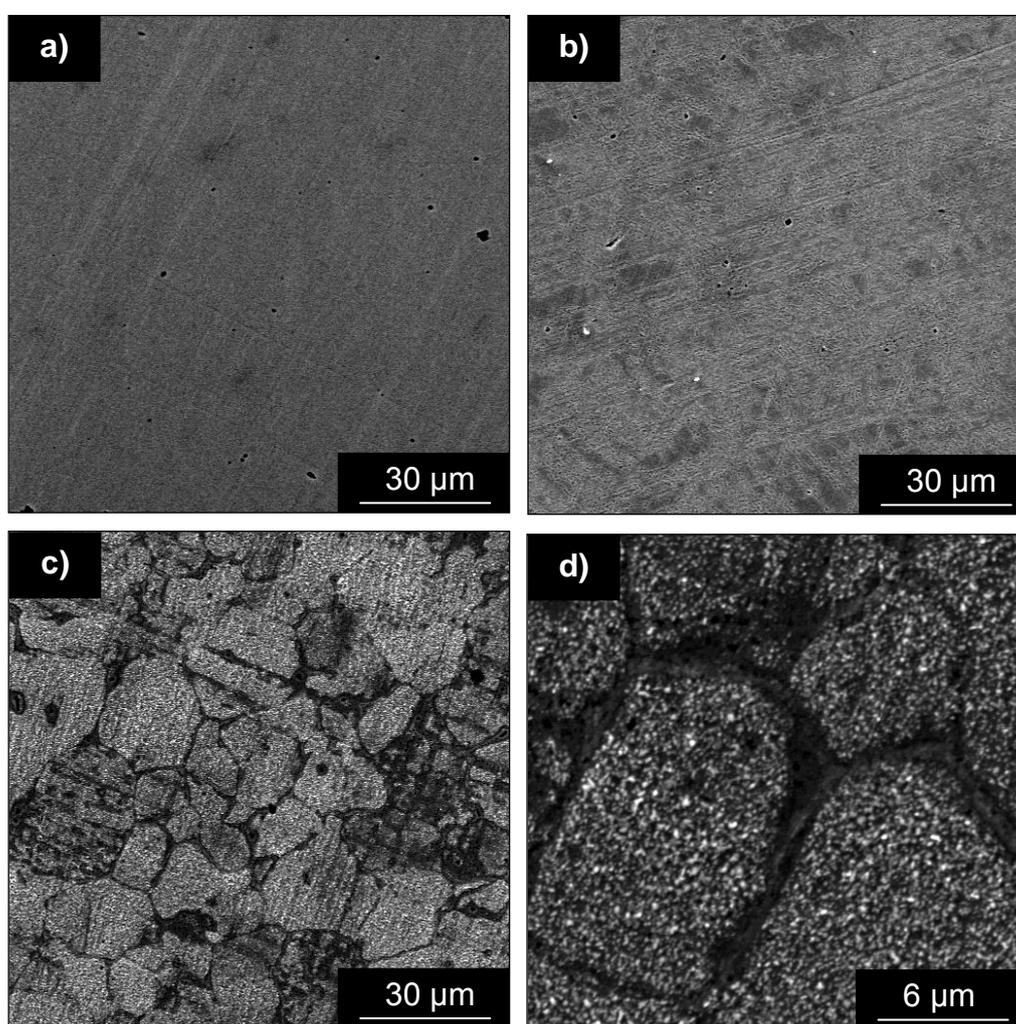


Figura 4.2 - Imagens obtidas por MEV (a) Amostra de aço inoxidável 304 sem tratamento com aumento de 1000x; (b) Amostra do experimento A com aumento de 1000x; (c) Amostra do experimento B com aumento de 1000x e (d) 5000x.

As imagens obtidas por AFM complementam as observações feitas anteriormente. Na Figura 4.3 a seguir é apresentada a superfície de uma amostra de referência, sem tratamento, na qual são observados os riscos provenientes da etapa de polimento.

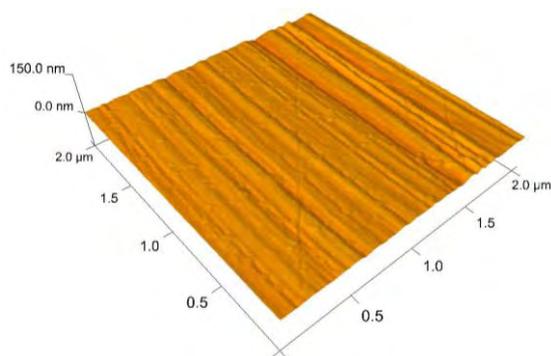


Figura 4.3 - Topografia de uma amostra sem tratamento ($R_a=2,30$ nm).

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são observados claramente os efeitos da implantação de nitrogênio e também do processo de *sputtering* na superfície do aço tratado em baixa e alta temperatura, caracterizando uma topografia bastante irregular, com picos e vales mais acentuados após o experimento B (Figura 4.5).

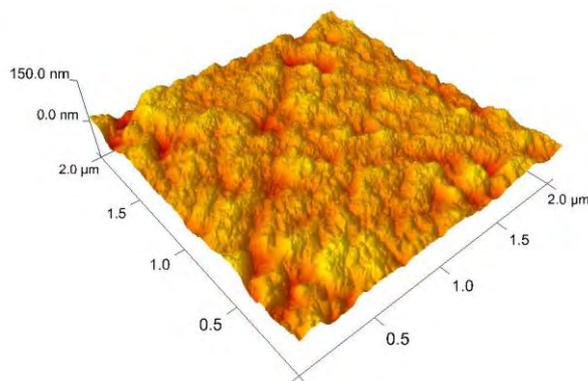


Figura 4.4 - Topografia de uma amostra do experimento A ($R_a=8,40$ nm).

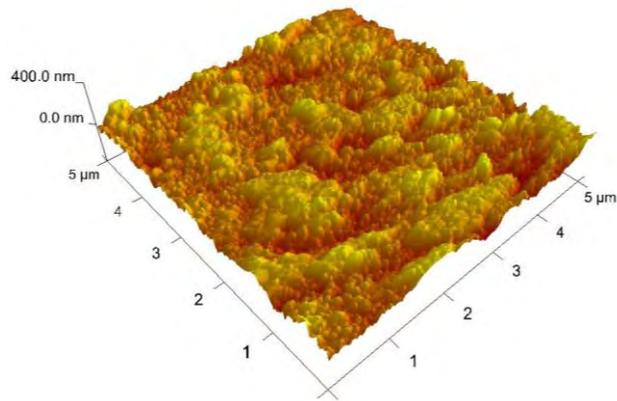


Figura 4.5 - Topografia de uma amostra do experimento B ($R_a=38,1$ nm).

Ensaio de nanoindentação foram realizados em algumas amostras do experimento B, no entanto a alta rugosidade da superfície não estava adequada ao tipo de ensaio e, por isso, influenciaram nos valores obtidos de dureza, dando a falsa ideia de que a superfície ficou amolecida após o tratamento. Portanto, foram utilizados os resultados obtidos por microdureza *Vickers*, como é mostrado na Figura 4.6. Neste tipo de ensaio é observado o perfil de dureza de um material, em resposta à variação da carga aplicada e o aumento correspondente da profundidade de indentação.

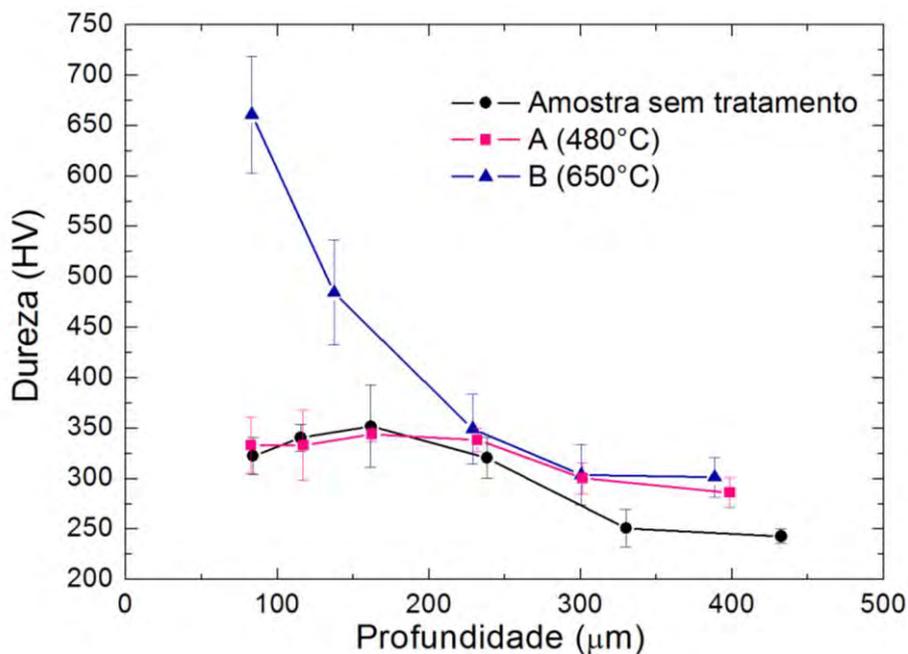


Figura 4.6 - Perfil de microdureza dos experimentos A e B.

No gráfico da Figura 4.6 é possível observar um ligeiro aumento no valor de dureza superficial da amostra tratada no experimento A (480°C), que em aproximadamente 200 μm apresenta um perfil similar ao da amostra de referência. Por outro lado, o aumento na dureza é melhor visualizado ao final do ensaio, em regiões mais profundas do material. Conforme se aumenta a profundidade de indentação, a dureza da amostra tratada em A é sempre maior quando comparada a uma amostra sem tratamento. O resultado da implantação de nitrogênio fica ainda mais evidente ao se analisar o perfil de dureza da amostra tratada em B (650°C) que superficialmente já apresenta uma dureza cerca de 2 vezes maior que a liga não tratada. Neste caso, o valor de dureza é superior ao reportado no trabalho de Silva et. al (2006) no qual o aço tratado após 3IP de nitrogênio utilizando pulsos de 5 kV e a 690°C apresentou uma dureza de até 350 HV haja vista que o nitrogênio implantado não foi suficiente para que a fase γ_N fosse formada na superfície do aço (SILVA et. al, 2006). Samandi e outros, entretanto, obtiveram até 2300 HV na mesma liga tratada por 3IP de nitrogênio a 520°C, utilizando, porém, pulsos de alta tensão de 45 kV (SAMANDI et. al, 1993). Em geral quanto maior a intensidade do pulso aplicado, maior será a energia dos íons implantados, promovendo a implantação do nitrogênio de maneira mais eficaz e, conseqüentemente, o endurecimento da camada tratada.

Como observado nas análises de DRX e nas micrografias, o experimento B em alta temperatura (650°C) conduziu à formação de fases de nitreto de cromo e austenita expandida na matriz do aço, provocando o endurecimento da liga que apresentou dureza de cerca de 660 HV (98% de incremento) comparado ao valor de dureza de uma amostra sem tratamento, de aproximadamente 333 HV.

4.1.3. Resistência ao desgaste

O coeficiente de fricção das superfícies tratadas por 3IP de nitrogênio foram avaliadas após os ensaios de pino-sobre-disco.

Dentre os tratamentos conduzidos no sistema FONPLA (Figura 4.7), no experimento A (450°C), o perfil da curva de atrito ficou bem próximo ao da amostra padrão. Logo no início do ensaio, a amostra apresenta um coeficiente de fricção médio (cfm) bem baixo, em torno de 0,15, que aumenta abruptamente até se estabilizar a partir de 2000 voltas ao redor de 0,74 que corresponde ao cfm da amostra padrão. Por outro lado, a curva de atrito referente ao experimento B (680°C) se estabiliza com cfm em torno de 0,25 desde o início do ensaio.

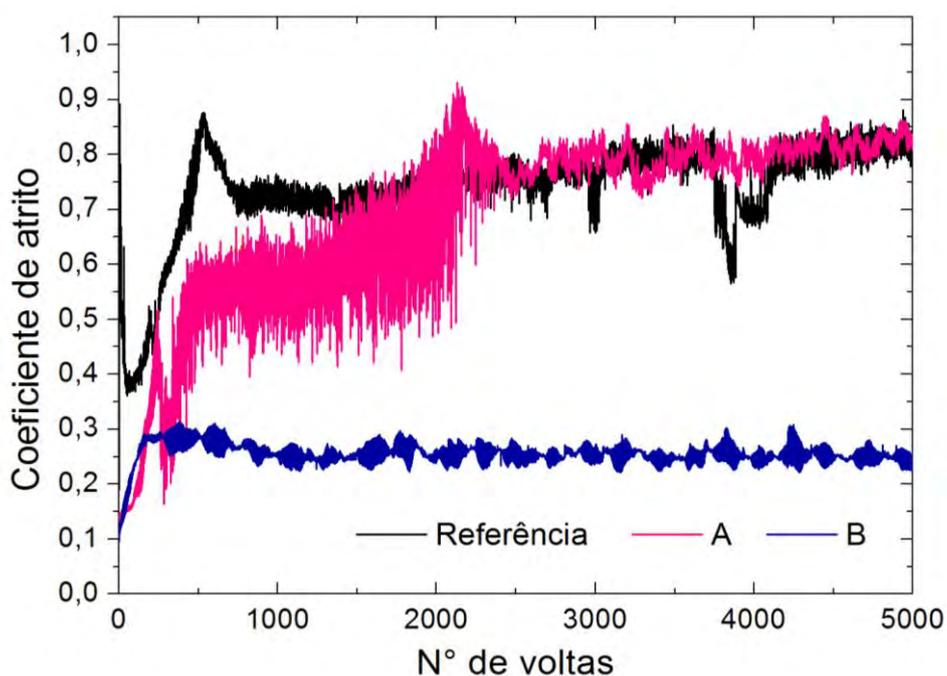


Figura 4.7 - Coeficiente de fricção da amostra de referência e dos experimentos A e B.

Os valores de taxa de desgaste calculadas conforme a norma ASTM G99 para as amostras tratadas no sistema FONPLA estão representadas graficamente na Figura 4.8.

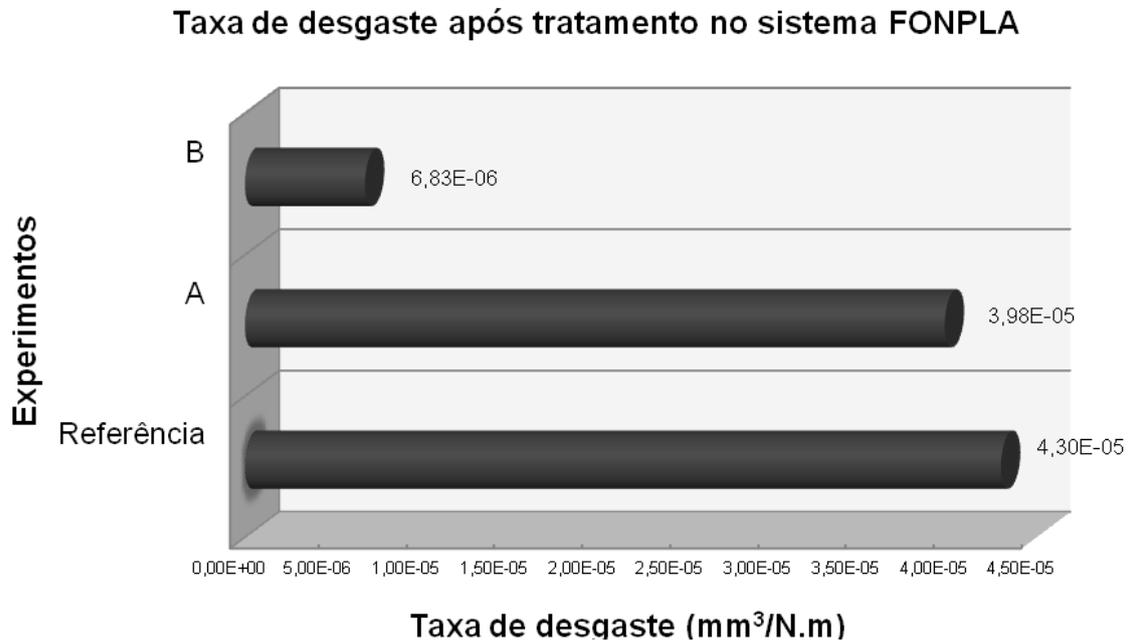


Figura 4.8 - Taxas de desgaste para a liga de aço inoxidável 304 após 3IP de nitrogênio no sistema FONPLA.

Nos experimentos realizados no sistema FONPLA, as amostras implantadas em B (650°C) tiveram o desgaste reduzido em 84% ($6,83 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) com relação a uma amostra de referência ($4,30 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$), enquanto que nas superfícies modificadas em A (480°C) a redução no desgaste foi de apenas 8% ($3,98 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$).

4.1.4. Resistência à corrosão

A formação de novas fases ricas em cromo durante o tratamento a 650°C, como visto pela análise de DRX e nas imagens obtidas por MEV, prejudicaram a resistência à corrosão do material, resultando em uma redução do potencial corrosivo. Já com tratamento em temperatura mais baixa a 480°C foi possível manter o perfil de resistência à corrosão do material, sem prejudicar esta propriedade. As curvas de polarização são apresentadas na Figura 4.9.

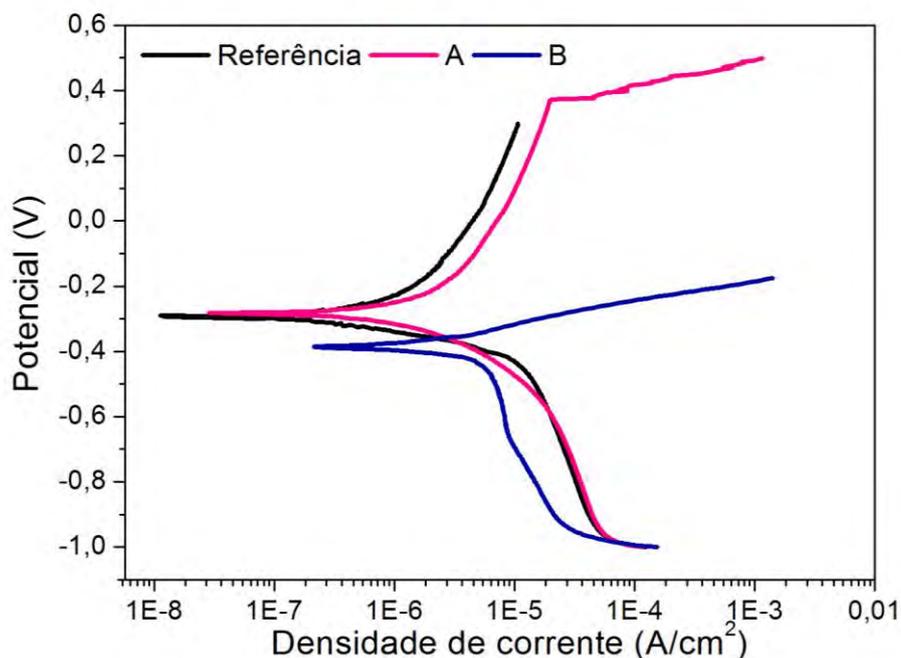


Figura 4.9 - Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra de referência e amostras dos experimentos A e B.

Foram observados potenciais de corrosão menos nobres nas amostras tratadas a 650°C (-385 mV) do que para a amostra padrão (-294 mV), o que significa que o experimento B tornou o aço mais suscetível à corrosão. A densidade de corrente de corrosão e os valores de taxa de corrosão obtidos após a extrapolação das retas de Tafel estão resumidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (C_R) em NaCl 3,5%p. das amostras dos experimentos A e B.

Experimento	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	C_R ($\times 10^{-3}$ mm/ano)
Referência	- 294	0,182	1,87
A	- 283	0,431	4,44
B	- 385	0,835	7,63

O valor da densidade de corrente de corrosão da amostra tratada em B (650°C) foi cerca de 2 vezes maior do que o valor da amostra de referência. Com base nas micrografias observadas na seção 4.1.2 é possível inferir que,

preferencialmente, houve corrosão nos contornos de grão do material devido à diferença de potencial entre esta região e a matriz da liga causada pelo empobrecimento de cromo nas regiões adjacente ao contorno.

Apesar da amostra tratada em A (480°C) ter apresentado o potencial de corrosão próximo ao da amostra de referência, a taxa de corrosão nesta amostra foi cerca de 2 vezes maior.

4.2. 3IP de nitrogênio com CM (sistema 3IP-LAP), em amostras planas

4.2.1. Formação de novas fases

Para os experimentos com CM realizados no sistema 3IP-LAP, referentes à Tabela 3.1, verificam-se picos mais intensos de austenita expandida conforme pode se ver na Figura 4.10.

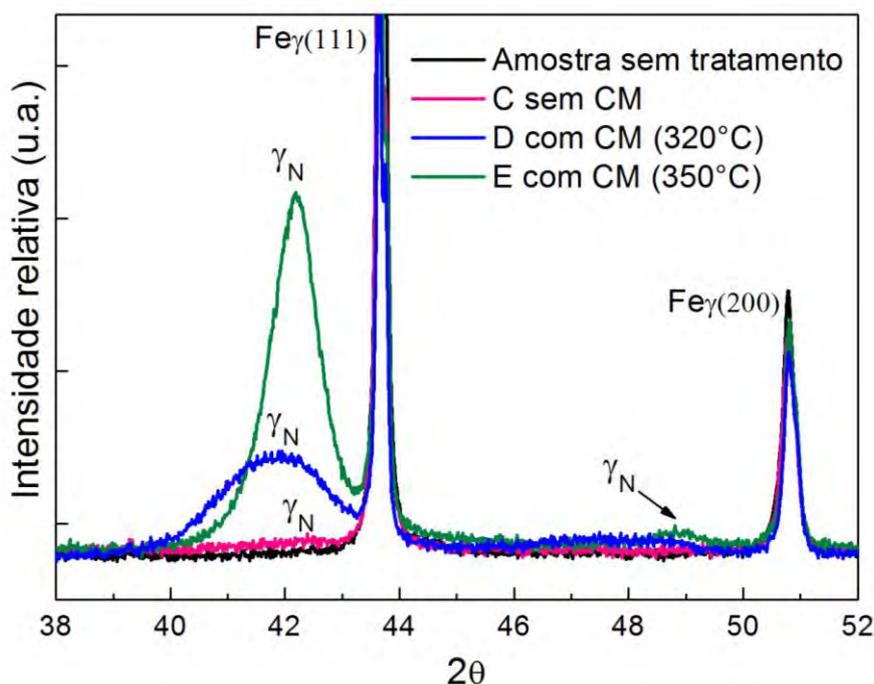


Figura 4.10 - Difratograma dos experimentos C, D e E após tratamento por 3IP de nitrogênio no sistema 3IP-LAP.

Os picos são exibidos apenas entre $38^\circ < 2\theta < 52^\circ$, onde foram observados picos característicos da γ_N bem próximos aos picos da matriz em todas as amostras

analisadas. No restante do difratograma não foram observadas diferenças. Da Figura 4.10, é possível observar que o tratamento C sem CM resultou em picos de γ_N bem menos intensos e alargados em aproximadamente $2\theta=42^\circ$ e $2\theta=48,5^\circ$. Os picos de γ_N ficam mais evidentes quando o campo magnético é aplicado no tratamento D.

É possível associar a corrente de implantação durante os tratamentos com a temperatura dos substratos a fim de explicar a diferença na formação das fases de austenita expandida. A partir da análise dos perfis de corrente dos experimentos D (Figura 3.8 da seção 3.4) e E, observou-se que uma corrente muito mais alta foi obtida no experimento E (~ 2 A), enquanto que a corrente no experimento D ficou em torno de 1,2 A. Ao final de 2 horas no experimento D, a temperatura máxima registrada pelo pirômetro óptico da Mikron (modelo M90-Q) foi de 320°C , enquanto que em E foi registrado 350°C ao término do tratamento. Esta diferença no valor de temperatura pode ter favorecido a difusão e o aumento do fluxo de íons de nitrogênio implantados nas amostras o que, provavelmente, resultou em picos mais acentuados de fase γ_N após o experimento E.

O mapeamento do campo magnético utilizando esta configuração já foi discutido em outros trabalhos, e mostra que o $B_{\min}=40$ G é obtido no centro do porta-amostras (PILLACA et al., 2011b). Dentre as amostras tratadas no experimento D, as que foram alojadas no centro do porta-amostras apresentaram o difratograma característico da Figura 4.10, com picos de austenita expandida relativamente mais intensos que as amostras alojadas em outras posições. O resultado na formação destas novas fases é atribuído à presença de campos elétricos e magnéticos cruzados ($E \times B$) que causa o aumento da densidade de plasma e, conseqüentemente, o aumento na corrente total de implantação.

4.2.2. Morfologia, microestrutura e dureza

No experimento D com CM realizado em amostra plana, embora o porta-amostras tenha atingido uma temperatura relativamente baixa (inferior a 320°C) foi possível observar, em algumas amostras, a formação de grãos com geometria bastante irregular. Na Figura 4.11b alguns contornos de grão foram realçados com uma linha pontilhada. Nas imagens obtidas por MEV são observadas mudanças significativas na microestrutura das amostras que foram alojadas no centro do porta-amostras, onde o campo magnético é mínimo. Estas imagens conferem com os resultados de DRX que revelaram uma quantidade maior de austenita expandida nestas amostras centrais, enquanto que nas demais amostras, fora do centro, e onde os picos de austenita expandida foram menos intensos, não podem ser observados os contornos de grão.

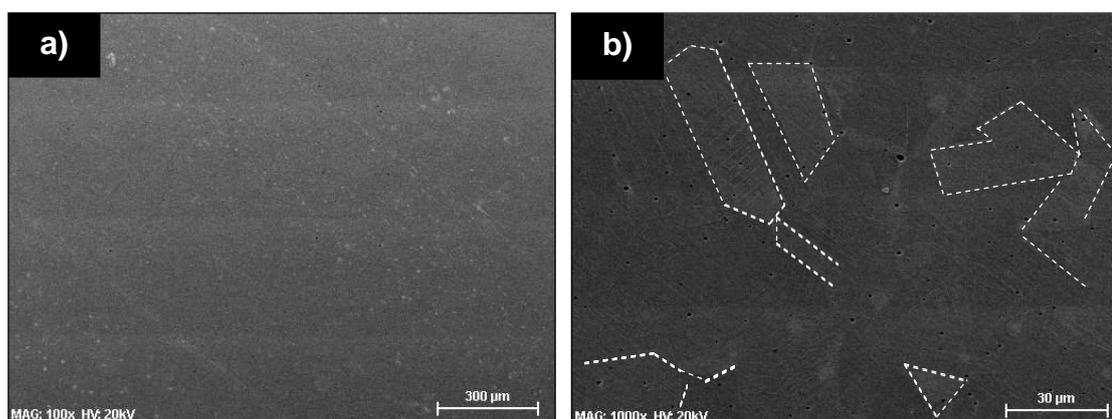


Figura 4.11 - Imagens obtidas por MEV de amostra de aço inoxidável 304 do experimento D posicionada no centro do porta-amostras. Aumento de 100x (a) e (b) aumento de 1000x;

Com o uso de campo magnético durante o tratamento, também são observadas mudanças na topografia através das imagens obtidas por AFM (Figura 4.12), revelando que o bombardeamento de íons com alta energia intensifica a erosão da superfície das amostras, aumentando sua rugosidade,

em comparação à amostra de referência da Figura 4.3, na seção 4.1.2, cuja rugosidade foi de 2,30 nm.

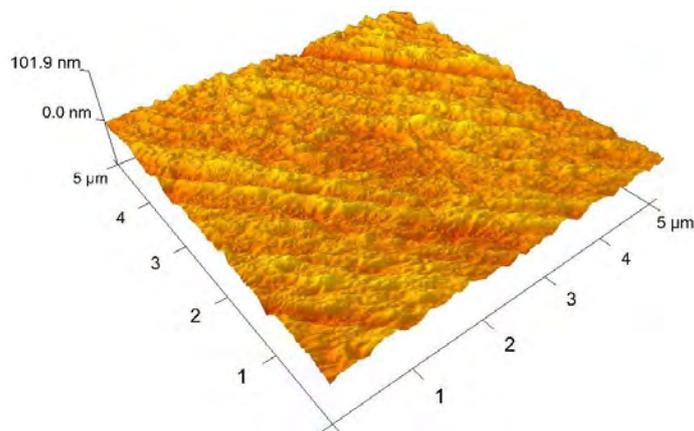


Figura 4.12 - Topografia de uma amostra do experimento D ($R_a=4,80$ nm).

Da mesma maneira, como já era de se esperar pelas análises de DRX e MEV, as quais indicaram poucas mudanças na microestrutura do material associada à formação de austenita expandida, com relação à dureza houve pouca melhora após o tratamento em D com CM. Os ensaios de microdureza *Vickers*, mostrados no gráfico da Figura 4.13, mostram um aumento de apenas 33% na dureza do substrato.

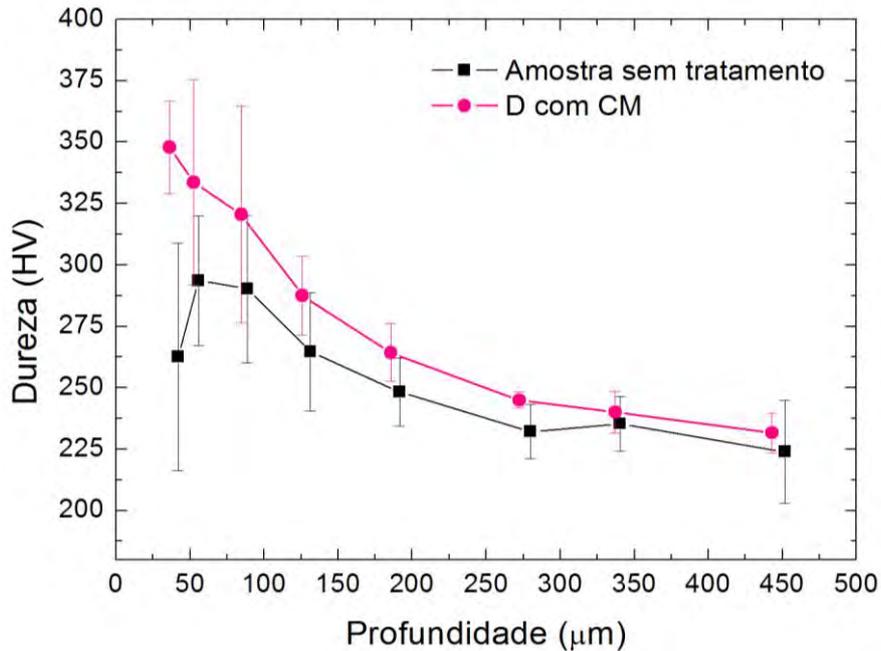


Figura 4.13 - Perfil de microdureza do experimento D com CM.

De outro modo, foram realizados ensaios de nanoindentação em amostras dos experimentos C e E, mostrados na Figura 4.14. Os resultados revelam um aumento de apenas 13% na amostra do experimento C realizado sem aplicação de CM, comparado a uma amostra padrão. Com o uso do CM durante o tratamento, a dureza da amostra foi mais de duas vezes maior (15,2 GPa) que uma amostra sem tratamento (7,3 GPa). O endurecimento provocado no material após o processo 3IP de nitrogênio com CM está em concordância com as análises de DRX, onde os picos de γ_N foram bem maiores em intensidade comparados aos tratamentos realizados no sistema FONPLA.

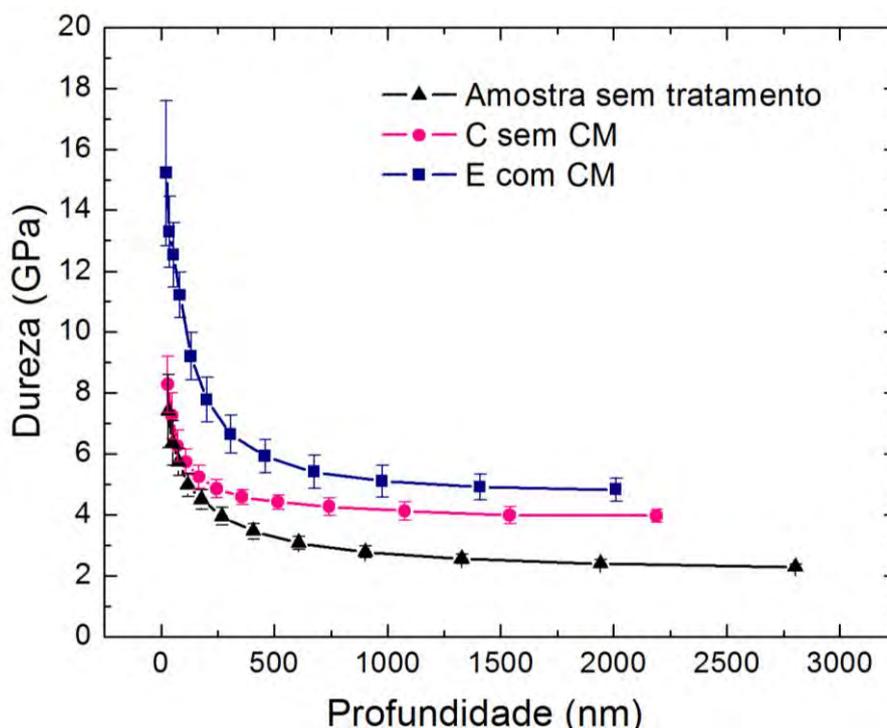


Figura 4.14 - Perfil de dureza para as amostras dos experimentos C e E obtidos por nanoindentação.

4.2.3. Resistência ao desgaste

Na Figura 4.15 são apresentadas as curvas de atrito das amostras tratadas no experimento D com CM. Como discutido nas seções anteriores, a principal diferença observada entre as amostras do tratamento D foi uma quantidade maior de fases de austenita expandida formadas nas amostras posicionadas no centro do porta-amostras, correspondente a uma microestrutura com contornos de grãos.

Na Figura 4.15 é possível observar as diferenças durante o desgaste de duas amostras deste tratamento que foram posicionadas no centro do porta-amostras. Na amostra 1, o cfm varia bruscamente logo no início, e a partir de aproximadamente 900 voltas ele se estabiliza em torno de 0,60.

De outro modo, a amostra 2 apresentou um perfil de atrito bastante intermitente ao longo de toda a curva. A aproximadamente 600, 950, 1600 e 2000 voltas o cfm cai bruscamente e logo em seguida retoma a tendência da curva. As

quedas abruptas no cfm foram acompanhadas por um ruído sonoro durante as medições no tribômetro. Provavelmente indicam que a esfera de alumina esteja em contato com regiões da superfície onde se localizam as fases duras identificadas nos difratogramas. O cfm inicia em valores baixos próximos de 0,11, porém aumenta gradativamente até atingir o valor máximo de 0,78, o que significa que o substrato foi atingido. Diferentemente da amostra de referência que já no começo do ensaio apresenta um cfm alto. Neste grupo de amostras do experimento D, a camada tratada é provavelmente muito pequena comparada a outros trabalhos, resultando na pouca formação de austenita expandida como foi observado nas seções anteriores. As taxas de desgaste das amostras tratadas no experimento D podem ser comparadas pelo gráfico da Figura 4.16.

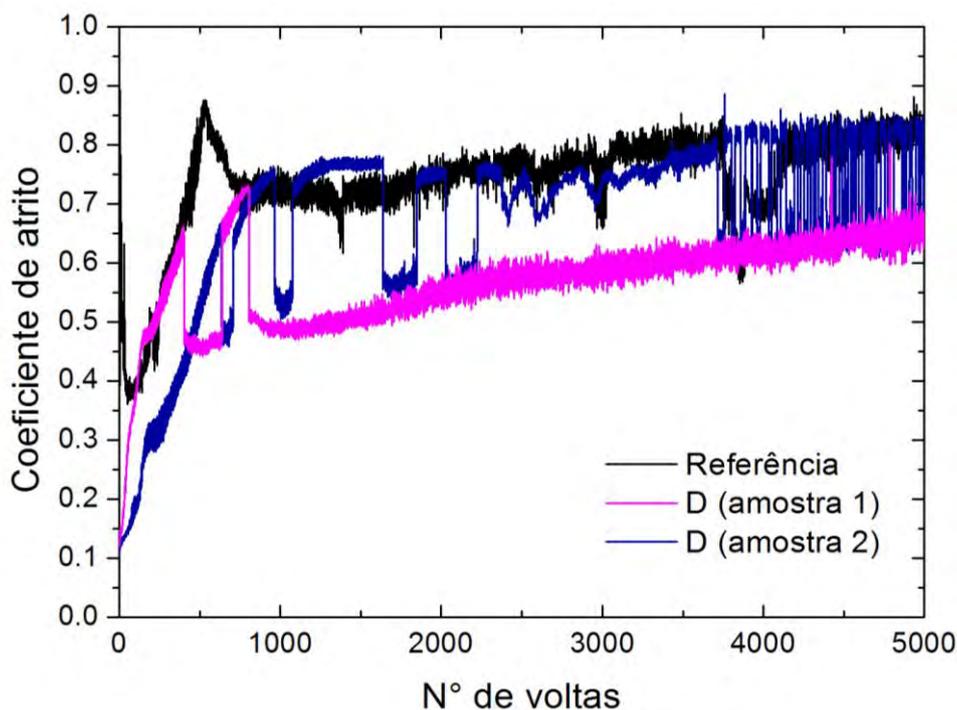


Figura 4.15 - Coeficiente de fricção da amostra de referência e de amostras do experimento D.

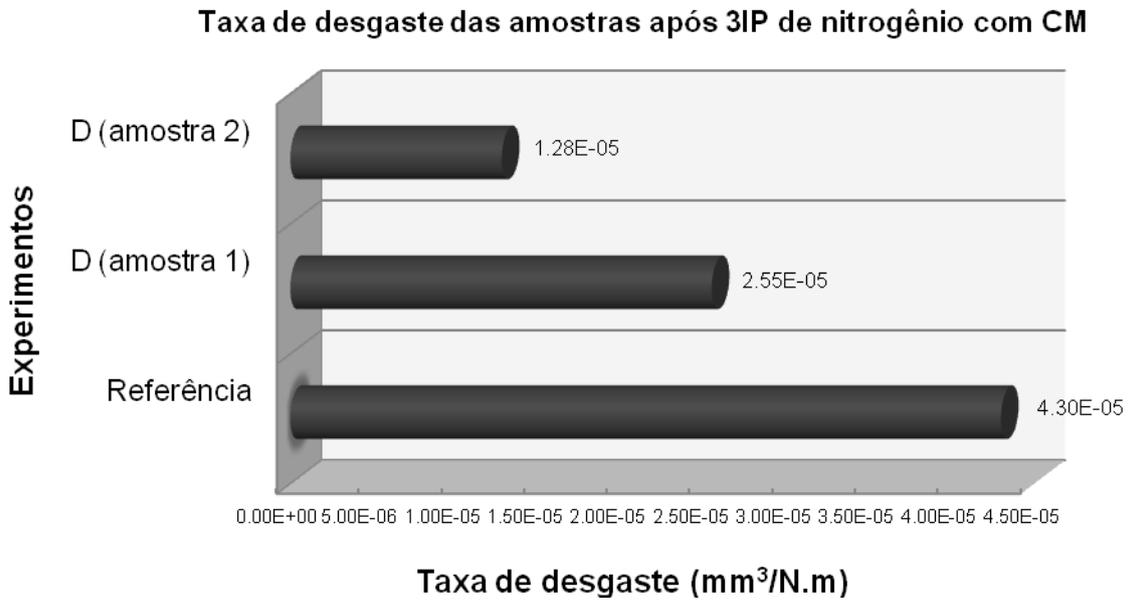


Figura 4.16 - Taxas de desgaste para a liga de aço inoxidável 304 após 3IP de nitrogênio com CM no sistema 3IP-LAP.

A menor taxa de desgaste foi observada na amostra 2 que apresentou uma redução de 70% ($1,28 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) comparada a uma amostra de referência. O perfil da pista de desgaste de ambas as amostras é mostrado nas Figuras 4.17 e 4.18.

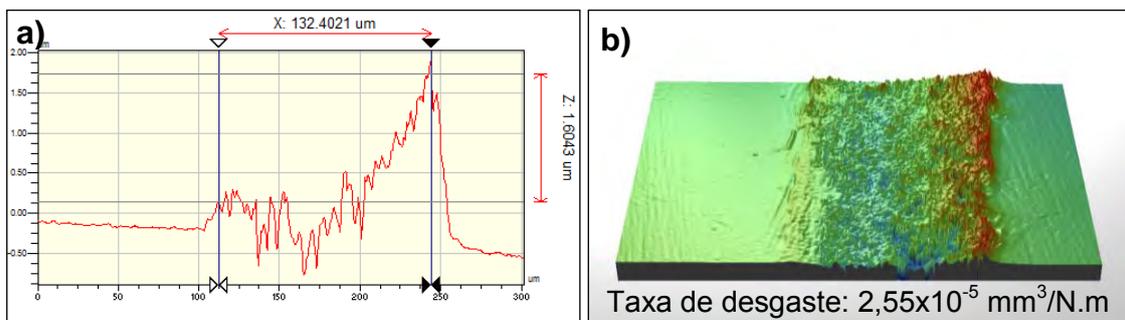


Figura 4.17 - (a) Perfil da trilha de desgaste da amostra 1 tratada com 3IP de nitrogênio no experimento D; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.

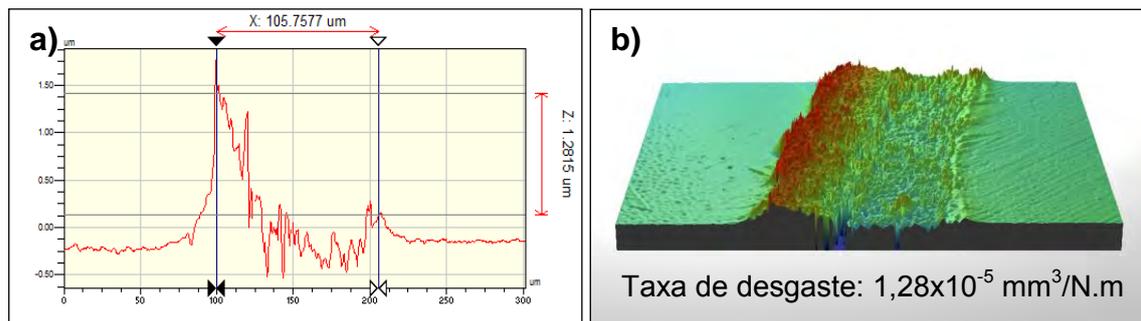


Figura 4.18 - (a) Perfil da trilha de desgaste da amostra 2 tratada com 3IP de nitrogênio no experimento D; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.

Segundo Anders (2000), o principal mecanismo para reduzir o desgaste em materiais tratados por 3IP é a precipitação de novas fases duras na região próxima à superfície, promovendo a sua resistência. A redução da taxa de desgaste nas ligas de aço inoxidável austenítico devido à formação de fases γ_N é relatada por Dong (2010).

4.2.4. Resistência à corrosão

Em duas amostras do experimento D foram realizados os ensaios de polarização potenciodinâmica cujas curvas estão mostradas na Figura 4.19. Os resultados das extrapolações das retas de Tafel estão resumidos na Tabela 4.2.

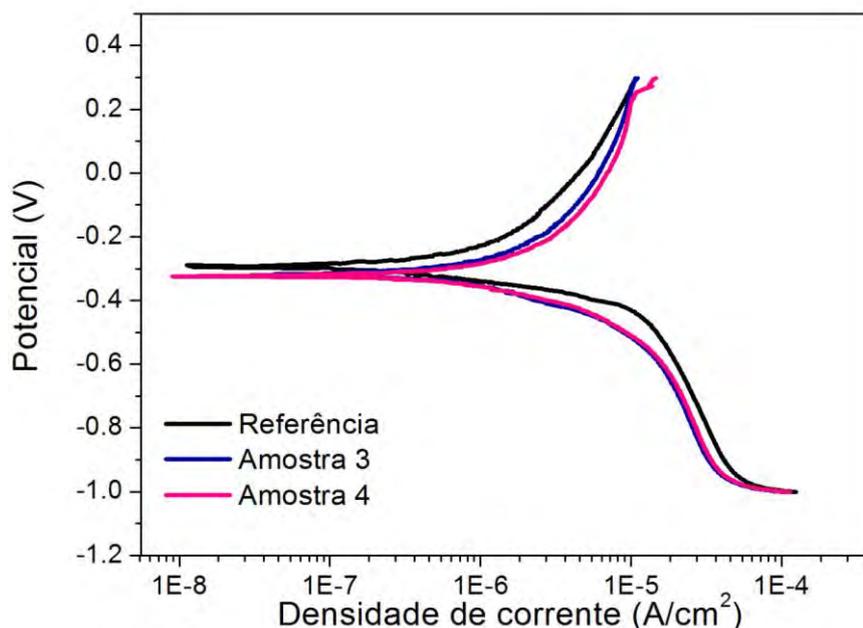


Figura 4.19 - Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra de referência e de amostras do experimento D.

Tabela 4.2 - Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (C_R) em NaCl 3,5%p. das amostras do experimento D.

Experimento	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	C_R ($\times 10^{-3}$ mm/ano)
Referência	- 294	0,182	1,87
D (amostra 3)	-320	0,242	2,51
D (amostra 4)	-316	0,302	3,12

De maneira geral, as camadas de nitrogênio implantadas no tratamento D não foram suficientes para melhorar a resistência à corrosão da liga de aço inoxidável. A análise tanto pelos potenciais de corrosão observados na extrapolação das retas de Tafel quanto pelas densidades de corrente de corrosão, indicam amostras com potenciais menos nobres e com uma taxa de corrosão de até 67% ($3,12 \times 10^{-3}$ mm/ano) maior que a liga sem tratamento ($1,87 \times 10^{-3}$ mm/ano). Neste caso, embora o uso do campo magnético durante o 3IP não tenha reduzido a taxa de corrosão do substrato, foi possível preservar a boa resistência à corrosão naturalmente exibida pelo aço inoxidável.

4.3. 3IP de nitrogênio com CM (sistema 3IP-LAP), em tubos

Para o tratamento de substratos cilíndricos, inicialmente, foram realizados testes preliminares para visualizar o perfil da descarga sob diversas pressões de trabalho e conforme a configuração do tubo na câmara de vácuo. Os testes foram realizados a fim de se obter as condições ideais de trabalho para manter a descarga estável no interior do tubo e, assim, possibilitar o tratamento de sua superfície interna.

Na Figura 4.20 é possível observar o perfil da descarga com gás nitrogênio em função da pressão de trabalho e em diversas configurações de tratamento: sem eletrodo auxiliar (SE); com eletrodo auxiliar (CE) e com ou sem aplicação de campo magnético.

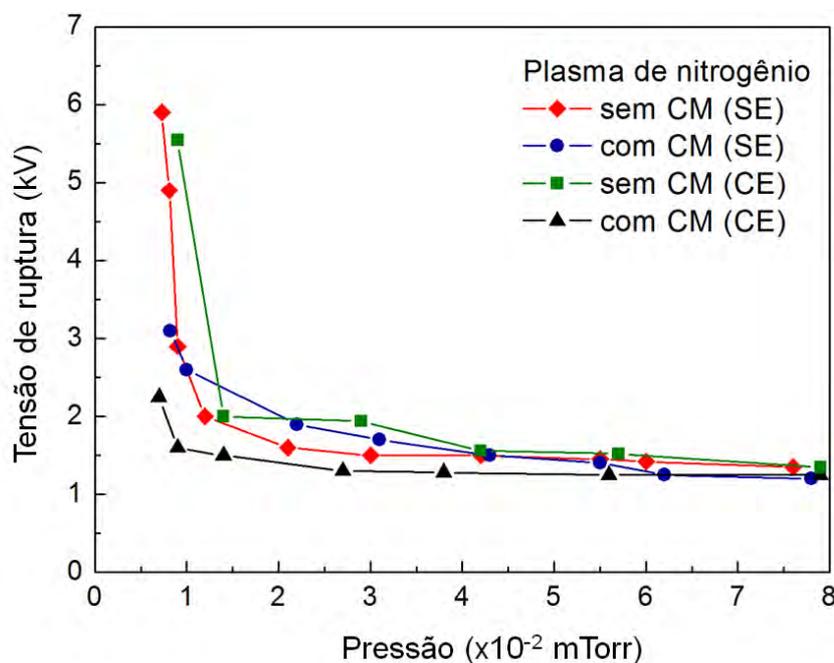


Figura 4.20 - Curva tensão de ruptura da descarga vs. pressão de trabalho com plasma de nitrogênio em tubo em duas condições: sem eletrodo auxiliar (SE) e com eletrodo auxiliar (CE).

Nos casos sem eletrodo auxiliar (SE), observa-se que em pressões de operação baixas (menores que 1×10^{-2} mTorr) a ruptura da descarga é facilitada quando há aplicação de campo magnético e, em pressões intermediárias de

trabalho, os perfis praticamente se igualam. De uma maneira geral o plasma se rompe mais facilmente para valores de pressão acima de 4×10^{-2} mTorr. Com a introdução do eletrodo auxiliar no centro do tubo, já é possível observar a ruptura da descarga ocorrendo em pressões um pouco mais baixas em relação ao perfil de descarga SE, sendo que, neste caso, é notável como a descarga se estabiliza com CM.

A configuração CE é a que foi adotada nos experimentos F e G com CM realizados com tubos, sendo que em todos os tratamentos foi utilizada uma pressão de operação sempre superior à faixa de pressão visualizada na Figura 4.20, a partir da qual é possível garantir a estabilidade da descarga.

4.3.1. Formação de novas fases

Nos tratamentos de tubos, duas importantes observações devem ser feitas. Quanto à injeção de gás, no experimento F, esta foi feita do modo convencional, utilizando a entrada de gás da parte superior da câmara de tratamento, sendo utilizados também a fonte de descarga luminescente e o filamento de tungstênio com pressão de trabalho de 6 mTorr (Tabela 3.1). O pirômetro registrou temperaturas inferiores a 290°C ao término do experimento. No entanto, as análises por difração de raios x que foram realizadas nas amostras do experimento F não indicaram nenhuma alteração com relação aos picos característicos de uma amostra padrão. Já que nenhuma nova fase foi verificada por DRX, foram descartadas, portanto, as caracterizações nestas amostras.

Com o experimento G, a injeção de gás foi alterada para a parte posterior da câmara o que permitiu a entrada de gás diretamente no tubo. Esta modificação garantiu de imediato a ruptura do plasma com pressões de trabalho mais altas (20 mTorr) e ocorrendo no interior do tubo, dispensando-se o uso da fonte de plasma por descarga luminescente e do filamento. Ao término do experimento o pirômetro óptico registrou uma temperatura máxima de 400°C nas paredes do tubo.

Foram posicionadas três amostras de aço inox 304 devidamente polidas e limpas dentro do tubo. Elas foram numeradas de acordo com sua localização na parede inferior do tubo, sendo a amostra 1 localizada ao fundo (próxima ao passador de alta tensão), a amostra 2 posicionada no centro e a amostra 3 perto da janela frontal. O resultado de DRX é mostrado na Figura 4.21:

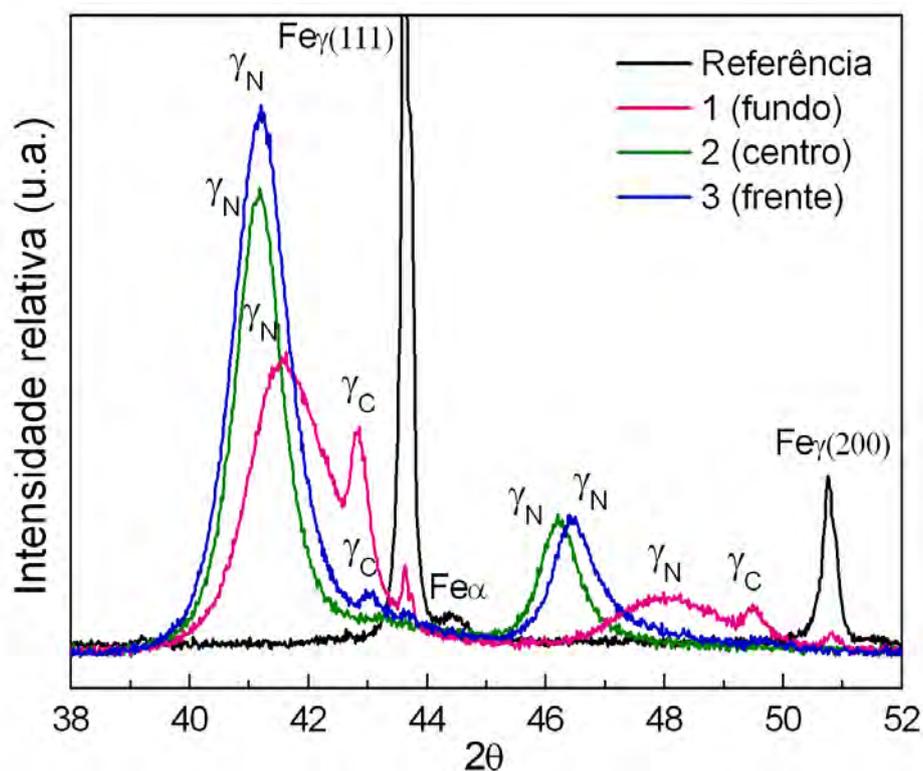


Figura 4.21 - Difratograma do experimento G após 3IP de nitrogênio em tubo.

A não-homogeneidade do tratamento observada através dos difratogramas, mostra, no entanto, o surgimento de um conjunto de picos característicos da fase γ_N sempre adjacente ao pico de ferro da matriz. Entretanto, conforme se avança para o interior do tubo (3-2-1) as amostras revelam a presença de novos picos no difratograma. Estes picos, designados como γ_C , surgem com pequena intensidade na amostra do centro em aproximadamente $2\theta=43^\circ$ e, na amostra do fundo, aparece com maior intensidade nesta posição e também em torno de $2\theta=49,5^\circ$.

Nas amostras do centro e da frente (perto da janela), os picos de γ_N a aproximadamente $2\theta=41^\circ$ são bem maiores em intensidade que os picos característicos do ferro austenítico da matriz, o que significa que a liga ficou supersaturada de íons de nitrogênio.

A fim de identificar os picos extras, estes foram comparados com algumas fichas de nitreto de ferro e cromo, porém, sem sucesso.

Como estudado por Czerwicz et al. (2006), a contaminação por carbono em tratamentos de nitretação a plasma contribui para a formação da γ_C . Uma análise complementar foi feita através de imagens obtidas por MEV da seção transversal da amostra em conjunto com informações sobre a composição química em regiões da camada tratada. Neste trabalho, é necessário realizar um estudo mais aprofundado sobre a formação destas novas fases. Os autores comentam sobre a possibilidade de contaminação devido ao uso da mesma câmara em tratamentos para deposição de DLC, o que de fato coincide com demais experimentos que compõem esta dissertação. Neste caso, o carbono contaminante pode ser também proveniente das fitas de carbono condutoras que foram utilizadas para fixar as amostras dentro do tubo.

A identificação das fases formadas auxilia na compreensão das mudanças na microestrutura e nas propriedades da liga que serão discutidas a seguir.

4.3.2. Morfologia, microestrutura e dureza

No experimento G, as três amostras de aço inox 304 que foram alojadas dentro do tubo para caracterizar o tratamento, apresentaram contornos de grãos com orientações diferentes. Nestas imagens, os contornos de grão se destacam por diferenças topográficas e não por contraste entre tonalidades escuras como nas micrografias do experimento B apresentadas na seção 4.1.2. No interior dos grãos nota-se também a presença de estruturas lamelares (Figura 4.22c).

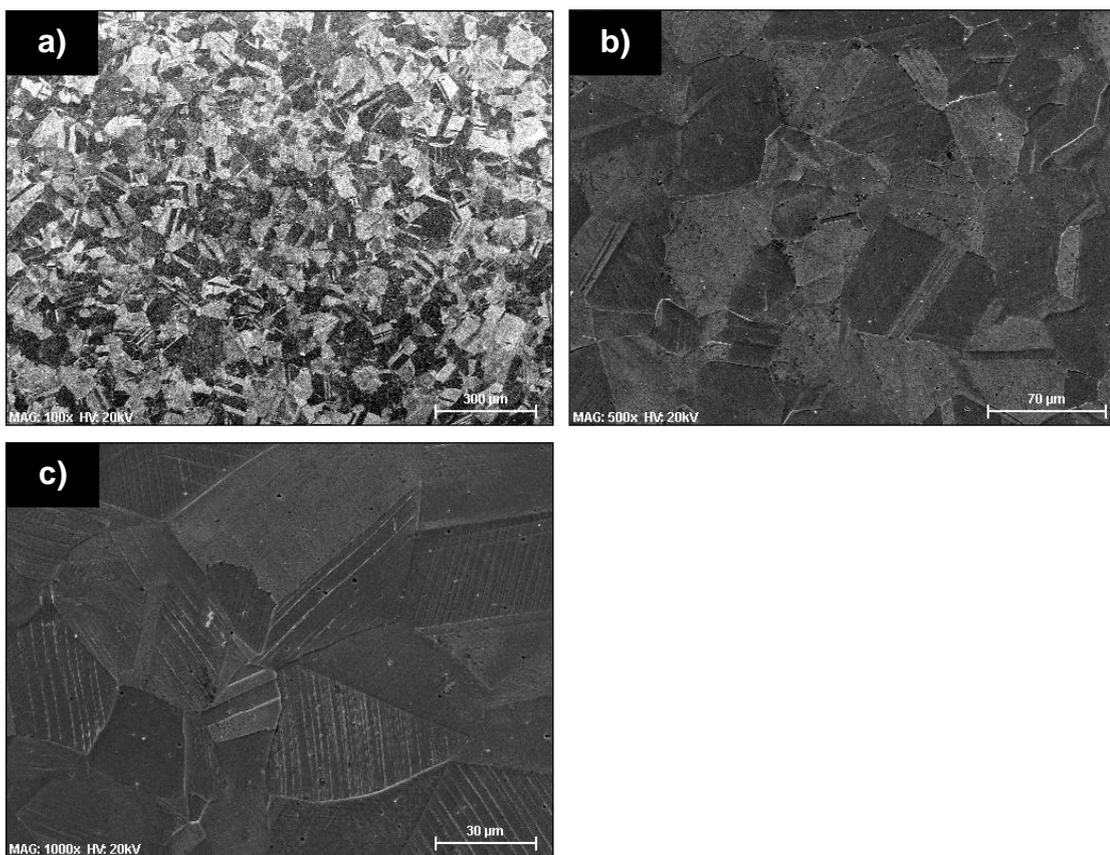


Figura 4.22 - Imagens obtidas por MEV da amostra 2 de aço inoxidável 304 do experimento G posicionada no centro do tubo (a) aumento de 100x, (b) aumento de 500x e (c) aumento de 1000x.

Nas imagens obtidas por perfilometria óptica, é possível observar as diferenças na topografia entre os grãos, com regiões em relevo mais alto que outras, caracterizando uma superfície bastante rugosa. As imagens geradas pelo perfilômetro óptico na Figuras 4.23 mostram a topografia da amostra 2 localizada no centro do tubo, correspondendo a uma área de $229 \times 301 \mu\text{m}^2$.

Em alguns pontos da Figura 4.23b, são visualizadas estruturas mais altas, em tons avermelhados, de acordo com a escala de cores fornecida pelo equipamento. Tais pontos correspondem às regiões de contorno de grão da liga onde, provavelmente, a precipitação de cromo foi mais acentuada, formando este tipo de perfil topográfico com picos localizados na linha de contorno de grão da liga.

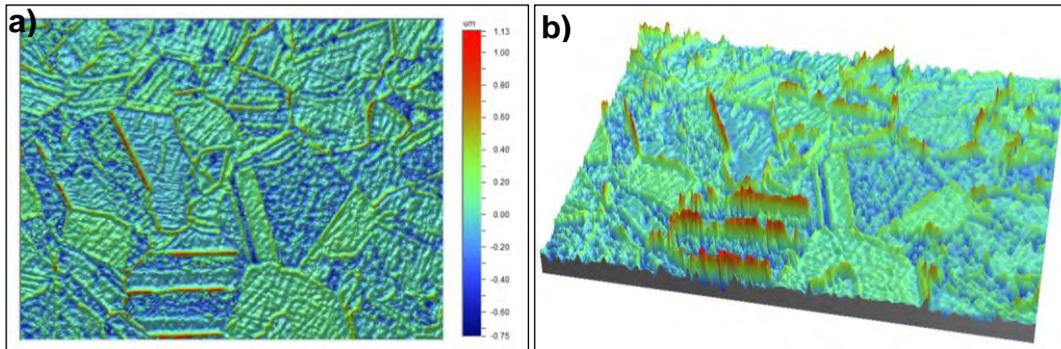


Figura 4.23 – (a) Vista superior da topografia da superfície ($R_a=112,93$ nm), (b) perfil 3D da superfície.

Os resultados do ensaio de microdureza *Vickers* para as amostras do experimento G estão na Figura 4.24. Como resultado da formação de vários picos de austenita expandida, as duas amostras tratadas dentro do tubo do experimento G apresentaram superfícies extremamente endurecidas com um aumento de até 524% (1901 HV) em relação à amostra de referência, o que ultrapassa a faixa de dureza relatada por Dong (2010).

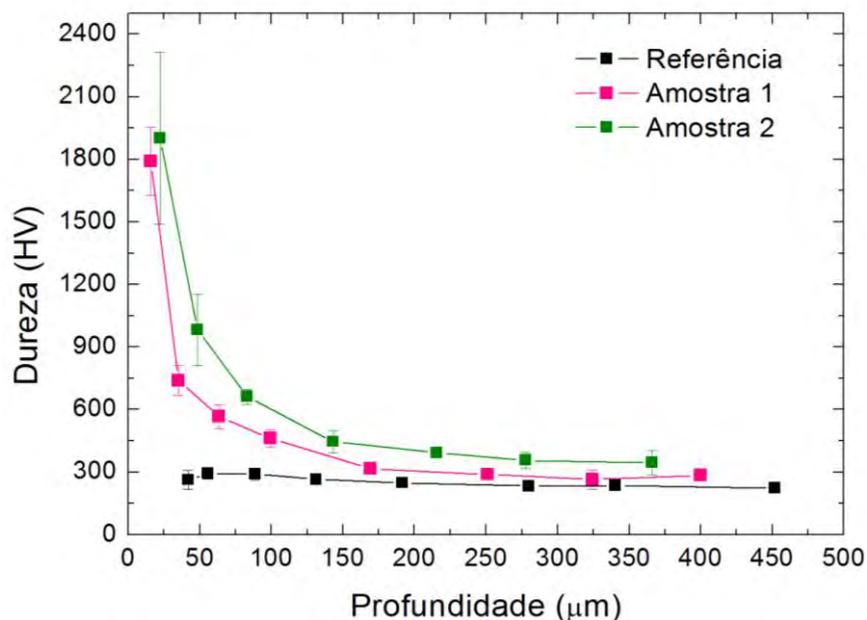


Figura 4.24 – Perfil de microdureza do experimento G (tubo).

Em outros trabalhos foram observadas superfícies altamente duras devido à presença de austenita expandida, com valores entre 1300-1500 HV para as

superfícies ricas em nitrogênio (γ_N) e entre 700-1000 HV para as ricas em carbono (γ_C) (DONG, 2010).

4.3.3. Resistência ao desgaste

Nas amostras do experimento G, da Figura 4.25, observa-se um perfil intermitente na curva de atrito para a amostra localizada no fundo do tubo. Esta amostra apresentou uma microestrutura bastante granular e relevos acentuados devido à mudanças na rugosidade, e isto, possivelmente interferiu nas quedas bruscas do cfm a partir de 1000 voltas. Já a curva de atrito da amostra no centro do tubo estabiliza-se por volta de 0,77, igualando-se ao cfm do substrato.

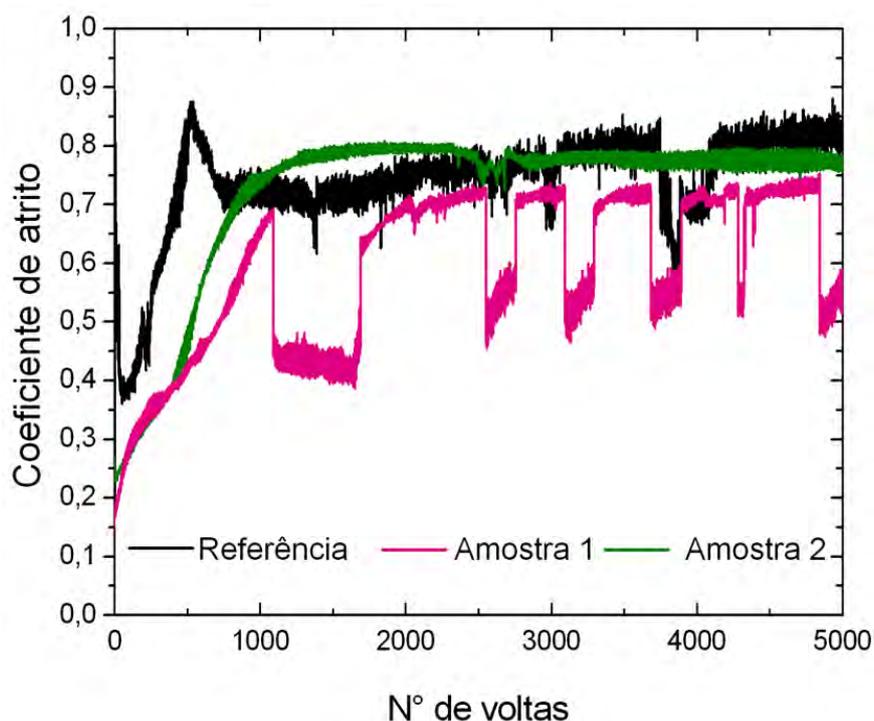


Figura 4.25 - Coeficiente de fricção da amostra de referência e do experimento G.

Na Figura 4.26 estão representados graficamente os valores de taxa de desgaste para as amostras tratadas no experimento G no interior do tubo.

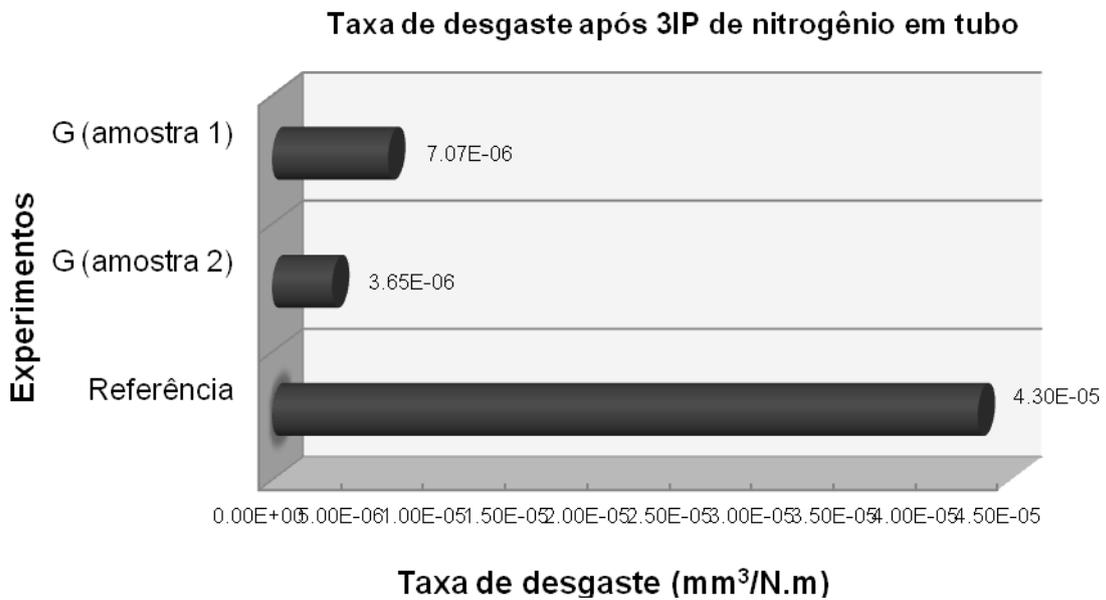


Figura 4.26 - Taxas de desgaste para a liga de aço inoxidável 304 após 3IP de nitrogênio em tubo.

Na amostra posicionada no centro do tubo foi possível reduzir o desgaste em até 92% ($3,65 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) comparado a uma amostra sem tratamento. O perfil da pista de desgaste das amostras deste experimento está na Figura 4.27 e 4.28.

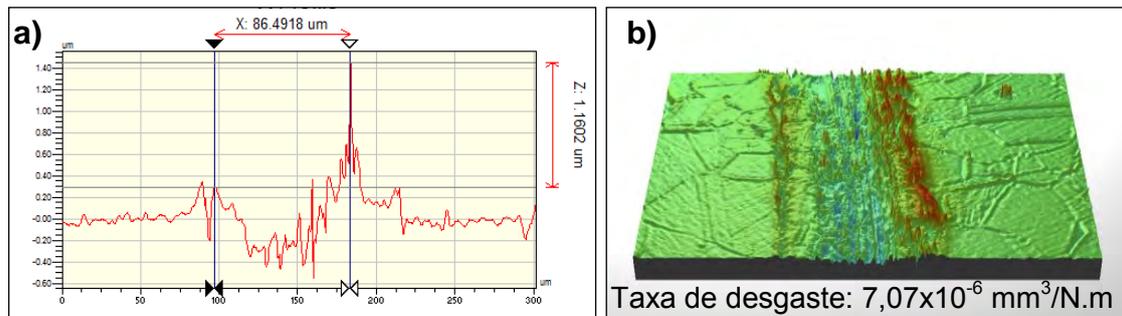


Figura 4.27 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste da liga de aço com 3IP de nitrogênio experimento G (amostra 1); (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.

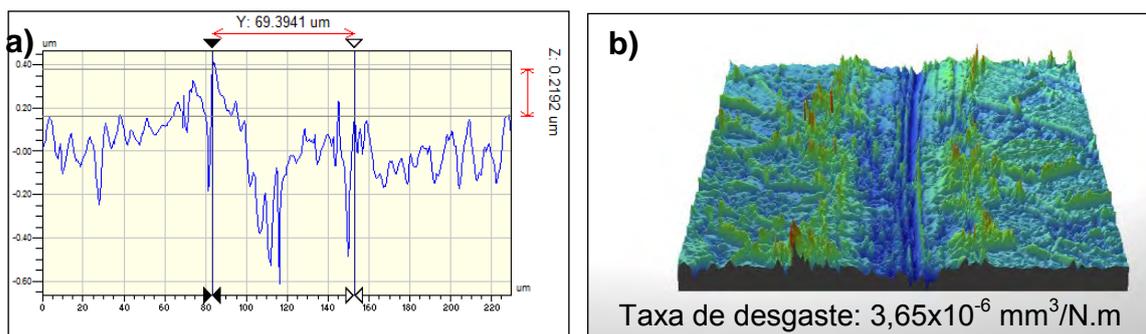


Figura 4.28 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste da liga de aço com 3IP de nitrogênio experimento G (amostra 2); (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgaste calculada a partir do volume do perfil desgastado.

Ao comparar as figuras é possível visualizar que a amostra 2, posicionada no centro do tubo, apresentou uma trilha de desgaste mais estreita comparada à amostra 1. Durante o ensaio, provavelmente, a esfera de alumina atingiu regiões mais endurecidas devido à formação de austenita expandida.

4.3.4. Resistência à corrosão

No experimento G, a amostra 3 foi escolhida para se realizar os ensaios de corrosão em três regiões distintas de sua superfície, nomeadas de a, b e c. As curvas de polarização que foram obtidas estão na Figura 4.29 e os resultados da extrapolação das curvas de Tafel estão mostrados na Tabela 4.3.

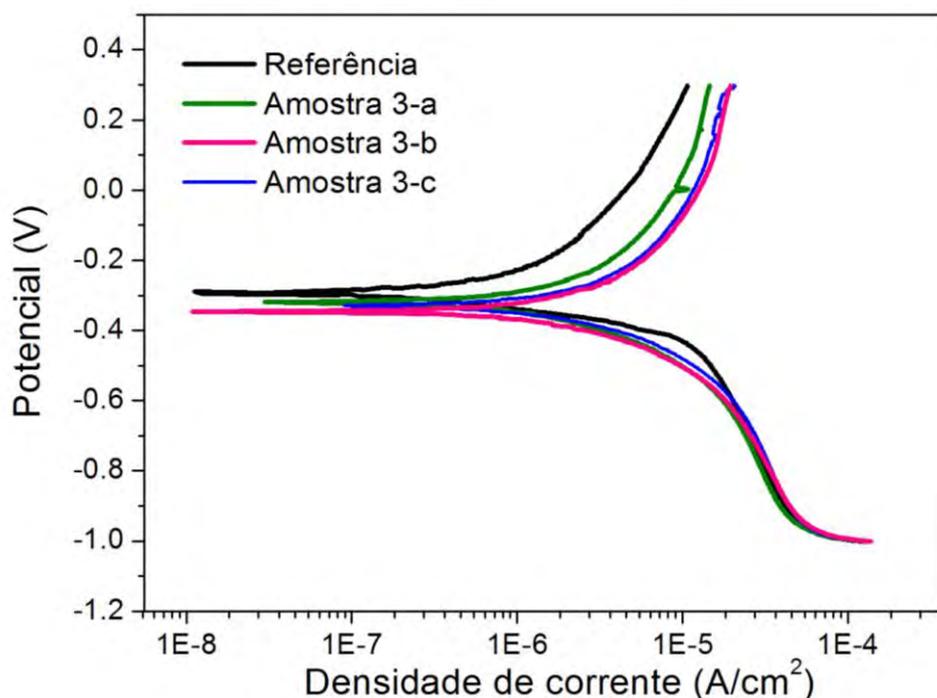


Figura 4.29 - Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra de referência e de amostras do experimento G.

Tabela 4.3 - Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (C_R) em NaCl 3,5%p. da amostra 3 do experimento G.

Experimento	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	C_R ($\times 10^{-3}$ mm/ano)
Referência	- 294	0,182	1,87
Amostra 3-a	-345	0,352	3,63
Amostra 3-b	-319	0,300	3,09
Amostra 3-c	-329	0,399	4,11

As curvas de polarização obtidas de diferentes regiões da mesma amostra, apresentaram perfis de corrosão bastante parecidos. Nesta amostra houve piora na resistência à corrosão da liga de aço inoxidável, já que em todos os casos os valores da densidade de corrente de corrosão foram maiores do que o valor da amostra de referência. A taxa de corrosão foi acelerada em cerca de 2 vezes.

4.4. Filmes de DLC depositados por 3IP&D com CM (sistema 3IP-LAP), em amostras planas

Os resultados apresentados a seguir referem-se aos processos de deposição em que não foi observada a delaminação dos filmes de DLC em substratos de aço inox, sendo possível, portanto, a caracterização estrutural dos filmes por meio de espectroscopia Raman. Algumas observações são necessárias:

- a) No experimento H, como o porta-amostras não foi bombardeado com plasma de argônio, que é uma etapa fundamental para assegurar o ancoramento dos filmes de DLC, estes delaminaram em todas as amostras de aço inox.
- b) Para o experimento L, os filmes permaneceram aderidos apenas nas lâminas de silício, porém em algumas amostras de aço filmes apresentaram aspecto craqueado. A caracterização foi feita nas regiões do filme que permaneceram aderidas à superfície do aço porque em algumas regiões, principalmente, nas bordas foi observado um início de delaminação.
- c) Decorridos 10 minutos durante o experimento M, em todas as amostras de aço os filmes de DLC ficaram bem aderidos. Foram retiradas três amostras para serem caracterizadas. As demais foram devolvidas à câmara e, após ser retomada a condição de vácuo, o tratamento foi prosseguido por mais 10 minutos, totalizando os 20 minutos da Tabela 3.2. Novamente o filme permaneceu aderido nas amostras tratadas por mais tempo.

4.4.1. Estrutura das ligações e hidrogenação

O espectro Raman representativo dos filmes de DLC depositados nos experimentos I, K, L e M estão nas Figuras 4.30. Os principais parâmetros espectrais que foram obtidos constituem a Tabela 4.4.

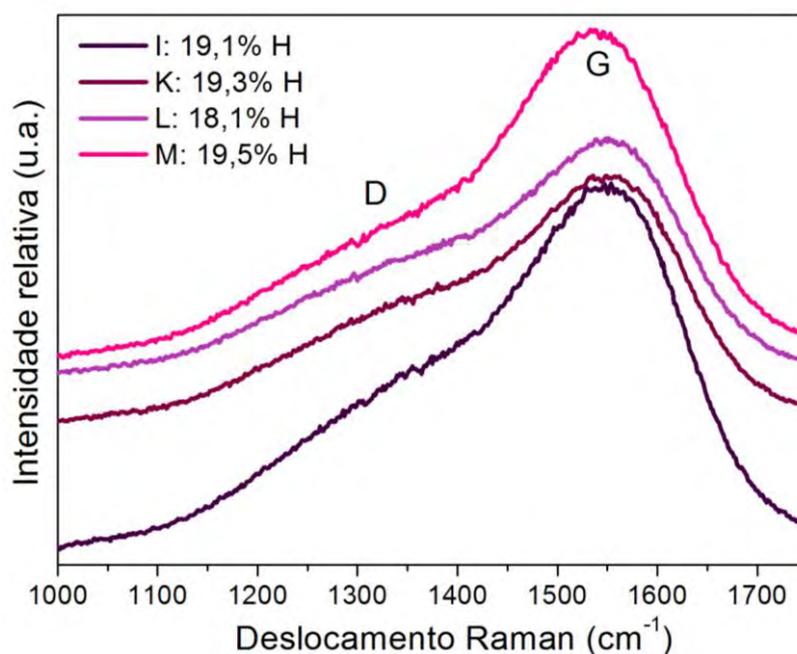


Figura 4.30 - Espectro de espalhamento Raman dos filmes de DLC depositados em amostras planas.

Tabela 4.4 - Resumo dos resultados do Espectro Raman dos filmes de DLC de acordo com os experimentos com amostra plana. O erro representa o desvio padrão para um grupo de cinco regiões em cada amostra.

Exp.	Banda D (cm ⁻¹)	FWHM D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	FWHM G (cm ⁻¹)	I _D /I _G	H (%)
I	1383,2±1,3	319,2±4,7	1557,4±0,4	162,3±2,1	1,2	19,1±1,1
K	1383,5±1,4	319,7±5,3	1558,9±0,3	159,0±2,2	1,3	19,3±1,1
L	1383,0±2,2	319,3±4,9	1558,6±0,2	160,0±1,1	1,3	18,1±0,2
M	1360,8±3,8	297,5±5,6	1545,8±0,4	176,1±3,0	0,7	19,5±0,8

Observando a Tabela 4.4, verifica-se que a maioria dos filmes depositados neste trabalho podem ser classificados como filmes grafíticos, que são filmes com alto teor de ligações sp² e hidrogenação inferior a 20% at., de acordo com a trajetória de amorfização apresentada por Casiraghi et al. (2005), que compreende os filmes entre o grafite nanocristalino e o carbono amorfo. Porém, os autores destacam que para baixos teores de hidrogênio, não existe nenhuma relação óbvia entre os parâmetros do espectro Raman e o conteúdo

de hidrogênio. A análise acima pode ser usada, portanto, apenas como uma caracterização qualitativa.

Outras técnicas podem ser usadas para determinar quantitativamente o conteúdo de hidrogênio presente no filme, como a análise de detecção por recuo elástico ou *Elastic Recoil Detection Analysis* (ROBERTSON, 2002).

Ensinger (2009) destaca que para filmes de DLC produzidos por 3IP a partir de gases hidrocarbonetos o teor de hidrogênio tipicamente obtido é entre 15 e 22 at.% (ENSINGER, 2009).

Nos filmes depositados com pressões de trabalho mais altas (experimento M), as bandas D e G foram deslocadas para posições com menores comprimentos de onda, além do estreitamento da banda D enquanto que a banda G apresentou um aumento no valor de FWHM comparado a todos os filmes dos experimentos anteriores. O aumento da largura da banda G sugere a amorfização dos filmes, e o deslocamento das posições das bandas para comprimentos de ondas menores e a redução da razão I_D/I_G sugerem uma fração menor de ligações sp^3 .

4.4.2. Morfologia e rugosidade das superfícies

Nas imagens obtidas por MEV do experimento I, são observados filmes bem homogêneos e seguindo a porosidade do substrato, como pode ser observado na Figura 4.31a. A presença de microporos na liga também é nítida ao longo de toda a superfície do filme.

Apenas nas lâminas de silício foi possível se observar regiões com aglomerados de DLC (Figura 4.31bc), formando ilhas, provavelmente devido à irregularidade da deposição, ou seja, em áreas onde ela foi mais acentuada formou-se acúmulo do filme.

Já no experimento K, todos os filmes apresentaram superfície bastante heterogênea. Os defeitos provavelmente surgiram devido ao arrancamento de

filme em uma região que havia sido revestida, ou mesmo por haverem regiões em que não houve deposição. A Figura 4.31d apresenta uma superfície característica dos filmes depositados no aço obtidos neste experimento.

A origem de alguns defeitos pode ser atribuída à descamação do filme que foi depositado nas paredes da câmara durante o tratamento (Anders, 2000). Estas partículas, geralmente em flocos, podem ser depositadas em áreas críticas do filme, que sofrerão algum tipo de ensaio posteriormente. A presença destes flocos e de buracos, por exemplo, reduz consideravelmente a resistência à corrosão do filme, como será visto mais adiante. O destacamento destas partículas cria novos defeitos no filme, formando buracos ao longo de sua superfície. Estes defeitos foram bem frequentes nos filmes do experimento K. Os aglomerados de DLC foram observados praticamente em todas as amostras de aço inox do experimento K. Os filmes de DLC apresentam estrutura do tipo *cauliflower*, exibindo traços em formato globular (Figura 4.31h).

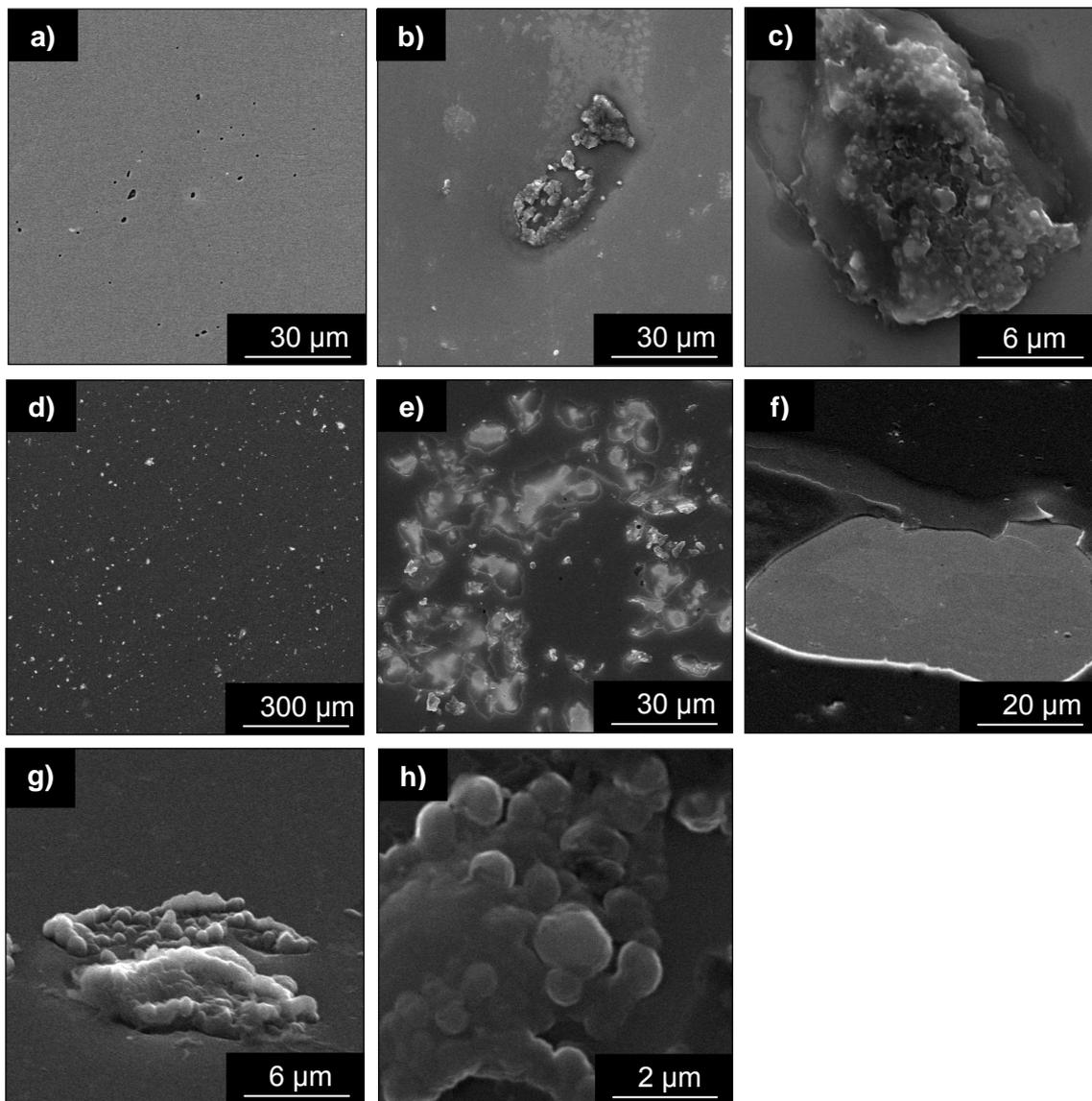


Figura 4.31 - Micrografia obtidas por MEV dos filmes de DLC do experimento I (a) sobre aço inox 304 (aumento de 1000x); (b) sobre lâmina de silício (1000x) e (c) 5000x; Filme depositado sobre aço no experimento K (d) aumento de 100x, (e) aumento de 1000x, (f) aumento de 1500x. (g) Partícula de DLC formada durante o processo de deposição no aço do 2º experimento. A amostra está inclinada em 60° (aumento de 5000x) e (h) aumento de 20000x.

O filme de DLC do experimento M (Figura 4.32) apresenta morfologia semelhante ao do filme depositado no experimento H. Possui superfície livre de porosidade e é bastante homogêneo, sendo nítida a presença dos microporos provenientes do substrato. Na Figura 4.32b são observados os riscos oriundos da fase de polimento.

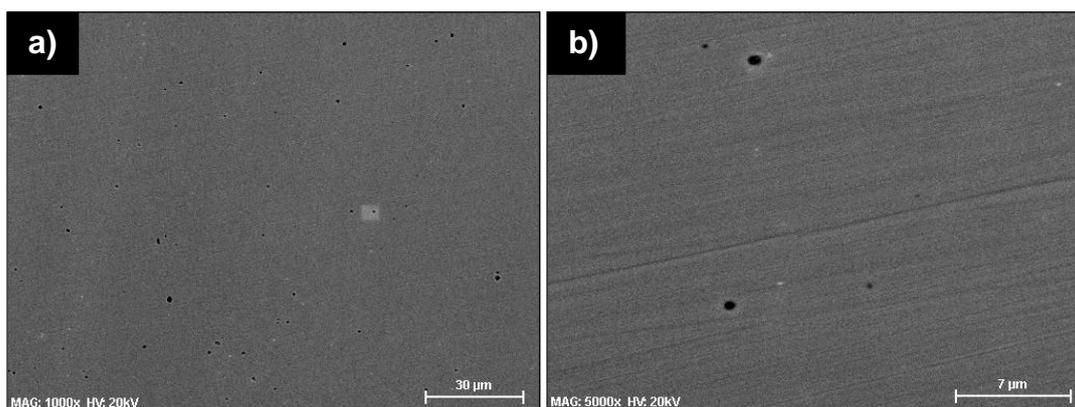


Figura 4.32 - Micrografia dos filmes de DLC do experimento M aumento de 1000x (a) e 5000x (b).

Na Figura 4.33 são apresentadas as imagens obtidas por AFM das lâminas de silício revestidas com DLC para o filme depositado sem CM (experimento I) e com CM (experimento K). As imagens revelam filmes com topografia bem regular.

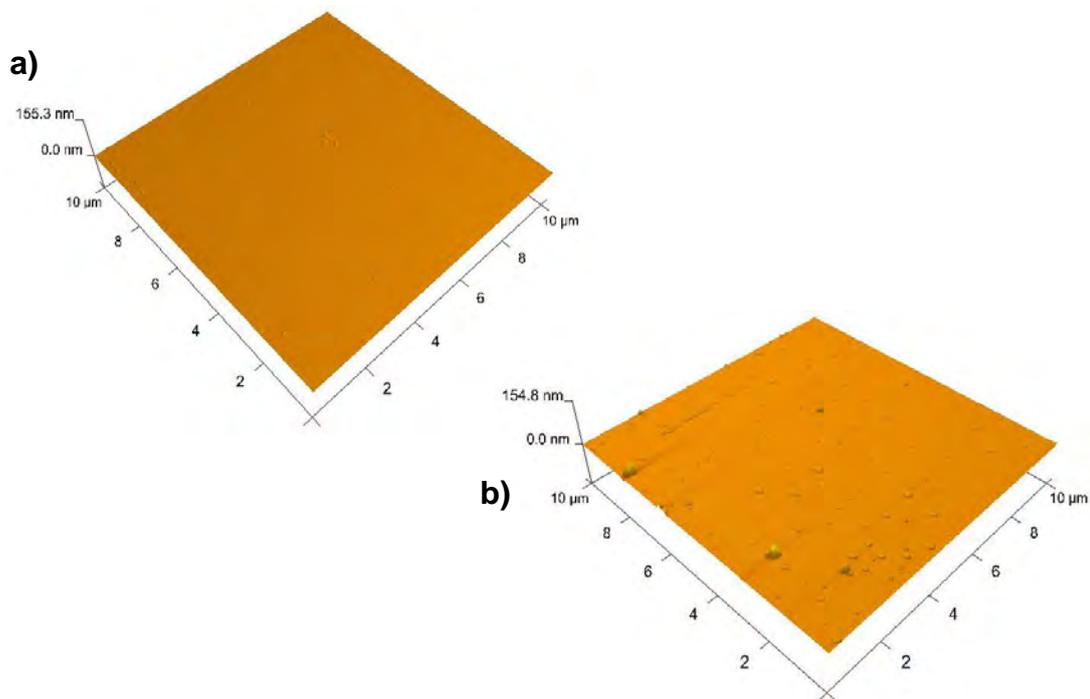


Figura 4.33 - Filme de DLC depositado sobre silício (a) experimento I (sem CM) e (b) experimento K (com CM).

Em I, o valor obtido para Ra foi de 0,215 nm, já o filme depositado com CM em K apresentou uma Ra de 0,358 nm. As imagens do AFM revelam que o campo magnético pode ter influenciado nos valores de rugosidade do filme, embora seja nítida a presença de nanopartículas de sujeira em sua superfície.

4.4.3. Taxa de deposição

Para medir a espessura dos filmes, inicialmente, foram realizadas algumas varreduras com o perfilômetro de contato Alpha Step 500 da Tencor *Instruments*. As medições foram realizadas apenas no silício, pois a rugosidade do aço dificultou a medição. Em todas as lâminas de silício, observou-se um filme com deposição bem irregular dada a dispersão nos valores de espessura medidos.

Outra dificuldade durante a medição da espessura ocorreu devido a sombra da máscara do porta-amostra. Para dirimir este efeito, foi escolhido um comprimento de varredura maior, de maneira que a ponta tocasse as duas regiões mostradas na Figura 4.34, até encontrar a interface filme-substrato.

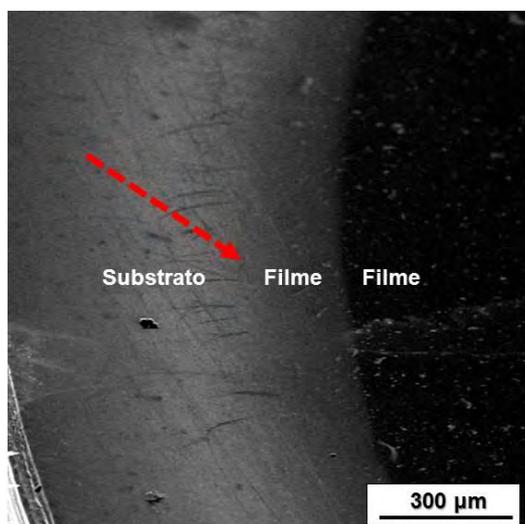


Figura 4.34 - Imagem MEV do aço mostrando a região de transição entre o filme e o substrato.

O mesmo filme foi então analisado por MEV. A partir de uma clivagem foi analisada sua seção transversal, como é mostrado na micrografia da Figura 4.35, a partir da qual foi estimada a espessura média dos filmes depositados que se encontram na Tabela 4.5.

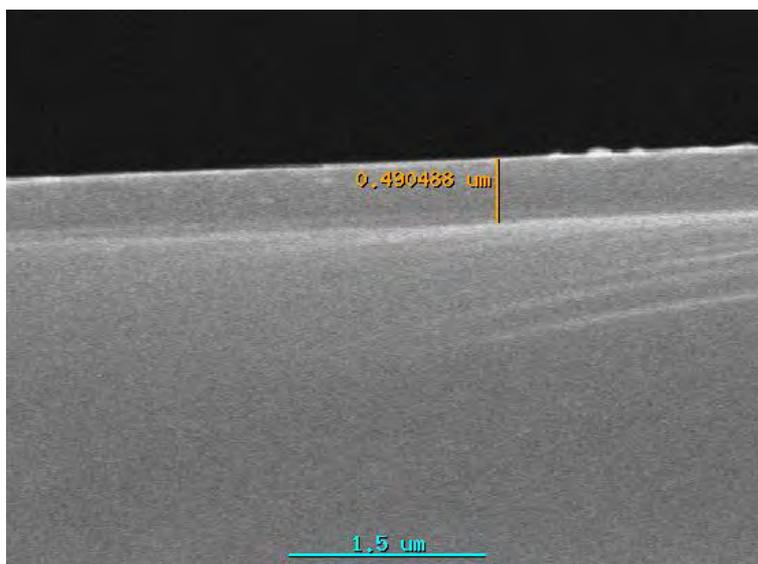


Figura 4.35 - Micrografia da seção transversal de lâmina de silício do experimento K (a amostra foi inclinada em 60°).

Tabela 4.5 - Espessura média e taxa de deposição para os filmes de DLC dos experimentos I (sem CM) e K (com CM) e M (com CM).

Exp.	Espessura do filme (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
I	239 ± 33	4
K	548 ± 177	9
M _{10min}	901 ± 24	90
M _{20min}	536 ± 364	27

Apesar da não-uniformidade no processo de deposição, uma estimativa razoável é feita para a taxa de deposição, considerando a espessura média e a duração da etapa com plasma de acetileno em cada tratamento, na qual ocorre

de fato a deposição do filme. Sendo assim, a maior taxa de deposição foi calculada para os tratamentos do experimento M empregado em pressões de trabalho mais altas (20 mTorr) e menor tempo de deposição (10-20 min).

4.4.4. Aderência

A partir dos ensaios de resistência ao riscamento (esclerometria) foram determinados os valores de carga crítica para os filmes de DLC de acordo com os experimentos sem CM e com CM, apresentados na Tabela 4.6. Em todos os casos, a carga crítica foi verificada no ponto onde ocorreu a primeira trinca no filme, correspondendo a um aumento significativo no coeficiente de fricção acompanhado de variações na emissão acústica durante o ensaio.

Tabela 4.6 - Carga crítica determinada para os filmes de DLC nos ensaios de esclerometria. O erro representa o desvio-padrão da média de três amostras.

Exp.	Carga crítica (N)
I	5,0±0,8
K	12,2±0,8
L	12,3±1,0
M _{10min}	11,9±0,6
M _{20min}	12,5±2,1

Os resultados do ensaio indicam que o uso do campo magnético durante o processo de deposição melhorou a aderência e a resistência ao risco dos filmes de DLC. Os valores de carga para os experimentos K, L e M com CM foram mais que o dobro em relação ao experimento I sem CM.

4.4.5. Dureza e Módulo de Elasticidade

Os valores de dureza obtidos por nanoindentação foram realizados apenas nos filmes depositados nos experimentos I (sem CM) e K (com CM) e são apresentados na Figura 4.36. Os filmes de DLC são relatados na literatura por

exibirem valores elevados de dureza, correspondente a sua hidrogenação. No processo de deposição convencional, sem aplicação de campo magnético, o filme aumentou em 76,66% (14,54 GPa) a dureza da superfície em comparação ao substrato sem revestimento (8,23 GPa). Em filmes depositados no experimento K (com CM) foi observado um aumento de 88% (15,47 GPa) em uma das amostras, alcançando valores de até 18,19 GPa em outras amostras o que representa um aumento de 121%.

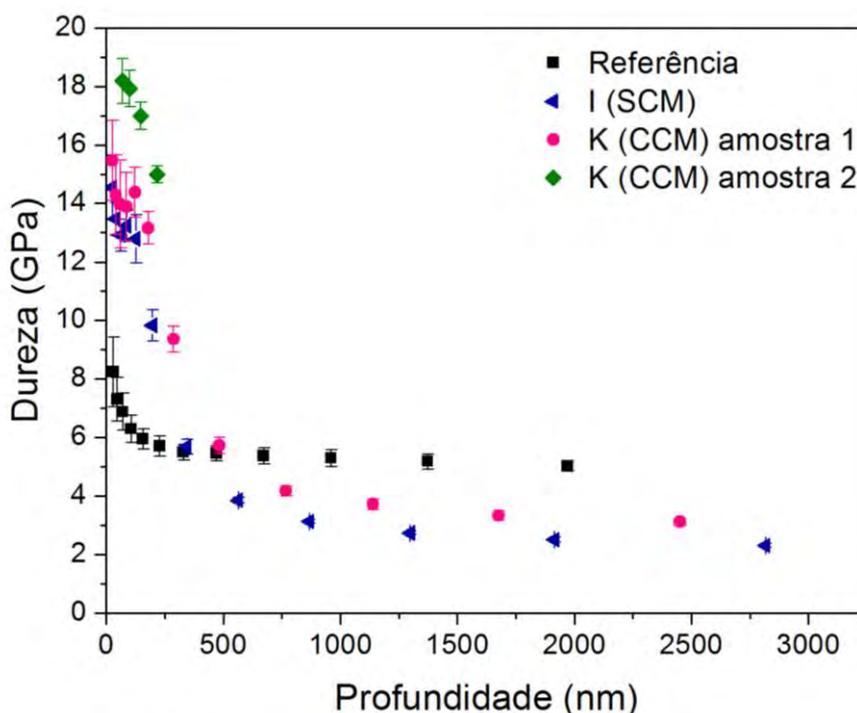


Figura 4.36 - Perfil de dureza obtido por nanoindentação para os filmes de DLC dos experimentos I e K.

Apesar deste valor elevado na dureza, o filme não suportou cargas muito elevadas durante o ensaio e rompeu a partir da quarta indentação, o que pode ser atribuído em parte à porosidade presente na superfície dos filmes e que foi verificada nas micrografias. Por outro lado, o módulo de elasticidade para este filme foi ligeiramente maior que os demais, em torno de 160 GPa, caracterizando um material um pouco menos resistente à deformação elástica, como ocorre quando são aplicadas tensões mais altas durante o ensaio,

provocando, portanto, a fratura do filme. Os valores de módulo de elasticidade obtidos para os filmes durante o ensaio estão na Figura 4.37.

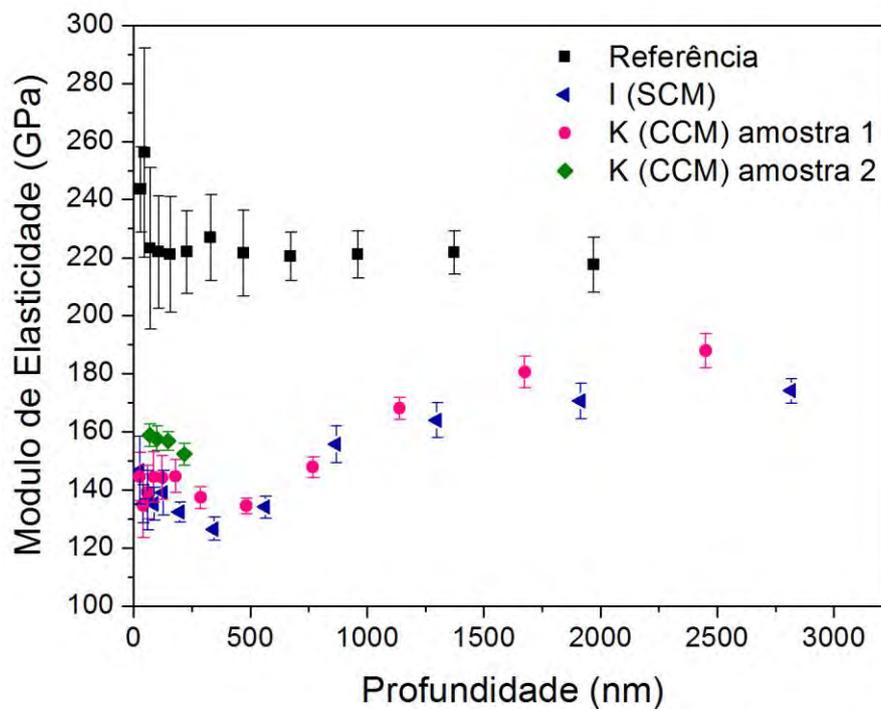


Figura 4.37 - Módulo de Elasticidade obtido por nanoindentação para os filmes de DLC dos experimentos I e K.

Neste trabalho, os ensaios de nanoindentação não foram realizados para os filmes do experimento M, porém, Anders (2000) relata que o aumento na intensidade dos pulsos durante o tratamento provoca a redução na dureza dos filmes, principalmente quando se utilizam pressões de trabalho maiores que 20 mTorr (ANDERS, 2000).

O aço inoxidável 304 apresenta módulo de elasticidade de 193 GPa em temperatura ambiente (CALLISTER, 2010) e neste trabalho a amostra de referência apresentou elasticidade em torno de 220 GPa.

4.4.6. Resistência ao desgaste

As curvas de atrito obtidas para os filmes de DLC depositados em substratos planos estão agrupadas na Figura 4.38. Os filmes depositados com CM nos

experimentos K, L e M (20 minutos) apresentaram perfis da curva de atrito bastante similares, com cfm entre 0,06-0,08. O filme do experimento M depositado por 10 minutos apresentou um coeficiente de fricção ligeiramente maior, com cfm se estabilizando em torno de 0,19 a partir de aproximadamente 2000 revoluções. Já para o filme depositado sem CM no experimento I o cfm ficou em torno de 0,23.

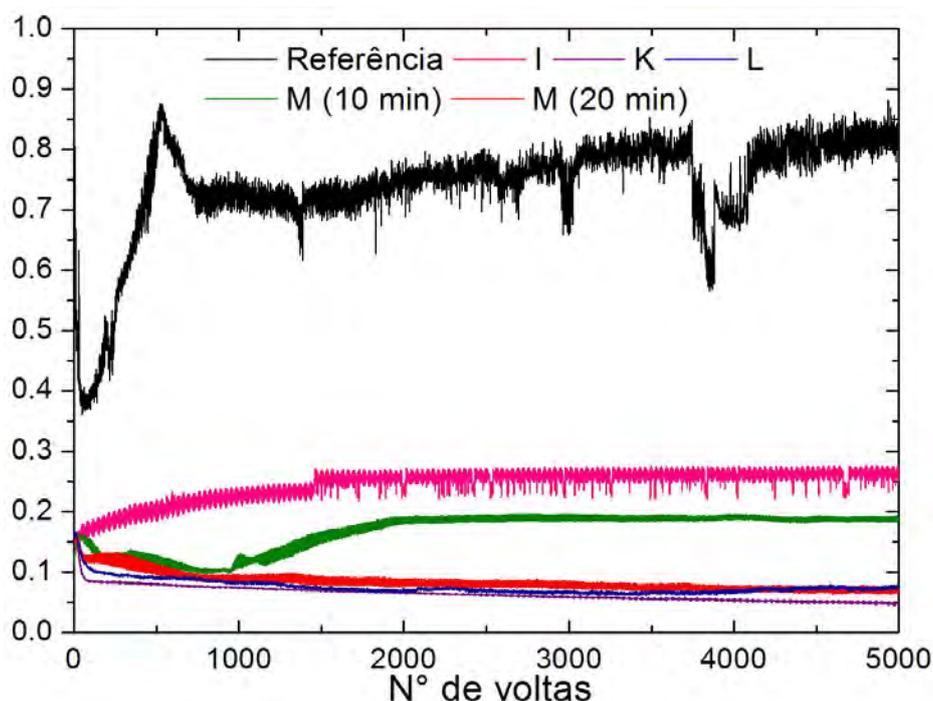


Figura 4.38 - Coeficiente de fricção dos filmes de DLC.

Quanto ao desgaste, os filmes depositados sem CM no experimento I protegeram bastante o substrato, mantendo sua integridade mesmo depois dos ensaios (Figura 4.39a). No entanto, a heterogeneidade do filme sintetizado com CM, devido à presença de muitos poros, possivelmente contribuiu para a delaminação no entorno da trilha, formando regiões do filme mais propensas ao rompimento e descamação durante o ensaio tribológico. Para efeito dos cálculos de taxa de desgaste, foi considerada apenas a marca feita pela esfera em contato com o substrato e não a largura exposta pela delaminação, o que é possível observar nitidamente através de micrografias (Figura 4.39b).

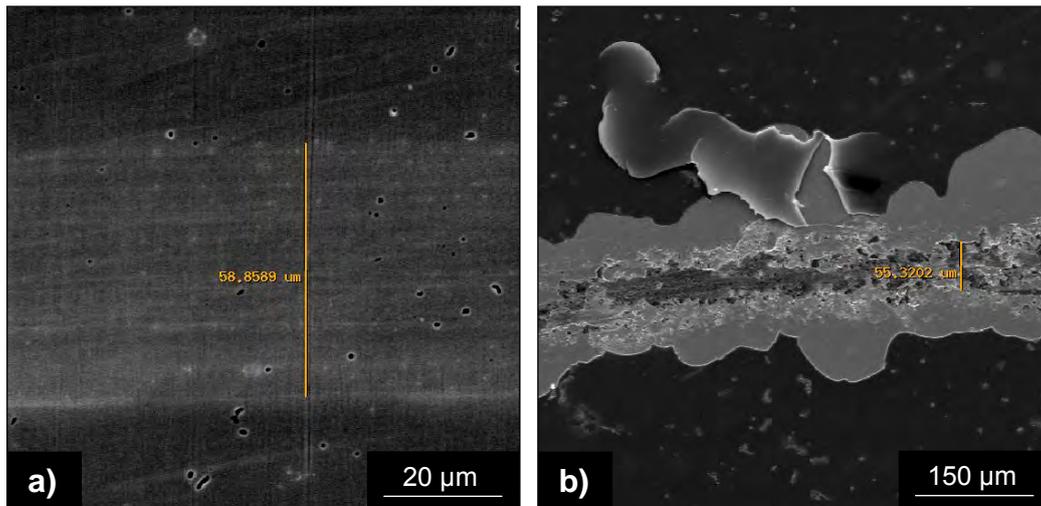


Figura 4.39 - Micrografia da trilha de desgaste (a) filme do experimento I sem CM(aumento de 1000x); (b) filme do experimento K com CM (aumento de 200x).

Uma rápida comparação da resistência ao desgaste destes filmes é possível de ser feita analisando o gráfico da Figura 4.40:

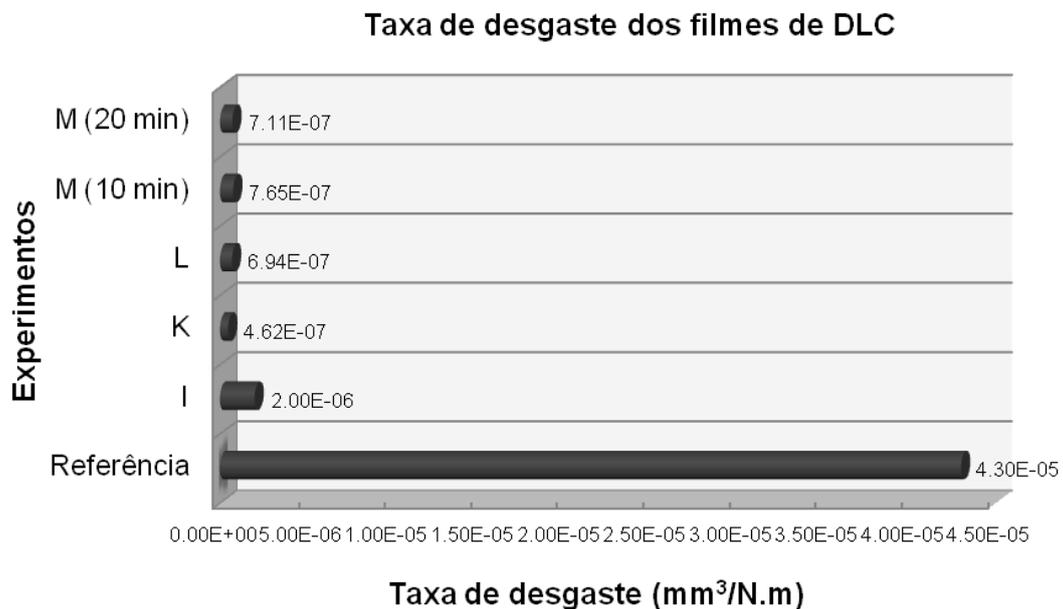


Figura 4.40 - Taxas de desgaste para a liga de aço inoxidável 304 revestida com filme de DLC em função dos experimentos realizados por 3IP&D.

Embora os filmes tenham apresentado diferenças significativas nas curvas de atrito, é possível observar pela Figura 4.40 que todos os filmes depositados neste trabalho exibiram boa resistência ao desgaste, destacando-se os processos de deposição que utilizaram campo magnético. Entre as condições do experimento M com 10 minutos e 20 minutos de deposição as amostras foram igualmente desgastadas. Os perfis de ambas as trilhas de desgaste estão mostrados nas Figuras 4.41 e 4.42:

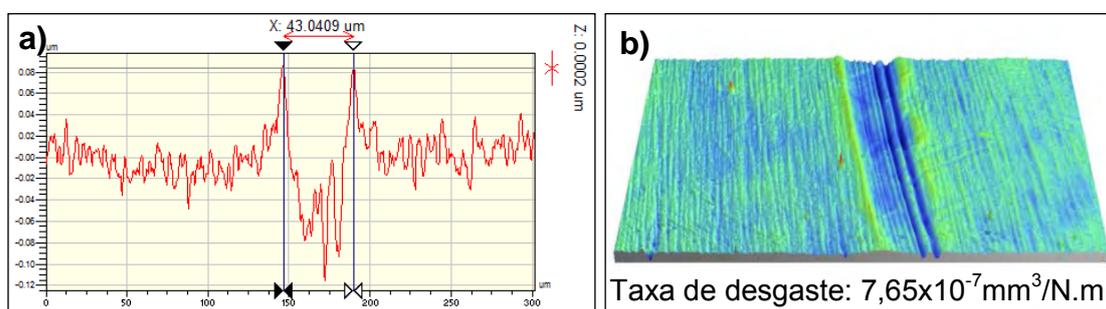


Figura 4.41 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC do experimento M_{10minutos}; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.

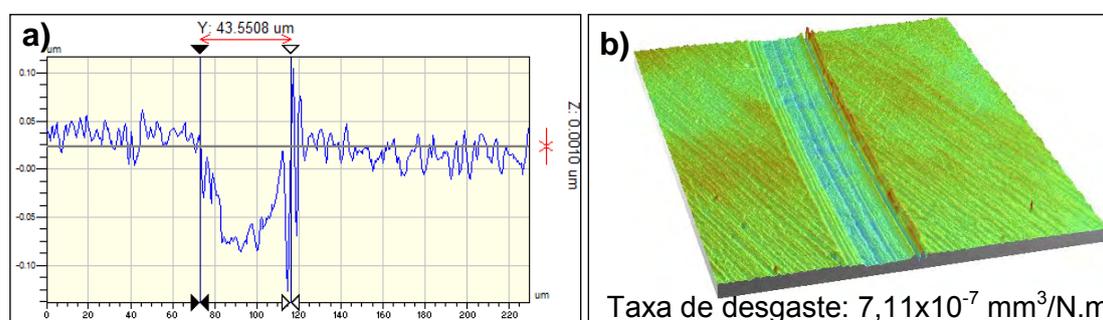


Figura 4.42 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC do experimento M_{20minutos}; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.

4.4.7. Resistência à corrosão

As curvas de polarização e as taxas de corrosão dos filmes de DLC são mostradas na Figura 4.43 e na Tabela 4.7, respectivamente.

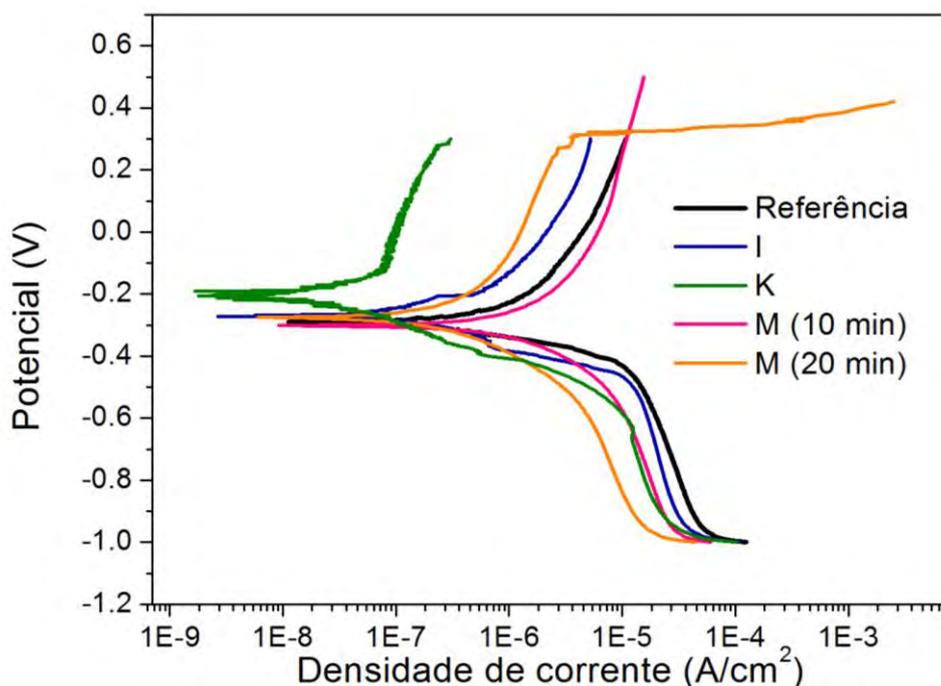


Figura 4.43 - Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra de referência e de amostras dos experimentos I, K e M.

Tabela 4.7 - Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (C_R) em NaCl 3,5%p. dos filmes de DLC.

Experimento	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	C_R ($\times 10^{-3}$ mm/ano)
Referência	- 294	0,182	1,87
I	-272	0,032	0,33
K	-203	0,007	0,07
M (10 min)	-301	0,316	3,27
M (20 min)	-275	0,081	0,83

De maneira geral, os filmes de DLC se destacaram por protegerem bem o substrato. Com o filme formado sem CM no experimento I, foi possível reduzir em quase 6 vezes a densidade de corrente de corrosão comparada a uma amostra de referência. O melhor resultado de proteção contra a corrosão foi apresentado pelo filme do experimento K. Para este filme a densidade de corrente de corrosão foi 26 vezes menor que a da amostra de referência. Os

potenciais de corrosão para os filmes deste experimento são os mais nobres da Tabela 4.7, indicando, inclusive, a formação de uma camada passiva que garante a proteção do substrato. Apesar de terem sido observados defeitos típicos no grupo de amostras do experimento K, como foi mostrado na Figura 4.31e da seção 4.4.2, a boa resistência a corrosão discutida acima pode ser justificada pelo fato de que foi escolhido um filme com menor incidência de defeitos para se realizar este tipo de ensaio.

Ao contrário dos demais, os filmes depositados em 10 minutos no experimento M não protegeram o substrato e por isso apresentaram os maiores valores de densidade de corrente de corrosão e de taxa de corrosão.

4.5. Filmes de DLC depositados por 3IP&D com CM (sistema 3IP-LAP), em tubos

Seguem algumas informações importantes sobre os tratamentos em tubos:

- a) A formação da descarga em tubos utilizando gás metano fica mais estável quando se aplica o campo magnético. A Figura 4.44 contém o perfil de ruptura da descarga do plasma de metano, sem eletrodo auxiliar. A descarga com CM se rompe mais facilmente, ou seja, utilizando tensões mais baixas para pressões de trabalho mais baixas. Em pressões mais altas, a aproximadamente 5×10^{-2} mTorr mesmo com CM o plasma não se forma no interior do tubo.

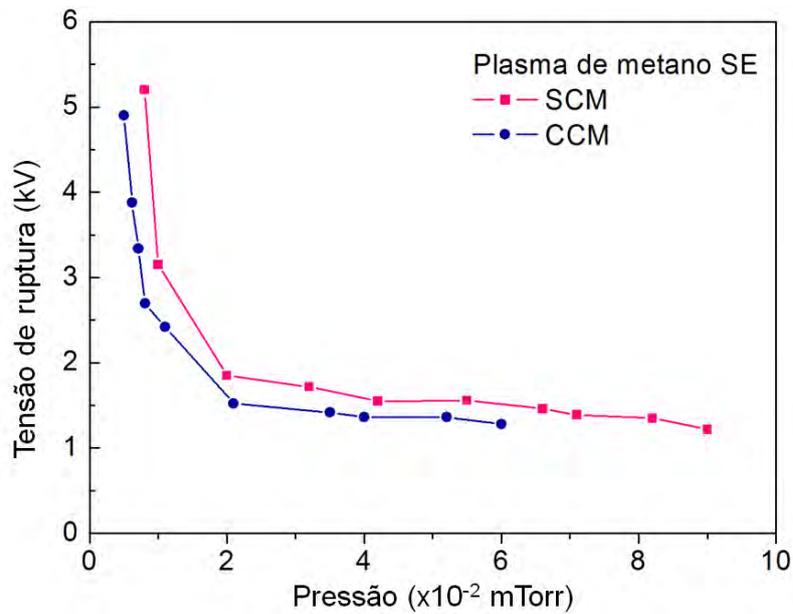


Figura 4.44 - Curva tensão de ruptura da descarga vs. pressão de trabalho com plasma de metano em tubo e sem eletrodo auxiliar.

- b) No experimento N sem eletrodo auxiliar, o tubo foi preso diretamente ao passador através de uma junção soldada em uma de suas extremidades. Após o tratamento, a superfície interna do tubo foi revestida com DLC nesta extremidade e foi possível notar regiões mais escuras com a sombra das tiras de aço usadas para fixar as amostras. Já na extremidade oposta (livre), foi possível verificar a sombra das tiras em tons mais suaves, sem formação da região escura indicativa de que o filme foi depositado apenas na extremidade presa (Figura 4.45a). Externamente, o filme apresentou a coloração característica do DLC, sendo mais escuro nas bordas, passando por tons avermelhados e marrons (Figura 4.45b). Ficaram as sombras das fitas de carbono e do copo de vidro usado como apoio. Ao longo da superfície inferior externa (apoiada no copo) a coloração do filme é mais amarelada, bem menos intensa, o que difere bastante dos tons vermelhos e escuros ao longo da superfície superior. Durante a limpeza com acetona e abrasivo, o filme foi facilmente removido.

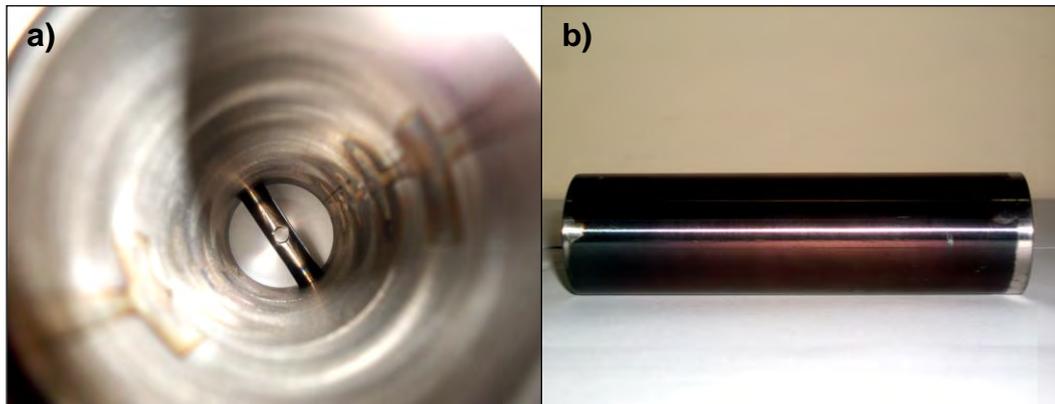


Figura 4.45 - Tubo tratado no experimento N sem eletrodo auxiliar (a) imagem da superfície interna do tubo com regiões de sombra das amostras; (b) superfície externa revestida com DLC.

c) No experimento O foi utilizada a configuração com eletrodo auxiliar aterrado e a coloração do filme na superfície externa do tubo foi mais acinzentada e facilmente removida usando apenas acetona. No interior do tubo, o filme foi depositado e com cores mais escuras que no experimento N, apresentando a coloração típica do DLC (Figura 4.46).

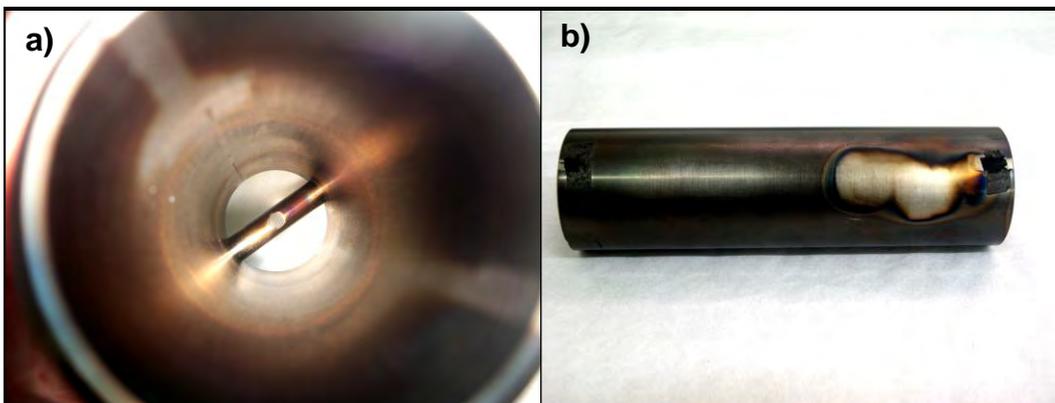


Figura 4.46 - Tubo tratado no experimento O com eletrodo auxiliar (a) imagem da superfície interna do tubo com coloração característica de DLC; (b) superfície externa revestida com DLC e detalhe da sombra do copo usado como apoio.

O copo de vidro usado para isolar o tubo das paredes com o filme depositado logo após o tratamento pode ser visto na Figura 4.47:



Figura 4.47 - Copo de vidro usado para apoiar o tubo nos experimentos N e O após o processo de deposição.

- d) Apesar da condição de estabilidade da descarga durante o tratamento Q, mesmo sem o uso da fonte de descarga luminescente, houve delaminação completa dos filmes.
- e) No experimento R, na superfície das amostras de aço havia uma pequena região onde o filme foi formado, mas no dia seguinte ao tratamento, o filme delaminou por completo. Dentro e fora do tubo, no entanto, a deposição foi ótima (Figura 4.48).

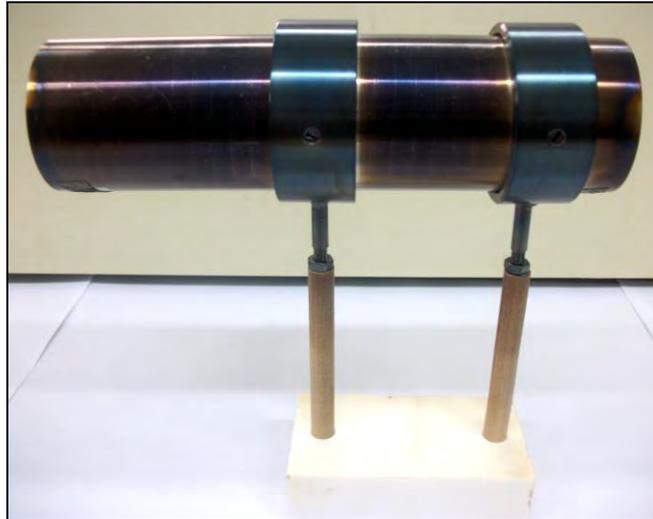


Figura 4.48 - Montagem do tubo com suporte cerâmico após deposição em R.

- f) No experimento S, duas amostras tratadas previamente com 3IP de nitrogênio no experimento D, foram usadas também neste tratamento. Apenas na região tratada por nitrogênio é que os filmes de DLC foram depositados, ou seja, nas bordas, onde não foi tratado devido à máscara do porta-amostras, ficou sem filme. Em todas as outras amostras de aço os filmes delaminaram.

4.5.1. Estrutura das ligações e hidrogenação

As amostras que foram colocadas dentro dos tubos, após serem depositadas com filme, foram caracterizadas por espectroscopia Raman. O espectro representativo de cada tratamento realizado com tubo está na Figura 4.49. Na Tabela 4.8 são apresentados os parâmetros que foram extraídos de cada espectro.

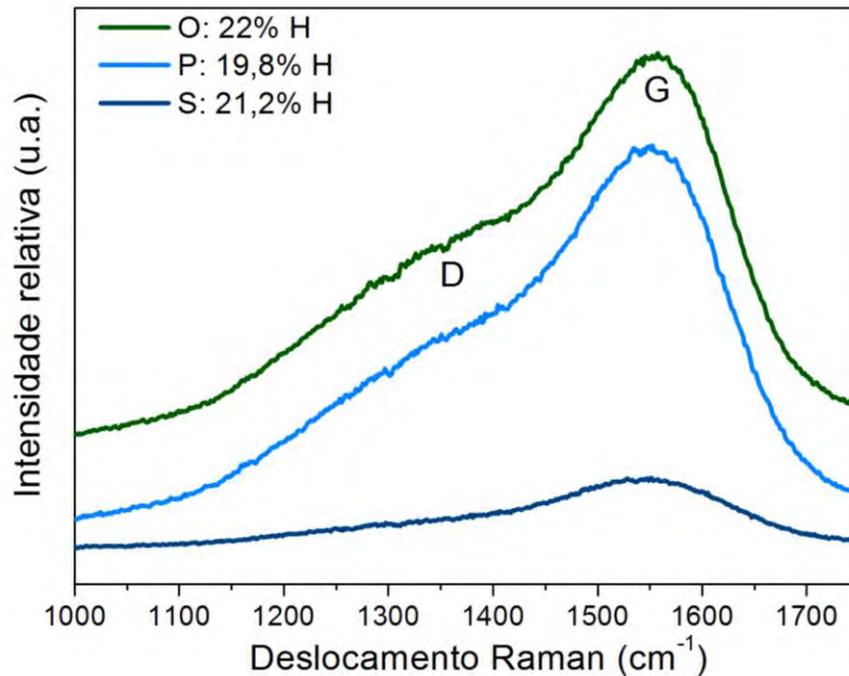


Figura 4.49 - Espectro de espalhamento Raman dos filmes de DLC depositados em tubos.

Tabela 4.8 - Resumo dos resultados do Espectro Raman dos filmes de DLC depositados em tubos. O erro representa o desvio padrão para um grupo de cinco regiões em cada amostra

Exp.	Banda D (cm ⁻¹)	FWHM D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	FWHM G (cm ⁻¹)	I _D /I _G	H (%)
O	1383,0±2,0	307,2±5,3	1561,2±0,3	147,1±0,9	1,3	22,0±0,7
P	1378,0±2,4	310,6±5,4	1556,8±0,4	157,5±1,4	1,1	19,8±0,4
S	1363,4±6,4	289,6±11,8	1551,6±0,6	174,7±3,5	0,7	21,2±2,1

Nos filmes do experimento S, que aderiram bem à superfície interna do tubo, o espectro que foi obtido revela um maior ordenamento da estrutura do DLC, devido ao menor valor na razão I_D/I_G. Segundo a trajetória de amorfização apresentada por Ferrari e Robertson (2004), conforme se avança no sentido: grafite → grafite nanocristalino → filmes de carbono amorfo → filmes de carbono tetraédrico, os grupos de ligação sp² tornam-se menores e topologicamente desordenados, alterando sua estrutura de anéis para

configurações em cadeias (FERRARI; ROBERTSON, 2004). Sendo assim, quando a razão I_D/I_G atribuída a um filme for mais próxima de zero mais ordenada será a sua estrutura. No entanto, a pouca definição no formato das bandas D e G do espectro referente ao experimento S é resultado da fraca intensidade de sinal durante a varredura.

Em todos os tubos que foram revestidos com filme, o teor de hidrogênio mostrado na Tabela 4.8, indica a formação que é característica da classe de filmes a-c:H DLC.

4.5.2. Aderência

Os testes de resistência ao riscamento também foram realizados nas amostras tratadas dentro do tubo e os resultados revelam que os filmes ficaram bem aderidos às superfícies. Na Tabela 4.9, além dos valores de carga crítica destas amostras foi acrescentada a carga crítica de um filme depositado sem CM em amostra plana no experimento I a fim de facilitar a comparação com os resultados da seção 4.1.1.

Tabela 4.9 - Carga crítica determinada para os filmes de DLC nos ensaios de esclerometria. O erro representa o desvio-padrão da média de três amostras.

Exp.	Carga crítica (N)
I	5,0±0,8
P	8,9±0,5
S	13,0±1,5

Dentre as amostras tratadas durante o experimento S, foi escolhida uma amostra com filme de DLC que havia sido modificada anteriormente por 3IP de nitrogênio. A partir da Tabela 4.9 acima é possível sugerir uma melhora na aderência dos filmes de DLC em superfícies que recebem um tratamento prévio com 3IP de nitrogênio.

4.5.3. Resistência ao desgaste

Na Figura 4.50 é mostrada a curva de atrito de uma amostra tratada no interior do tubo.

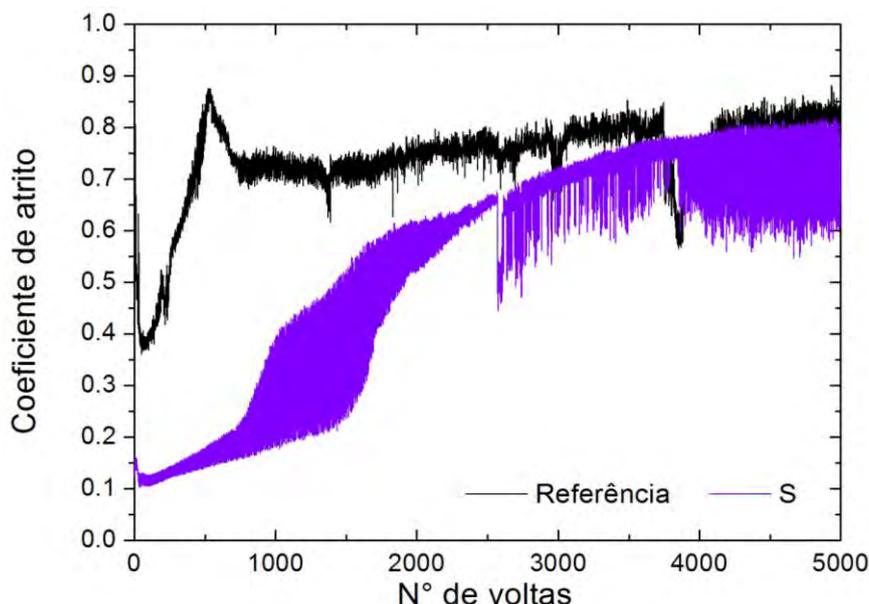


Figura 4.50 - Coeficiente de fricção do filme de DLC depositado em tubo.

Como foi visto na seção anterior, o uso de superfícies implantadas com nitrogênio é interessante para melhorar a aderência de filmes de DLC no aço inoxidável. Por outro lado, no caso do tratamento S, as propriedades tribológicas do filme não foram interessantes para aplicações que requerem boa resistência ao desgaste porque no meio do ensaio o substrato já havia sido desprotegido. Na Figura 4.50 observa-se que a curva de atrito de S intercepta a curva da amostra de referência que possui um cfm em torno de 0,75.

Além de apresentar um valor muito alto para o cfm, o filme depositado no interior do tubo em uma amostra previamente implantada com nitrogênio pouco protegeu o substrato quando sua taxa de desgaste é comparada com filmes de outros experimentos. Na Figura 4.51 é apresentado o perfil da trilha de desgaste para esta amostra.

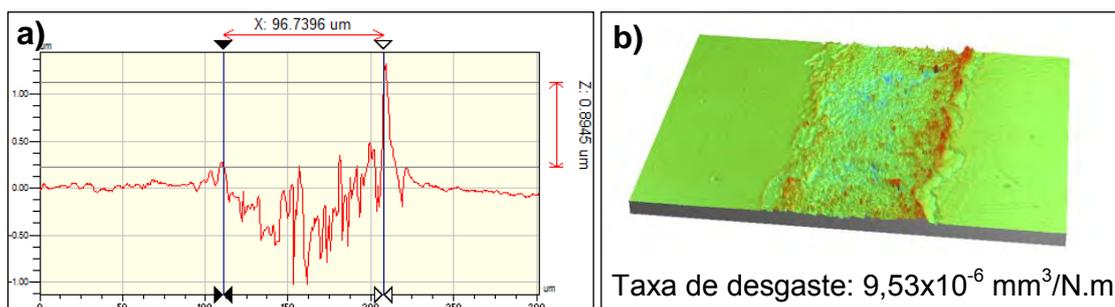


Figura 4.51 - (a) Perfil da trilha obtida no ensaio de desgaste de filme de DLC do experimento S em tubo; (b) imagem 3D do perfil da trilha e taxa de desgastada calculada a partir do volume do perfil desgastado.

4.6. Resumo

Os revestimentos caracterizados neste trabalho evidenciam a possibilidade de aplicá-los no interior de tubos de ligas metálicas utilizando a técnica 3IP ou 3IP&D. Os tratamentos em tubos não puderam ser aqui explorados com muita ênfase, pois são muitos os parâmetros do processo que devem ser estudados, dentre eles: variação nas dimensões do tubo e do eletrodo auxiliar, pressão de trabalho, intensidade do pulso de alta tensão e, principalmente, a disposição das amostras dentro e fora do tubo.

Apesar de terem sido feitas poucas caracterizações nos tratamentos em tubos, de maneira geral, os resultados foram bastante satisfatórios: aumento de até 624% (1901 HV) nos valores de dureza em virtude da formação de picos pronunciados de austenita expandida após 3IP de nitrogênio e formação de filmes a-c:H DLC com hidrogenação em torno de 20% após 3IP&D.

Em contrapartida, os resultados verificados em substratos planos, servem como subsídios para a exploração deste tipo de pesquisa. Na Tabela 4.10 são reunidos os melhores resultados observados para cada grupo de revestimento em amostras planas:

Tabela 4.10 - Resumo dos resultados de caracterização dos revestimentos.

	Aço inox 304	3IP de nitrogênio		Filmes de DLC	
Propriedades	Referência	sem CM	com CM	sem CM	com CM
Novas fases	-	γ_N ; CrN	γ_N		
Microestrutura	Homogênea	Contornos de grão em alta temperatura	Contornos de grão	Homogênea	Homogênea em pressões altas
Rugosidade	até 15 nm	38 nm a 650°C	4,80 nm	0,215 nm	0,358 nm
Hidrogenação				19,1±1,1	19,5±0,8
Taxa de deposição				4 nm/min	91 nm/min
Dureza	8 GPa	8,6 GPa	15 GPa	15 GPa	até 18 GPa
Carga crítica				5,0±0,8	12,5±2,1
Coef. atrito (cfm)	0,74	0,25	0,60-0,78	0,23	0,07
K (mm ³ /N.m)	4,3x10 ⁻⁵	6,8x10 ⁻⁶	1,28x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁶	4,6x10 ⁻⁷
C_R (x10 ⁻³ mm/ano)	1,87	4,44	2,51	0,33	0,07

Os campos hachureados referem-se à propriedades que não foram observadas.

Os resultados apresentados na Tabela 4.10 são resumidos a seguir:

- a) São formadas fases de nitreto de cromo em tratamentos a 650°C;
- b) A formação de austenita expandida é acentuada quando se aplica CM em tratamento com 3IP de nitrogênio;
- c) Após 3IP de nitrogênio com CM os contornos de grão no material ficam bastante evidentes;
- d) Em processos de 3IP de nitrogênio com CM foi possível dobrar a dureza do aço inoxidável e reduzir seu desgaste em até 70% ($1,28 \times 10^{-5}$ mm³/N.m) em comparação a uma amostra de referência. Os resultados de corrosão não foram tão satisfatórios porque o menor aumento na taxa de corrosão foi de 34% ($2,51 \times 10^{-3}$ mm/ano) indicando que a proteção do substrato quanto à corrosão foi pouco significativa;
- e) Nos filmes de DLC uma microestrutura homogênea e livre de porosidade foi observada em tratamentos com pressão de operação de cerca de 20 mTorr;
- f) A rugosidade nos filmes produzidos sob ação de CM foi inferior a 0,358 nm;
- g) Em todos os casos foram formados filmes com hidrogenação muito próxima a 19% H;
- h) Nos ensaios de resistência ao riscamento os filmes de DLC depositados com CM suportaram cargas duas vezes maiores que os filmes formados em tratamentos sem CM;
- i) Alguns filmes de DLC apresentaram um aumento de até 121% (18 GPa) nos valores de dureza quando comparados com uma amostra de referência (8 GPa);

- j) Os filmes de DLC protegeram satisfatoriamente o substrato em meio salino e apresentaram taxa de corrosão até 26 vezes menor que uma amostra de referência.

5 CONCLUSÃO

As conclusões a seguir estão separadas por blocos de acordo com os principais resultados do trabalho:

3IP de nitrogênio em substrato plano (sistema FONPLA)

Em todas as técnicas empregadas para caracterizar as superfícies, foi possível observar propriedades muito semelhantes entre as amostras modificadas no experimento A (480°C) e a liga não tratada. Nesta faixa de temperatura, a dose de íons implantados pode ter sido insuficiente para promover a redução da fricção na superfície e também para formar as fases que contribuem para o endurecimento do material, haja vista que houve uma redução pouco significativa da taxa de desgaste (apenas 8%). O tratamento inclusive não prejudicou a propriedade de proteção contra à corrosão do material, como esperado devido à não formação de CrN e de precipitados de Cr conforme foi mostrado com os resultados de difratometria.

Para obter superfícies com melhor desempenho nesta temperatura de operação, seria interessante usar tratamentos mais longos e/ou aplicar pulsos com tensões mais altas (da ordem de 10 kV) a fim de tornar os íons mais energéticos e favorecer a difusão do nitrogênio durante o 3IP, sempre mantendo a temperatura abaixo de 500°C.

Já o experimento B (650°C) destacou-se por resultar em boas melhoras nas propriedades tribológicas do material o que está relacionado ao aumento da difusividade do nitrogênio no substrato. A 650°C foi possível reduzir o coeficiente de atrito, melhorar a resistência ao desgaste e promover o endurecimento da liga conforme encontrado na literatura. Os resultados obtidos com o experimento B (650°C) corroboram os trabalhos apresentados por outros autores (SAMANDI et al., 1993) ao verificarem que a resistência à corrosão do aço é fortemente afetada em tratamentos com temperaturas altas, devido à depleção de cromo e redução de passivação na liga, fenômeno discutido no

início deste trabalho. Com a implantação de nitrogênio foram formados nitretos de cromo, implicando na redução de filme passivo de Cr_2O_3 . Por outro lado, as melhorias em propriedades tribológicas e mecânicas como foi realizado neste trabalho, também são verificadas na literatura.

Em aplicações nas quais o material sofre algum tipo de solitação mecânica sob cargas elevadas, torna-se viável aplicar o 3IP em alta temperatura principalmente quando a liga será empregada em ambientes pouco corrosivos.

Resultados do nosso grupo revelam a formação de camadas ricas em nitrogênio com até 20 μm em ligas de Ti-4Al-6V devido à alta taxa de difusão favorecida com o processo 3IP em alta temperatura (OLIVEIRA et al., 2011). Com outro sistema 3IP similar (UEDA et al., 2008), o nitrogênio foi implantado no aço inoxidável 304 formando camadas de aproximadamente 5 μm .

É válido ressaltar que, embora a migração de cromo para os contornos de grão tenha prejudicado a resistência à corrosão da liga, o tratamento a 650°C utilizando 5 kV é bastante interessante por ter realçado as propriedades tribológicas do aço inoxidável 304 produzindo um melhor desempenho que a liga modificada em temperatura mais baixa e empregando baixas energias.

3IP de nitrogênio com CM em substrato plano(sistema 3IP-LAP)

Observou-se que a presença do campo magnético em experimentos realizados no sistema 3IP-LAP induziu o aparecimento de contornos de grão na liga, como no experimento C, caracterizando superfícies mais rugosas e com ligeira melhora na dureza do material devido à discreta formação de γ_{N} .

Nos tratamentos com campo magnético, existe uma relação entre a intensidade do pulso de alta tensão e a temperatura do substrato, fato este que contribui para o aumento da difusão de nitrogênio no material e, conseqüentemente, para a formação de fases γ_{N} . No experimento C a temperatura verificada no substrato (320°C) foi inferior ao experimento D (350°C), resultando em picos de

γ_N com menor intensidade, como visto nos difratogramas. Sendo assim, este experimento não resultou em grande melhora na dureza e resistência ao desgaste da liga.

3IP de nitrogênio com CM em tubos (sistema 3IP-LAP)

A principal vantagem do uso de campo magnético é a possibilidade de revestir o interior de tubos nas faixas de pressão que foram utilizadas, o que é impossibilitado quando não há aplicação de campo magnético, já que a formação da região de garrafa magnética no interior da câmara é fundamental para melhorar a implantação dentro do tubo. Em tratamentos sem CM não há, portanto, rompimento da descarga dentro do tubo, e o plasma fica espalhado por toda a câmara não permitindo implantações adequadas na parede interna do tubo.

Em tratamentos com nitrogênio, a melhor condição para tratar o interior do tubo ocorreu para pressões de operação de 20 mTorr, sendo possível a formação de descarga de cátodo oco como foi observado no experimento F no qual foi dispensado o uso do filamento e da fonte DC para formação de descarga luminescente. Esta condição é viável para a obtenção de superfícies extremamente endurecidas pela formação das fases γ_N e γ_C .

Deposição de DLC com CM em substrato plano (Sistema 3IP-LAP)

No grupo de experimentos em amostra plana, foi visto que os filmes de DLC exibiram bom ancoramento e aderência quando depositados diretamente no aço inoxidável ABNT 304 através de 3IP&D com CM.

A pressão de trabalho durante o processo de deposição altera a homogeneidade e porosidade dos filmes, sendo a deposição realizada em faixas de pressão mais altas (cerca de 20 mTorr) a mais adequada para se obter filmes íntegros e livres de porosidade aparente.

De maneira geral, os experimentos com CM produziram filmes com baixa rugosidade (0,35 nm) e baixíssimo coeficiente de fricção (0,06), característica extremamente importante para aplicações de superfícies lubrificantes. Em todos os casos, os filmes depositados com CM reduziram significativamente a resistência ao desgaste do substrato metálico além de exibir baixas densidades de corrente de corrosão. Com o filme de DLC foi possível obter uma taxa de corrosão 26 vezes menor comparada a uma liga não revestida.

Foi visto que o tempo de deposição é um parâmetro determinante da qualidade dos filmes. No experimento L realizado em 20 mTorr foi possível elevar substancialmente a taxa de deposição, garantindo filmes mais espessos (cerca de 1 µm) e bem aderidos ao substrato. O campo magnético resultou em bons efeitos para a aderência do filme, elevando o valor de carga crítica de 5,0 N (filme sem CM) para 12,5 N.

Deposição de DLC com CM no interior de tubos (Sistema 3IP-LAP)

Apesar dos filmes de DLC terem delaminado em algumas amostras posicionadas dentro do tubo, os resultados foram satisfatórios pois foi possível garantir que a parede interna do tubo fosse totalmente revestida, embora não tenha sido possível a sua caracterização direta. Além disso, foi visto que a aderência de DLC é melhorada quando as amostras são previamente implantadas com nitrogênio, o que garantiu a qualidade do filme em algumas amostras dentro do tubo.

A configuração mais adequada para se revestir os tubos foi utilizando o eletrodo auxiliar aterrado em conjunto com a deposição em faixas de pressão mais altas. Esta condição proporcionou a formação da descarga de cátodo oco e melhorou a implantação e deposição dos filmes.

As técnicas 3IP e 3IP&D são, portanto, extremamente viáveis para o tratamento de superfícies internas de tubos, e possibilitam que o próprio tubo polarizado atue como fonte de plasma por descarga de cátodo oco.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos nesta dissertação, é válido destacar algumas sugestões para prosseguimento desta linha de investigação:

- a) Realizar um estudo mais aprofundado sobre a influência do campo magnético na qualidade dos tratamentos, propondo a variação de parâmetros como tempo, pressão e tensão de polarização para o revestimento de amostras planas;
- b) Realizar variações nas dimensões dos tubos e da espessura do eletrodo;
- c) Observar a homogeneidade dos tratamentos posicionando as amostras ao longo de toda a superfície interna do tubo;
- d) Realizar caracterizações e ensaios no próprio tubo tratado por meio de cortes em sua seção transversal;
- e) Investigar os efeitos do campo magnético em tubos de materiais diversos, como ligas de alumínio e titânio e, inclusive, tubos poliméricos;
- f) Realizar um estudo sobre as tensões residuais que atuam nos filmes de DLC em diferentes regiões dentro do tubo a fim de verificar a homogeneidade do processo de deposição e sua eficácia.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTI, Emerson Luís. Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão em pés de torres de linha de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas. 2004. 95. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2004.

ANDERS, A. Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.

_____. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. *Surface and Coatings Technology*, v. 156, p.3-12, 2002.

American Society for Testing and Materials - ASTM. ASTM Report G99: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. Philadelphia: PA, 1990a.

_____. ASTM Report G3-89 (Reapproved 1999): Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. Philadelphia: PA, 1990b.

BABA, K.; HATADA, R. Ion implantation into the interior surface of a steel tube by plasma source ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 148, p. 69-73, 1999.

_____. Deposition of diamond-like carbon films on inner wall of sub-millimeter diameter steel tube by plasma source ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 206, p. 704-707, 2003.

BITTENCOURT, J. A. Fundamentals of plasma physics. 3 ed. New York, NY: Springer, 2004.

BOEING. Boeing Products Standards. Disponível em: <http://www.boeing.com/bps/ws-pdf/WS20120128.pdf> Acesso em: 04 de outubro de 2012.

BRASIL. Investimentos no País. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/pre-sal/investimentos-no-pais> Acesso em: 04 de outubro de 2012.

BRUNDLE, R.; EVANS, C. A.; WILSON, S. Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin Films. Boston: Manning Publications Co., 1992.

BUDINSKI, K. G.; BUDINSKI, M. K. Engineering materials: properties and selection. 9.ed. New Jersey: Prentice Hall, 2010.

BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies. Boca Raton: CRC Press, 1999.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. G. Materials science and engineering. 8.ed. Danvers, MA: John Wiley and Sons, 2011.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, v. 72, p. 85401, 2005.

CASSERLY, T.; BOINAPALLY, K.; OPPUS, M.; UPADHYAYA, D.; BOARDMAN, B.; TUDHOPE, A. Investigation of DLC-Si Filme Deposited Inside a 304SS Pipe Using a Novel Hollow Cathode Plasma Immersion Ion Processing Method. In: *The Society of Vacuum Coaters Annual Technical Conference, 50., 2007, Louisville, KY, Proceedings...* Louisville: Society of Vacuum Coaters, Inc., 2007, p. 59-62.

CHEN, F. F. Introduction to plasma physics and controlled fusion. 2 ed. New York, NY: Plenum, 1984.

CSM INSTRUMENTS. The tribology principle. Disponível em: <<http://www.csm-instruments.com/en/Tribometer>> Acesso em: 18 de dezembro de 2012.

CZERWIEC, T.; HE, H.; WEBER, S.; DONG, C.; MICHEL, H. On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 5289-5295, 2006.

DEARNALEY, G.; ARPS, J. H. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 2518-2524, 2005.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. *International Materials Reviews*, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.

ENSINGER, W.. Correlation between process parameters and film properties of diamond-like carbon films formed by hydrocarbon plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, v. 203, p. 2721-2726, 2009.

_____. Formation of Diamond-Like Carbon Films by Plasma-Based Ion Implantation and Their Characterization. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, v. 16, n. 1, 2006.

ENSINGER, W.; VOLZ, K.; ENDERS, B. Inner wall coating of cylinders by plasma immersion ion implantation for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, v. 136, p. 202-206, 2001.

ETOR, Aniekan. Electrochemical Measurement of Crevice Corrosion of Type AISI 304 Stainless Steel. 2009. 121 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) –

Departamento de Engenharia Química, Universidade de Saskatchewan, Saskatoon, 2009.

FERRARI, A. C., ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 362, p. 2477-2512, 2004.

FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M.; SIQUEIRA, C. J. M.; UEDA, M. Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 257, p. 732-736, 2007.

FRIDMAN, A.; KENNEDY, L. A. Plasma physics and engineering. New York: Taylor & Francis, 2004.

FRANTA, L.; FOJT, J.; JOSKA, L.; KRONEK, J.; CVRCEK, L.; VYSKOCIL, J.; CEJKA, Z. Hinge-type knee prosthesis wear tests with a mechanical load and corrosion properties monitoring. Aceito pela Revista *Tribology International*. Acesso em: 02 de outubro de 2012.

GOEBEL, D. M. & KATZ, I. Fundamentals of electric propulsion: ion and hall thrusters. New Jersey: Wiley & Sons, 2008.

GOMES, Ana Carolina Tedeschi. Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2 . Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORGAN TECHNICAL CERAMICS. Hard Coatings. Disponível em: <<http://www.morgantechnicalceramics.com/products-materials/coatings/hard-coatings/>> Acesso em: 03 de outubro de 2012.

HOSHIDA, Lilian. Deposição de filmes de carbono tipo diamante sobre substratos metálicos por meio da técnica de implantação iônica por imersão em plasma. 2009. 110f. Dissertação de Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

ICHII, K.; FIJIMURA, K.; TAKASE, T. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. *Technol. Rep. Kansai Univ.*, v. 27, p. 135-144, 1986.

IKEYAMA, M.; MIYAGAWA, S.; MIYAGAWA, Y.; HAYAKAWA, Y.; MIYAJIMA, T. DLC coating on inner walls of PET bottles by a simplified PIII techniques. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 8112-8115, 2007.

INPE. Desenvolvimento de lubrificantes sólidos. Disponível em: <http://www.inpe.br/acessoainformacao/lubrificantes_solidos> Acesso em: 03 de outubro de 2012.

JACOB, W.; MOLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. *Applied Physics Letters*, v. 63, p. 1771-1773, 1993.

KOSTOV, K. G.; BARROSO, J. J.; UEDA, M. Effect of target bias on magnetic field enhanced plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, n. 201, p. 8403-8407, 2007.

KOSTOV, K. G.; ALGATTI, M. A.; PILLACA, E. J. D. M.; KAYAMA, M. E.; MOTA, R. P.; HONDA, R. Y. Effect of electron magnetic trapping in a plasma immersion ion implantation system. *The European Physical Journal D*, n. 54, p. 205-209, 2009.

KOUSAKA, H.; MORI, K.; UMEHARA, N.; TAMURA, N.; SHIND, T. Internal DLC coating of narrow metal tubes using high-density near plasma sustained by microwaves propagating along plasma-sheath interfaces. Aceito pela Revista *Surface and Coatings Technology*. Acesso em: 02 de agosto de 2012.

LACKNER, J. M.; KAHN, M.; WALDHAUSER, W. Plasma modification and deposition on inner tube faces by pulsed DC discharges. *Vacuum*, v. 86, p. 144-150, 2011.

LENSCH, O.; KRAUS, T.; SUNDERMANN, C.; ENDERS, B.; ENSINGER, W. Protection of cylinders by ion-beam sputter deposition: corrosion of carbon-coated aluminium tubes. *Surface and Coatings Technology*, v. 158-159, p. 599-603, 2002.

LIANG, J. H.; WANG, C. S.; TSAI, W. F.; AI, C. F. Parametric study of nitrided AISI 304 austenite stainless steel prepared by plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 6638-6642, 2007.

LIEBERMAN, M. A. Plasma, Sheaths and Surfaces – The Discharge Science of Irving Langmuir. San Jose, CA: Foundation Talk at the 58th Gaseous Electronics Conference, 16-20 out. 2005. 39 transparências. Disponível em: <<http://www.eecs.berkeley.edu/~lieber/LiebermanGEC05rev.pdf>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2013.

LIU, B.; LIU, C.; CHENG, D.; ZHANG, G.; HE, R.; YANG, S. A new method for inner surface modification by plasma source ion implantation (PSII). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 184, p. 644-648, 2001.

LOVE, C. A.; COOK, R. B.; HARVEY, T. J.; DEARNLEY, P. A.; WOOD, R. J. Diamond like carbon coatings for potencial application in biological implants – a

review. Aceito pela Revista *Tribology International*. Acesso em: 26 de setembro de 2012.

LUSK, D.; GORE, M.; BOARDMAN, W.; CASSERLY, T.; BOINAPALLY, K.; OPPUS, M.; UPADHYAYA, D.; TUDHOPE, A.; GUPTA, M.; CAO, Y.; LAPP, S.. Thick DLC films deposited by PECVD on the internal surface of cylindrical substrates. *Diamond and Related Materials*, v. 17, p.1613-1621, 2008.

Modelo Regulatório do Pré-Sal. Disponível em:<http://www.mme.gov.br/mme/menu/pre_sal.html> Acesso em: 04 de outubro de 2012.

MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN, A. P., PINEDO, C. E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, p. 4215-4218, 2006.

NASA. IBEX: The Interstellar Boundary Explorer. Disponível em:<http://www.nasa.gov/mission_pages/ibex/index.html> Acesso em: 08 de maio de 2012.

New Diamonex diamond-like carbon coating for the aerospace industry. Disponível em:<<http://www.dpaonthenet.net/article/49987/New-Diamonex-diamond-like-carbon-coating-for-the-aerospace-industry.aspx>> Acesso em: 09 de maio de 2012.

NGO, M. T.; SHOENBACH, K. H.; GERDIN, G. A.; LEE, J. H. The Temporal Development of Hollow Cathode Discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 18, n. 3, p. 669-676, 1990.

NOGUEIRA, P. M. Estudo da viabilidade da utilização de filmes de carbono amorfo tipo diamante como camada de revestimento interno em dutos de transporte de petróleo. Bol. téc. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 45 (2): abr./jun., 2002.

OLIVEIRA, R. M.; GONÇALVES, J. A. N.; UEDA, M.; ROSSI, J. O.; RIZZO, P. N. A new high-temperature plasma immersion ion implantation system with electron heating. *Surface and Coatings Technology*, p. 3009-3012, 2010.

OLIVEIRA, R. M.; MELLO, C. B.; SILVA, G.; GONÇALVES, J. A. N.; UEDA, M.; PICHON, L. Improved properties of Ti6Al4V by means of nitrogen high temperature plasma based ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, p. S111-S114, 2011.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas - manual, v.1, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

- PETROBRÁS. Atuação no pré-sal. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/presal/>> Acesso em: 03 de outubro de 2012.
- PIERSON, Hugh O. Handbook of chemical vapor deposition – principles, technology and applications. 2 ed. New York: Noyes Publications, 1999.
- PILLACA, E. J. DE D. M. Estudo do processo de implantação iônica por imersão em plasma com campo magnético externo usando técnicas numéricas e experimentais. 2011. 176 p. Tese (Doutorado em Física) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011a.
- PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; KOSTOV, K. G. Investigation of Plasma Immersion Ion Implantation Process in Magnetic Mirror Geometry. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 39, n. 11, p. 3049-3055, 2011b.
- PILLACA, E. J. DE D. M.; UEDA, M.; KOSTOV, K. G.; REUTHER, H.. Study of plasma immersion ion implantation into silicon substrate using magnetic mirror geometry. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 9564-9569, 2012.
- REAY, D. A.; KEW, R. A. Applications of the heat pipe. Heat Pipes .5 ed. p. 275-317, 2007.
- ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering Reports: A Review Journal*, v.37, p.129-281, 2002.
- SAMANDI, M.; SHEDDEN, B. A.; SMITH, D. I.; COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; TENDYS, J. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 59, p. 261-266, 1993.
- Sandia's Diamond-like Films Onboard NASA Satellite. Disponível em: <<http://www.federallabs.org/news/top-stories/articles/?pt=top-stories/articles/0309-05.jsp>> Acesso em: 07 de maio de 2012.
- SANTOS, N. Desenvolvimento de tubo de calor circuitado (Loop Heat Pipe-LHP) para aplicações espaciais. 2009. 188 p. (INPE-15731-TDI/1477). Tese (Doutorado em Mecânica Espacial e Controle) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/354LF6B>>. Acesso em: 05 out. 2012.
- SESHAN, S.; VIJAYALAKSHMI, D. Heat pipes – concepts, materials and applications. *Energy Conversion and Management*, v. 26, p. 1-9, 1986.
- SHEN, L., WANG, L.; WANG, Y.; WANG, C. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, p. 3222-3227, 2010.

SHERIDAN, T. E. Ion-matrix sheath in a cylindrical bore. *Journal of Applied Physics*, v. 74, p. 4903-4906, 1993.

SHUL, R. J.; PEARTON, S. J. Handbook of advanced plasma processing techniques. New York: Springer, 2000.

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. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n. 4, p. 223-225, 2006.

SILVA, William de Melo. Modificação da superfície do aço para melhorias na aderência de filmes de DLC. 2011. 123 f. Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

TIAN, X. B.; JIANG, H. F., GONG, C. Z.; YANG, S. Q.; FU, R. K. Y.; CHU, Paul K. DLC deposition inside tubes using hollow cathode discharge plasma immersion ion implantation and deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, p. 2909-2912, 2010.

UEDA, M.; GERALDO, A. S.; MELLO, C. B.; LEPIENSKI, C. M. Plasma immersion ion implantation with auxiliary heating: application to SS304 stainless steel. *Physica Status Solidi. C, Conferences and Critical Reviews*, v. 5, p. 977-980, 2008.

WANG, Y.; WANG, L.; YU, Y.; UM, K.; WANG, X.. DLC film fabrication on the inner surface of a cylinder by carbon ion implantation. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 34, n. 4, p.1116-1120, 2006.

WANG, L.; HUANG, L.; WANG, Y.; XIE, Z.; WANG, X. Duplex diamond-like carbon film fabricated on 2Cr13 martensite stainless steel using inner surface ion implantation and deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 3391-3395, 2008a.

_____. Duplex DLC coatings fabricated on the inner surface of a tube using plasma immersion ion implantation and deposition. *Diamond and Related Materials*, v. 17, p. 43-47, 2008b.

WEI, R.; RINCON, C.; BOOKER, T. L.; ARPS, J. H. Magnetic field enhanced plasma (MFEP) deposition of inner surfaces of tubes. *Surface and Coatings Technology*, v. 188-189, p. 691-696, 2004.

WEI, R. Development of new technologies and practical applications of plasma immersion ion deposition (PIID). *Surface and Coatings Technology*, v. 204, p. 2869-2874, 2010.

WONGSARAT, W.; SARAPIROMA, S.; AUKKARAVITTAYAPUN, S.; JOTIKASTHIRA, D.; BOONYAWAN, D.; YU, L. D. Plasma immersion ion implantation and deposition of DLC coating for modification of orthodontic magnets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, n. 272, p. 346-350, 2012.

ZENG, X.; TANG, B.; CHU, P. K. Improving the plasma immersion ion implantation impact energy inside a cylindrical bore using an auxiliary electrode. *Applied Physics Letter*, v. 69, n. 25, 1996.

APÊNDICE A - CONFIGURAÇÃO DAS QUATRO BOBINAS MAGNÉTICAS CONECTADAS EM SÉRIE

As etapas de construção das bobinas no sistema 3IP-LAP e seus testes preliminares foram desenvolvidos no trabalho de Pillaca (PILLACA, 2011a). As bobinas foram construídas utilizando fio de cobre recoberto com casca de isolamento, com 3,4 mm de diâmetro. Os fios foram enrolados em abraçadeiras poliméricas com 90 voltas para cada uma das bobinas. Na Figura A.1 é mostrada a disposição dos dois pares de bobinas conectadas em série. Os dois pares de bobinas foram distanciados de 18 cm de comprimento e 14 cm de raio interno, como está na Tabela A.1.

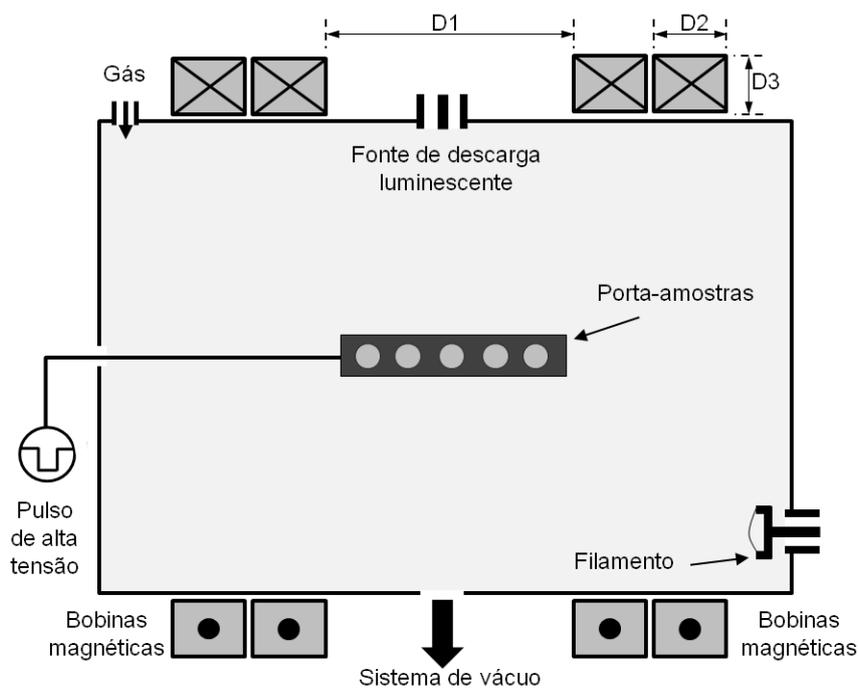


Figura A.1 - Configuração das bobinas magnéticas na câmara do sistema 3IP-LAP.

Tabela A.1 - Dimensões e configuração das bobinas.

Diâmetro do fio	Nº voltas	Raio	D1	D2	D3
3,4 mm	90	14 cm	18 cm	4 cm	3 cm

APÊNDICE B - PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E TRABALHOS PUBLICADOS

B.1 Artigos completos publicados em periódicos

OLIVEIRA, G. de.; MARIANO, S. F. M.; FERNANDES, B. B.; UEDA, M.; RAMOS, A. S. *Physicochemical Analysis of Ti-Si-B Powder Alloys*. Material Science Forum, v. 727-728, p. 287-292, 2012.

B.2 Trabalhos publicados em anais de eventos

MAGALHÃES, S. F.; FERNANDES, B. B.; UEDA, M.; MELLO, C. B. *Effects of plasma immersion ion implantation on wear resistance of Ti-Si-B powder alloys*. In: 7th Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science, Búzios, 2011.

(Resumo)

MARIANO, S. F. M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *Caracterização de filmes de carbono amorfo tipo diamante produzidos por implantação iônica por imersão em plasma e deposição com aplicação de campo magnético*. In: WORKSHOP EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA ESPACIAIS, 3. (WETE), 2012, São José dos Campos. Anais...São José dos Campos, INPE, 2012. **(Trabalho completo)**

MARIANO, S. F. M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M.; LEPIENSKI, C. M. *Effect of the magnetic field on wear resistance of DLC films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition*. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianópolis. **(Resumo)**

MARIANO, S. F. M.; LIMA, A. S.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *Análise das propriedades superficiais do aço inoxidável ABNT 304 modificado por Implantação Iônica por Imersão em Plasma de nitrogênio em alta temperatura*. In: XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2012, São José dos Campos. **(Resumo)**

B.3 Submissão de trabalhos

MARIANO, S. F. M.; LIMA, A. S.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *Análise das propriedades superficiais do aço inoxidável ABNT 304 modificado por Implantação Iônica por Imersão em Plasma de nitrogênio em alta temperatura* – Submetido à Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. **(Trabalho completo)**.

MARIANO, S. F. M.; PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M. *Influence of the magnetic field on DLC coatings grown by plasma immersion ion implantation and deposition* – **(Resumo submetido para a conferência internacional PBII&D 2013)**.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São as sequências de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.