



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/06.08.19.35-TDI

TRATAMENTO DE FILMES FINOS DE CROMO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO

Raquel Alvim de Figueiredo Mansur

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Carina Barros Melo, e Mario Ueda, aprovada em 30 de maio de 2016.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LREU95>

INPE
São José dos Campos
2016

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@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

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

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/06.08.19.35-TDI

TRATAMENTO DE FILMES FINOS DE CROMO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO

Raquel Alvim de Figueiredo Mansur

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Carina Barros Melo, e Mario Ueda, aprovada em 30 de maio de 2016.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LREU95>

INPE
São José dos Campos
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Mansur, Raquel Alvim de Figueiredo.

M318t Tratamento de filmes finos de cromo por implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio / Raquel Alvim de Figueiredo Mansur. – São José dos Campos : INPE, 2016.
xxvi + 117 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/06.08.19.35-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

Orientadores : Drs. Carina Barros Melo, e Mario Ueda.

1. Plasma. 2. Filme fino. 3. Cromo. 4. Implantação iônica.
5. Nitrogênio. I.Título.

CDU 539.23:546.76



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Raquel Alvim de Figueiredo Mansur**

Título: " TRATAMENTO DE FILMES FINOS DE CROMO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO".

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**

Dra. Carina Barros Mello



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

Dr. Mario Ueda



Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



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

Dr. Getúlio de Vasconcelos



Convidado(a) / IEAv/CTA / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

(x) unanimidade

São José dos Campos, 30 de Maio de 2016.

“Não chores pelo que perdeste, luta pelo que tens. Não chores pelo que está morto, luta por aquilo que nasceu em ti. Não chores por quem te abandonou, luta por quem está contigo. Não chores por quem te odeia, luta por quem te quer. Não chores pelo teu passado, luta pelo teu presente. Não chores pelo teu sofrimento, luta pela tua felicidade. Com as coisas que vão nos acontecendo vamos aprendendo que nada é impossível de solucionar, apenas siga adiante”.

Papa Francisco

Para meu esposo Vinicius e nosso amado filho Samuel

AGRADECIMENTOS

Especialmente a Deus que pela ação do Espírito Santo me dá força e coragem para nunca desistir.

A meu esposo Vinicius Machado Mansur e meu filho Samuel Alvim Mansur que me apoiaram desde o início e que tiveram muita paciência, carinho e compreensão nos momentos que necessitei.

A meus pais Gerson e Maria Imaculada que sempre acreditaram em mim e me mostraram a importância de se adquirir conhecimento.

A minhas irmãs Thais e Larissa que me proporcionaram momentos de alegria quando mais precisei.

A minha grande amiga e irmã que a vida me deu Valéria Ribeiro que sempre esteve do meu lado o tempo todo e me ensinou a ultrapassar limites e a reconhecer que tudo de que precisamos está dentro de nós mesmos.

À Arlene que me ajudou cuidando do meu filho enquanto eu estudava.

A minha amiga e colega de trabalho Samantha Mariano que sempre se mostrou disponível em ajudar nas caracterizações e a ouvir inúmeros desabafos.

Aos meus colegas de sala Michel, Lilian e Jenny que me proporcionaram momentos de muitas risadas, até mesmo quando eu estava triste.

Aos meus orientadores Carina Barros Mello e Mario Ueda por me oferecerem essa grande oportunidade.

Ao doutor Rogerio de Moraes Oliveira pela sua disponibilidade em realizar com tão boa vontade os tratamentos de 3IP em alta temperatura.

À doutora Nazir Monteiro dos Santos (INPE) pelas análises por XPS e por me ensinar como fazê-las.

Ao doutor Getulio Vasconcelos (IEAV) por tanta paciência e disponibilidade em realizar as análises de Nanoindentação.

Ao aluno Willian Viana (UFRJ) pelas medições de Nanoindentação.

E por último a todos os amigos e familiares que não foram citados aqui, mas que acreditaram em mim, todos vocês moram em meu coração.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento da superfície do filme de cromo, depositado em aço carbono (SAE 1070) através da técnica *Magnetron Sputtering* e tratado posteriormente com nitrogênio, através de implantação iônica por imersão em plasma (3IP). Para o tratamento 3IP utilizam-se duas fontes de plasma distintas: descarga DC e descarga tipo catodo oco, com variação do tempo de tratamento. Esses dois experimentos foram realizados sequencialmente e sem quebra de vácuo, na mesma câmara. Realizou-se também tratamentos de 3IP nas temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C em outro sistema de implantação (3IPAT), após a deposição do filme. Após os tratamentos, realizaram-se as seguintes caracterizações: DRX por ângulo rasante, XPS, AFM, MEV, avaliação das propriedades tribológicas, nanoindentação, esclerometria e estudos de corrosão. A análise por XPS mostrou a formação de nitretos de cromo. O ensaio de tribologia mostrou redução do coeficiente de atrito, principalmente para a amostra com tempo de duas horas de implantação. Todas as amostras tratadas por 3IP apresentaram aumento da dureza e da resistência ao risco. Quanto à corrosão, não foi evidenciada influência no potencial eletroquímico. Os resultados obtidos comprovaram a eficácia do tratamento 3IP em filmes finos quanto à formação de nitretos e à melhoria das suas propriedades superficiais.

TREATMENT OF CHROME THIN FILMS BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION

ABSTRACT

The aim of this study is to evaluate the behavior of the chromium surface film, deposited on carbon steel (SAE 1070) by Magnetron Sputtering and treated with nitrogen, by plasma immersion ion implantation (PIII). For the PIII treatment, two sources were used: DC discharge and hollow cathode discharge, with variation of the treatment time. These two experiments were carried out in sequence and without breaking vacuum, in the same chamber. PIII treatments were also done at temperatures of 400° C, 500° C and 600° C in another implantation system (HTPIII), after the film deposition. After the treatments, the following characterizations were done: grazing incidence XRD, XPS, AFM, SEM, evaluation of tribological properties, Nanoindentation, scratch testing and corrosion studies. XPS analysis showed the formation of chromium nitrides. Tribology tests showed a reduction in the friction coefficient, mainly for the sample with 2 hours of implantation. All treated samples presented high hardness and scratch resistance. For corrosion, there was no evident influence on the electrochemical potential. The obtained results have proved the effectiveness of PIII treatment on thin films with the formation of nitrides and the improvement of their surface properties.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Representação esquemática do sistema de <i>sputtering</i> por placas paralelas	7
Figura 2.2 - Campos aplicados e movimento dos elétrons no magnetron planar	11
Figura 2.3 - Representação esquemática do confinamento do plasma observado no magnetron sputtering convencional e não balanceado.....	12
Figura 2.4 - Esquema sistema 3IP	15
Figura 2.5 - Esquema do sistema de implantação iônica por imersão em plasma e deposição	16
Figura 2.6- Desenho esquemático do dispositivo de nitretação	18
Figura 2.7 - Esquema do sistema 3IP Alta Temperatura	20
Figura 3.1 - Microscópio eletrônico de varredura do LAS/INPE	26
Figura 3.2 - Espalhamento de Raio-X sob o ângulo de Bragg	27
Figura 3.3 - Difrátômetro de Raios-X localizado no LAS INPE	28
Figura 3.4 - Equipamento XPS Kratos Axis UltraDLD Electron Spectrometer	30
Figura 3.5 - Ilustração do princípio de funcionamento do AFM	33
Figura 3.6 - Representação esquemática do perfil de superfície durante (a) e (b) após a indentação com uma ponta Berkovich	35
Figura 3.7 - Curva de carregamento e descarregamento em função da profundidade	36
Figura 3.8 - Nano indentador NHT2 da Anton Paar localizado no IEAv	37
Figura 3.9 - Nanoindentador G 200 da Agilent Instruments localizado na UFRJ, parte externa (a) e região onde ocorre a indentação (b)	38
Figura 3.10 - Empilhamento durante a indentação de materiais moles	39
Figura 3.11 - Tribômetro UMT localizado no LAS do INPE	40
Figura 3.12 - Modos representativos de desgaste	41
Figura 3.13 - Esquema simplificado do tribômetro	43
Figura 3.14 - Perfilômetro óptico Veeco localizado no LAS/INPE	44
Figura 3.15 - 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.....	46
Figura 3.16 - Célula eletroquímica utilizada para ensaio de corrosão localizada no LAP/INPE	47

Figura 3.17 - Dispositivo utilizado para o eletrodo de trabalho	48
Figura 4.1 - Porta amostras circular	49
Figura 4.2 - Esquema do catodo oco: (a) Desenho esquemático sistema 3IP&D com o tubo (b); Experimento de 1 hora com o tubo (c)	51
Figura 5.1 - Difratoograma dos experimentos T1, T2 e T3 após tratamento de implantação com variação de tempo	54
Figura 5.2 - Espectros de longa varredura nas amostras tratadas por 3IP com variação de tempo e na amostra referência	55
Figura 5.3 - Espectros XPS da amostra referência nas regiões Cr2p (a);	57
Figura 5.3 - Espectros XPS da amostra referência nas regiões O1s (b);	58
Figura 5.4 - Espectros da região Cr 2p para amostra T1 (a); amostra T2 (b)	59
Figura 5.4 - Espectros da região Cr 2p para amostra T3 (c)	60
Figura 5.5 - Espectros da região O 1s para amostra T1 (a); amostra T2 (b)	61
Figura 5.5 - Espectros da região O 1s para amostra T3 (c)	62
Figura 5.6 - Espectros da região N 1s para amostra T1 (a); amostra T2 (b)	63
Figura 5.6 - Espectros da região N 1s para amostra T3 (c)	64
Figura 5.7 - Morfologia da amostra referência em 2D (a) e 3D (b)	65
Figura 5.8 - Morfologia da amostra T1 em 2D (a) e 3D (b)	65
Figura 5.9 - Morfologia da amostra T2 em 2D (a) e 3D (b)	66
Figura 5.10 - Morfologia da amostra T3 em 2D (a) e 3D (b)	66
Figura 5.11 - Coeficiente de atrito das amostras referência, T1, T2 e T3	68
Figura 5.12 - Medição da largura da trilha da amostra T2 realizada em perfilômetro óptico	69
Figura 5.13 - Imagem das trilhas da amostra referência (a).....	70
Figura 5.13 - Imagem das trilhas das amostras T1(b), T2(c) e T3(d)	71
Figura 5.14 - Gráfico do scratch test da amostra referência (a)	72
Figura 5.14 - Gráfico do scratch test das amostras T1(b), T2 (c)	73
Figura 5.14 - Gráfico do scratch test das amostras T3(d)	74
Figura 5.15 - Nanoindentação realizada nas amostras referência, T1, T2 e T3	75
Figura 5.16 - Curvas de polarização para as amostras T1, T2 e referência	76
Figura 5.17 - Difratoograma das amostras referência e CO 1h e CO2h	77
Figura 5.18 - Espectro de Survey das amostras referência, CO 1h e CO 2h	78
Figura 5.19 - Espectro da região Cr 2p da amostra catodo oco 1 hora (a);	

região Cr 2p da amostra catodo oco 2 horas (b)	80
Figura 5.20 - Espectro da região O 1s da amostra CO 1h (a); e da amostra CO 2h (b)	81
Figura 5.21 - Espectro da região N 1s da amostra CO 1 hora (a)	82
Figura 5.21 - Espectro da região N 1s da amostra CO 2 horas (b)	82
Figura 5.22 - Morfologia da amostra CO 1h em 2D (a) e 3D (b)	83
Figura 5.23 - Morfologia da amostra CO 2h em 2D (a) e 3D (b)	84
Figura 5.24 - Teste pino sobre disco das amostras de referência, CO 1h e CO 2h	85
Figura 5.25 - Imagem das trilhas das amostras CO 1h (a) e CO 2h (b)	87
Figura 5.26 - Gráfico do scratch test da amostra CO 1h (a), scratch test da amostra CO 2h (b)	88
Figura 5.26 - Gráfico do scratch test da amostra CO 1h (a), scratch test da amostra CO 2h (b)	89
Figura 5.27 - Nanoindentação realizada nas amostras referência, CO 1h e CO 2h	90
Figura 5.28 - Corrosão realizada nas amostras CO 1h e CO 2h	91
Figura 5.29 - Difratograma das amostras tratadas por 3IPAT	93
Figura 5.30 - Espectro de Survey amostras 3IPAT 400°C e 3IPAT 500°C	94
Figura 5.31 - Espectro da região Cr2p da amostra 3IPAT 500C (a); e da amostra 3IPAT 600 °C (b).....	96
Figura 5.32 - Espectro da região O1s da amostra 3IPAT 500°C (a)	97
Figura 5.32 - Espectro da região O1s da amostra 3IPAT 600°C (b)	98
Figura 5.33 - Espectro da região N1s da amostra 3IPAT 500°C (a); da amostra 600°C (b).....	99
Figura 5.34 - Morfologia da amostra 3IPAT 400°C em 2D (a) e 3D (b)	100
Figura 5.35 - Morfologia da amostra 3IPAT 600°C em 2D (a) e 3D (b)	101
Figura 5.36 - Teste pino sobre disco das amostras referência e 3IPAT	102
Figura 5.37 - Imagem das trilhas das amostras 3IPAT 400°C (a) e 3IPAT 500°C (b).....	103
Figura 5.37 - Imagem das trilhas das amostras 3IPAT 600°C (c)	104
Figura 5.38 - Dureza superficial das amostras 3IPAT 400°C (a) e 3IPAT 500°C (b)	105
Figura 5.38 - Dureza superficial das amostras 3IPAT 600°C (c)	106
Figura 5.39 - Curva de polarização potenciodinâmica das amostras referência e 3IPAT 400°C	107

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 - Parâmetros experimentais amostras, T1,T2 e T3	50
Tabela 4.2 - Parâmetros experimentais das amostras CO 1 e CO 2	51
Tabela 4.3 - Parâmetros experimentais do tratamento de implantação das amostras em altas temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C	52
Tabela 5.1 – Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície das amostras	56
Tabela 5.2 - Rugosidade das amostras referência, T1,T2 e T3	67
Tabela 5.3: Taxa de desgaste das amostras referencia, T1,T2 e T3	69
Tabela 5.4: EDS realizado dentro das trilhas das amostras referência e T1,T2 e T3	72
Tabela 5.5: Potencial de corrosão e densidade de corrente das amostras referência, T1 e T2	76
Tabela 5.6 – Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície dos substratos sem tratamento e tratados	79
Tabela 5.7: Rugosidade das amostras referência, CO 1h e CO 2h	84
Tabela 5.8: Desgaste das amostras referência, CO 1h e CO 2h	86
Tabela 5.9: EDS realizado dentro das trilhas das amostras referência, CO 1h e CO 2h	88
Tabela 5.10: Potencial de corrosão e densidade de corrente das amostras referência CO1h e CO2h	91
Tabela 5.11: Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície das amostras tratadas por 3IPAT	95
Tabela 5.12 Rugosidade das amostras referência e 3IPAT 400°C e 600°C.....	100
Tabela 5.13: Taxa de desgaste das amostras referência e 3IPAT	102
Tabela 5.14: EDS realizado dentro das trilhas das amostras referência, 3IPAT 400°C, 500°C e 600°C	104
Tabela 5.15: Potencial de corrosão e densidade de corrente da amostra referência e 3IPAT 400°C	107

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
3IP&D	Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição
3IPAT	Implantação Iônica por Imersão em Plasma em Alta Temperatura
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CO	Catodo Oco
DRX	Difratometria de Raio X
IEAv	Instituto de Estudos Avançados da Aeronáutica
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAP	Laboratório Associado de Plasma
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Ra	Rugosidade Média
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

2θ	Ângulo entre o feixe de Raios X incidente e o detector
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 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 de plasma

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Aço	6
2.2 Cromo	6
2.3 Deposição de Revestimentos por Sputtering	6
2.3.1 Direct current Sputtering	8
2.3.2 <i>Sputtering</i> por Rádio Frequência	8
2.3.3 <i>Sputtering</i> Reativo	9
2.3.4 <i>Magnetron Sputtering</i>	9
2.4 Processo 3IP	13
2.4.1 Processo 3IP e descarga por catodo oco	17
2.4.2 Processo 3IP a alta temperatura (AT)	18
2.5 Filmes finos	21
3 METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO	23
3.1 Preparação das amostras	23
3.2 Técnicas de caracterização e análise das superfícies	23
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
3.2.2 Difratomia de Raios-X de alta resolução e ângulo rasante	26
3.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)	28
3.2.4 Microscopia de Força Atômica	32
3.2.5 Nanoindentação ou Indentação Instrumentada	34
3.2.6 Resistência ao riscamento por esclerometria ou <i>scrach test</i>	39
3.2.7 Ensaio de desgaste pino-sobre-disco	41
3.2.8 Perfilometria óptica	43
3.2.9 Ensaio de corrosão	44
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
4.1. Grupo A de experimentos (Fonte de plasma DC)	49
4.2 Grupo B de experimentos (Fonte de plasma por cátodo oco)	50

4.3	Grupo C de experimentos (Sistema 3IPAT)	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	Análise das amostras do grupo A (3IP e descarga DC).....	53
5.1.1	Morfologia e formação de compostos	53
5.1.2	Resistência ao desgaste e ao risco e nanodureza	67
5.1.3	Resistência à corrosão.....	75
5.2.	Análise das amostras do grupo B (3IP e descarga de catodo oco).....	76
5.2.1	Morfologia e formação de compostos	76
5.2.2	Resistência ao desgaste e ao risco e nanodureza	85
5.2.3	Resistência à corrosão.....	90
5.3	Análise dos experimentos do grupo C (3IPAT.)	92
5.3.1	Morfologia e formação de compostos	92
5.3.2	Ensaio de tribologia tipo pino-sobre-disco e de nanodureza	101
5.3.3	Resistência á corrosão	106
5.4	Comparativo entre os três processos	107
6-	CONCLUSÕES	109
6.1	Grupo A: 3IP&D e descarga <i>glow</i> DC.....	109
6.2	Grupo B: 3IP e descarga por catodo oco	109
6.3	Grupo C: 3IP em Alta Temperatura	110
6.4	Comparação dos três experimentos.....	110
7-	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	111
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	113
	ANEXO A - TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	117

1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos no tratamento de superfície de materiais têm trazido enormes benefícios para a sua aplicação, pois as propriedades e estruturas das superfícies dos materiais são muito importantes para a ciência e a tecnologia. Sendo assim, diversas técnicas têm sido desenvolvidas para modificar as superfícies dos materiais a fim de aprimorar suas propriedades. (POATE et al.,2013).

Uma das técnicas de modificação de superfícies utilizadas pela indústria química de galvanoplastia é a eletrodeposição de cromo ou cromagem, porém são necessários cuidados especiais nos tratamentos dos resíduos, pois o cromo no estado de oxidação Cr^{+6} é prejudicial à saúde por ser cancerígeno (GIANETTI et al.,2014).

Outra técnica de modificação de superfície é a deposição de filmes finos por *Magnetron Sputtering (MS)*, onde um alvo (ou catodo) é bombardeado por um plasma de descarga luminescente situado à sua frente, removendo seus átomos, que se condensam no substrato como um filme fino (*Sputtering*). Há inúmeros materiais que podem ser usados como alvos na técnica de deposição por MS e um deles é o Cromo. A grande vantagem da deposição do filme de cromo por *Magnetron Sputtering*, quando comparada à técnica de eletrodeposição, é a quantidade mínima de resíduos tóxicos.

Outro tratamento superficial é o processo 3IP (Implantação Iônica por Imersão em Plasma) que foi desenvolvido por Conrad em 1986. O sistema 3IP consiste de uma câmara de vácuo, uma fonte de plasma e um modulador de pulsos de alta tensão. No processo 3IP uma fonte de alta tensão aplica pulsos negativos em um porta-amostras imerso no plasma. A tensão negativa aplicada acelera os íons positivos do plasma em direção às amostras, criando uma bainha de plasma de alta tensão ao redor do porta-amostras e implantando os íons perpendicularmente à superfície.

O processo de implantação iônica por imersão em plasma combina as vantagens da nitretação por plasma e da implantação iônica, além de tratar toda a área exposta ao mesmo tempo em que os íons penetram na superfície. (THOWARTH et al, 2000). Além disso, o processo de implantação por imersão em plasma é relativamente simples, produzindo uma alta dose de íons de forma rápida, eficiente e de baixo custo. (ANDERS, 2000)

Dentre os vários processos de tratamento de superfície, aqueles que utilizam íons de nitrogênio têm trazido benefícios às propriedades mecânicas de componentes de inúmeros tipos de aços utilizados industrialmente (CHEN et al., 2009). A implantação de íons de nitrogênio por 3IP tem-se mostrado eficaz na melhoria das propriedades superficiais de materiais diversos, com a formação de novas fases (nitretos, austenita expandida, etc). (UEDA et al, 2013).

Pode-se combinar o processo 3IP com o processo de deposição de filmes por MS, associando assim as vantagens que os dois processos trazem ao tratamento superficial de materiais.

A maioria dos filmes finos produzidos por plasma tem como objetivo a proteção da superfície do substrato à ação do meio externo e o aumento da vida útil dos materiais em que são depositados. As aplicações de revestimentos com filmes finos de cromo requerem que estes suportem por maior tempo as condições críticas do meio, tais como ambientes ácidos, cáusticos, temperaturas extremas (faixas de -80°C a $+80^{\circ}\text{C}$) e também condições abrasivas, ocasionadas por desgaste diário. Estas condições podem deteriorar o revestimento de filme fino e, devido às diferenças entre a dureza do substrato e do revestimento com filme, pode ocasionar falha no produto. (ZUBER et al., 2012). Sendo assim, pode ser necessário que, além de depositados, os filmes finos sejam também tratados.

Os filmes de cromo depositados pela técnica 3IP&D apresentam melhor desempenho quanto à corrosão, se comparados aos filmes de cromo eletrodepositados por galvanoplastia. Embora seu comportamento tribológico não tenha apresentado melhoras significativas em aço, o coeficiente de atrito

médio dos filmes de cromo depositados por 3IP&D são maiores se comparados a uma amostra sem filme, devido ao aumento da rugosidade superficial e da estrutura dos grãos do filme de cromo (MELLO, 2011).

O tratamento com 3IP de nitrogênio nos filmes de cromo depositados por MS por promover o endurecimento da superfície do substrato influencia nas propriedades tribológicas dos filmes ao aumentar sua dureza, modificar sua estrutura e/ou formar novas fases (MELLO, 2011).

Sendo assim, as metodologias utilizadas neste trabalho são:

- Deposição de filmes de cromo em substrato de aço SAE 1070 através da técnica MS;
- Implantação de nitrogênio através do processo 3IP, após a deposição de filme de cromo.

1.1 Objetivo geral

Estudar tecnologias envolvendo técnicas de deposição e implantação por plasma.

1.2 Objetivos específicos

- Avaliar se a implantação de nitrogênio, em substratos previamente recobertos com filme de cromo, promove alterações nas propriedades tribológicas de superfície;
- Analisar a morfologia e a formação de novas fases do filme tratado;
- Estudar os efeitos do tratamento na dureza e na aderência dos filmes tratados.
- Capacitar-se na área de 3IP;
- Contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico por meio de publicação em revistas especializadas na área;
- Divulgar o conhecimento por meio de apresentação de trabalhos em congressos e encontros científicos.

No capítulo 2 encontra-se a revisão bibliográfica, utilizada para a fundamentação teórica deste trabalho. A preparação das amostras antes da realização dos experimentos e as técnicas de caracterização utilizadas se encontram no capítulo 3. Os experimentos realizados e as condições adotadas serão apresentados no capítulo 4. Os resultados obtidos e suas discussões se encontram no capítulo 5. E finalmente no capítulo 6 são apresentadas as conclusões dessa dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo contém a fundamentação teórica utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, serão descritos os processos de deposição de revestimento por pulverização catódica (*sputtering*) seguido da descrição dos processos 3IP e 3IP em alta temperatura (3IPAT).

2.1 Aço

O material utilizado como substrato é o aço SAE 1070. O aço é uma liga de ferro-carbono contendo geralmente 0,008% até 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação (CHIAVERINI, 2005).

Os aços são subdivididos em dois grupos:

Quanto ao teor de carbono:

- Baixo Carbono: %C é menor que 0,2%
- Médio Carbono: %C entre 0,2 e 0,5%
- Alto Carbono: %C é maior que 0,5%

Quanto ao teor de elementos de liga:

- Baixo teor de ligas: % de elementos de liga inferior a 8%
- Alto teor de ligas: % de elementos de liga superior a 8%.

O aço utilizado neste trabalho recebe a nomenclatura SAE 1070, devido ao fato de no Brasil, a Associação Brasileira e Normas Técnicas – ABNT, classificar os aços carbono e de baixo teor de liga seguindo os critérios adotados pela AISI (American Iron and Steel Institute) e SAE (Society of Automotive Engineers). Segundo a norma, o aço utilizado é então um aço carbono comum, com teor de carbono de 0,7%. Quando o aço carbono sem nenhum tratamento superficial é exposto ao meio ambiente, ele se oxida rapidamente. Portanto, dependendo da

sua aplicação é necessário que seja realizado um tratamento superficial para sua proteção.

2.2 Cromo

O cromo é um elemento químico de símbolo Cr, número atômico 24 e massa atômica 52 u.m.a, sólido em temperatura ambiente. Tem como características principais, o de ser um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza semelhante ao aço. É encontrado na natureza em forma de cromita (FeCr_2O_4) que possui uma coloração amarelo ocre e dela é extraído o cromo por processos térmicos ou eletrolíticos. Possui ponto de fusão de 1765°C e estados de oxidação Cr^{+2} , Cr^{+3} e Cr^{+6} (MANHAN E MEYERS, 2003). É aplicado em metalurgia para aumentar a resistência à corrosão em ligas metálicas, como por exemplo, nos aços inoxidáveis, em processos de cromagem e também na deposição de filmes finos pela técnica 3IP&D.

Filmes finos de cromo obtidos através da técnica 3IP&D apresentam potencial de corrosão mais nobre e baixa densidade de corrente na comparação com a amostra referência de aço SAE 1070 sem tratamento, podendo ser utilizados como substitutos de filmes de cromo produzidos por eletrodeposição (MELLO, 2011).

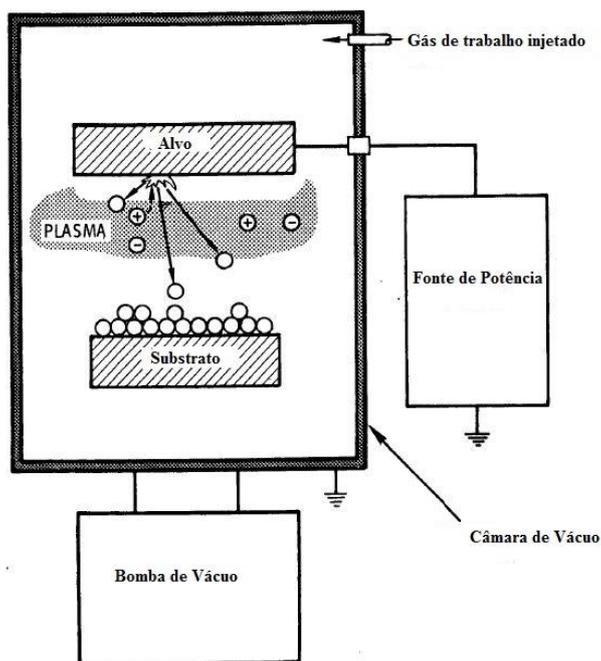
2.3 Deposição de revestimentos por *Sputtering*

Pulverização catódica, ou *sputtering*, é o processo de deposição física a partir da fase vapor, acrônimo ao *Physical Vapor Deposition* (PVD), que envolve remoção de material de um catodo sólido. É um fenômeno de superfície que ocorre devido ao bombardeio de íons positivos gerados pela descarga de um determinado gás nobre, usualmente argônio, em uma câmara de vácuo (MOSFEGH, 2003). O alvo, que é a fonte do filme que se quer depositar, é montado em posição oposta ao substrato em uma câmara de vácuo que é

operada em pressões da ordem de 10^{-6} a 10^{-10} Torr. O método mais comum de fornecer íons de bombardeamento necessários para o *sputtering* é aterrar a câmara de vácuo, utilizar um fluxo contínuo de gás a uma pressão de 1 a 100 mTorr, e romper a descarga. Um potencial negativo, tipicamente entre 0,5 e 5 kV, é aplicado no alvo para iniciar um bombardeamento de íons positivos enquanto o substrato está aterrado (THORNTON; GREENE, 1994).

Um esquema representando um sistema de *sputtering* em que o alvo e o substrato estão montados em placas paralelas opostas pode ser observado na figura 2.1.

Figura 2.1 Representação esquemática do sistema de *sputtering* por placas paralelas.



Fonte: adaptado de Thornton e Greene (1994).

O processo de *sputtering* pode ser realizado em diversas formas (THORNTON; GREENE, 1994) e serão mostrados a seguir.

2.3.1 *Direct current Sputtering*

O sistema é operado com corrente contínua (DC - *Direct Current*). Um campo elétrico é aplicado entre dois eletrodos. Este campo elétrico acelera os elétrons, que colidem com átomos neutros causando ionização, gerando assim íons e mais elétrons. Estes novos elétrons são acelerados pelo campo elétrico e o processo é contínuo. Os íons por sua vez, são acelerados pelo campo elétrico em direção oposta aos elétrons, assim eles irão bombardear o eletrodo negativo (catodo). Se a energia de bombardeamento for suficiente, os átomos do catodo serão ejetados (ocorrerá *sputtering*) (CHAPMAN; MANGANO, 1988).

Deve-se considerar também que a taxa de deposição de filmes finos depende das variáveis de pressão e corrente do processo de *sputtering*. Em baixas pressões, a bainha do catodo é grande e há possibilidade dos íons serem produzidos longe do alvo e se perderem nas paredes da câmara. O caminho livre médio dos elétrons entre as colisões é grande, e os elétrons coletados pelo anodo não são substituídos pela emissão secundária do catodo induzida pelo impacto dos íons. Quando a pressão é aumentada com uma tensão fixa, o caminho livre dos elétrons diminui, mais íons são gerados e aumenta-se a intensidade da corrente. Se a pressão for muito alta, os átomos ejetados sofrem um aumento da dispersão da colisão e que resulta na ineficiência na deposição do filme. Em geral, a taxa de deposição é proporcional à potência consumida, ou ao quadrado da densidade de corrente, e é inversamente dependente da distância entre os eletrodos (OHRING, 1992). A superfície do substrato que será revestida no sistema poderia ser disposta em qualquer posição, mas normalmente é convenientemente posicionada de frente ao alvo, interceptando assim grande proporção de material ejetado do alvo.

2.3.2 *Sputtering* por Rádio Frequência

Uma maneira de depositar filmes não condutores é através do processo de *sputtering* por rádio frequência (*RF sputtering*), já que para materiais isolantes

não é possível realizar *sputtering* pelo método DC. O processo RF *sputtering* utiliza um sinal alternado de alta frequência que não permite acúmulo de cargas no alvo, favorecendo assim a passagem de corrente através dele, sustentando o plasma (MOURA, 2013).

Sendo assim, o processo de RF *sputtering* ampliou a utilização da técnica de deposição de filmes, aumentando o número de materiais que podem ser depositados por *sputtering*.

2.3.3 *Sputtering* Reativo

No processo de *sputtering* reativo, filmes finos e seus compostos são depositados em substratos através de *sputtering* de alvos metálicos na presença de gases reativos e usualmente uma mistura deles com gases inertes (argônio). Os compostos mais comuns obtidos por *sputtering* reativo e os gases empregados são (OHRING, 1992).

1. Óxidos (gás oxigênio): Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , Ta_2O_5
2. Nitretos (gases nitrogênio, amônia): TaN, TiN, AlN, Si_3N_4
3. Carbetos (gases metano, acetileno e propano): TiC, WC e SiC
4. Sulfetos (gás sulfídrico): CdS, CuS, ZnS
5. Oxicarbonetos e Oxinitretos de Ti, Ta, Al e Si

O *sputtering* reativo pode ser utilizado também em descargas DC ou RF, quando altas taxas de deposição são necessárias (OHRING, 1992).

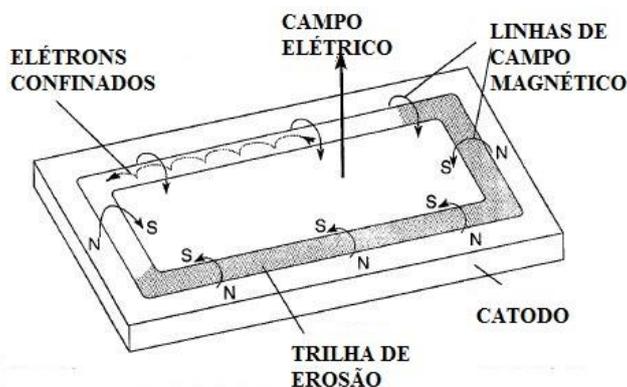
2.3.4 *Magnetron Sputtering*

Em descargas por *sputtering*, a taxa de *sputtering* depende diretamente do fluxo de íons que, por sua vez, depende da densidade de íons no plasma. A maior limitação na densidade de íons é a recombinação deles com elétrons. Isto

acontece muito nas paredes do sistema de vácuo. O uso de campo magnético cria uma armadilha de elétrons perto do alvo de *sputtering* e previne assim que eles não escapem para as paredes, onde há uma perda de íons por recombinação, e causa neles a criação de íons por impacto dos elétrons perto do alvo de *sputtering*, onde eles são mais úteis. (CHAPMAN; MANGANO, 1988).

As fontes de *magnetron sputtering*, processo conhecido também como pulverização catódica por ímãs, podem ser definidas como um dispositivo de diodo em que o campo magnético é combinado com a superfície do catodo com o objetivo de formar armadilhas de elétrons e elétrons secundários. Os elétrons secundários são gerados a partir do bombardeamento de íons sobre a superfície do alvo e pela emissão termoiônica do filamento, caso o sistema possua filamento (THORTON; GREENE, 1994). Assim sendo, nos *magnetrons*, parte dos elétrons não alcançam o anodo, porque eles estão confinados perto do alvo, melhorando a ionização nesta região. Para isso, emprega-se um campo magnético paralelo ao alvo e perpendicular ao campo elétrico. Este esquema pode ser observado na figura 2.2. Esta configuração de campos magnético e elétrico é obtida colocando-se ímãs atrás do alvo. As linhas de campo magnético saem da superfície do alvo (lado norte do ímã), primeiramente normais ao alvo, depois vão em direção ao pólo sul e finalmente retornam completando o circuito magnético. Os elétrons confinados dentro do túnel descrevem um movimento helicoidal (OHRING, 2001).

Figura 2.2- Campos aplicados e movimento dos elétrons no *magnetron* planar.



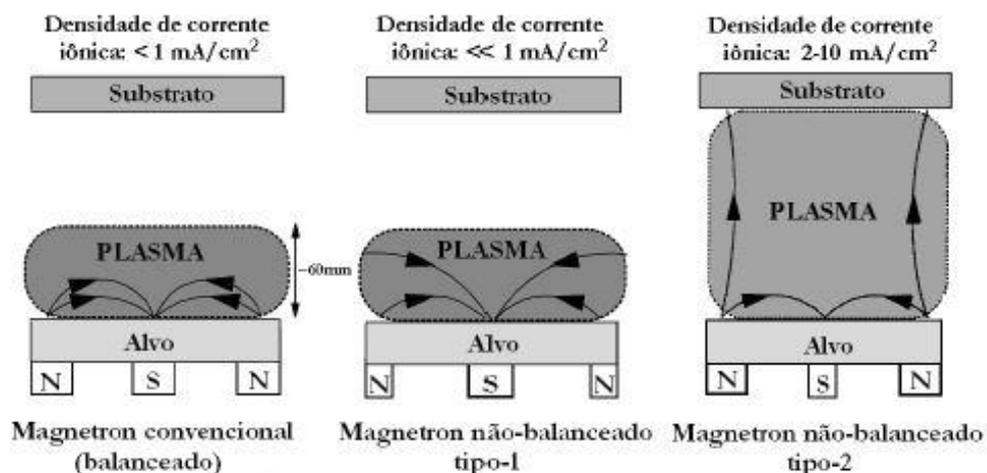
Fonte : adaptado de Ohring (2001).

O *magnetron sputtering* pode ser configurado como balanceado (convencional) e não balanceado. Há pequenas diferenças nessas configurações, porém a diferença de desempenho entre eles é significativa. No *magnetron* balanceado, o plasma é fortemente confinado na região do alvo. Uma região de plasma denso se estende tipicamente por cerca de 60 mm da superfície do alvo. Os filmes crescidos na superfície dos substratos posicionados dentro dessa região estarão sujeitos a simultâneos bombardeios iônicos, o que pode influenciar na estrutura e nas propriedades do filme. Substratos posicionados fora dessa região ficam expostos a um plasma menos denso. Assim, conseqüentemente, uma menor corrente iônica é absorvida pelo substrato, insuficiente para alterar a estrutura do filme. A energia de bombardeamento dos íons que atingem o substrato pode ser aumentada se este for polarizado negativamente. No entanto, este aumento de bombardeio iônico pode ser prejudicial ao filme, resultando em maior densidade de defeitos ou aumento na tensão interna do filme (KELLY; ARNELL, 2000; MELLO, 2011).

O *magnetron sputtering* não balanceado é utilizado para depositar filmes mais densos em substratos de maior dimensão ou geometria complexa, sem causar essa tensão interna excessiva. Nesta configuração, o anel de magnetos da borda

do alvo é reforçado em relação ao polo central e nem todas as linhas de campo tem a mesma direção. Algumas linhas de campo são direcionadas ao substrato e permitem que alguns elétrons secundários sigam estas linhas. Conseqüentemente, o plasma não é mais fortemente confinado na região do alvo e pode se estender em direção ao substrato. Assim, maior corrente iônica pode ser extraída do plasma sem a necessidade de se polarizar o substrato. Esta configuração de *magnetron sputtering* (denominada tipo-2) foi estudada por Window e Savvides, que foram os primeiros a observar a significância deste efeito na variação da configuração do campo magnético (KELLY ; ARNELL, 2000; MELLO, 2011). A outra configuração denominada de tipo-1 é o oposto, pois o polo central é mais forte do que o outro polo. Neste caso, as linhas de campo que não fecham em si mesmas são direcionadas para as paredes da câmara e a densidade do plasma na região do substrato é baixa. Devido à baixa corrente de íons no substrato esta configuração não é muito utilizada (KELLY; ARNELL, 2000). As configurações das linhas de campo dos *magnetrons* balanceados e não balanceados tipo 1 e tipo 2 podem ser observadas na figura 2.3.

Figura 2.3- Representação esquemática do confinamento do plasma observado no magnetron sputtering convencional e não balanceado



Fonte: adaptado de Kelly e Arnell (2000).

2.4 Processo 3IP

A sigla 3IP significa Implantação Iônica por Imersão em Plasma, acrônimo do inglês *Plasma Immersion Ion Implantation*. Antes de explicar o processo é importante discorrer sobre o conceito de plasma, que será explanado a seguir.

A palavra plasma é usada para descrever uma grande variedade de substâncias macroscopicamente neutras contendo muitas interações entre elétrons livres e átomos ionizados ou moléculas, que exibem um comportamento coletivo devido às forças de Coulomb de longo alcance. Entretanto, para uma coleção de partículas carregadas e neutras exibirem comportamento de plasma é necessário que satisfaçam alguns critérios de existência de plasma, que serão discutidos ao longo deste capítulo (BITTENCOURT, 2004).

Um plasma é eletricamente neutro, sendo que qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a reestabelecer o equilíbrio. Como resultado disso, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual à densidade de íons positivos. Um importante parâmetro do plasma é o grau de ionização que é a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. Plasma com grau de ionização muito menor que a unidade é chamado de fracamente ionizado e definido como plasma frio, sendo ele bastante utilizado no processo de nitretação iônica. Em geral, as características do plasma se diferem dependendo dos átomos e moléculas constituintes, densidade de energia e grau de ionização. Existe entretanto, uma característica, que independe desses parâmetros chamada de quase-neutralidade. As cargas livres no plasma podem mover-se em resposta a qualquer campo elétrico no sentido de neutralizá-lo. Se uma carga qualquer é inserida no plasma ou um campo elétrico é imposto, produzindo um potencial V_0 , as cargas livres, compostas de elétrons na grande maioria, se moverão fazendo uma blindagem elétrica, denominada Blindagem de Debye, a qual modificará o potencial original, atenuando-se exponencialmente com um decaimento característico λ_D chamado de comprimento de Debye (ALVES, 2010).

O comprimento de Debye λ_D é a medida da distância da blindagem ou espessura da bainha, definido matematicamente conforme a equação 2.1 (CHEN, 1974).

$$\lambda_D \approx \left(\epsilon_0 \frac{kT_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.1$$

Onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo; k é a constante de Boltzman T_e é a temperatura do elétron; n_e é a densidade de elétrons e a carga de elétrons é e .

As equações 2.2 e 2.3 abaixo são outras formas usuais da equação 2.1

$$\lambda_D = 6.9 \left(\frac{T}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \text{cm, T em K} \quad 2.2$$

$$\lambda_D = 740 \left(\frac{kT}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \text{cm, kT em eV} \quad 2.3$$

A blindagem de Debye é válida somente se houver partículas suficientes na nuvem de carga. Usando a equação 2.2 pode-se calcular o número N_D de partículas na esfera de Debye (equação 2.4).

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = 1380 \frac{T^{3/2}}{n^{1/2}} \quad \text{T em K} \quad 2.4$$

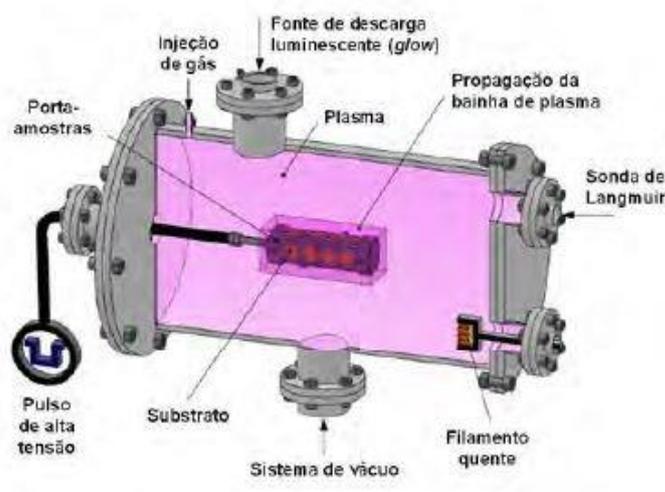
Conforme dito anteriormente no início deste capítulo, para que um gás ionizado seja considerado plasma é necessário que as partículas carregadas e neutras satisfaçam alguns critérios, são eles:

- A dimensão L do sistema deve ser muito maior que λ_D ($\lambda_D \ll L$)
- $N_D \gg 1$
- A frequência de oscilação de plasma (ω) e o tempo médio entre colisões com átomos neutros (τ), deve ser $\omega \tau > 1$.

Depois de se definir o conceito do plasma, é necessário discorrer sobre o processo 3IP.

Conceitualmente, um sistema 3IP consiste em uma câmara de vácuo, com um porta amostras para a fixação do substrato (material a ser implantado), fonte de plasma e um pulsador de alta tensão, (figura 2.4) (ANDERS, 2000). No processo 3IP o porta amostras, no qual são aplicados pulsos de alta tensão negativa, fica imerso no plasma. A tensão negativa aplicada acelera os íons positivos do plasma em direção às amostras, criando uma bainha de plasma ao redor das amostras e implantando os íons perpendicularmente à superfície.

Figura 2.4: Esquema do sistema 3IP

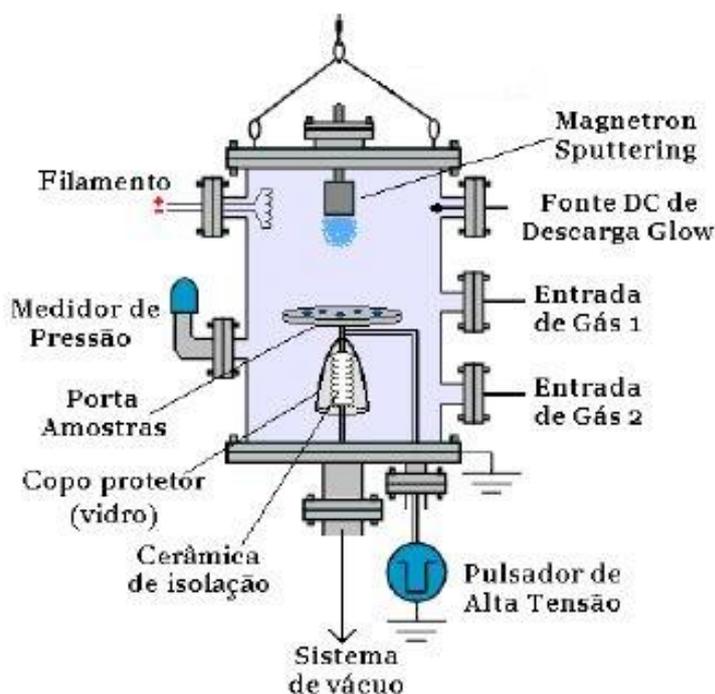


Fonte: da autora (2015).

O sistema representado pela figura 2.5 consta de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, de 530 mm de diâmetro e 300 mm de altura. No sistema 3IP&D aqui utilizado há um sistema de vácuo, constituído por bombas mecânicas e difusoras. No 3IP&D utiliza-se ainda controladores e injetores de gases, medidor de pressão, uma fonte de tensão DC para a formação do plasma por descarga luminescente (*glow*), um filamento de tungstênio, um porta amostras circular, um pulsador de alta tensão e um dispositivo de *magnetron sputtering*.

O sistema de vácuo opera em pressões de 10^{-5} mbar. Os gases utilizados são admitidos na câmara e controlados por válvulas agulhas de alta precisão e a pressão total no sistema é monitorada por um medidor do tipo *Wide Range Gauge* (MELLO, 2011).

Figura 2.5: Esquema do sistema de implantação iônica por imersão em plasma e deposição



Fonte: Mello (2011).

O processo 3IP de nitrogênio é um tratamento alternativo à nitretação convencional, tendo como principal vantagem a possibilidade do tratamento tridimensional de peças já acabadas em um tempo reduzido, sem causar mudanças dimensionais significativas e sem a formação de filme. Além disso, como neste processo não existe uma interface definida entre a camada implantada e o substrato, elimina-se a possibilidade de delaminação da superfície tratada. Outra vantagem é que o processo pode ser considerado limpo, não gerando nenhum resíduo tóxico (SILVA et. al, 2006). Comparado à

nitretação tradicional, não resulta em camada branca (exclusivamente no aço) que é extremamente frágil.

2.4.1 Processo 3IP descarga por catodo oco

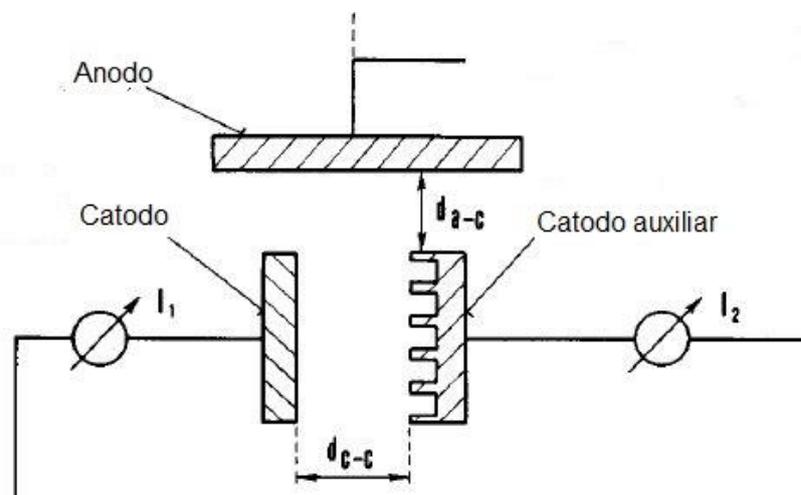
O primeiro relatório sobre uma descarga em catodo oco foi escrito por Paschen em 1916. O estudo mostrou que este sistema é capaz de produzir um alto fluxo de elétrons juntamente com temperaturas relativamente baixas. Por volta de 40 anos depois, o trabalho de Lidsky mostrou que as descargas de catodo oco eram umas das melhores fontes de plasma disponíveis na época. O termo descarga por catodo oco tem sido aplicado a quase todo tipo de descarga em um catodo com uma geometria com uma cavidade, na qual o plasma é confinado ou parcialmente preso pelas paredes do eletrodo que estavam no potencial do catodo (MUHL; PEREZ, 2015).

O princípio de catodo oco é usado em uma grande variedade de aplicações tais como: fontes de íons, nitretação, estudo do plasma, entre outros (MUHL; PEREZ, 2015).

Segundo Oks, Anders e Brown (2004), na descarga *glow* por catodo oco, elétrons eletrostaticamente confinados podem eficientemente ionizar o gás de trabalho, pelos seus movimentos oscilatórios no plasma entre bainhas de catodo diametricamente opostas, confirmando assim a aplicação do catodo oco como fonte de íons.

Benda et al (1997) relatou uma nova descarga reforçada de tratamento de nitretação através da utilização de catodo oco. Para tal, utilizaram-se dois catodos: um catodo auxiliar fortemente polarizado, no qual foram colocadas as amostras a serem nitretadas, e um catodo convencional, como de costume em sistemas convencionais de nitretação a plasma (figura 4.2).

Figura 2.6: Desenho esquemático do dispositivo de nitretação



Fonte: adaptado de Benda et al (1997).

2.4.2 Processo 3IP em alta temperatura (AT)

No processo 3IP, uma substancial quantidade de energia térmica é transferida para o substrato durante a colisão dos íons na sua superfície. Na maioria dos sistemas 3IP, o controle de temperatura do substrato é alcançado variando-se o ciclo de trabalho do pulso e sua amplitude. Dessa forma, a temperatura pouco ultrapassa os 400°C, mesmo utilizando pulsos de alta tensão e alta taxa de repetição (OLIVEIRA *et al*, 2010).

Ueda *et al* (2006), atingiu alta temperatura no tratamento de 3IP em amostras de Ti6Al4V aquecendo o porta amostras a 800°C usando um filamento aquecido de tungstênio inserido dentro do porta amostras. Todavia, para este caso, ocorriam frequentes quebras do filamento e problemas como a formação esporádica de arcos voltaicos.

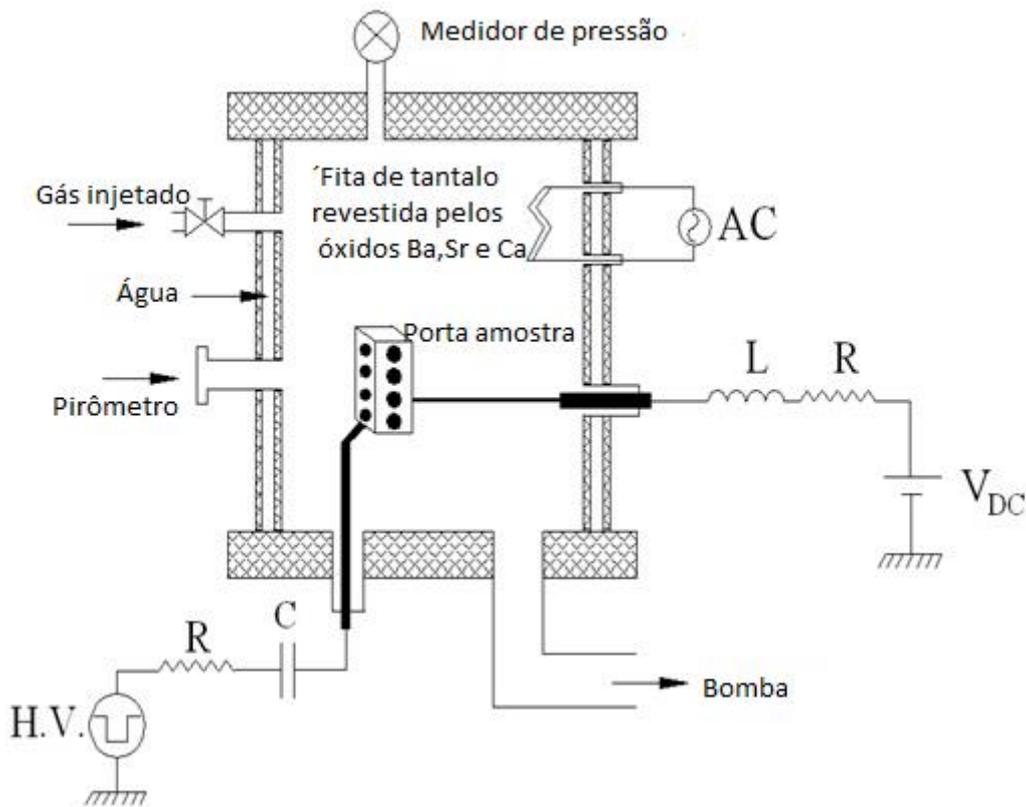
Durante o processo implantação iônica de nitrogênio via 3IP em materiais metálicos, a temperatura destes substratos é um parâmetro muito relevante para promover a difusão dos íons implantados. Com o tratamento 3IPAT, camadas

mais espessas são modificadas a partir da superfície destes materiais, favorecendo a formação de nitretos.

O grupo 3IP do Laboratório Associado de Plasma (LAP/INPE) construiu então um sistema que realiza tratamento 3IP em alta temperatura, utilizando aquecimento do substrato por bombardeamento de elétrons, produzidos por emissão termiônica. O esquema pode ser observado na figura 2.6.

O sistema consiste de uma câmara de aço inoxidável com entrada para injeção de gás de trabalho; sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica e difusora, um porta amostras que faz o papel de anodo de descarga e uma fita de tântalo revestida por um composto de óxido de bário, estrôncio e cálcio (óxido termiônico) que é o catodo emissor de elétrons. O anodo (substrato) é polarizado positivamente com tensões contínuas na faixa de 100 a 800 V em relação às paredes da câmara, que está aterrada. O revestimento utilizado na fita de tântalo diminui a função trabalho do material e com isso aumenta a emissão de elétrons primários, que contribuem para maior ionização do gás, e ajudam a romper a descarga *glow*. O substrato que se deseja aquecer é polarizado positivamente, o que permite que os elétrons emitidos pelo catodo bombardeiem o substrato, aquecendo-o, enquanto o pulso de alta tensão está desligado. Assim sendo, no momento em que se liga o pulso, implantam-se os íons em substrato aquecido. O processo de aquecimento continua quando o pulso é desligado; assim o processo de aquecimento ocorre no intervalo dos pulsos de implantação.

Fig.2.7 Esquema do sistema 3IP Alta Temperatura



Fonte: produção da autora

O sistema 3IPAT permite que a temperatura do substrato possa ser controlada durante todo o tratamento e assim, ajusta-se o seu valor para que não ocorram, por exemplo, mudanças de fase, mas permitam alta difusão dos íons implantados e tratamento das camadas mais espessas. Como exemplos de tratamentos utilizados no sistema acima, amostras de aço SAE1020 foram tratadas em temperaturas na faixa de 400 a 1000°C (OLIVEIRA et. al 2010), enquanto amostras de aço inoxidável foram aquecidas em temperaturas variando entre 480-650°C (Mariano *et al* 2011). Já no caso do nióbio, maiores temperaturas de tratamento são requeridas; assim, elas foram aquecidas entre 1000-1200 °C durante a implantação (OLIVEIRA et al 2013).

Assim sendo, utilizou-se neste trabalho, o tratamento de 3IPAT, com o objetivo de favorecer a difusão dos íons implantados, modificar camadas mais espessas e, com isso, melhorar as propriedades mecânicas, tribológicas e favorecer a formação de nitretos de cromo.

2.5 Filmes finos

A maioria das aplicações dos filmes finos tem como objetivo a proteção da superfície do substrato à ação do meio externo e o aumento da vida útil dos materiais em que são depositados. As aplicações dos revestimentos de filmes finos requerem que estes suportem por maior tempo as condições críticas do meio, tais como ambientes ácidos, cáusticos, temperaturas extremas (faixas de -80°C a $+80^{\circ}\text{C}$) e também condições abrasivas, ocasionadas pelo desgaste diário. Estas condições podem deteriorar o revestimento de filme fino e, no caso do substrato ser um material macio, pode ocasionar falha no produto (ZUBER et al., 2012).

Além de serem úteis na proteção de materiais, os filmes finos também possuem outras aplicações tais como: fabricação de sensores, resistores de circuitos microeletrônicos, condutores, dispositivos fotovoltaicos para conversão de energia solar em eletricidade, proteção de metais contra corrosão, lubrificantes sólidos, revestimentos de ferramentas para aumentar dureza entre outros (MELLO, 2011).

O termo filme fino se refere a revestimentos com espessura de até $300\ \mu\text{m}$ e não se refere a revestimentos por tintas e vernizes, que são mais espessos. O filme fino deve possuir todas ou a maioria das seguintes propriedades: deve estar quimicamente estável no ambiente em que será utilizado; por ser extremamente frágil, deve ser fortemente aderente a superfície (substrato); deve ter espessura uniforme; deve ser puro ou ter composição controlável e deve ter baixa densidade de defeitos (BROWN et al., 2005; MELLO, 2011).

Os filmes finos podem ser obtidos através de uma variedade de técnicas: deposição eletrolítica, deposição física a partir da fase de vapor, deposição química a partir da fase de vapor, deposição por evaporação, e deposição por *sputtering* (MELLO, 2011). Através do processo de deposição física a partir da fase de vapor, podem-se obter diversos tipos de filmes depositados: orgânicos e inorgânicos (NGUYEN, 1988).

Atualmente, a escolha por cada tipo de processo de deposição, como evaporação, *sputtering* ou química, não é tão simples para aplicações particulares (OHRING, 2001).

3 METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO

Esta dissertação foi desenvolvida com base na pesquisa de trabalhos experimentais já realizados pelo grupo 3IP do LAP, associada com a fundamentação teórica. A escolha dos materiais utilizados, a preparação das amostras e a execução dos experimentos foram muito importantes, pois estes foram o ponto inicial para que o trabalho pudesse ser desenvolvido.

Este capítulo irá discorrer sobre os materiais utilizados neste trabalho, a preparação das amostras antes da realização dos experimentos e as técnicas de caracterização utilizadas.

3.1 Preparação das amostras

Todas as amostras utilizadas nos experimentos foram preparadas em forma de discos com 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. As superfícies das amostras cortadas foram retificadas, visando facilitar seu posterior polimento. Depois de retificadas, as amostras foram então lixadas com lixas d'água de granas 320, 400, 500, 600 e 1200, nesta sequência. Em seguida, foram polidas com pasta de diamante de 1 μm , até se obter uma superfície espelhada.

3.2 Técnicas de caracterização e análise das superfícies

As técnicas de caracterização e análise de superfícies são muito importantes, pois é através delas que se evidencia que um aspecto da superfície sem tratamento foi modificado (composição, por exemplo) e que esta modificação resultou na alteração de uma ou mais propriedades dos materiais (dureza, por exemplo). Os resultados destas caracterizações são utilizados para avaliar a efetividade do tratamento e, no caso de resultados satisfatórios, aplicar a reprodutibilidade do tratamento em outros materiais.

Este item descreve sucintamente as técnicas de caracterização utilizadas para analisar as superfícies de filmes finos de cromo tratadas por 3IP.

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para análise e observação de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução espacial que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma profundidade menor que 1 nm (NAGATAMI, *et al.*, 1987).

O princípio de funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal da imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A fonte de elétrons utilizada pela maioria dos equipamentos é um filamento aquecido de tungstênio (W). O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o anodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em sinal de vídeo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A imagem obtida pelo MEV pode ser formada de duas maneiras:

- Imagem por elétrons secundários (ES): resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Por definição são elétrons de baixa energia (menor que 50 eV) e formam imagens com alta resolução (3-5 nm).

Na configuração dos MEV comerciais somente elétrons secundários próximos à superfície podem ser detectados, pois são gerados pelas interações elétron-átomo da amostra, tendo assim um caminho livre médio de 2 a 20 nm, por isto somente aqueles gerados na superfície podem ser re-emitidos e mesmo estes são muito vulneráveis a topografia da superfície.

- Imagem por elétrons retroespalhados (ERE): Por definição os elétrons retroespalhados possuem energia que varia de 50 eV até a energia do elétron primário. Devido ao fato de possuírem energia próxima à dos elétrons primários, os elétrons retroespalhados são aqueles que sofreram espalhamento elástico e são estes que formam a maior parte do sinal do ERE. O sinal do ERE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. Por este motivo, a resolução da imagem gerada por estes elétrons é pior do que a resolução da imagem dos ES. Sendo assim, as imagens obtidas por ERE são ideais para análise de diferenças de fases, pois variam em uma tonalidade de preto e cinza de acordo com o peso atômico dos elementos.

O MEV, através da técnica EDS, possibilita com o uso de detectores apropriados, coletar os sinais de raio X emitidos pela superfície da amostra, que fornecem informações sobre a composição química do material. Dessa forma, uma análise química detalhada pode ser feita correlacionando as imagens de topografia de superfície e sua composição mapeada pelo raio X (BUDINSKI, 2010).

As imagens obtidas por MEV deste trabalho foram feitas com o microscópio eletrônico de varredura JEOL, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE (figura 3.1).

Figura 3.1: Microscópio eletrônico de varredura do LAS/INPE



Fonte: da autora (2015)

3.2.2 Difratomia de Raios X de alta resolução e ângulo rasante

A caracterização que utiliza a difratometria de raios X é importante para o escopo deste trabalho porque, além de ser uma técnica não destrutiva, fornece informações sobre a composição das fases de materiais cristalinos, que são formadas após os tratamentos de deposição e 3IP. É uma técnica bastante utilizada, pois além de existir uma base de dados de picos de difração para a maioria dos materiais cristalinos, possui também programas que ajudam a identificar os picos (*HiScore*, por exemplo), facilitando assim o trabalho do usuário.

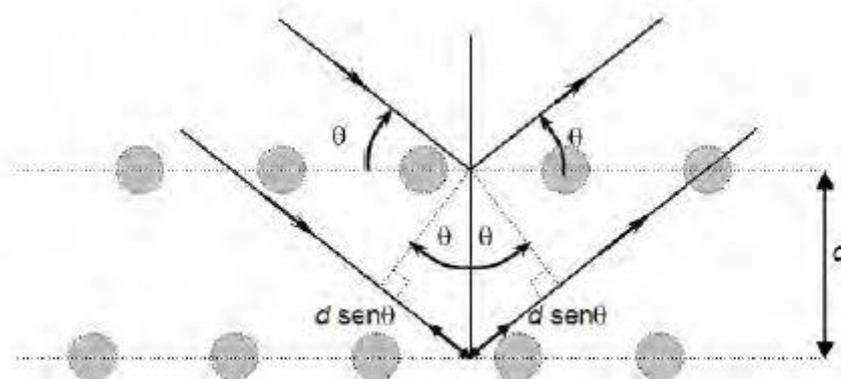
A técnica de Difração de Raio X é representada pelo fenômeno de interação entre os feixes de Raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes do material, relacionando o espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material considerado cristalino, o fenômeno

de difração de Raios X ocorre na direção de espalhamento que obedece a Lei de Bragg, que pode ser observada na equação 3.1.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad 3.1$$

Sendo d a distância interplanar da rede cristalina em função dos índices de Miller (hkl), 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 3.2: Espalhamento de Raio-X sob o ângulo de Bragg



Fonte: Mariano (2010)

Para este trabalho, as novas fases encontradas foram detectadas pelo Difratorômetro de Raios X com radiação do $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) da marca Panalytical e modelo X Pert Powder no modo de ângulo rasante (figura 3.3)

Figura 3.3: Difratorômetro de Raios-X localizado no LAS INPE



Fonte: da autora (2015)

A difratometria de Raio X por ângulo rasante é uma variante da técnica de difração de Raio X, diferenciando-se no ângulo de incidência que é rasante com valores de 0,5 até 1°. É uma técnica útil para análise de superfícies e interfaces, pois evita que os difratogramas de filmes finos, por exemplo, sejam ofuscados pela contribuição do substrato.

Os espectros deste trabalho foram obtidos com 2θ variando de 10° a 100°; tempo de integração de 10 segundos e passo de 0,02°. Os picos foram identificados utilizando-se as fichas padrões da *Joint Commitee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

3.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS)

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS) é uma técnica utilizada para identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na superfície dos materiais e é bastante aplicada em vários campos de pesquisa tais como microeletrônica, metalurgia, tecnologia de polímeros, corrosão entre outras.

Os fundamentos da técnica estão relacionados ao desenvolvimento da teoria da dualidade partícula-onda e possuem sua origem nas investigações do efeito fotoelétrico. O efeito fotoelétrico é um fenômeno no qual elétrons são emitidos da matéria (metálica, ou não metálica, líquida ou gasosa) após a interação com radiação eletromagnética, que podem ser raios X, luz visível ou outra; os elétrons emitidos são chamados fotoelétrons (MENDES, 2011). Os elétrons da amostra são ejetados através de uma fonte de radiação eletromagnética. Dois tipos de fontes convencionais de fótons podem ser usados: uma lâmpada de descarga de hélio que produz radiação ultravioleta, dando origem à Espectroscopia de Elétrons Excitados por Ultravioleta (Ultravioleta *Photoelectron Spectroscopy*-UPS) e Raios X moles (para as linhas $K\alpha$ do magnésio e do alumínio, respectivamente), usados em XPS. A análise de superfície, XPS, é muito mais importante que UPS, pois esta é mais específica para os elétrons de valência (NASCENTE, 2010).

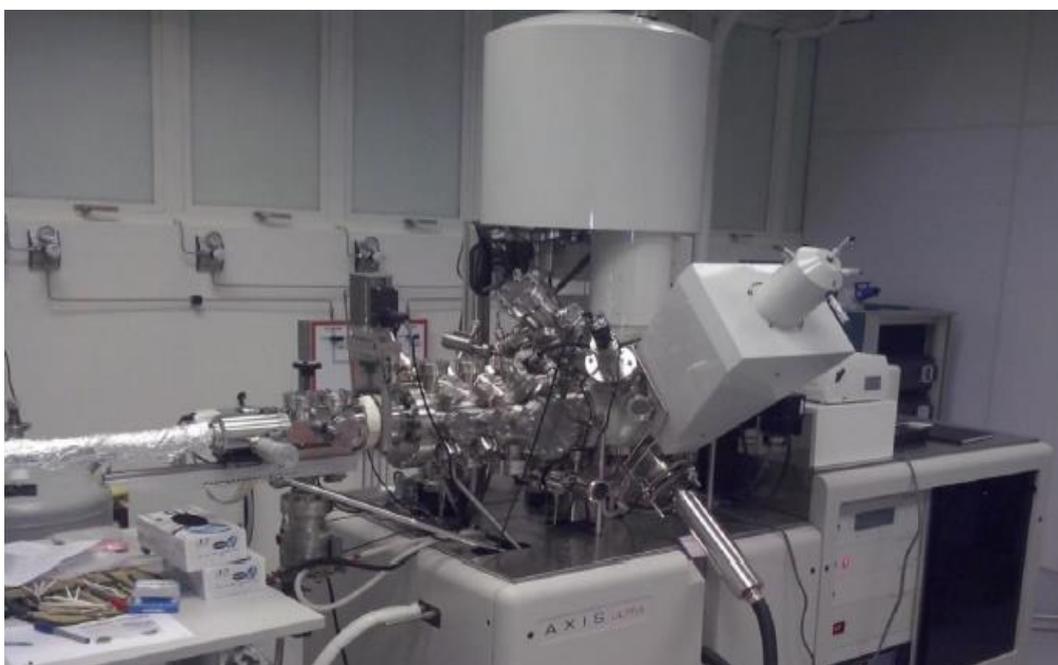
O espectro fotoelétrico possui um conjunto de picos característicos que cada elemento químico fornece, ou seja, cada elemento químico possui uma energia de ligação associada a cada orbital atômico do cerne. A ocorrência de picos em uma energia particular indica a presença do elemento químico na amostra analisada. Além disso, a intensidade dos picos fotoelétricos está relacionada à presença e a concentração do elemento químico na superfície da amostra analisada (MENDES, 2011). Enquanto a intensidade fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície da amostra, a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor e os grupos funcionais das amostras. A energia de ligação de um elétron depende também:

1. Do estado de oxidação do átomo
2. Do ambiente químico e físico onde se encontra o átomo que está sendo analisado e do ambiente molecular ou mudanças no retículo cristalino, etc.

Essas mudanças acarretam pequenos deslocamentos na posição dos picos dos espectros denominados de deslocamento químico. O deslocamento químico depende da densidade eletrônica do átomo e é afetado pela eletronegatividade dos átomos vizinhos.

Para este trabalho foi utilizado o equipamento Espectromicroscópio de Superfícies (Kratos Axis UltraDLD Electron Spectrometer) localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE) mostrado na figura 3.4.

Figura 3.4 – Equipamento XPS Kratos Axis Ultra^{DLD} Electron Spectrometer



Fonte: Produção da autora (2015)

A análise XPS foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo ($P = 2,1 \times 10^{-8}$ Torr), empregando-se a radiação monocromática $K\alpha$ do alumínio como fonte excitadora de Raios X, com energia de 1486,6 eV e potência de 150 W (tensão de aceleração de 15 kV e emissão de 10 mA). O ajuste dos picos fotoelétricos foi feito usando-se o programa CasaXPS versão 2.3.16 PR1,6 (2011) com curvas e subtração de background pelo método de Shirley e rotina de mínimos quadrados (NEAL FAIRLEY, 2003. A energia de ligação dos elementos químicos

foi corrigida, de possível efeito de carga, usando o carbono (pico fotoelétrico C 1s) como referência em 284,8 eV (MOULDER, 1992).

Os fotoelétrons foram detectados pelo analisador hemisférico posicionado num ângulo de 90 graus em relação à normal da superfície das amostras. A energia de resolução experimental do analisador foi menor que 0,5 eV e os espectros de longa varredura (*survey*) foram adquiridos usando-se uma energia de passagem para o analisador (PE - *Pass Energy*) de 160 eV, aproximadamente 4 eV de energia transmitida, no modo híbrido (configuração das lentes do XPS) e *slot*, no qual o drive se move para a posição da fenda e a íris é aberta totalmente determinando a área de análise em 700 x 300 µm sobre a superfície das amostras.

O princípio de XPS baseia-se num feixe de Raios X com energia $h\nu$ que incidem sobre a amostra excitando elétrons, que escapam com uma energia cinética E_c , dada pela relação de Einstein:

$$E_c = h\nu - EL \quad 3.2$$

onde EL é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível de vácuo. Como a energia dos Raios X é bem definida, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material é analisada. Os elétrons removidos são obrigados a passar por um campo elétrico, sendo tanto mais desviados da trajetória inicial, quanto maior for a sua velocidade. O aparelho detector faz o registro das diferentes velocidades desses elétrons, o que permite calcular as respectivas energias cinéticas. Uma vez determinada a energia cinética dos diferentes elétrons e como se conhece a energia do feixe incidente ($h\nu$), é possível calcular a energia de remoção dos diferentes elétrons, também designada de Energia de Ligação. Através da análise XPS podem ser detectados todos os elementos químicos, exceto hidrogênio e hélio ($Z > 2$).

3.2.4 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de varredura por sonda (SPM do inglês *Scanning Probe Microscopy*) foi inventada em 1982 por Gerd Binnig e Henrich Rohrer em um laboratório da IBM na Suíça. Neste tipo de microscopia, uma ponta muito fina é movimentada sobre uma superfície e algum tipo de interação entre a ponta e a amostra é monitorada para gerar uma imagem no espaço real (Revista CBPF). O SPM evoluiu muito desde a sua invenção, sendo hoje uma família de microscopias e dentro desta família encontra-se o AFM.

O microscópio de força atômica (AFM do inglês *atomic force microscopy*) possui um funcionamento simples e sua melhor propriedade é a visão da superfície do objeto em três dimensões (DA SILVA, 2005).

O princípio básico de funcionamento do AFM pode ser observado na figura 3.5. Neste tipo de microscópio as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita através de um sistema piezoelétrico, com deslocamento nas posições x, y e z com precisão de décimo de Ångström, que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e a altura constante. Devido às forças serem da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultrasensível. A solução foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão do cantiléver causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema óptico, com feixe de laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido à topografia da amostra. Com os dados de deflexão do cantiléver nos eixos, x, y e z, reconstrói-se a imagem por intermédio de um determinado *software* (HERRMANN et al., 1997).

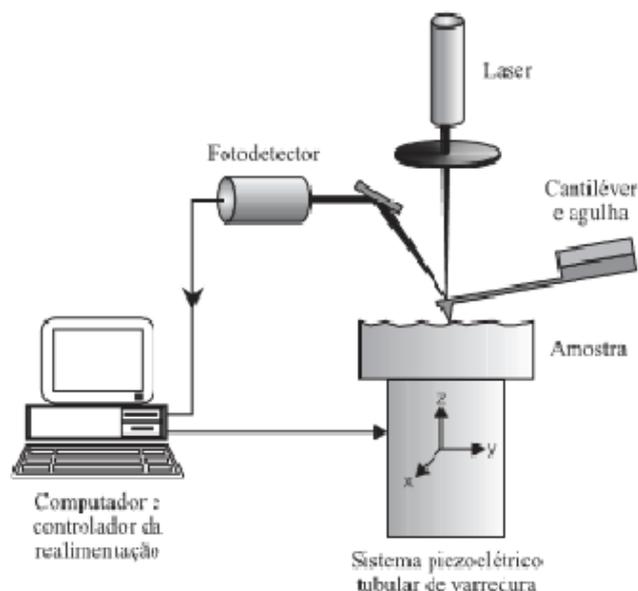
Há vários modos de operação do microscópio que são determinados pela distância agulha - amostra. O modo “contato” é o modo mais básico de operação do AFM. Neste caso a agulha varre a amostra mantendo a menor distância

possível. As forças envolvidas são forças de repulsão, sendo necessário cuidado para que a agulha não danifique a amostra.

O modo “não contato” se baseia na separação da agulha em relação à amostra em torno de 10 a 100 nm. Somente forças de interação de longo alcance interagirão, no caso Van der Waals, eletrostática e força de dipolo magnético.

No modo de contato intermitente (*Tapping Mode*), o cantiléver, juntamente com a agulha, é colocado bem próximo à amostra até que o deslocamento contínuo e controlado do piezelétrico faça com que a agulha toque levemente a amostra. A agulha oscila com uma amplitude de vibração do cantiléver de 20 a 100 nm, mas somente bate na amostra por um breve período de tempo total de vibração.

Figura 3.5 Ilustração do princípio de funcionamento do AFM



Fonte: Herrmann et al (1997).

O equipamento utilizado para este trabalho é o equipamento VEECO, modelo Multi Mode 5 localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE. As imagens foram obtidas pelo modo de contato intermitente, resolução de 300 nm em uma área de 5x5 μm .

3.2.5 Nanoindentação ou Indentação Instrumentada

A técnica conhecida como Nanoindentação é um ensaio de dureza bastante aplicado em filmes finos, pois permite a medição da sua dureza sem interferência do substrato.

A dureza é uma propriedade mecânica importante, que relaciona à resistência de um material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena impressão ao risco). Os primeiros ensaios de dureza se baseavam em minerais naturais, em função de um material riscar outro mais macio. O sistema de medição era qualitativo e era conhecido por escala Mohs, que varia de 1 para o material mais macio (talco) até 10, para o material mais duro (diamante). Técnicas quantitativas foram desenvolvidas ao longo dos anos, nas quais um penetrador aplica uma carga sobre a superfície do material a ser testado, deixando uma impressão. Desta impressão é medida a sua profundidade ou seu tamanho resultante, da qual é calculada a dureza; quanto mais macio o material maior e mais profunda será a impressão (CALLISTER, 2002). Através da razão entre a carga P e a área A calcula-se a dureza H (equação 3.2).

$$H = \frac{P}{A} \quad 3.3$$

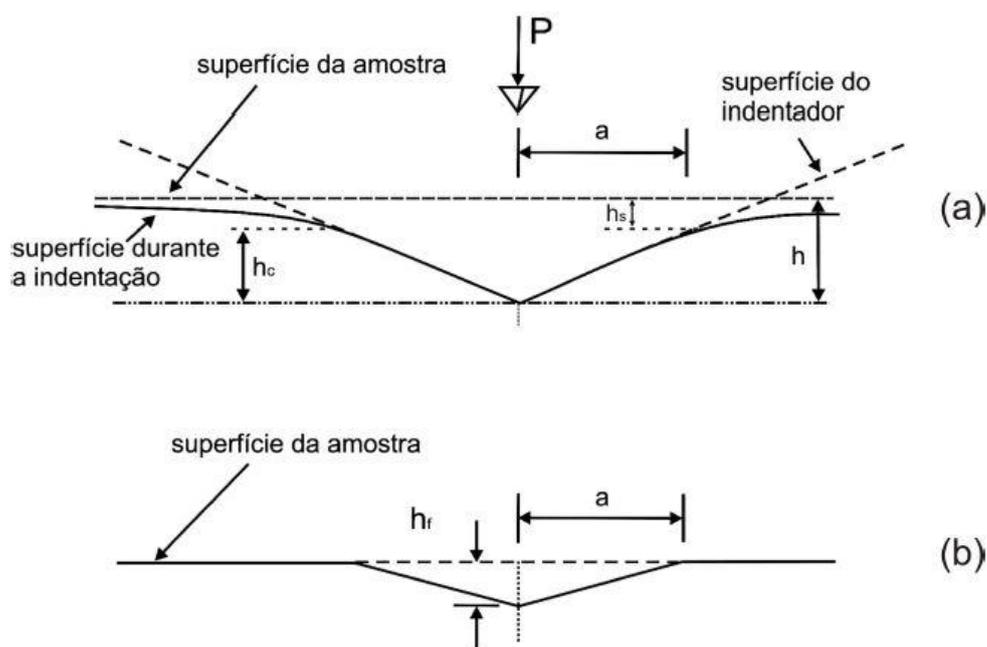
Esta expressão define a dureza como a pressão média que o material suporta à aplicação de uma carga (BISCAIA, 2001).

Atualmente, encontram-se vários testes de dureza por penetração, e o que diferencia um do outro é a forma de se obter a área A , que depende: (i) da geometria do indentador, (ii) da perspectiva (projetada ou contato), (iii) se é determinada sob a carga aplicada ou após sua remoção. A área projetada é a vista superior da impressão de uma indentação e a de contato corresponde à área interna da impressão deixada (BISCAIA, 2010).

A nanoindentação, ou indentação instrumentada, é ideal para se obter a medição de dureza de filmes finos, e o método analítico mais difundido para interpretação dos dados obtidos é o método de Oliver e Pharr (1992) que será explanado a seguir.

O método Oliver e Pharr foi criado em 1992 e uma revisão dos autores pode ser encontrada em Oliver e Pharr (2004). Há dois momentos de deformação causada por um teste de indentação: com o penetrador em contato com a amostra e após a retirada da ponta (figura 3.6).

Figura 3.6 - Representação esquemática do perfil de superfície durante (a) e (b) após a indentação com uma ponta Berkovich.



Fonte: Biscaia (2010).

Na figura 3.6 (a) estão representadas a profundidade de contato entre a ponta e amostra (h_c), o deslocamento da superfície no perímetro de contato (h_s) e a profundidade do penetrador (h) com um carga (P) aplicada, que será:

$$h = h_c + h_s$$

3.4

A figura 3.6 (b) representa a impressão residual (h_f), após o alívio da carga e retirada da ponta. Sendo h_e a recuperação elástica, a profundidade máxima atingida pela ponta do indentador será então:

$$h_{\text{máx}} = h_f + h_e = h_c + h_s$$

3.5

A figura 3.7 é a representação esquemática de um típico conjunto de dados obtidos por um indentador com ponta Berkovich, que é piramidal de base triangular. A carga é P e a profundidade é h , e logo abaixo do ponto de carga máxima na curva de descarregamento, calcula-se a rigidez de contato, ou *stiffness* ($S = dP/dh$), como a inclinação dos primeiros estágios de recuperação elástica (OLIVER; PHARR, 2004 apud BISCAIA, 2010).

Figura 3.7: Curva de carregamento e descarregamento em função da profundidade.



Fonte: Biscaia (2010).

Pode-se perceber que a indentação instrumentada não é um processo trivial. Para que não ocorra erro de interpretação dos resultados, é preciso considerar alguns fatores, tais como função de área do indentador, rugosidade da superfície, o efeito do tamanho da indentação, entre outros (BISCAIA, 2010).

É importante ressaltar que a profundidade máxima de indentação não pode ultrapassar 10% da espessura do revestimento, para evitar o efeito do substrato nos resultados das propriedades mecânicas, principalmente quando o revestimento apresenta uma dureza superior à do substrato (OLIVER; PHARR, 1992 apud ANTUNES, 2006).

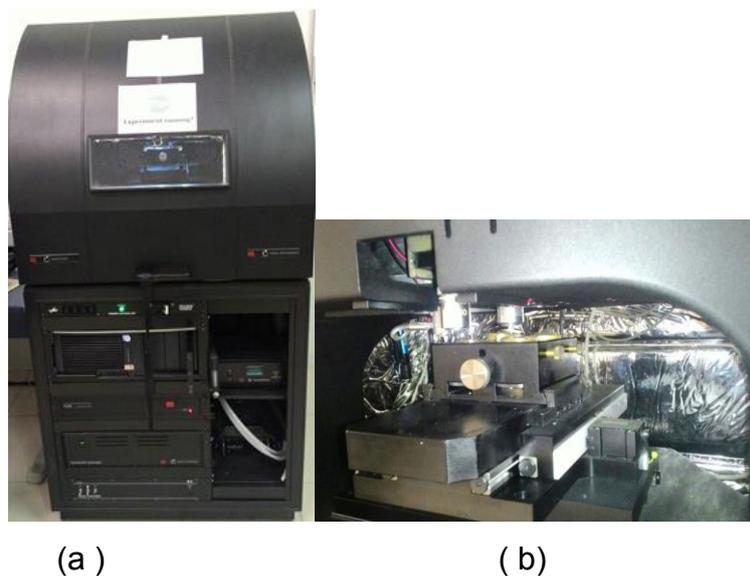
Para esta dissertação, foram utilizados dois equipamentos de indentação instrumentada: o primeiro localizado no Instituto de Estudos Avançados (IEAv/CTA), o *Nano Indentation Tester* (NHT2) da Anton Paar (Figura 3.8), utilizado para indentar somente a amostra de filme de cromo sem tratamento de implantação de nitrogênio; o segundo equipamento, localizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), o G200 *Nanoindenter* da *Agilent Instruments* (Figura 3.9) utilizado para indentar as amostras de filme de cromo com tratamento de implantação de nitrogênio.

Figura 3.8: Nano indentador NHT2 da Anton Paar localizado no IEAv



Fonte: site www.anton-paar.com (2015)

Figura 3.9: Nanoindentador G 200 da Agilent Instruments localizado na UFRJ, parte externa (a) e região onde ocorre a indentação (b)

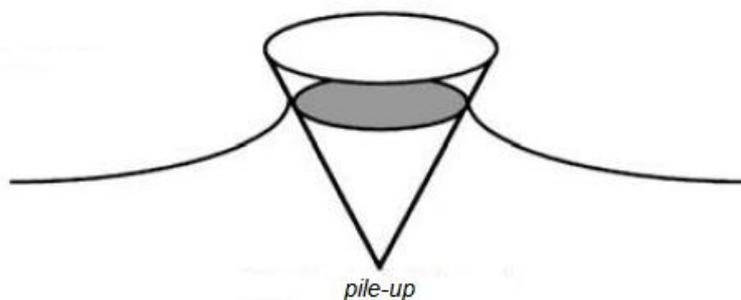


Fonte: da autora (2015)

Para a indentação instrumentada no IEAv, utilizou-se cinco carregamentos em pontos diferentes do filme com carga fixa máxima de 1mN. Foi necessário utilizar este método de medição, pois devido a baixa dureza do filme de cromo ocorre um fenômeno de empilhamento em torno da indentação (*pile-up*).

O efeito de *pile-up* é muito comum em materiais moles, pois a resistência ao deslocamento do material removido pela indentação é menor por entre as faces da ponta e da impressão para fora (figura 3.10). O material removido e empilhado na superfície contribui para a resistência à penetração da ponta, de modo que a área de contato projetada seja subestimada e o módulo de elasticidade e dureza subestimados em até 50%. Assim, o método Oliver e Pharr não pode ser diretamente aplicado nesses casos, sendo a área projetada pela indentação determinada por métodos de imagem (OLIVER; PHARR, 2004 apud BISCAIA, 2010).

Figura 3.10: Empilhamento durante a indentação de materiais moles



Fonte: adaptado de Hay e Pharr (2000).

Para a indentação instrumentada dos filmes tratados por implantação, realizada na UFRJ, o efeito *pile-up* não ocorreu, sendo assim utilizou-se o método Oliver e Pharr, com 7 carregamentos sequenciais, utilizando cargas de 0,4 mN, 0,8 mN, 1,6 mN, 3,2 mN, 6,4 mN, 12,8 mN e 25,6 mN. Cada ciclo de carregamento durou 15 segundos, com tempo de permanência de 10 segundos e 15 segundos para o descarregamento. Os resultados de nanoindentação serão discutidos posteriormente.

3.2.6 Resistência ao riscamento por esclerometria ou *scrach test*

O teste de riscamento por esclerometria é utilizado para medir a adesão do revestimento ao substrato (BULL; BERASETEGUI, 2006). O teste é semiquantitativo e consiste em riscar a amostra utilizando um indentador, geralmente de diamante e com geometria simples. Esse ensaio permite a determinação de propriedades como a dureza ao risco, rugosidade e energia específica (ALARCON et al., 2004 apud GONÇALVES, 2011).

Segundo a norma ASTM C1624, o teste pode ser realizado de dois modos: com carga constante ou com carga incremental (progressiva). No modo de carga constante, a força aplicada é mantida constante durante o risco e a ponta se move a uma velocidade constante em relação à amostra. No modo carga progressiva, a carga é aumentada de forma linear enquanto a ponta se move a

uma velocidade constante. A carga é aplicada de forma progressiva até a determinação dos valores de carga onde ocorre a trinca do filme e depois o aparecimento do substrato. As trincas que ocorrem no filme são monitoradas por um sensor de emissão acústica e o aparecimento do substrato é observado utilizando-se um microscópio óptico. Segundo a norma ASTM C1624, os valores de carga são denominados por C1, carga onde ocorre a primeira trinca, e C2, carga em que ocorre a exposição do substrato.

Os valores de carga crítica são a referência para se avaliar quantitativamente a aderência do filme ao substrato (BULL; BERATESEGUI, 2006). Já a avaliação da trilha é feita de maneira qualitativa, com auxílio de microscópio óptico, e por este motivo o teste é considerado semi-quantitativo.

Para esta dissertação, realizou-se o teste de *scrach*, em um tribômetro UMT da CETR (*Center for tribology*) localizado no LAS do INPE (Figura 3.11). O ensaio foi realizado com ponta de diamante do tipo Rockwell C com raio de 200 μm , carga progressiva, variando de 0,2 a 20 N, velocidade de 10 mm/s, tempo de 30 segundos e 5 mm de deslocamento. O teste foi quantitativo, e os seus resultados serão discutidos no capítulo 5.

Figura 3.11: Tribômetro UMT localizado no LAS do INPE

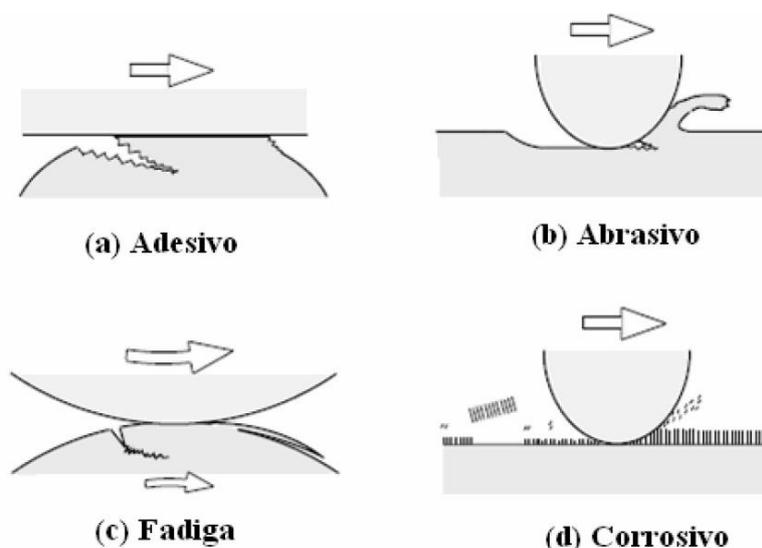


Fonte: Mariano (2011).

3.2.7 Ensaio de desgaste pino-sobre-disco

Antes de descrever o ensaio de desgaste pino-sobre-disco é interessante discorrer um pouco sobre tribologia, desgaste e atrito. O termo tribologia vem do grego tribo (esfregar) e logos (estudo) e foi utilizado pela primeira vez em 1966 por H. Peter Jost em um relatório para o comitê do departamento inglês de educação e ciência. Neste relatório, o termo foi definido como a “ciência e tecnologia de superfícies interativas em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionados” (JOST,1990 apud RADI,2007)”.
Já o desgaste é um dos principais focos do estudo da tribologia. São aceitos quatro modos de desgaste que estão representados na figura 3.12 (KATO, 2001 apud RADI et al., 2007).

Figura: 3.12 Modos representativos de desgaste



Fonte : Gonçalves (2007).

O desgaste adesivo ocorre quando a ligação adesiva entre as superfícies é forte para resistir ao deslizamento. Como resultado desta adesão, uma deformação plástica é causada na região de contato, gerando uma trinca que pode se propagar levando à geração de um terceiro corpo e a uma transferência completa de material. No desgaste abrasivo, ocorre a remoção de material da superfície.

Este desgaste ocorre em função do formato e da dureza dos dois materiais em contato. Já o desgaste por fadiga é ocasionado pelo alto número de repetições do movimento e, finalmente, o desgaste corrosivo ocorre em meios corrosivos, líquidos ou gasosos (RADI et al., 2007).

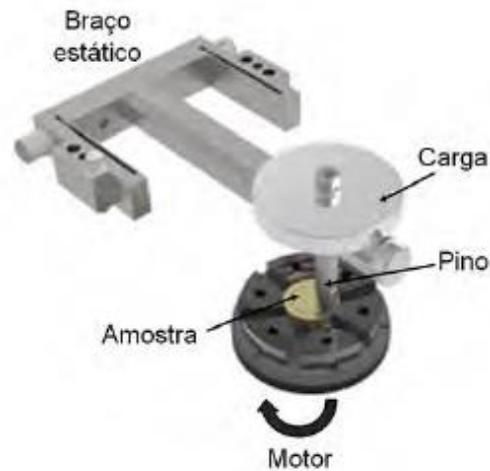
O atrito é a resistência ao movimento durante o deslizamento que é vista quando um corpo se move tangencialmente ao outro com o qual mantém contato, sob a ação de uma força externa. A força tangencial resistiva que atua na direção oposta à direção do movimento é conhecida como força de atrito (FORLERER, 2005, apud MELLO, 2007). O coeficiente de fricção é resultado do quociente entre a força resistente F e a componente normal da carga N aplicada em um corpo sobre outro (equação 3.6).

$$\mu = F/N \qquad 3.6$$

O ensaio pino-sobre-disco consiste de um pino com ponta esférica, de raio e material determinado. A escolha do tamanho do raio e tipo de material da esfera depende do material que irá ensaiar. Sobre o pino é colocada uma carga determinada, para que ela exerça pressão perpendicular à superfície plana de um disco (amostra). O disco é rotacionado a uma velocidade controlada do motor do tribômetro e o deslocamento produz uma trilha circular na superfície da amostra ensaiada. O tribômetro utilizado nos ensaios de pino sobre o disco desta dissertação foi o CSM *Instruments Pin-on-Disk* (esquemático na figura 3.13) que está localizado no LAP do INPE.

Os ensaios pino-sobre-disco foram realizados conforme a norma ASTM G99, em temperatura ambiente ($\sim 26^\circ\text{C}$) e umidade relativa de 67%, utilizando-se esfera de alumina Al_2O_3 com 3 mm de diâmetro, velocidade linear de 2,5 cm/s, carga de 1 N, raio da pista de desgaste de 2 mm e 2500 revoluções.

Figura 3.13: Esquema simplificado do tribômetro



Fonte: Adaptado de CSM Instruments (2012)

3.2.8 Perfilometria óptica

Na técnica de perfilometria óptica, a luz é refletida por um espelho de referência e 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. Após o ajuste das franjas e mapeamento topográfico, medem-se as larguras das trilhas ocasionadas pelo ensaio pino-sobre-disco. A medida da largura das trilhas é necessária para o cálculo da taxa de desgaste, que é calculado através das equações 3.7 e 3.8:

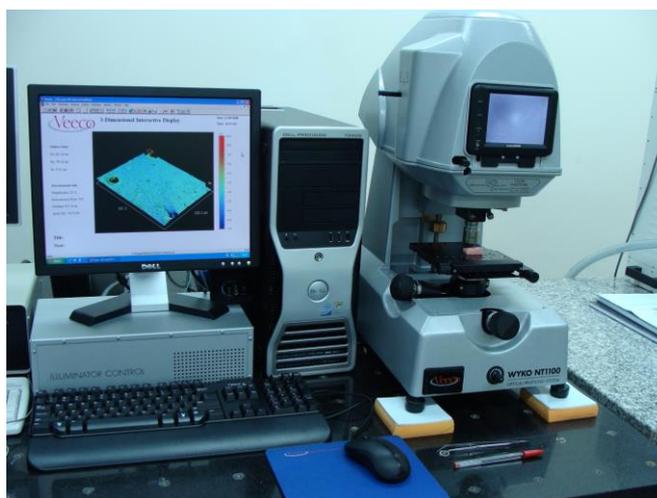
$$V_p = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad 3.7$$

$$K = \frac{V_p}{NL} \quad 3.8$$

onde V_p é o volume perdido de material ocasionado pelo desgaste, R é o raio da trilha em mm, r o raio da esfera em mm, d a largura da trilha medida no perfilômetro óptico, N a carga normal aplicada em Newton e L é a distância percorrida em metros.

Para esta dissertação, o perfil das trilhas de desgaste foi observado, utilizando-se o perfilômetro óptico Veeco modelo 9100, localizado no LAS/INPE (Figura 3.14). A norma ASTM G99 solicita que sejam medidas pelo menos duas regiões das trilhas de desgaste, para esta dissertação foram medidas quatro regiões diferentes, e calculado o valor médio das larguras encontradas para cada amostra.

Figura 3.14: Perfilômetro óptico Veeco localizado no LAS/INPE



Fonte: Produção da autora

3.2.9 Ensaio de corrosão

Antes de discorrer sobre o ensaio de corrosão, é necessário explicar o conceito de corrosão. Segundo Gentil (1996), define-se corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e seu meio operacional representa

alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas, ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. A corrosão é um processo espontâneo e caso não se use mecanismos protetores, obtém-se a destruição completa da superfície dos materiais metálicos, uma vez que os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do material.

Ao se emergir um material metálico em uma solução eletrolítica, se estabelece uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida. Esta diferença é de natureza elétrica e de natureza química e por este motivo é definida como diferença de potencial eletroquímico. Cabe salientar que a medida de um potencial não pode ser realizada sem um valor de referência ou de um potencial padrão. Pode-se medir o potencial de um eletrodo ligando-o a um segundo eletrodo tomado como referência (GENTIL, 1996).

Ao se aplicar um potencial externo a um eletrodo que se encontra em condição de equilíbrio, a diferença de potencial na interface pode ser alterada, o que significa que o eletrodo está numa condição de polarização. A diferença entre um potencial aplicado E' e o potencial de equilíbrio E_{corr} é chamado de sobretensão η (equação 3.9).

$$\eta = \Delta E = E' - E_{corr} \quad 3.9$$

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. Esta relação é apresentada de forma simplificada pela lei de Tafel (equação 3.10)

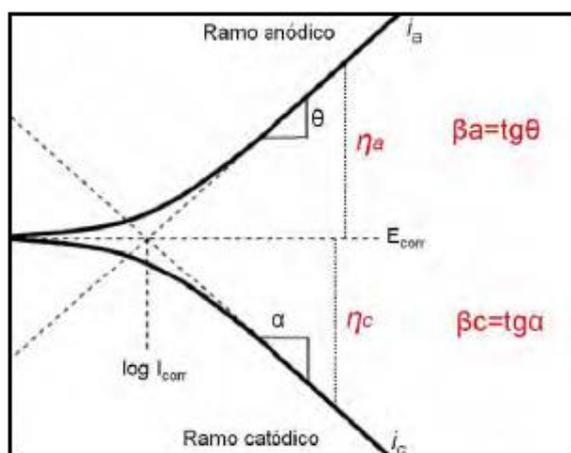
$$\eta = \Delta E = a + b \cdot \log i \quad 3.10$$

As constantes a e b são denominadas declives de Tafel e podem ser determinados experimentalmente. Aqui, i é a densidade de corrente elétrica.

Um exemplo de curva de polarização para qual é válida a lei de Tafel está representada na figura 3.15.

No ponto de intersecção dos ramos anódico e catódico é estabelecida uma situação de equilíbrio, onde a corrente anódica é igual a corrente catódica, indicada pela densidade de corrente de corrosão i_{corr} . A equação 3.10 é válida somente para o trecho linear dos ramos anódico e catódico. Em ambos se encontram os declives de Tafel que correspondem ao coeficiente da equação (ALBERTI, 2004; GOMES, 2005 apud MARIANO, 2011).

Figura 3.15 : 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 Panassiam (1993) apud Mariano,(2011).

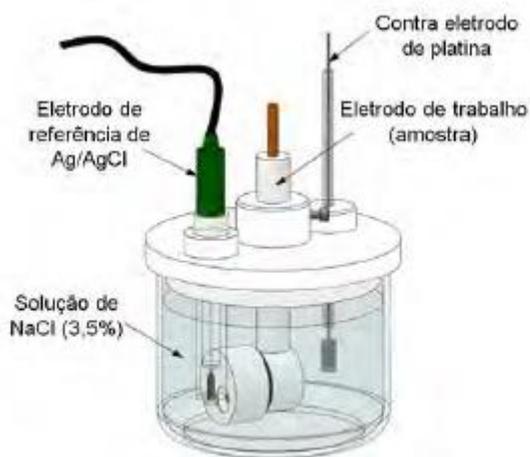
Uma das técnicas utilizadas para avaliar a corrosão eletroquímica é através das curvas de polarização, que estabelecem uma relação entre o tipo de ataque corrosivo (reação de oxidação) que sofre o material e sua resistência à corrosão (MELLO, 2011).

Assim sendo, a técnica utilizada para avaliar a corrosão nesta dissertação é a de polarização potenciodinâmica que produz curvas de potencial de eletrodo (E)

versus densidade de corrente (j_{corr}), mediante a aplicação de uma janela de potencial a uma amostra imersa em solução salina e com uma taxa de varredura pré-estabelecida.

Para os experimentos deste trabalho, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/Cl), contra-eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de trabalho, no qual são colocadas as amostras), solução eletrolítica de NaCl 3,5%p, pH ~ 6, meio aerado, temperatura ambiente e um potenciostato AUTOLAB. O potenciostato aplica uma rampa de potencial (ou seja, permite varreduras de potencial com velocidades pré-estabelecidas) e registra a resposta do eletrodo de trabalho em corrente. As curvas de polarização potenciodinâmica (potencial vs. logaritmo da densidade de corrente) são geradas, permitindo que a densidade de corrente de corrosão seja estimada (ASHWORTH et al., 1980 apud, MELLO, 2011).

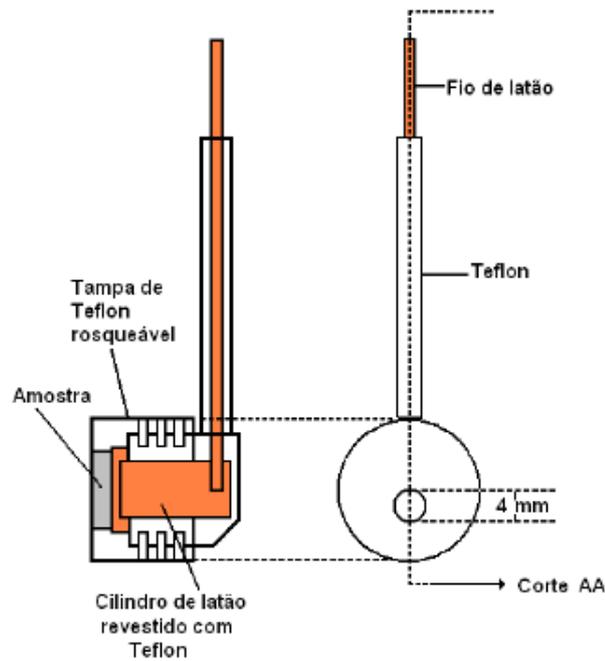
Figura 3.16: Célula eletroquímica utilizada para ensaio de corrosão localizada no LAP/INPE



Fonte: Mello (2011).

O eletrodo de trabalho é feito de teflon e possui um formato semelhante a um cachimbo (figura 3.17).

Figura 3.17: Dispositivo utilizado para o eletrodo de trabalho



Fonte: Mello (2011).

Pode-se observar na figura 3.17 que a máscara posicionada na face deste dispositivo possui um orifício de 4 mm de diâmetro. Este orifício deixa exposta uma área da amostra de $0,126 \text{ cm}^2$.

Os ensaios potenciodinâmicos deste trabalho foram realizados com velocidade de varredura de $1,0 \text{ cm/s}$, em faixas de potenciais que variaram de $-0,8$ a $0,8 \text{ V}$.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Conforme mencionou-se anteriormente, esta dissertação se baseou exclusivamente em trabalhos experimentais. Este capítulo irá abordar os experimentos realizados e as condições adotadas.

Os tratamentos foram realizados no LAP/INPE em uma câmara de vácuo de aço inoxidável. O sistema completo, fora de escala, está apresentado na figura 2.5.

As amostras a serem tratadas foram distribuídas sobre um porta amostras circular de aço inoxidável (Figura 4.1).

Figura 4.1: Porta amostras circular



Fonte: da autora (2015).

Foram realizados três grupos de experimentos. As condições de deposição de filme de cromo foram as mesmas para os três grupos, selecionadas a partir de resultados de trabalhos anteriores ao grupo. Utiliza-se potência média DC de 100 Watts e pressão de trabalho de $2,5$ a $3,0 \times 10^{-2}$ mbar, com gás argônio. Uma amostra somente com filme de cromo depositado foi identificada como amostra referência para todos os experimentos deste trabalho.

4.1. Grupo A de experimentos (Fonte de plasma DC)

Para este grupo de experimentos, utilizando a fonte de plasma DC, foi variado o tempo de implantação e as amostras foram identificadas como T1 (implantação

de 1 hora), T2 (implantação de 2 horas) e T3 (implantação de 3 horas). A corrente média no pulso foi de 0,4 a 0,8 A.

A tabela 4.1 contém as condições experimentais deste grupo de experimentos

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais amostras, T1, T2 e T3

Experimentos	Pressão de Trabalho (mbar)	Descarga Glow (V/mA)	Tensão (kV)	Frequência (Hz)	Largura do pulso (μ s)
T1	$6,3 \times 10^{-2}$	200/60	13	500	20
T2	$6,5 \times 10^{-2}$	200/150	15	500	20
T3	$5,9 \times 10^{-2}$	250/230	15	500	20

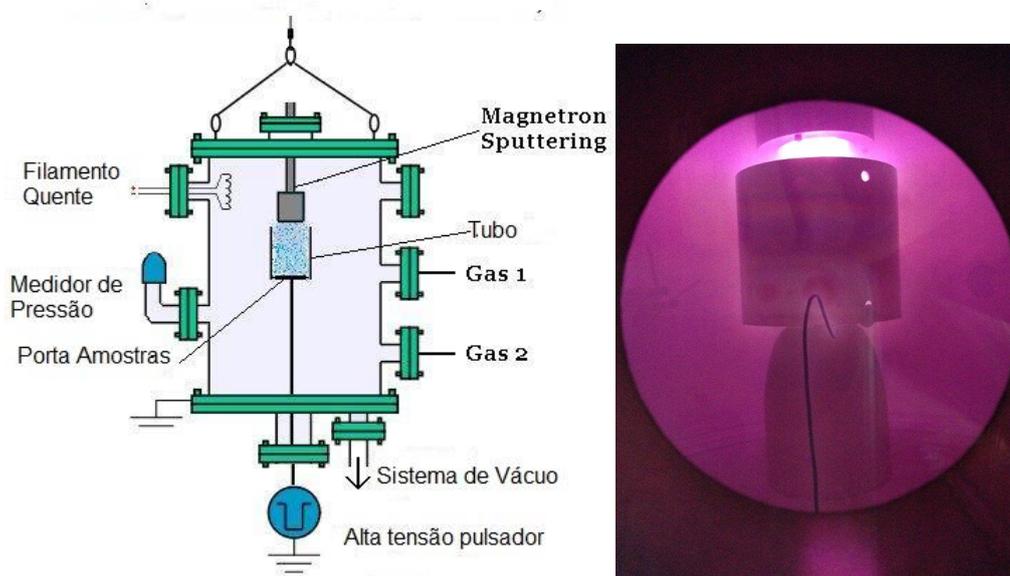
4.2 Grupo B de experimentos (Fonte de plasma por catodo oco)

Neste trabalho, a fonte DC para descarga *glow* foi substituída por um catodo oco composto por um tubo de aço inox aberto nas duas extremidades acoplado ao porta amostras circular, conforme ilustrações da figura 4.3.

Nesta configuração, o plasma é produzido dentro do tubo, pois os pulsos de alta tensão aplicados ao porta amostras são também aplicados ao tubo. A descarga fica confinada dentro do tubo, não se espalha pela câmara e a densidade do plasma é maior. O filamento de tungstênio não é necessário.

Neste segundo grupo de experimentos, realizaram-se dois tratamentos de implantação, variando o tempo total (CO 1h: 1 hora; CO 2h: 2 horas), utilizando o catodo oco como fonte de plasma de N_2 . A corrente média aplicada no pulso variou de 3,5 a 4 A. O objetivo é verificar a influência dos tipos de descarga na formação do nitreto na superfície.

Figura 4.2 Esquema do catodo oco: (a) Desenho esquemático do sistema 3IP&D com o tubo e (b) foto de um experimento.



(a)

(b)

Fonte: (a) da autora, (2015); (b) Da autora, (2015).

Tabela 4.2: Parâmetros experimentais das amostras CO 1h e CO 2h.

Experimentos	Pressão de Trabalho (mbar)	Tensão (kV)	Frequência (Hz)	Largura do pulso (μs)
CO 1h	$3,8 \times 10^{-2}$	5	500	20
CO 2h	$3,9 \times 10^{-2}$	5	500	20

4.3 Grupo C de experimentos (Sistema 3IPAT)

Conforme descrito na seção 2.2.1, o sistema 3IPAT permite realizar tratamento de implantação de nitrogênio em temperaturas maiores do que em outros sistemas convencionais como o 3IP&D, por exemplo, de forma controlada.

Os experimentos foram identificados como 3IPAT 400°C, 3IPAT 500°C e 3IPAT 600°C e as amostras foram tratadas duas a duas, de forma a manter a temperatura constante e uniforme. A corrente média aplicada no pulso foi de 4 a 7 A.

As condições experimentais utilizadas se encontram na tabela 4.3.

Tabela 4.3 Parâmetros experimentais do tratamento de implantação das amostras em altas temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C.

Experimentos	Pressão de Trabalho (Torr)	Descarga Glow (V/mA)	Tensão (kV)	Frequência (Hz)	Largura do pulso (μs)
3IPAT 400°C	$5,3 \times 10^{-3}$	76/0,64	5	500	20
3IPAT 500°C	$6,8 \times 10^{-3}$	47/0,17	5	500	20
3IPAT 600°C	$2,1 \times 10^{-3}$	49,2/0,06	5	500	20

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões das caracterizações realizadas nas amostras dos experimentos descritos no capítulo anterior. As caracterizações foram realizadas por MEV, difratometria de Raios X por ângulo rasante, XPS, AFM, nanoindentação, teste de esclerometria, ensaios tribológicos, perfilometria óptica e ensaio de corrosão.

5.1 Análise das amostras do grupo A (3IP e descarga DC)

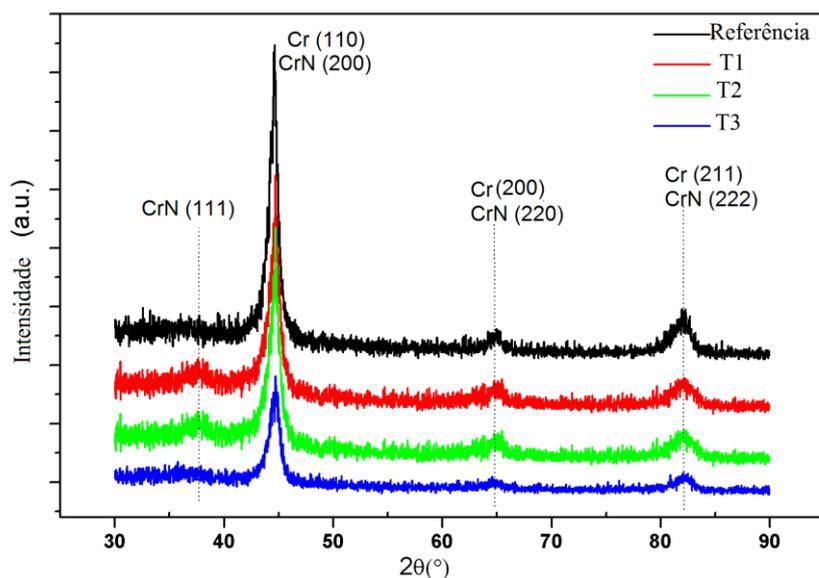
Neste item serão mostrados os resultados das caracterizações realizadas no primeiro grupo, com variação do tempo de implantação de nitrogênio, utilizando descarga *Glow* DC como fonte de plasma (Tabela 4.1).

5.1.1 Morfologia e formação de compostos

Na figura 5.1 apresentam-se os difratogramas dos filmes finos de cromo tratados por 3IP. A amostra identificada como referência é a amostra que possui filme fino de cromo não tratado.

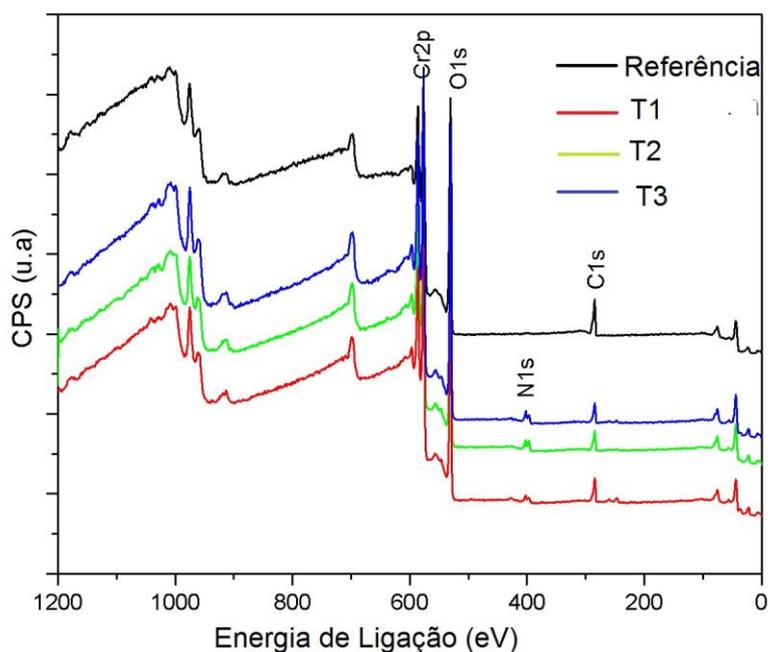
Analisando as cartas JCPDS do nitreto de cromo, observa-se que os três picos principais do CrN localizam-se nas regiões $43,7^\circ$ (2θ) referente ao CrN (200), $63,5^\circ$ (2θ) referente ao CrN (220) e $80,1^\circ$ (2θ) e é referente ao CrN (222). Desta forma, os picos de cromo metálico podem se sobrepor aos picos de CrN, dificultando sua identificação. Nas amostras tratadas neste grupo de experimentos, foi possível identificar um pico na região $37,5^\circ$ (2θ) como CrN (111), o que sugere a formação do nitreto nos filmes tratados. Para confirmar a presença de nitreto na superfície, realizou-se a análise da superfície por XPS, que identifica os estados de oxidação e os compostos químicos presentes.

Figura 5.1: Difratogramas dos experimentos T1, T2 e T3 após tratamento de implantação.



A Figura 5.2 mostra os espectros XPS de longa varredura do filme de cromo sem tratamento e dos filmes tratados por 3IP de nitrogênio. Os espectros mostram as foto-emissões de zero a 1200 eV. Surgem nestes espectros, com linhas mais intensas, simétricas e estreitas os fotoelétrons ou picos principais relacionados ao cromo (Cr 2p) com BE = 583,47 eV, ao oxigênio (O 1s) com BE = 530,41 eV, e ao carbono (C 1s) com BE= 284,8 eV. Aqui BE significa Binding Energy (Energia de Ligação). Para as amostras tratadas com 3IP ocorreu deslocamento químico na energia de ligação dos picos de nitrogênio (~ 40 eV) e oxigênio (~ 9 eV).

Figura 5.2: Espectros de longa varredura nas amostras tratadas por 3IP com descarga DC e variação de tempo e na amostra referência.



A partir dos espectros de longa varredura foi possível determinar a energia de ligação dos átomos, assim como quantificar as concentrações dos elementos presentes na superfície dos substratos. A Tabela 5.1 apresenta um resumo das energias de ligação dos principais picos fotoelétricos, a concentração atômica e concentração em massa dos elementos químicos encontrados nas superfícies das amostras.

Tabela 5.1 – Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície das amostras.

	Espectro de Longa varredura	Energia de Ligação (eV)	Conc.Atômica %	Conc. Massa %
Amostra Referência	C 1s	285	22,76	10,28
	O 1s	531	44,93	27,03
	Cr 2p	577	31,98	62,52
	N 1s	403	0,33	0,17
Amostra T1	C 1s	285	14,95	6,62
	O 1s	530	49,91	29,44
	Cr 2p	576	32,68	62,66
	N 1s	403	2,46	1,27
Amostra T2	C 1s	285	11,00	4,34
	O 1s	530	43,94	23,09
	Cr 2p	576	31,84	54,37
	N 1s	403	4,42	2,03
Amostra T3	C 1s	285	9,17	3,52
	O 1s	530	44,58	22,81
	Cr 2p	576	32,25	53,64
	N 1s	402	3,72	1,67

O espectro das regiões do ferro e do cromo possui pico fotoelétrico mais intenso no orbital 2p. O orbital p possui interação spin-órbita em dupletos para um elétron desemparelhado, o momento angular de spin (S) e o momento angular orbital (L) podem combinar-se de várias maneiras e produzir novos estados que são caracterizados pelo momento angular total do elétron (J), dado por:

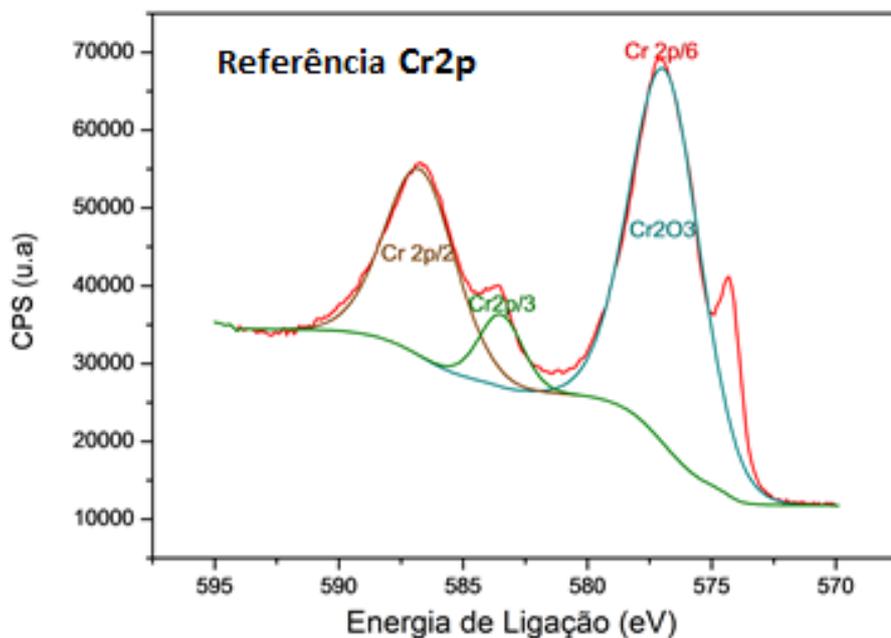
$$J = |L \pm S|$$

5.1

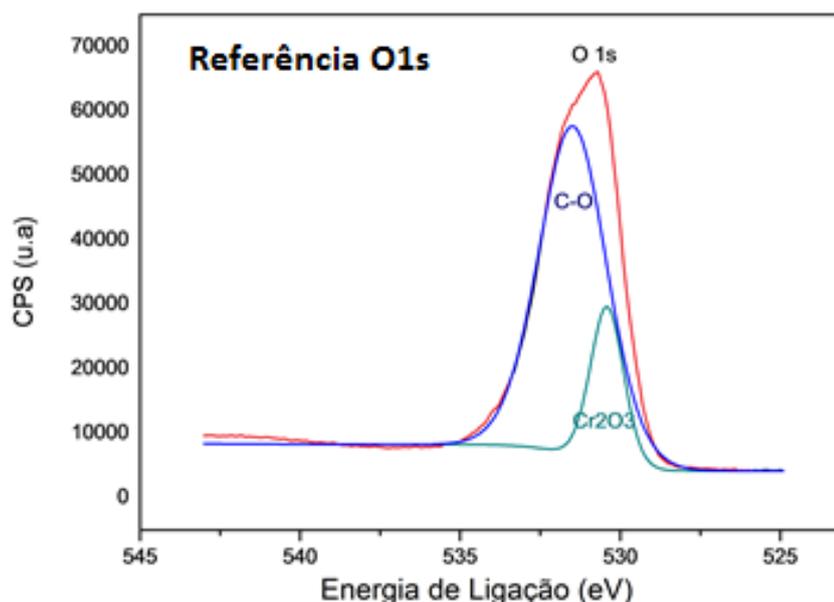
Onde $L = 1$ e $S = 1/2$, logo $j = 1/2$ e $3/2$, originando 2 componentes $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, cuja razão entre a área dos picos é de 1:2. Isto significa que a área do pico $2p_{3/2}$ é o dobro da área do pico $2p_{1/2}$. Esse fato foi levado em consideração quando foi realizada a deconvolução dos espectros para quantificação dos estados químicos das amostras.

O pico do Cr 2p da amostra sem tratamento foi decomposto em três componentes. O componente com energia de ligação de 576,87 eV está associada ao grupo Cr_2O_3 (58%) com pico satélite situado em 583,47 eV (Figura 5.3 (a)). O pico do O 1s da amostra sem tratamento foi decomposto em duas componentes. O componente com energia de ligação de 530,41 eV está associada ao grupo Cr_2O_3 (19%) com pico satélite situado em 543,524 eV (Figura 5.3 (b)).

Figura 5.3 : Espectros XPS da amostra referência nas regiões Cr2p (a); O 1s (b)



(a)



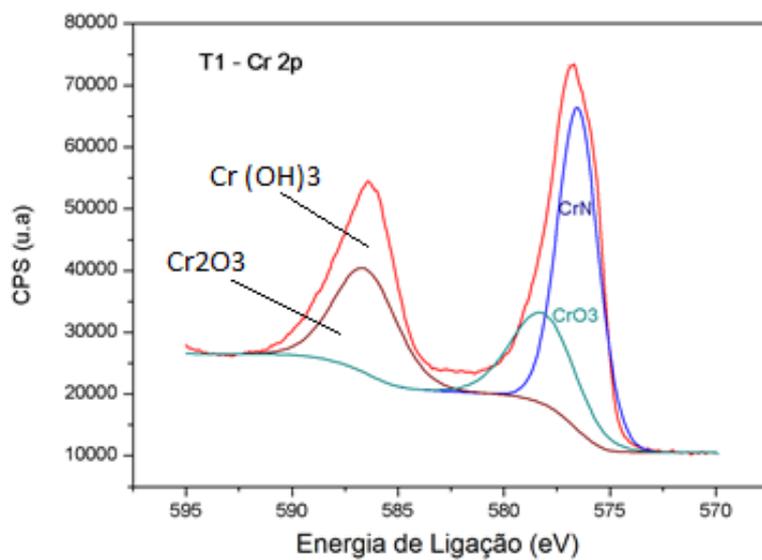
(b)

Para a amostra referência não há pico da região N 1s, pois não houve implantação de nitrogênio, sendo que a quantidade de nitrogênio encontrada na superfície dessa amostra é residual.

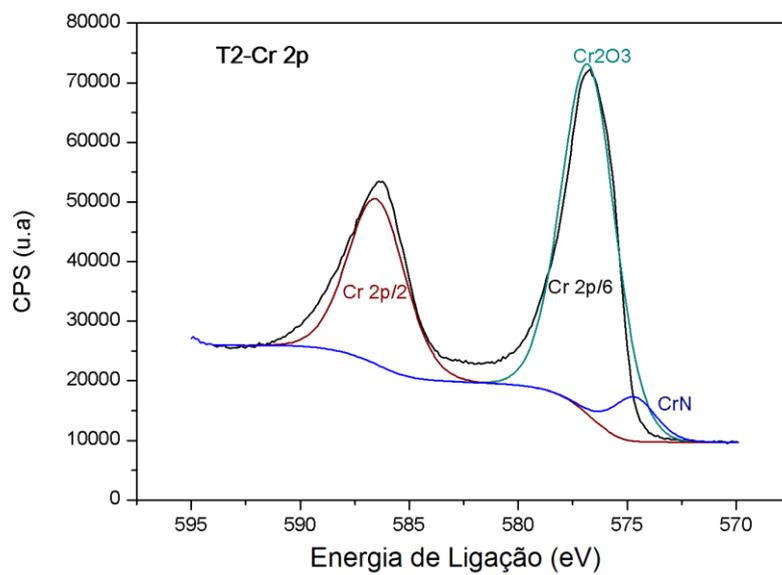
A seguir serão mostrados os resultados das análises de XPS para as regiões Cr 2p, O 1s e N 1s nas amostras tratadas por 3IP.

O pico do Cr 2p dos substratos tratados foi decomposto em três componentes. Os componentes com energia de ligação de 578,14 eV, 576,77 eV e 576,67 eV pertencem ao grupo CrO₃ para T1 (22%) (Figura 5.4 (a)), e ao grupo Cr₂O₃ para as amostras T2 e T3 sendo que para T2 a concentração é de 62,45% e para T3 é de 62,33% (Figuras 5.4 (b) e 5.4 (c)). Pode-se observar também que para as amostras tratadas aparece o pico de nitreto de cromo na forma de CrN e Cr₂N, com energia de ligação de 576,50 eV (CrN) em T1, 574,70 eV (Cr₂N) para T2 e 574,60 eV (Cr₂N) para T3, respectivamente.

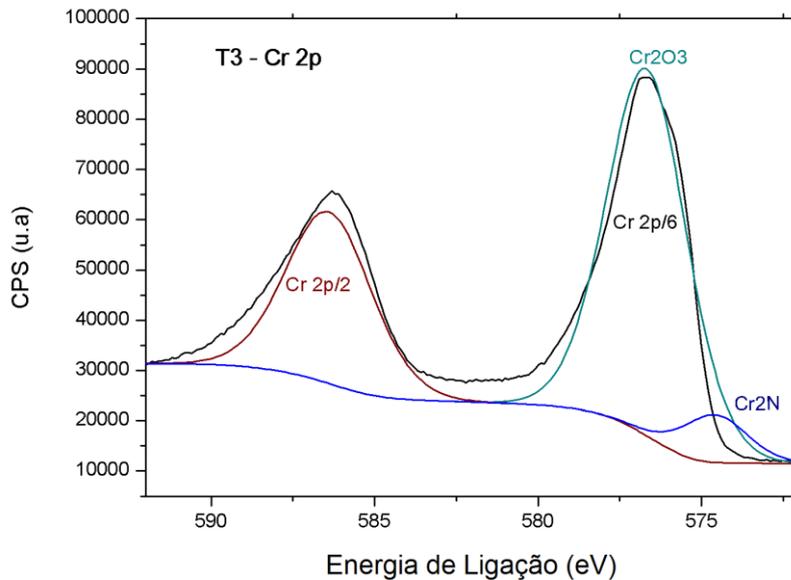
Figura 5.4: Espectros da região Cr 2p para amostra T1 (a); amostra T2 (b); amostra T3 (c)



(a)



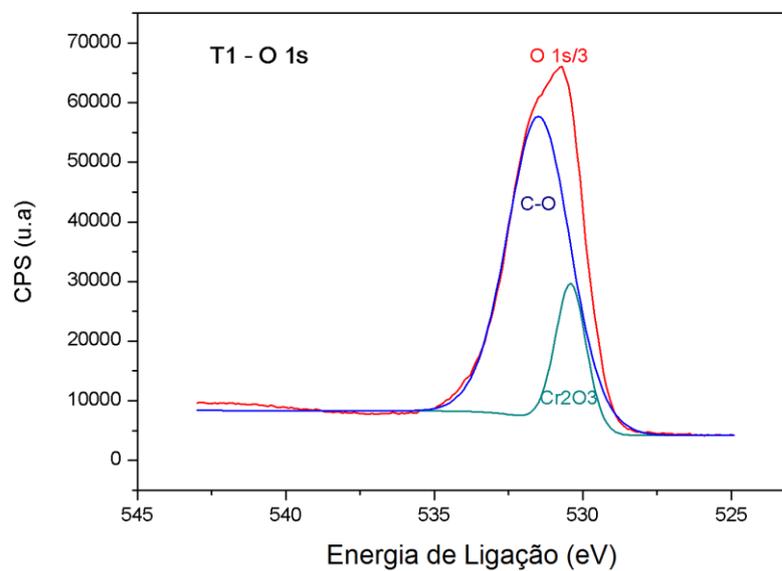
(b)



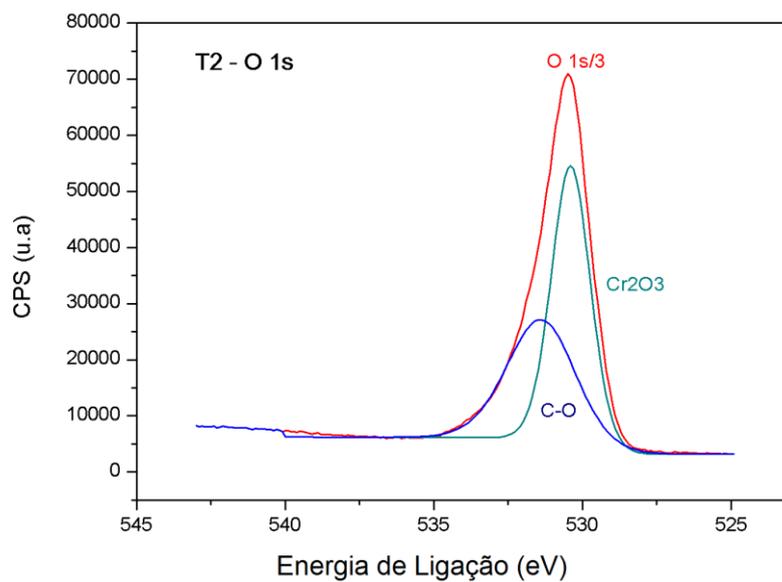
(c)

Nas figuras 5.5 podem ser observadas as regiões O 1s das amostras T1, T2 e T3. O pico do O 1s das amostras T1, T2 e T3 foram decompostos em duas componentes. Os componentes com energias de ligação de 530,27, 530,39 e 530,30 eV estão associadas ao grupo Cr_2O_3 com concentrações de 46,72, 56,52 e 75,65 %, respectivamente. Observa-se que a intensidade de Cr_2O_3 é maior para amostra T2 e T3, ou seja, para estas amostras houve maior formação de óxido do que para T1, o ideal seria realizar *etching* (limpeza) de argônio nas amostras antes da análise de XPS, pois retiraria esta camada de óxido, entretanto, não foi possível devido à indisponibilidade do equipamento.

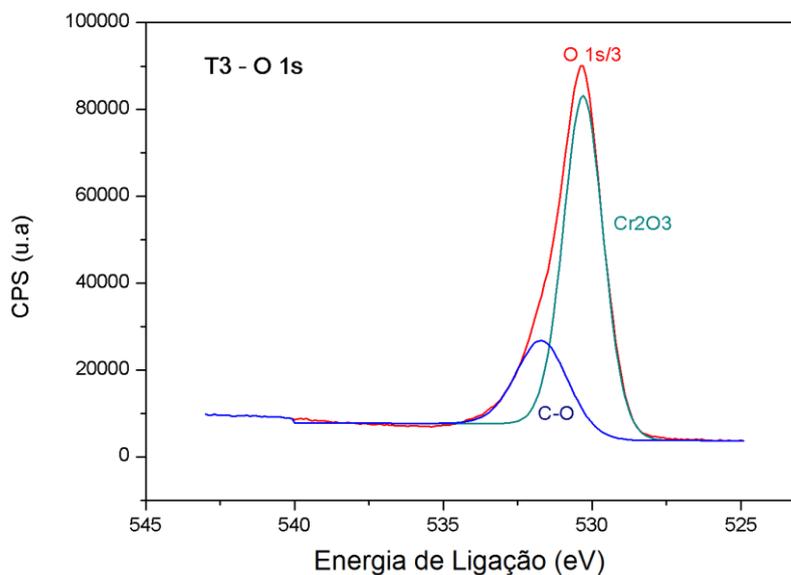
Figura 5.5: Espectro da região O 1s para amostra T1 (a); amostra T2 (b) e amostra T3 (c)



(a)



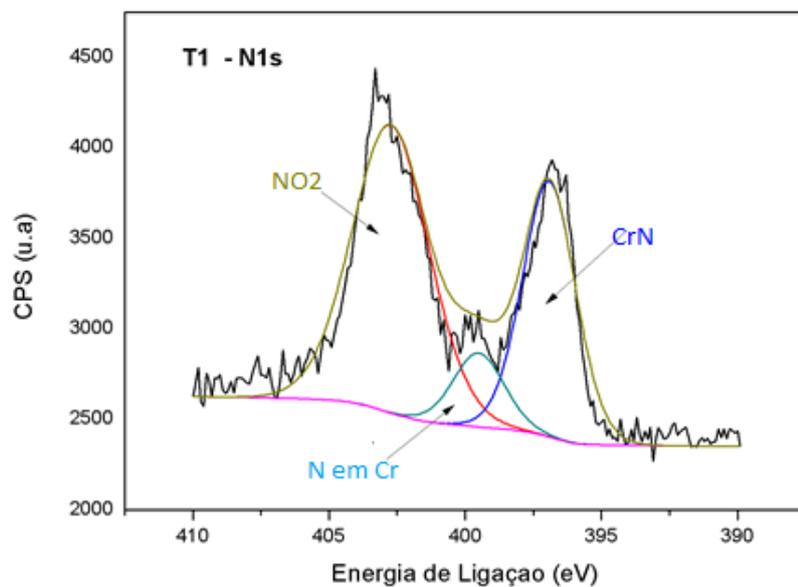
(b)



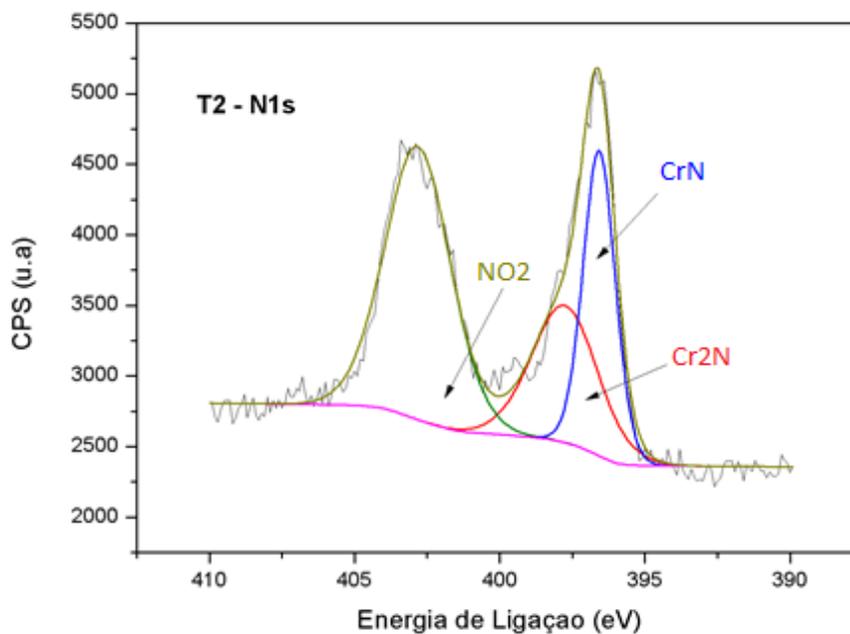
(c)

A figura 5.6 mostra a região N 1s das amostras T1, T2 e T3, cujos picos foram decompostos em três componentes. Os componentes com energias de ligação de 402,73, 402,82 e 402,36 eV estão associadas ao grupo NO₂ em Cr para T1 e T2 e NO em Cr para T3 adsorvidos com concentrações de 55,95, 48,74 e 59,39%, respectivamente.

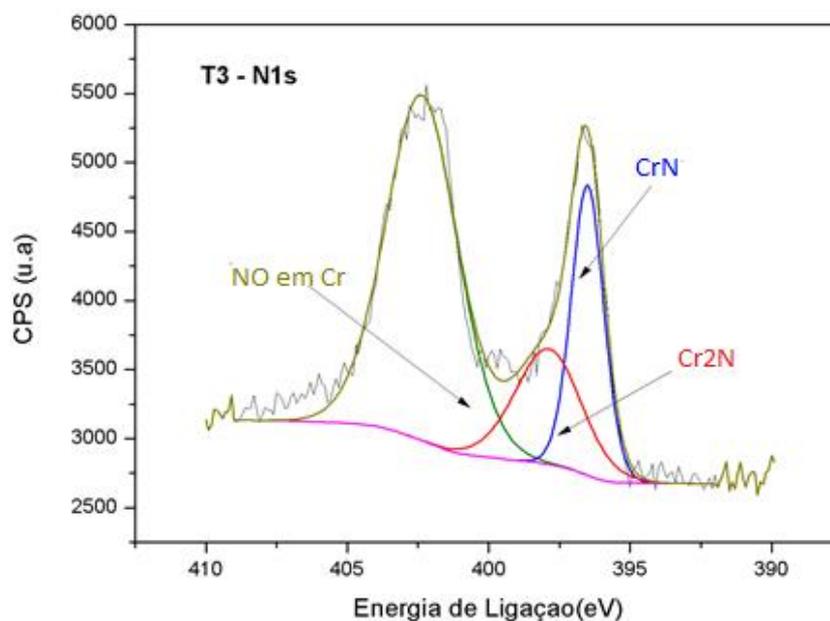
Figura 5.6: Espectros da região N 1s para amostra T1 (a); amostra T2 (b); amostra T3 (c)



(a)



(b)



(c)

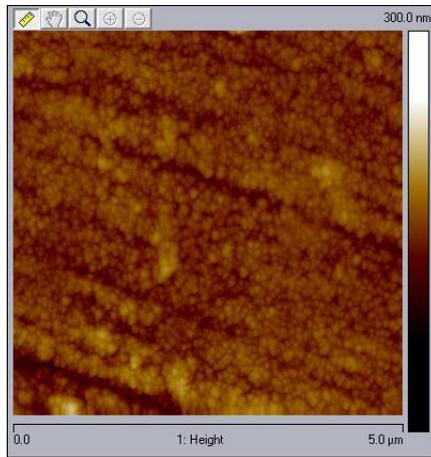
Observa-se também a presença do pico de nitreto em todas as amostras, sendo que para a amostra T1 (implantação de 1 hora) o nitreto está na forma de CrN e para as amostras T2 (implantação de 2 horas) e T3 (implantação de 3 horas) o nitreto está na forma de CrN e Cr₂N.

A análise por DRX indicou a formação de composto nitreto de cromo (CrN) após o tratamento de 3IP, mas a formação dos nitretos na forma de CrN e Cr₂N, foi comprovada pelas análises de XPS. Portanto, é possível modificar a superfície de filmes finos por meio de 3IP de N₂ para produzir nitretos e melhorar as propriedades da superfície do filme.

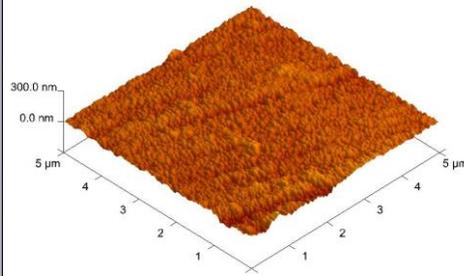
A técnica AFM também foi utilizada neste trabalho a fim de observar a morfologia dos filmes.

As figuras 5.7 a 5.10 mostram a superfície da amostra referência e das amostras tratadas.

Figura 5.7 Morfologia da amostra referência em 2D (a) e 3D (b)

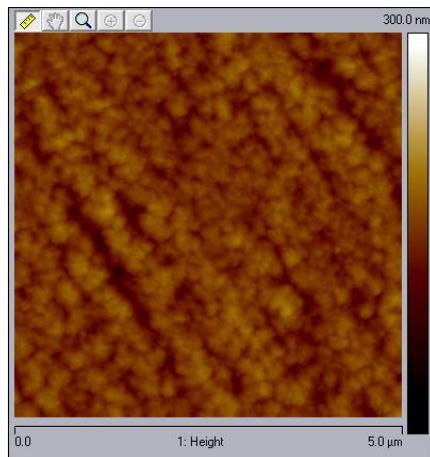


(a)

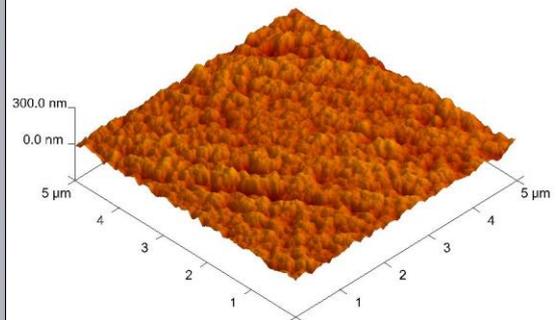


(b)

Figura 5.8: Morfologia da amostra T1 em 2D (a) e 3D (b)



(a)



(b)

Figura 5.9: Morfologia da amostra T2 em 2D (a) e 3D (b)

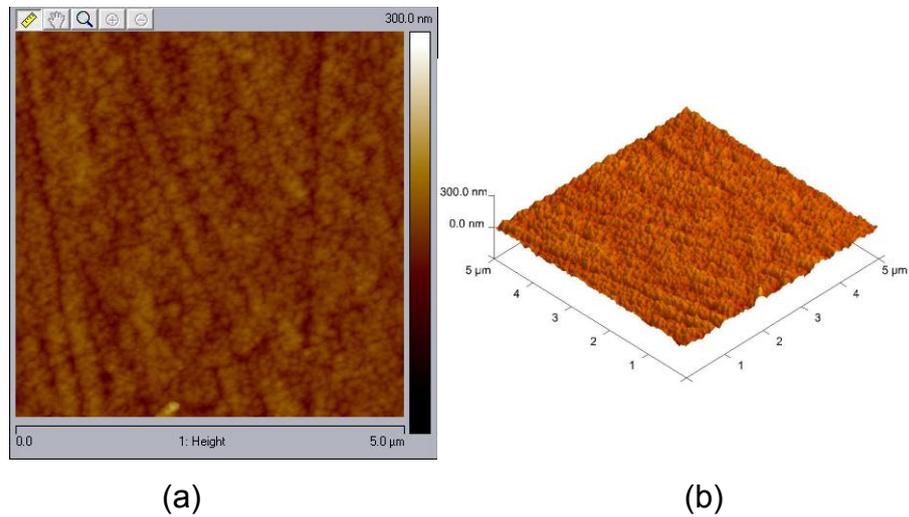
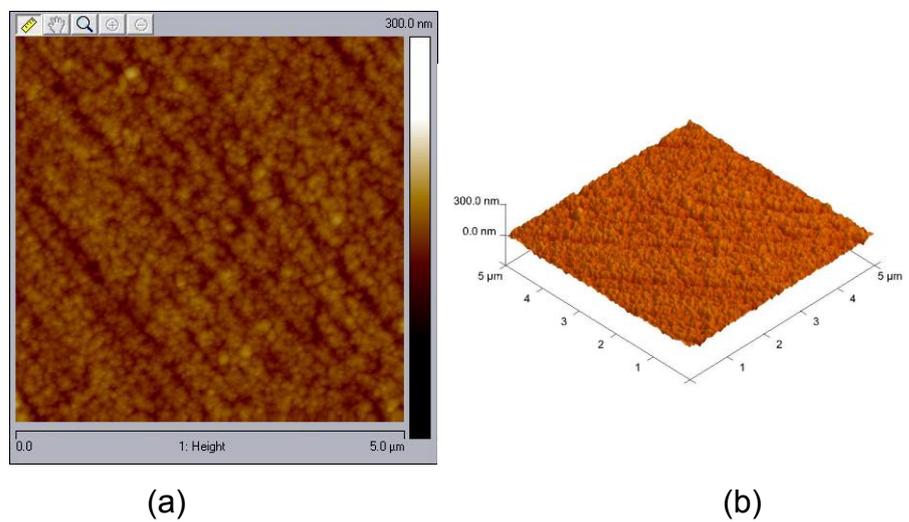


Figura 5.10: Morfologia da amostra T3 em 2D (a) e 3D (b)



Observa-se em todas as amostras que o filme de cromo é formado por grãos com dimensões nanométricas. De estudo anterior (MELLO, 2011), sabe-se que

o crescimento destes grãos se deu em formato colunar com terminação em forma de domo. A tabela 5.2 mostra os valores de rugosidades obtidas.

Tabela 5.2: Rugosidade das amostras referência, T1, T2 e T3.

Amostras	Rugosidade Aritmética
Referência	9.78 nm
T1	12.7 nm
T2	8.72 nm
T3	7.59 nm

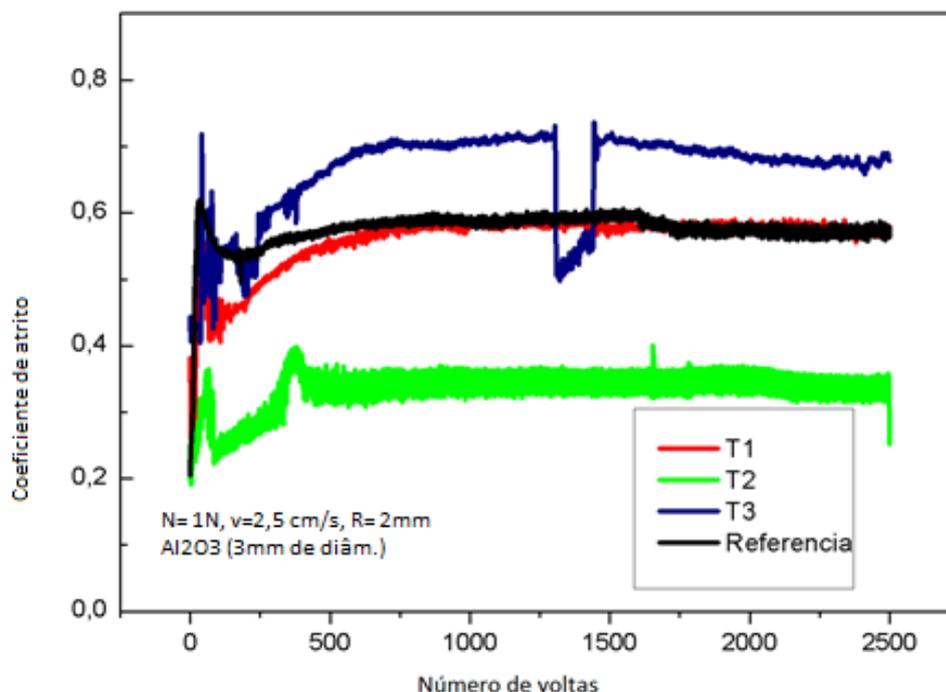
Observa-se na tabela 5.3 que as amostras T2 e T3 apresentaram valores de rugosidade menores do que as amostras referência e T1, isto ocorre devido ao fato de que o bombardeio dos íons e a formação de fase de nitreto são também responsáveis pela modificação nas morfologias das superfícies após os experimentos de implantação.

5.1.2 Resistência ao desgaste e ao risco e nanodureza

Após análise da composição da superfície e da sua morfologia, realizaram-se ensaios de tribologia e de esclerometria para analisar outras propriedades do filme. Os testes realizados foram ensaio de tribologia tipo pino-sobre-disco que mede o coeficiente de atrito do material, análise da dimensão da largura da trilha no perfilômetro óptico, para cálculo da taxa de desgaste, teste de esclerometria (*scratch test*) que mede a resistência ao risco do filme e nanoindentação para medir a dureza.

Na figura 5.11 apresentam-se os resultados dos ensaios de tribologia das amostras de referência e T1, T2 e T3.

Figura 5.11: Coeficiente de atrito das amostras referência, T1, T2 e T3



Observa-se que para a amostra T2 houve uma redução de 62% do coeficiente de atrito em relação às outras amostras. O coeficiente de atrito da amostra T1 se manteve em relação à amostra referência, já para a amostra T3, observa-se aumento coeficiente de atrito. Para a amostra T1 observa-se na imagem de MEV que o filme rompeu em volta da trilha de desgaste expondo o substrato, o que caracteriza um desgaste abrasivo. No meio da trilha, parte do filme apresentou trincas e delaminações e ficou aderido à trilha, o que caracteriza um desgaste adesivo. Para a amostra T2 predomina um desgaste adesivo em toda a largura da trilha, pois o substrato não foi exposto como nas amostras anteriores. A largura das trilhas foi medida no perfilômetro óptico e utilizaram-se os resultados dessas medições para calcular a taxa de desgaste segundo a norma ASTM G-99. A medição da largura da trilha da amostra T2, realizada no perfilômetro ótico pode ser observada na figura 5.12. A taxa de desgaste calculada de acordo com as equações 3.7 e 3.8 pode ser encontrada na tabela 5.3 a seguir.

Figura 5.12 Medição da largura da trilha da amostra T2 realizada em perfilômetro óptico

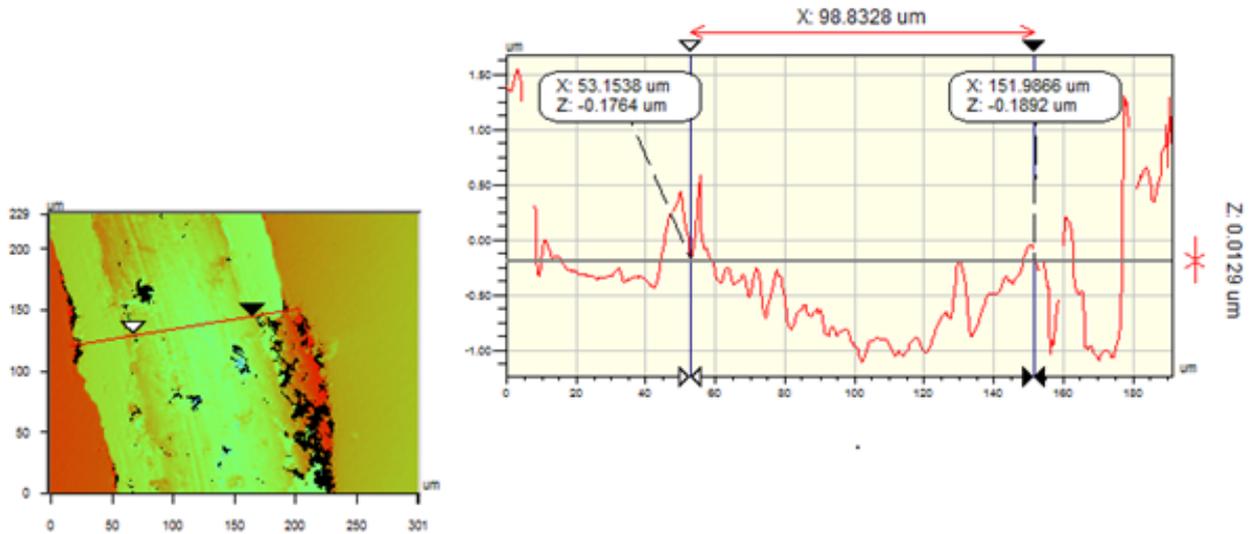


Tabela 5.3: Taxa de desgaste das amostras referência, T1, T2 e T3

Amostra	Taxa de desgaste (K) (mm ³ /N.m)
Referência	1,49
T1	1,9
T2	1,39
T3	1,34

Pode-se observar na tabela 5.3 que houve uma redução de aproximadamente 10% para a taxa de desgaste das amostras T2 e T3, respectivamente, e para amostra T1, houve um aumento de 27%, quando comparadas com a amostra de referência. Isto correu devido ao fato de as amostras T2 e T3 serem tratadas por mais tempo, pois o nitreto de cromo é responsável pelo aumento de dureza, contribuindo assim para a redução da taxa de desgaste das amostras tratadas.

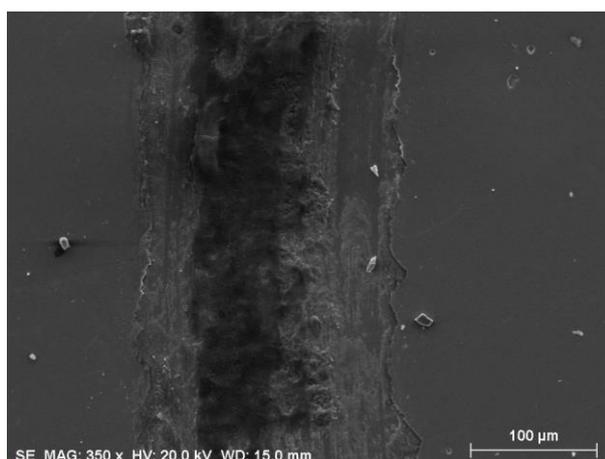
Para verificar se o filme foi completamente removido pelo pino durante o ensaio, realizou-se EDS dentro das trilhas. O resultado comprovou que o filme foi removido de dentro da trilha e que não há vestígios de Al_2O_3 (esfera do pino). As imagens das trilhas obtidas através do MEV podem ser observadas nas figuras 5.13 (a, b, c e d).

A tabela 5.4 mostra os resultados do EDS realizado nas trilhas das amostras referência e T1, T2 e T3.

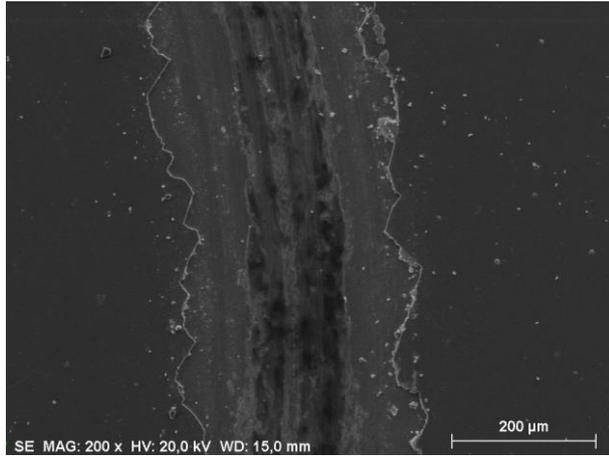
Outro teste realizado foi de resistência ao risco por esclerometria ou *scratch test*. O teste tem por finalidade avaliar a carga crítica que o filme suporta até o momento de ser arrancado pela ponta de diamante durante o teste. As figuras 5.14 (a, b, c e d), mostram os resultados do teste de *scratch*. A carga crítica é determinada através da alteração observada na emissão acústica do equipamento, e significa que o filme se rompeu com aquele valor de carga.

Pode-se observar nos gráficos que as amostras tratadas obtiveram melhor desempenho no teste de *scratch*, pois apresentaram maior força de resistência ao risco. Nota-se um aumento de 46% para T1, 60% para T2 e 80% para T3 em relação à amostra referência.

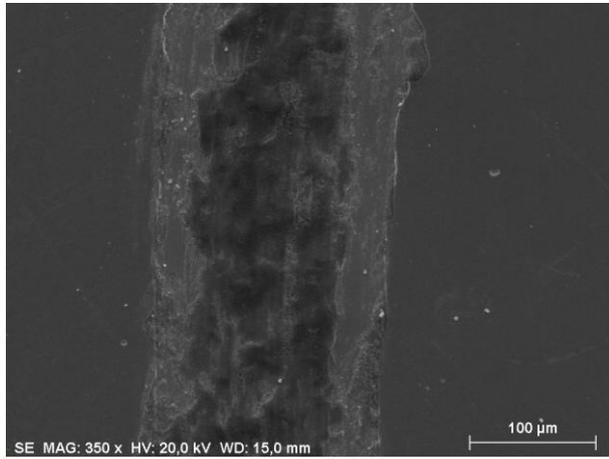
Figura 5.13: Imagem das trilhas da amostra referência (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d)



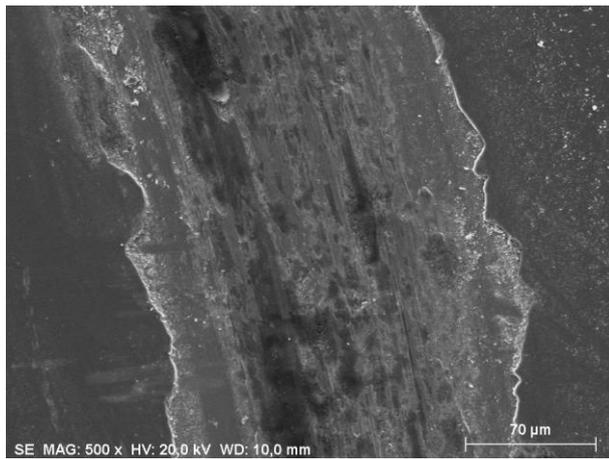
(a)



(b)



(c)

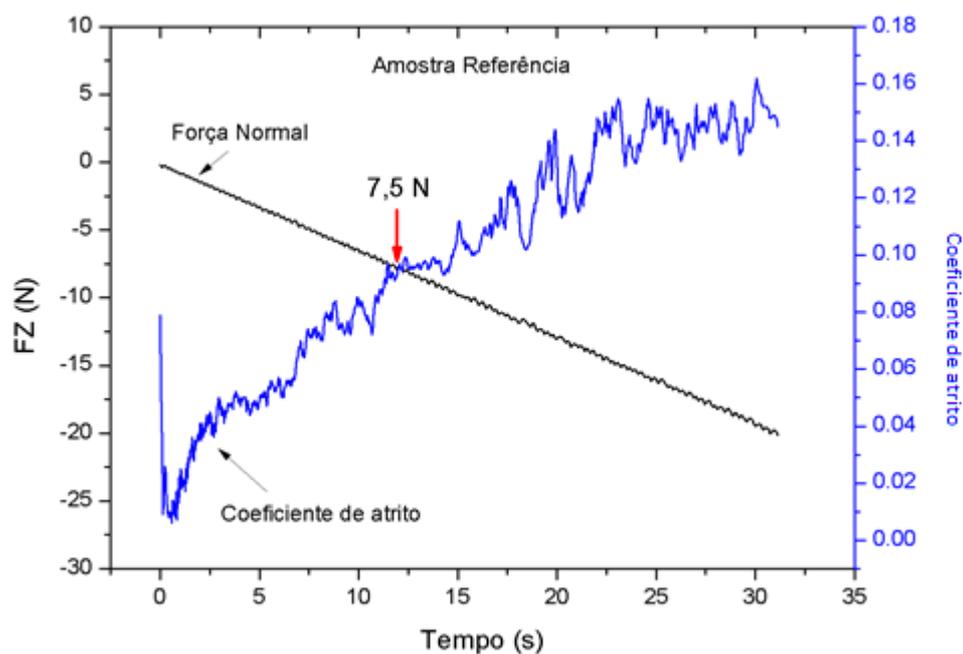


(d)

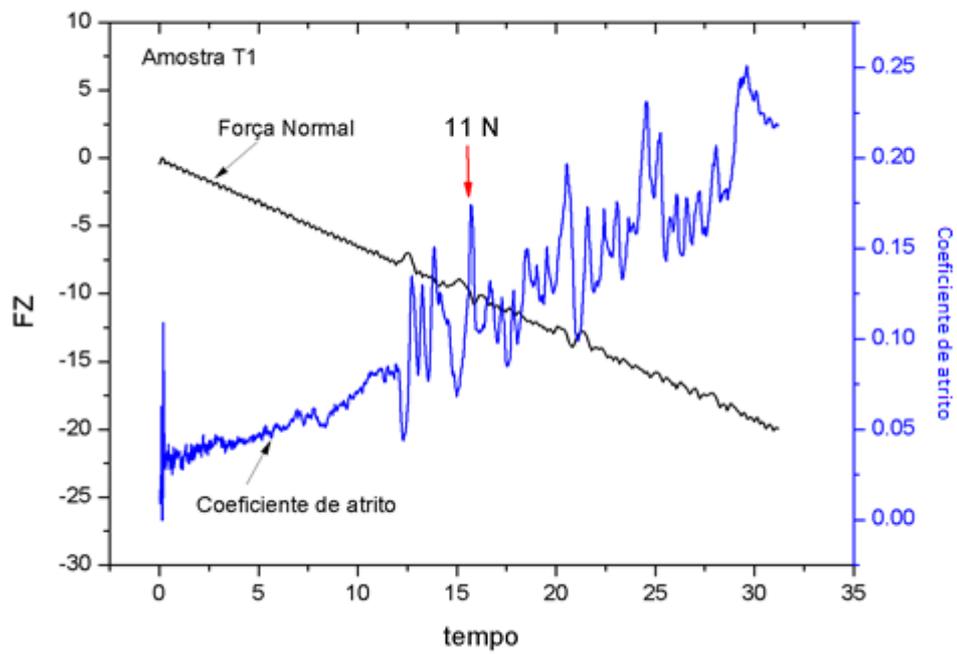
Tabela 5.4: EDS realizado dentro das trilhas das amostras referência e T1, T2 e T3.

Amostras/Elementos	Cr (%)	O (%)	Fe (%)
Referência	4,4	23,01	72,59
T1	4,54	11,09	83,27
T2	7,81	24,14	67,23
T3	1,63	12,76	85,15

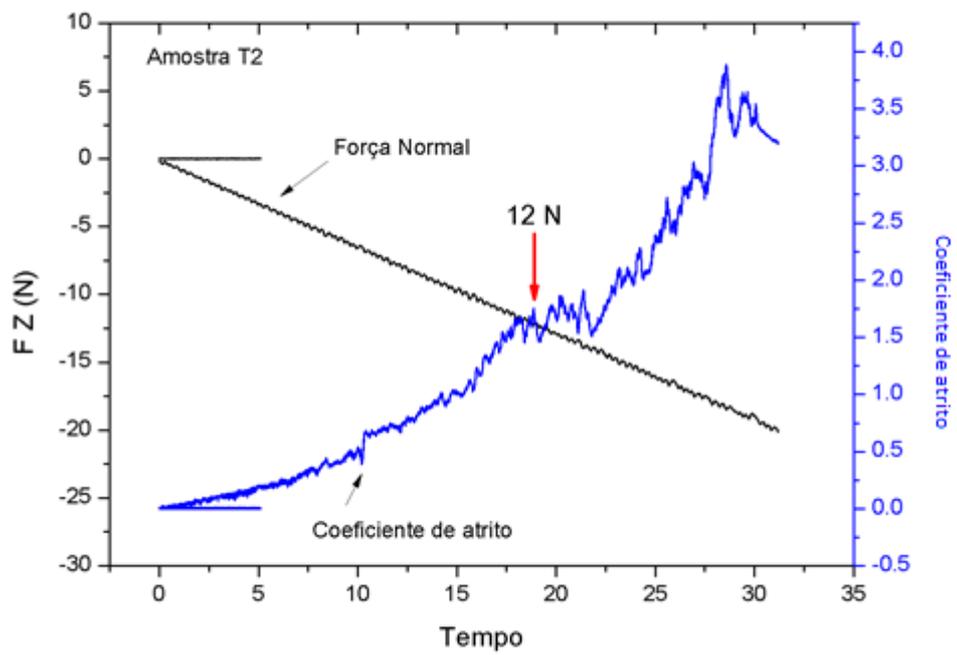
Figura 5.14: Gráfico do *scratch test* da amostra referência (a); T1 (b); amostra T2 (c); T3 (d)



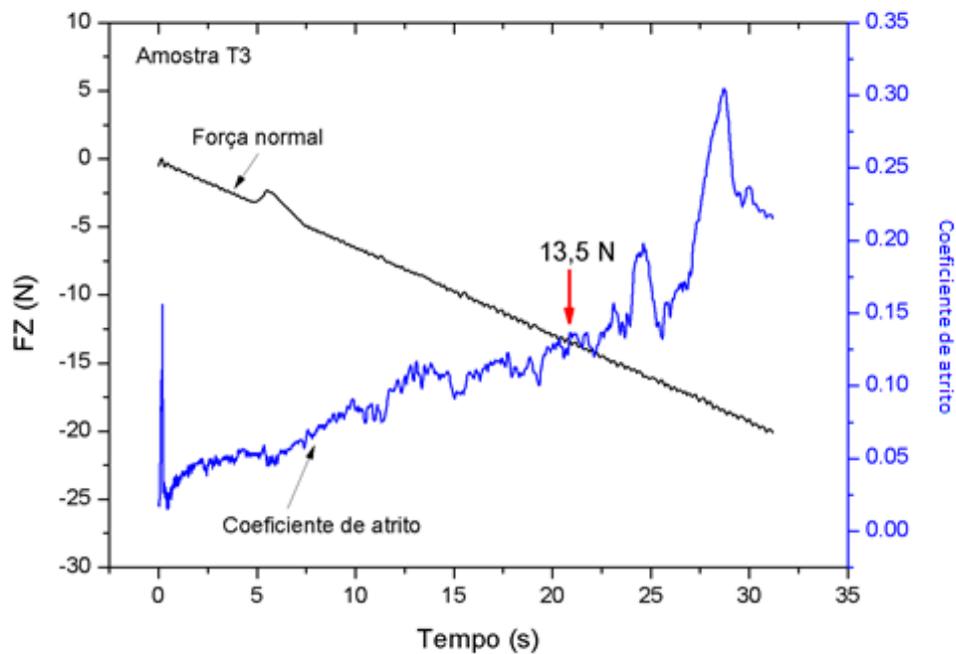
(a)



(b)



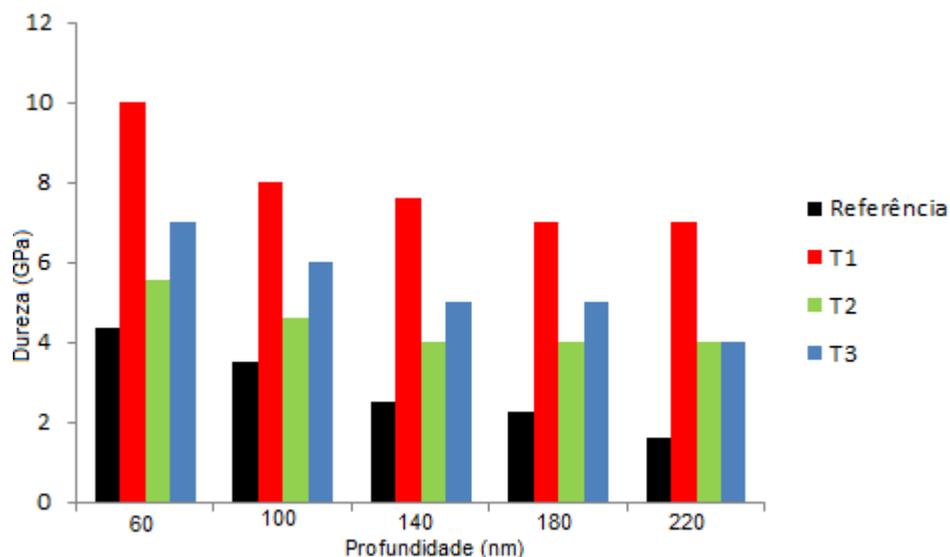
(c)



(d)

A dureza dos filmes finos foi medida por nanoindentação. Os valores de dureza encontrados nas amostras referência, T1, T2 e T3 são apresentados na figura 5.15. Observa-se que, para as amostras tratadas, houve um aumento significativo da dureza quando comparadas com a amostra de referência. Para a amostra T1, há um aumento de 60% e para as amostras T2 e T3, há um aumento de aproximadamente 40% e 50%. A dureza aumentou devido a formação de nitreto de cromo na superfície do filme, pois o nitreto de cromo é mais duro do que o filme de cromo.

Figura 5.15 Nanoindentação realizada nas amostras referência, T1, T2 e T3



Pode-se perceber que o tratamento de 3IP em filmes de cromo melhora as suas propriedades, devido à formação de nitretos que foi confirmada pelas análises de XPS e DRX.

5.1.3 Resistência à corrosão

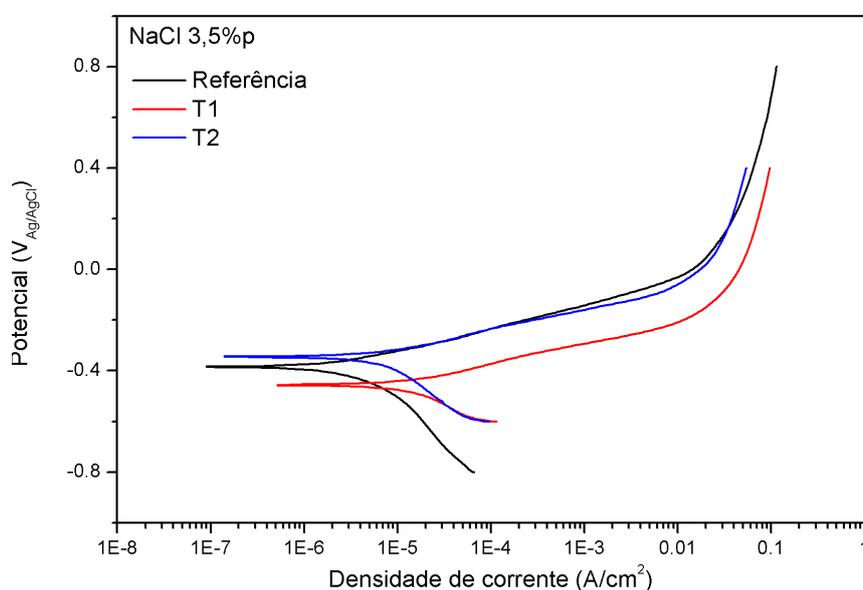
Com o objetivo de verificar a resistência à corrosão dos filmes tratados no grupo A (T1, T2 e T3), foram realizadas análises de polarização potenciodinâmica. Os valores do potencial de corrosão são apresentados na tabela 5.5 e as curvas de polarização obtidas são mostradas na figura 5.16.

Observa-se que o potencial de corrosão para a amostra T2 (-0,342 V) apresenta valor muito próximo da amostra referência (-0,383 V). Para a amostra T1 (-0,456 V) o potencial de corrosão ficou mais negativo (até 19%), significando maior suscetibilidade à corrosão. As amostras tratadas apresentaram densidade de corrente ligeiramente maior do que a amostra de referência, mas como os três valores estão na mesma ordem de grandeza, pode-se dizer que a diferença na densidade de corrente não é significativa.

Tabela 5.5: Potencial de corrosão e densidade de corrente das amostras referência, T1 e T2.

Amostras	Potencial de Corrosão (V)	Densidade de Corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Referência	-0,383	1,33
T1	-0,456	5,95
T2	-0,342	2,66

Figura 5.16 Curvas de polarização para as amostras T1, T2 e referência.



5.2. Análise das amostras do grupo B (3IP e descarga de catodo oco).

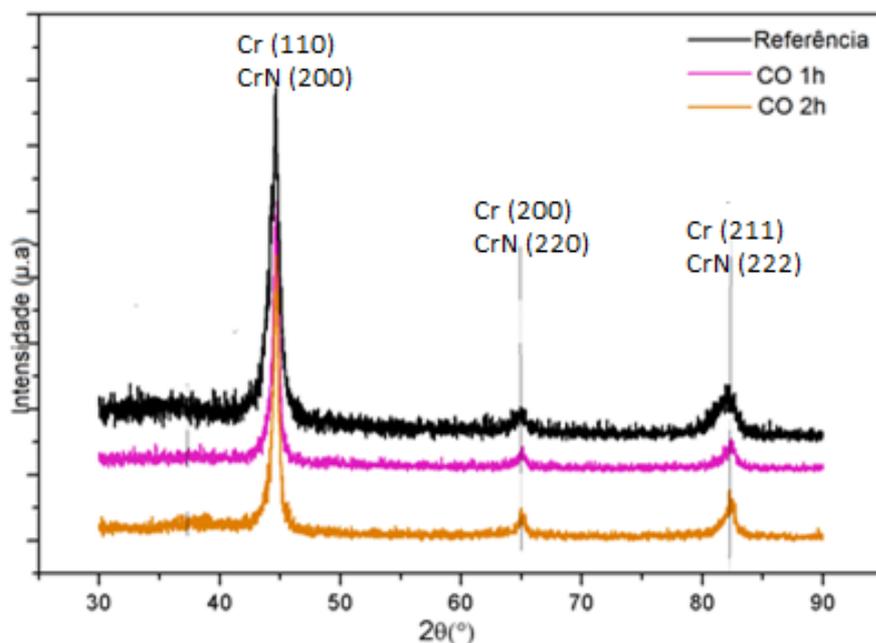
A seguir serão mostrados os resultados de morfologia, composição química, propriedades tribológicas e mecânicas e resistência à corrosão das amostras do grupo B (Tabela 4.2).

5.2.1 Morfologia e formação de compostos

Assim como nas amostras do grupo A, nos difratogramas apresentados na figura 5.17, para as amostras do grupo B de experimentos, os três picos mais intensos

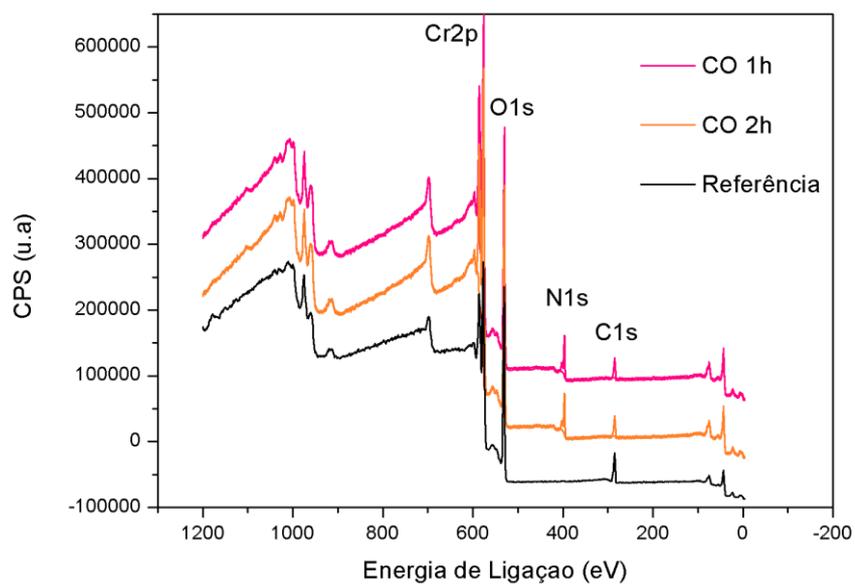
do cromo foram identificados, mas coincidem com os picos do CrN. O pico referente ao CrN (111) observado nas amostras T1 e T2 (figura 5.1) não foi observado nas amostras deste grupo.

Figura 5.17: Difratomogramas das amostras referência e CO 1h e CO2h



O espectro de longa varredura (*Survey*) de XPS para as amostras CO 1h e CO 2h pode ser observado na figura 5.18. Para as amostras tratadas por 3IP com catodo oco ocorreu deslocamento do pico de energia de ligação para o nitrogênio ($\sim 4,5$ eV) e oxigênio ($\sim 0,5$ eV), devido ao tratamento.

Figura 5.18 Espectro de longa varredura das amostras referência, CO 1h e CO 2h



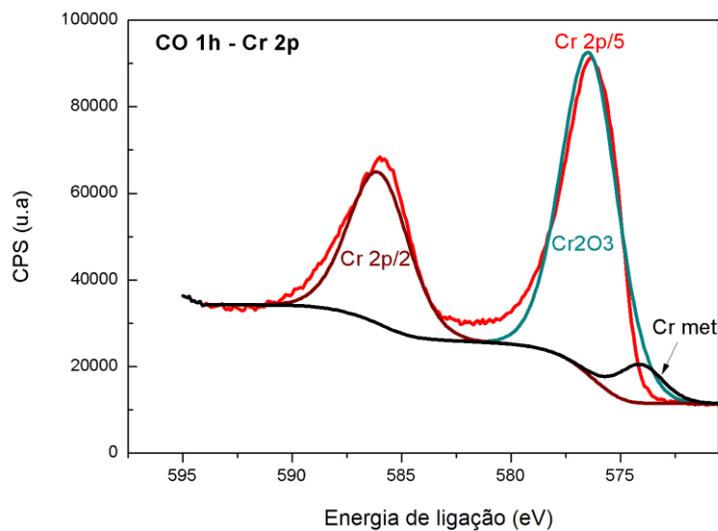
A Tabela 5.6 apresenta um resumo das energias de ligação dos principais picos fotoelétricos.

Tabela 5.6 – Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície dos substratos sem tratamento e tratados

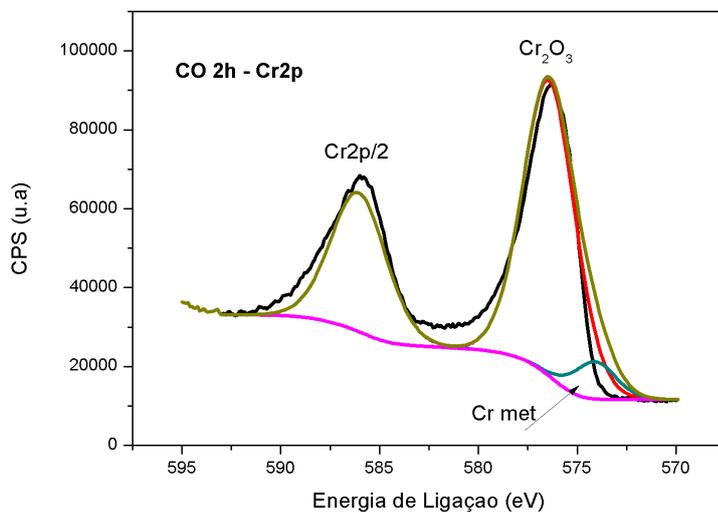
	Survey	Posição BE (eV)	Conc.Atômica %	Conc. Massa %
Amostra referência	C 1s	285	22,76	10,28
	O 1s	531	44,93	27,03
	Cr 2p	577	31,98	62,52
	N 1s	403	0,33	0,17
Amostra CO 1h	C 1s	284	16,1	11,11
	O 1s	530	23,8	41,07
	Cr 2p	586	31,2	32,47
	N 1s	397	24,6	15,35
Amostra CO 2h	C 1s	285	16,1	11,1
	O 1s	530	23,8	41,1
	Cr 2p	576	31,2	32,5
	N 1s	396	24,6	15,3

Na Figura 5.19 são mostrados os espectros XPS da região Cr 2p para as amostras CO 1h (a) e CO 2h (b). O pico do Cr 2p foi decomposto em três componentes. Para a amostra CO 1h o componente com energia de ligação de 576,40 eV está associado ao grupo Cr_2O_3 (62,69%) com pico satélite situado em 586,04 eV (Figura 5.17 (a)). Para a amostra CO 2h o componente com energia de ligação de 576,42 eV está associado ao grupo Cr_2O_3 (62,48%) com pico satélite situado em 586,06 eV (Figura 5.17 (b)).

Figura 5.19: Espectro da região Cr 2p da amostra catodo oco 1 hora (a); região Cr 2p da amostra catodo oco 2 horas (b)



(a)

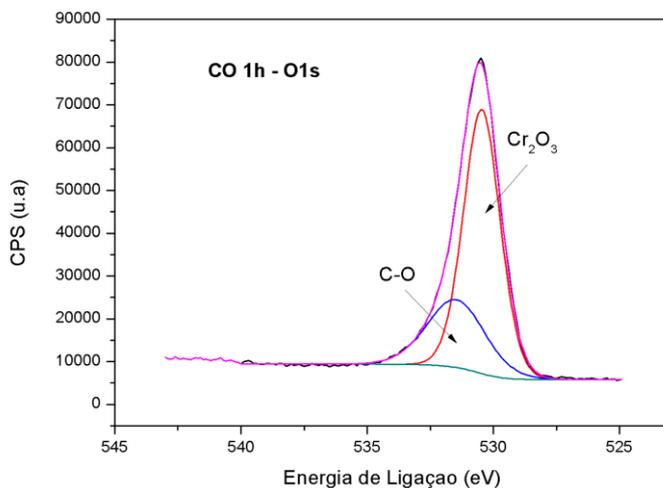


(b)

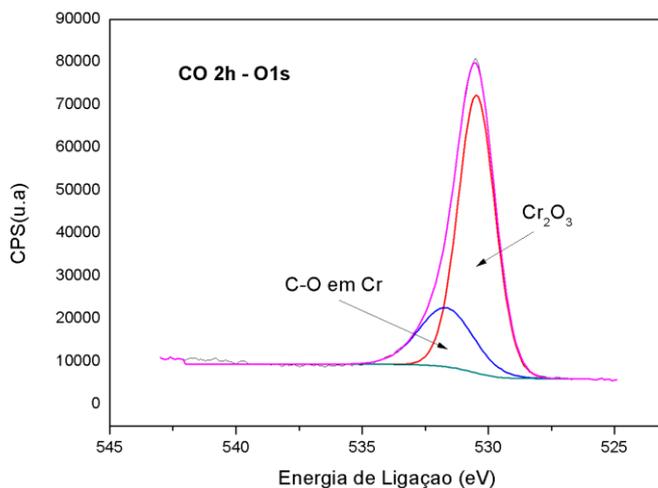
Conforme realizado nos experimentos do grupo A é importante analisar também os espectros dos elementos O 1s e N 1s. Estes espectros podem ser observados nas figuras 5.20 e 5.21.

Pode-se observar na figura 5.20 que o pico do O 1s foi decomposto em duas componentes. Para a amostra CO 1h (figura 5.20 (a)), o componente com energia de ligação de 530,46 eV está associado ao grupo Cr_2O_3 (70,9%). Para a amostra CO 2h, o componente com energia de ligação de 530,47 eV está associado ao grupo Cr_2O_3 (76,2%).

Figura 5.20: Espectro da região O 1s da amostra CO 1h (a); e da amostra CO 2h (b)



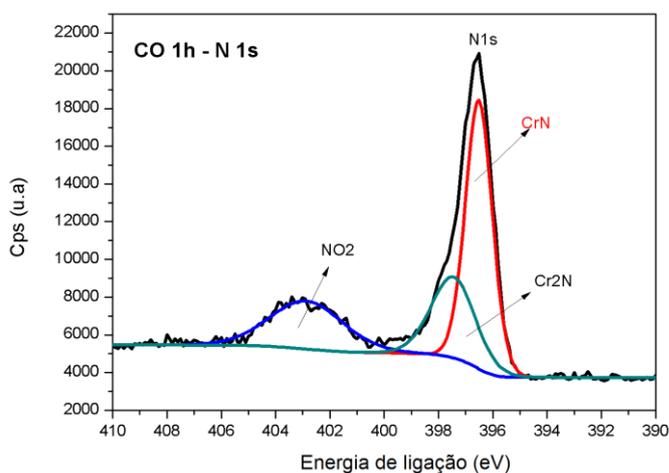
(a)



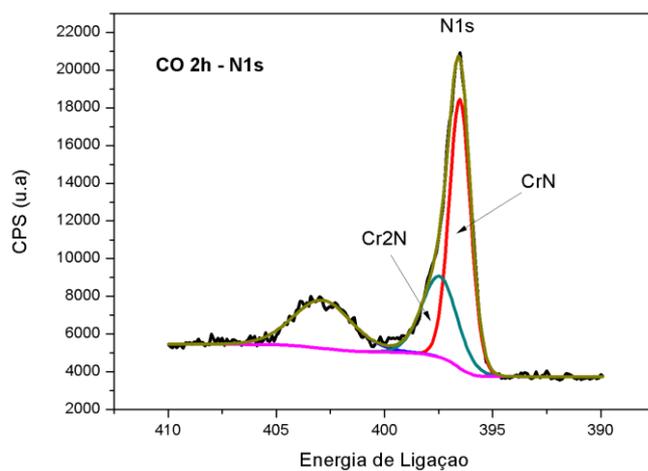
(b)

A figura 5.21 mostra a região N 1s das amostras CO 1h e CO 2h. O pico do N 1s foi decomposto em três componentes. O componente com energia de ligação de 402,87 eV está associado ao grupo NO₂ em Cr para CO 1h e CO 2h. Observa-se também a presença do pico de nitreto em todas as amostras, na forma de CrN e Cr₂N, com energia de ligação 396,5 eV (CrN) e 397,7 eV (Cr₂N).

Figura 5.21: Espectro da região N 1s da amostra CO 1 h (a); região N 1s da amostra CO 2 h (b)



(a)



(b)

A morfologia dos filmes foi avaliada pela técnica de AFM. As figuras 5.22 e 5.23 mostram a superfície da amostra referência e das amostras tratadas. A morfologia das superfícies tratadas também foi modificada pelo bombardeamento de íons e formação dos nitretos. Tratamentos com plasmas mais densos por tempos mais longos diminui a rugosidade da superfície devido à presença de mais N_2^+ disponível para colidir com a superfície. A diferença de rugosidade entre a amostra referência e as amostras tratadas pode ser relacionada com a formação da fase de nitretos cujas microestruturas são CFC para o CrN e HCP para Cr_2N , diferente do cromo metálico que é CCC. Observa-se, também, que na amostra CO 1h os grãos de cromo são menores e a superfície é mais plana.

Figura 5.22: Morfologia da amostra CO 1h em 2D (a) e 3D (b)

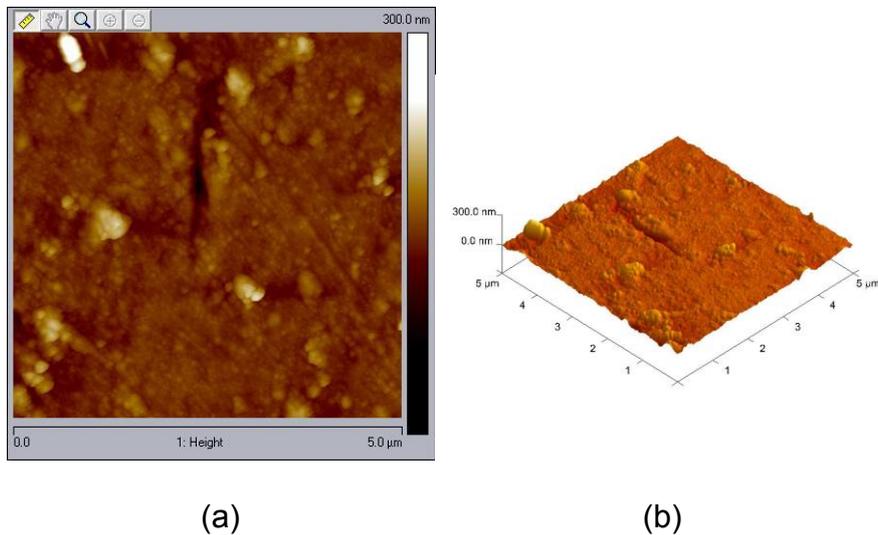
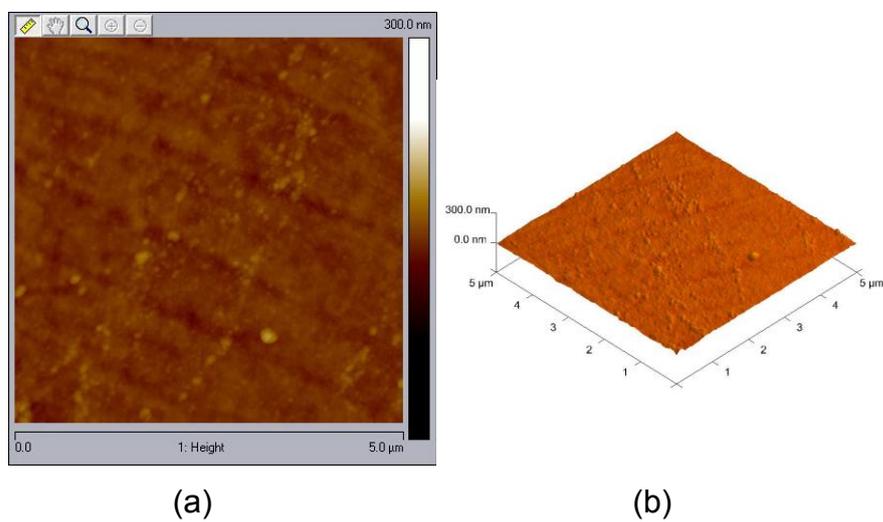


Figura 5.23: Morfologia da amostra CO 2h em 2D (a) e 3D (b)



Os valores das rugosidades são encontrados na tabela 5.7.

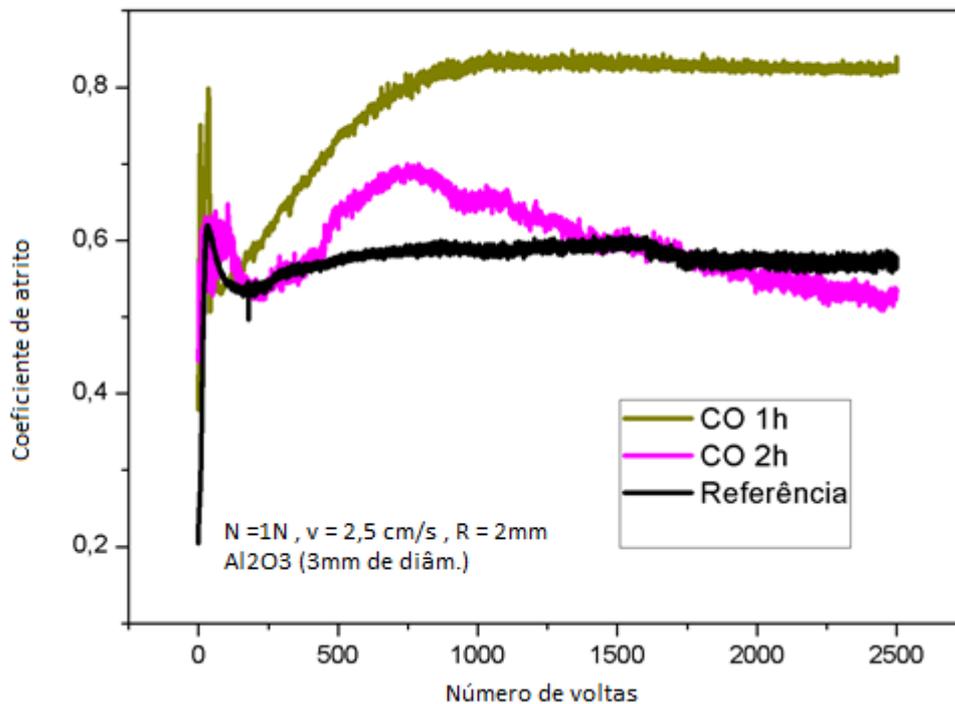
Tabela 5.7: Rugosidade das amostras referência, CO 1h e CO 2h

Amostras	Rugosidade Aritmética
Referência	9,78 nm
CO 1h	9,17 nm
CO 2h	3,62 nm

5.2.2 Resistência ao desgaste e ao risco e nanodureza

A figura 5.24 apresenta o resultado do teste de tribologia tipo pino-sobre-disco das amostras de referência, CO 1h e CO 2h.

Figura 5.24: Coeficiente de atrito das amostras de referência, CO 1h e CO 2h



Para as amostras CO 1h e CO 2h não houve redução do coeficiente de atrito em relação à amostra referência.

A largura da trilha foi medida no perfilômetro óptico para calcular a taxa de desgaste, que pode ser encontrada na tabela 5.8 a seguir.

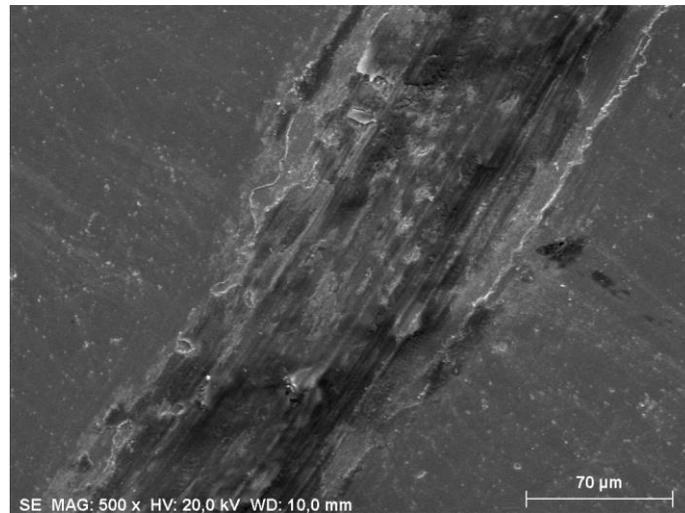
Tabela 5.8: Taxa de desgaste das amostras referência, CO 1h e CO 2h

Amostra	Taxa de desgaste (k) (mm ³ /N.m)
Referência	1,49
CO 1h	1,21
CO 2h	1,10

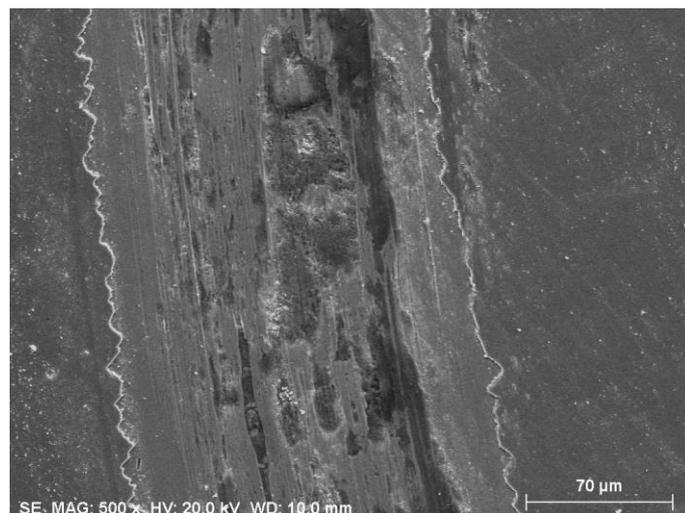
Pode-se observar na tabela 5.8 que houve uma redução de aproximadamente 18% da taxa de desgaste para a amostra CO 1h e para amostra CO 2h houve uma redução de 26% quando comparadas com a amostra referência, embora o coeficiente de atrito medido tenha sido maior.

A análise de EDS comprovou que o filme foi completamente removido de dentro da trilha. A tabela 5.9 mostra os resultados do EDS realizado nas trilhas das amostras referência, CO 1h e CO 2h. Nas imagens das trilhas obtidas através do MEV (figura 5.25) que o material foi removido pelo ensaio de desgaste e levado para as bordas das trilhas.

Figura 5.25: Imagem das trilhas das amostras CO 1h (a) e CO 2h (b)



(a)



(b)

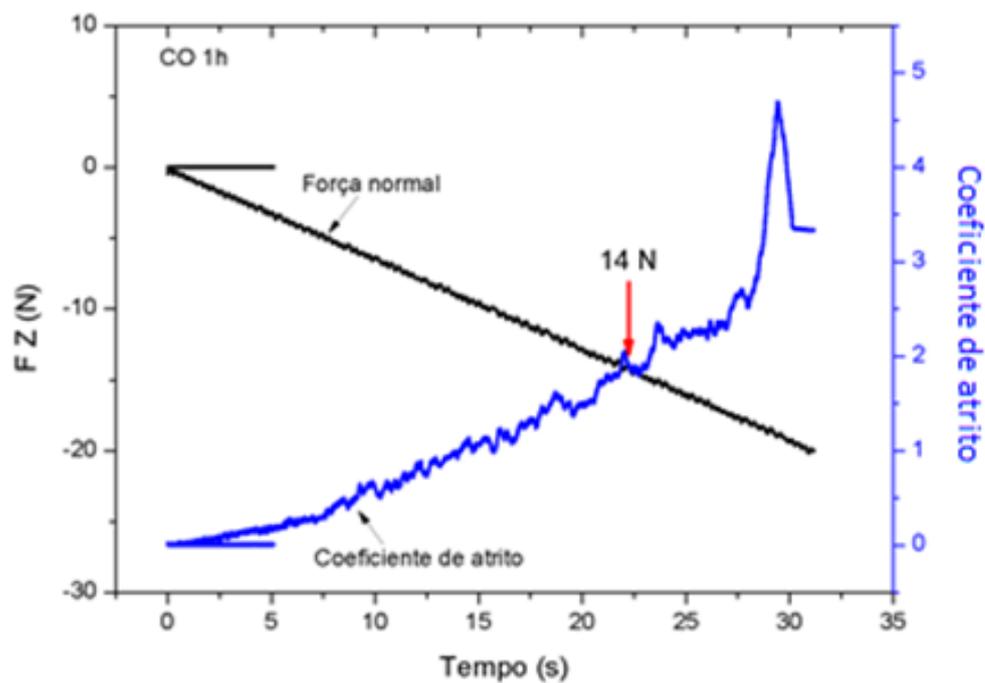
Observa-se nas imagens das trilhas realizadas por MEV que há cromo na amostra CO 1h e pouco vestígio de cromo na amostra CO 2h. Isto pode ser confirmado na tabela 5.9, onde os valores em percentual das quantidades de cromo dentro das trilhas das amostras referência e CO 1h são próximos, enquanto que para a amostra CO 2h, o valor da quantidade de cromo encontrado dentro da trilha é 80% menor.

Tabela 5.9: EDS realizado dentro das trilhas das amostras referência, CO 1h e CO 2h

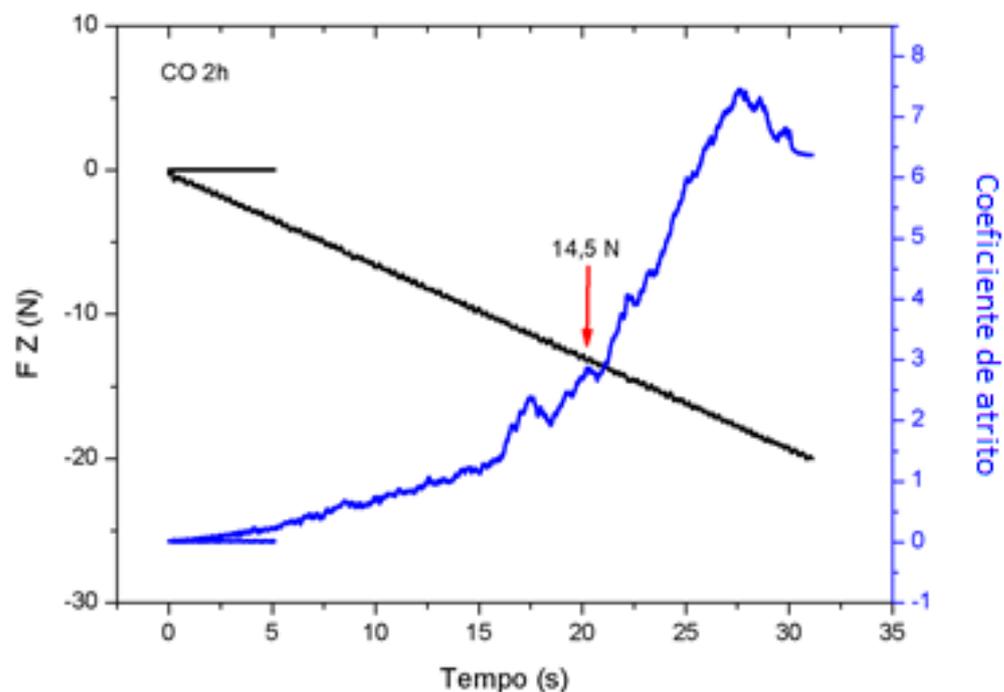
Amostras/Elementos	Cr	O	Fe
	(%)	(%)	(%)
Referência	4,4	23,01	72,59
CO 1h	4,42	19,14	75,98
CO 2h	0,88	10,16	88,49

O próximo teste realizado foi de resistência ao risco por esclerometria ou *scratch test*. Na figura 5.26 observam-se os resultados deste teste.

Figura 5.26: Gráfico do esclerometria da amostra CO 1h (a) e da amostra CO 2h (b)



(a)



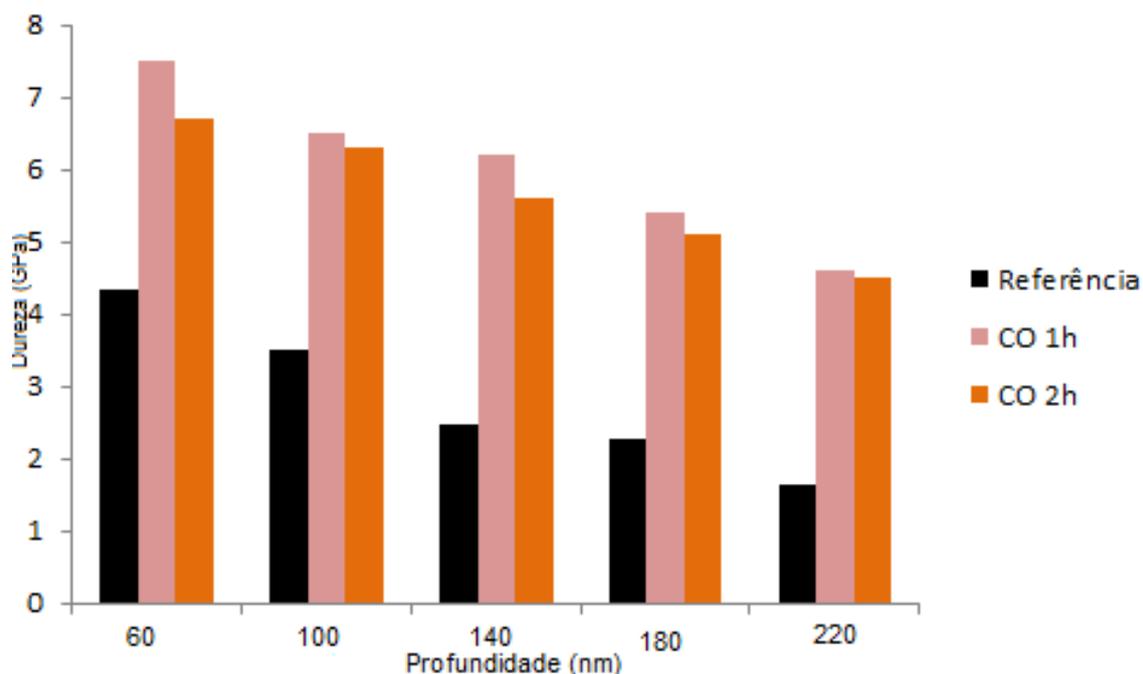
(b)

A emissão acústica para as amostras CO 1h e CO2h foi observada nas cargas críticas de 14N e 14,5N, o que indica que o filme rompeu com estas cargas. Pode-se afirmar que houve um aumento de 100% para as duas amostras quando comparadas com a amostra referência.

A última caracterização realizada referente a este grupo de experimentos para avaliar as propriedades mecânicas do filme foi a nanoindentação e os resultados são mostrados na figura 5.27.

Para a amostra CO 1h há um aumento de 90% da dureza, para a amostra CO 2h há um aumento de aproximadamente 80%, afirma-se assim que o tratamento por 3IP em filmes de cromo melhora as suas propriedades mecânicas.

Figura 5.27: Nanoindentação realizada nas amostras referência, CO 1h e CO 2h



5.2.3 Resistência à corrosão

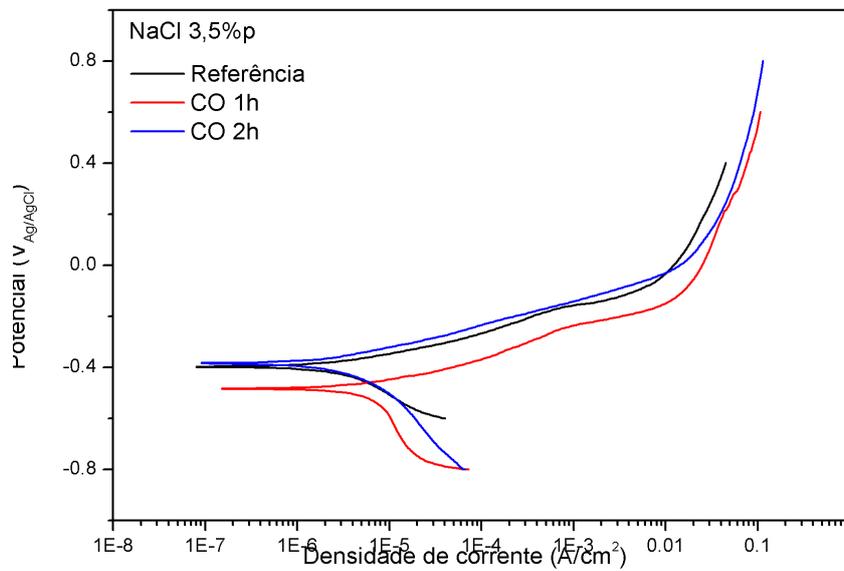
Foram realizadas análises de polarização potenciodinâmica com o objetivo de verificar a resistência à corrosão dos filmes tratados nos experimentos do grupo B (CO 1h e CO 2h).

Os valores do potencial de corrosão são apresentados na tabela 5.10 e as curvas de polarização obtidas são mostradas na figura 5.28. Observando esses dados, pode-se dizer que o tratamento 3IP com catodo oco praticamente não altera a resistência à corrosão do filme.

Tabela 5.10: Potencial de corrosão e densidade de corrente das amostras referência CO 1h e CO 2h

Amostras	Potencial de Corrosão (V)	Densidade de Corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Referência	-0,383	1,33
CO 1h	-0,483	3,38
CO 2h	-0,397	1,47

5.28: Corrosão realizada nas amostras CO 1h e CO 2h



5.3 Análise dos experimentos do grupo C (3IPAT)

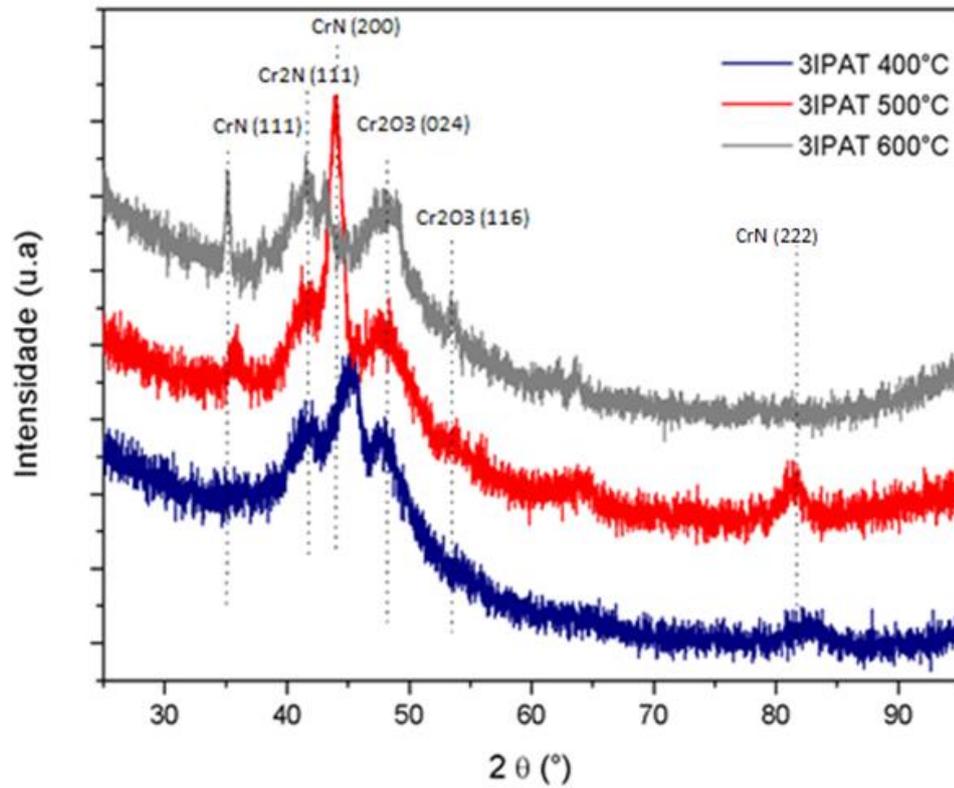
Após analisar as caracterizações dos experimentos em que se variou o tempo de implantação e que se utilizaram fontes de descarga DC e catodo oco, finaliza-se as caracterizações analisando os resultados dos experimentos em que os filmes foram tratados em outro sistema (3IPAT) para implantação de nitrogênio. Conforme visto para os experimentos anteriores, primeiramente serão analisadas a morfologia e formação de compostos para os filmes tratados por 3IPAT em três temperaturas diferentes (400°C, 500°C e 600°C).

5.3.1 Morfologia e formação de compostos

Os difratogramas dos filmes finos de cromo tratados por 3IPAT podem ser observados na figura 5.29, que apresenta picos referentes à formação de diversos compostos formados pelo tratamento em alta temperatura (CrN, Cr₂O₃ e Cr₂N) identificados pelos novos picos de difração: CrN (111) em 37,539° (2θ) Cr₂N (111) em 43,738° (2θ) ,CrN (220) em 63,541° (2θ), Cr₂N (311) em 80,110° (2θ) ,Cr₂O₃(024) em 49,765° (2θ) e Cr₂O₃(116) em 54,312° (2θ).

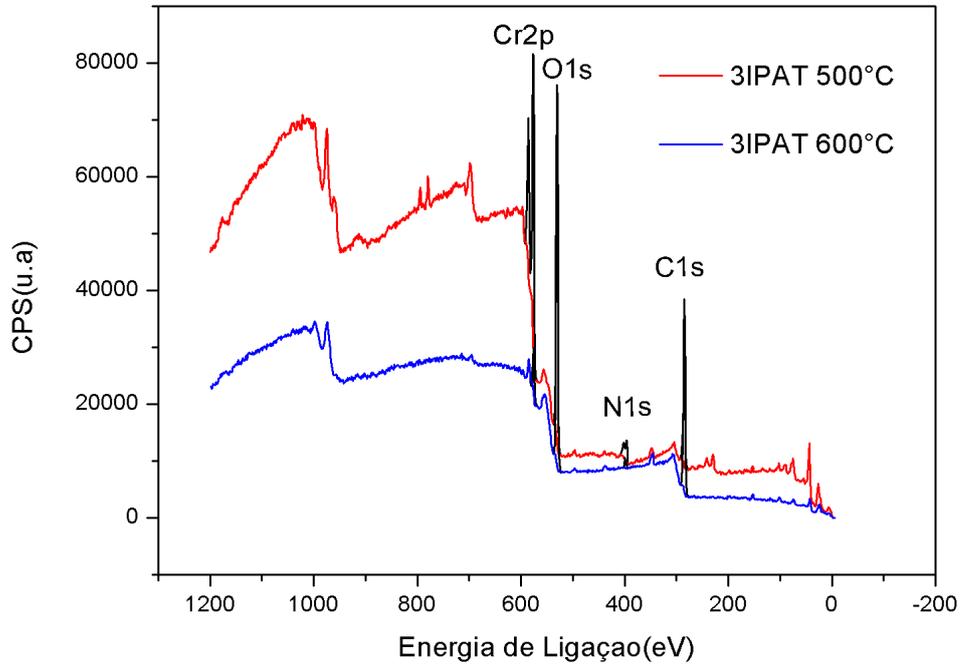
A formação de óxidos de cromo é comum em experimentos com alta temperatura, pois o processo de oxidação é acelerado.

Figura 5.29: Difratogramas das amostras tratadas por 3IPAT



O espectro de XPS de longa varredura (*Survey*) das amostras 3IPAT 500°C e 3IPAT 600°C pode ser observado na figura 5.30.

Figura 5.30: Espectro de *Survey* amostras 3IPAT 500°C e 3IPAT 600°C



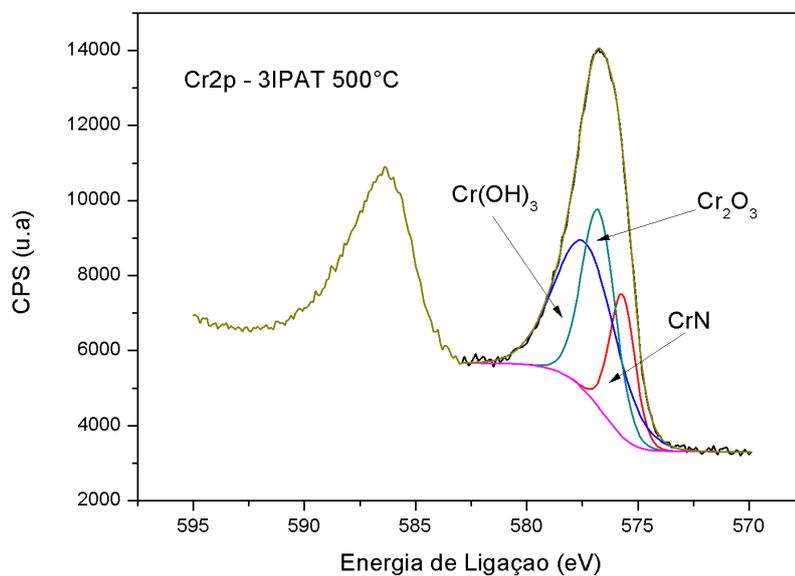
A Tabela 5.11 apresenta um resumo das energias de ligação dos principais picos fotoelétricos e das concentrações em percentagem atômica.

Tabela 5.11: Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície das amostras tratadas por 3IPAT

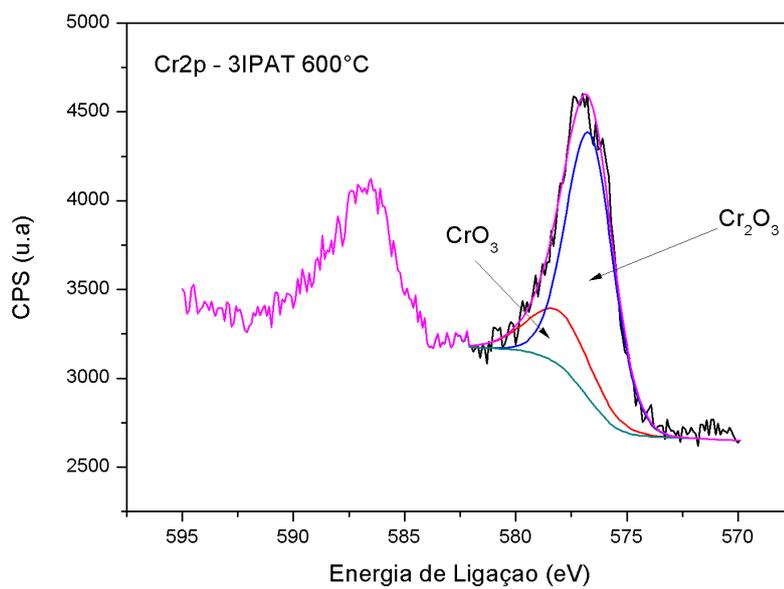
	Survey	Posição BE (eV)	Conc.Atômica %	Conc. Massa %
Amostra Referência	C 1s	285	22,76	10,28
	O 1s	531	44,93	27,03
	Cr 2p	577	31,98	62,52
	N 1s	403	0,33	0,17
Amostra 3IPAT 500°C	C 1s	285	41,76	10,84
	O 1s	531	35,92	30,10
	Cr 2p	576	15,66	34,12
	N 1s	396	6,66	27,53
Amostra 3IPAT 600°C	C 1s	286	60,48	15,33
	O 1s	533	33,01	16,06
	Cr 2p	576	1,45	21,43
	N 1s	400	1,57	40,45

Na Figura 5.31 é mostrado o espectro XPS da região Cr 2p, cujo pico foi decomposto em três componentes. Observa-se na figura 5.31 (a amostra 3IPAT 500°C) que o componente com energia de ligação de 576,76 eV está associado ao grupo Cr₂O₃ (35,43%) e formação de nitreto de cromo na forma de CrN com energia de ligação 575,6 eV. Na figura 5.31, (amostra 3IPAT 600°C) mostra o componente com energia de ligação de 576,65 eV, associado ao grupo Cr₂O₃ (87,47%) e o componente CrO₃ (21,43%), com energia 577,9 eV. Nesta amostra não foi identificado pico de nitreto na região Cr 2p.

Figura 5.31: Espectro da região Cr 2p da amostra 3IPAT 500°C (a); e da amostra 3IPAT 600°C (b)



(a)

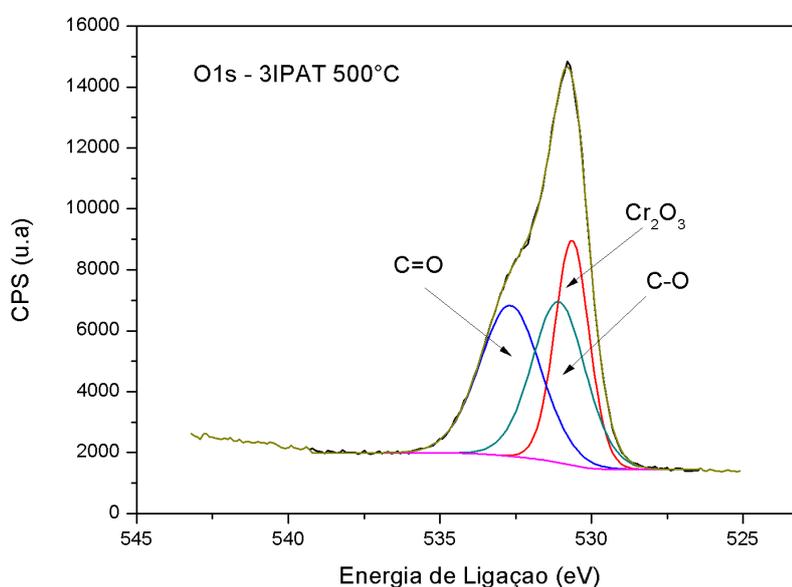


(b)

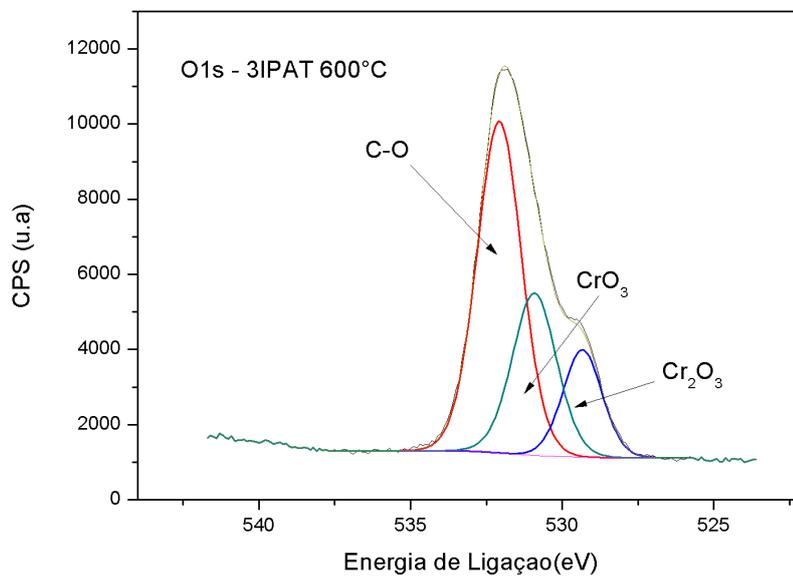
Conforme realizado nos experimentos anteriores é importante analisar também os espectros dos elementos O 1s e N 1s. Estes espectros podem ser observados nas figuras 5.32 e 5.33, respectivamente.

Pode-se observar na figura 5.32 (a) que o pico do O 1s da amostra 3IPAT 500°C foi decomposto em três componentes. Os componentes C=O e C-O são resultado de contaminação. Há presença de óxido de cromo na forma de Cr₂O₃. Pode-se observar na figura 5.32 (b) que também houve contaminação por carbono e oxigênio na forma de C-O e para amostra 3IPAT 600°C encontraram-se óxidos nas formas de CrO₃ e Cr₂O₃. A presença de maior quantidade de óxidos na amostra 3IPAT 600°C é devido ao aumento da temperatura, que contribui para a formação de óxidos.

Figura 5.32: Espectro da região O1s da amostra 3IPAT 500°C (a) e da amostra 3IPAT 600°C (b)



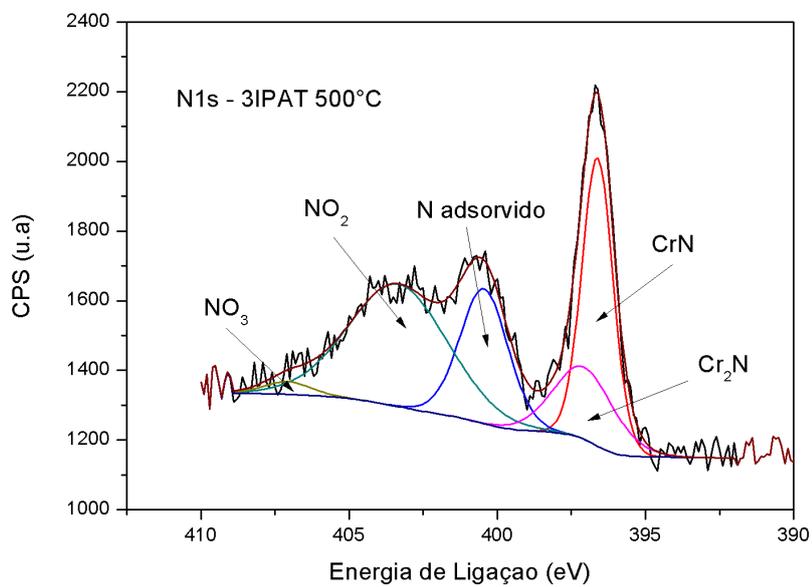
(a)



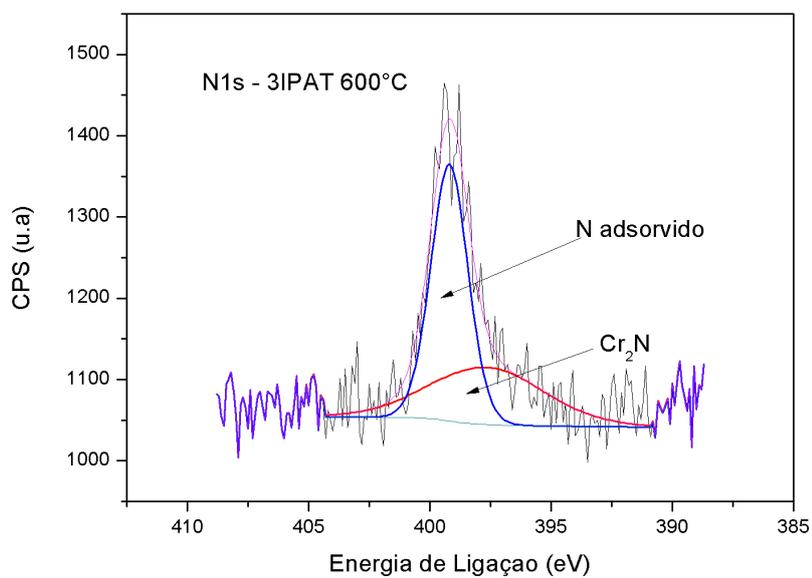
(b)

O pico do N 1s das amostras, foi decomposto em três componentes. Observa-se nitrogênio adsorvido nas duas amostras. A amostra 3IPAT 500°C apresentou nitretos de cromo nas formas CrN (27,53%) e energia de ligação 396,61eV e Cr₂N (13,5%) e energia de ligação 397,07 eV , enquanto que a amostra 3IPAT 600°C apresentou nitreto de cromo somente na forma de Cr₂N (40,45%) e energia de ligação 396,61 eV.

Figura 5.33: Espectro da região N1s da amostra 3IPAT 500°C (a) e da amostra 3IPAT 600°C (b)



(a)



(b)

Com a finalidade de observar a morfologia dos filmes, assim também como o crescimento dos grãos, realizou-se também para as amostras tratadas por 3IPAT a análise por AFM. O bombardeamento de íons e formação das fases de nitreto e óxidos e a alta temperatura, modificaram a morfologia das superfícies das amostras contribuindo para o aumento da rugosidade.

Observa-se nas figuras 5.34 (a) e 5.35 (a) que os grãos de cromo são pequenos e em formato de domo. Os valores das rugosidades das superfícies das amostras se encontram na tabela 5.12.

Tabela 5.12 Rugosidade das amostras referência e 3IPAT 400°C e 600°C

Amostras	Rugosidade Aritmética
Referência	9,78 nm
3IPAT 400°C	12,4 nm
3IPAT600°C	12,3 nm

Figura 5.34: Morfologia da amostra 3IPAT 400°C em 2D (a) e 3D (b)

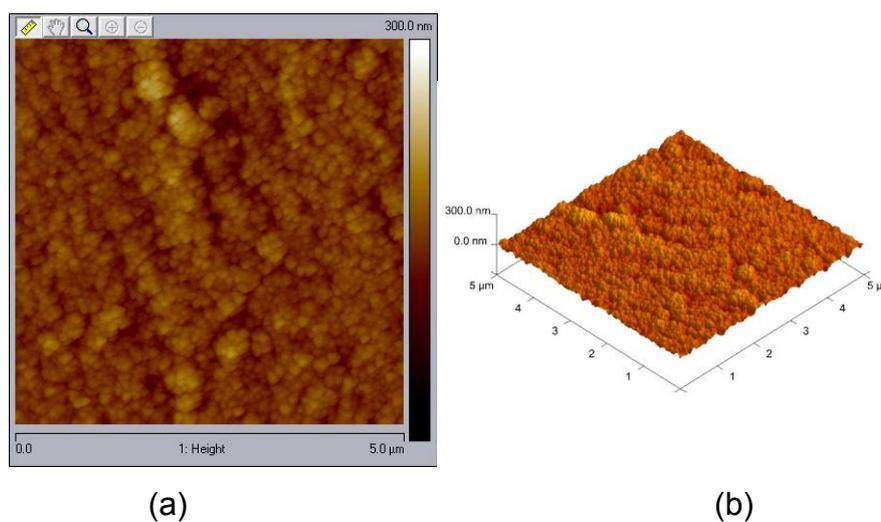
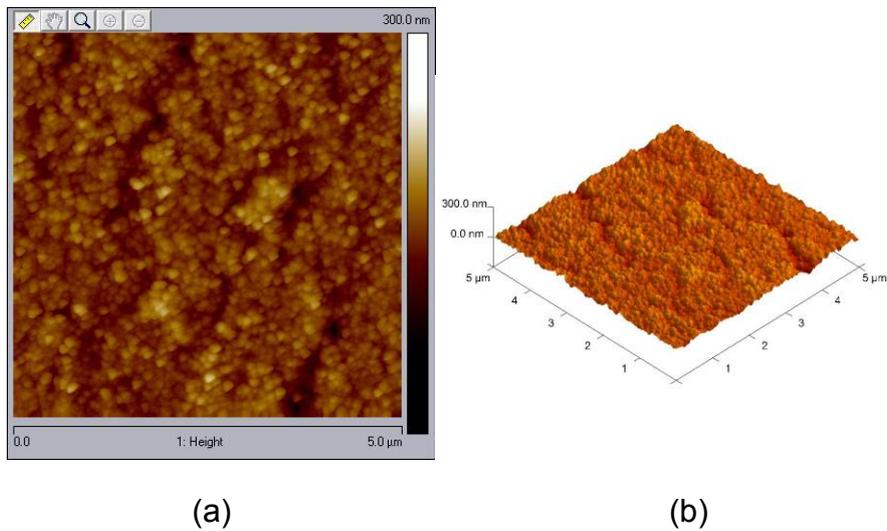


Figura 5.35: Morfologia da amostra 3IPAT 600°C em 2D (a) e 3D (b)

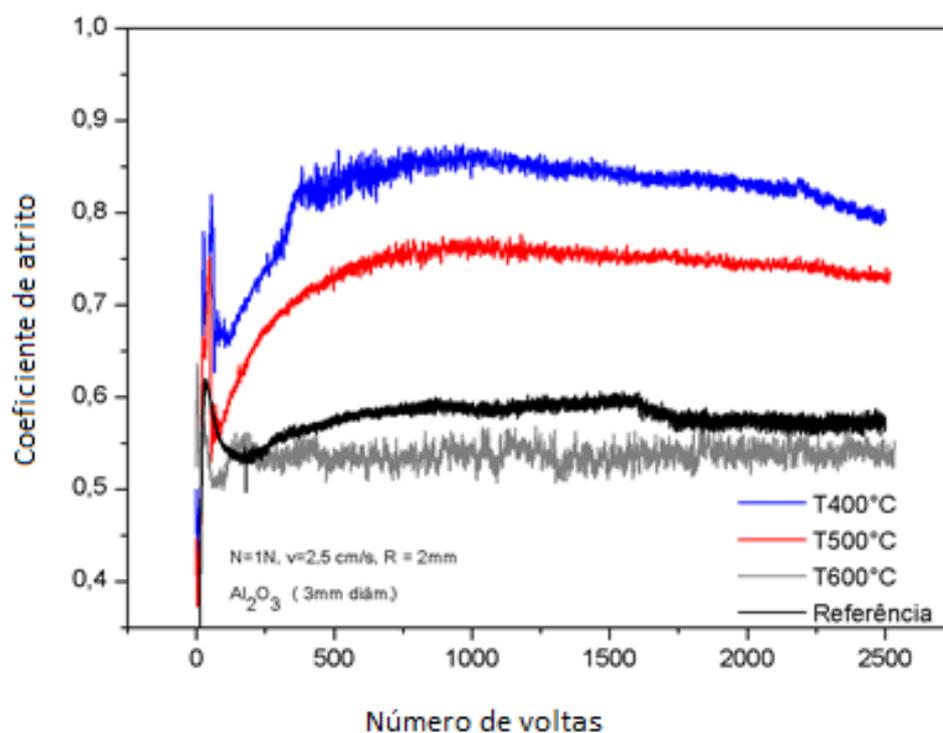


5.3.2 Ensaio de tribologia tipo pino-sobre-disco e de nanodureza

Este item mostra os resultados dos testes realizados para verificar o coeficiente de atrito e a dureza.

A figura 5.36 apresenta o resultado do teste pino-sobre-disco das amostras referência e 3IPAT. Observa-se que para a amostra 3IPAT 600°C, houve pouca redução do coeficiente de atrito quando comparada com a amostra referência. Para as amostras 3IPAT 400°C e 3IPAT 500°C há um aumento de 40% e 27% do coeficiente de atrito, respectivamente.

Figura 5.36: Resultado do coeficiente de atrito das amostras referência e 3IPAT



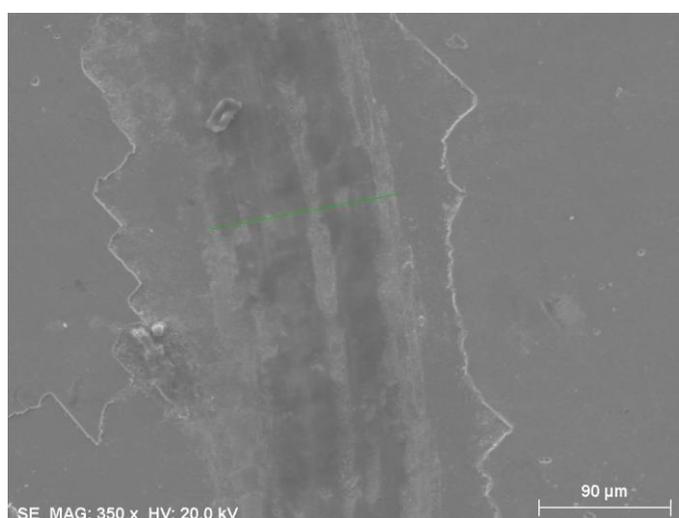
A largura das trilhas foi medida no perfilômetro óptico e utilizaram-se os resultados dessas medições para calcular a taxa de desgaste, segundo a norma ASTM G-99. A taxa de desgaste pode ser vista na tabela 5.13 a seguir.

Tabela 5.13: Taxa de desgaste das amostras referência e 3IPAT

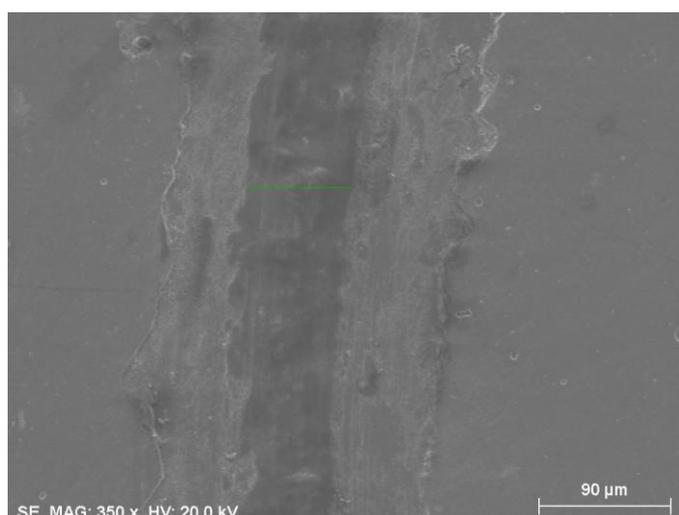
Amostra	Taxa de desgaste (k) (mm ³ /N.m)
Referência	1,49
3IPAT 400°C	1,14
3IPAT 500°C	1,05
3IPAT 600°C	1,20

Pode-se observar na tabela 5.13 que houve uma redução de aproximadamente 23% da taxa de desgaste para a amostra 3IPAT 400°C, para amostra 3IPAT 500°C houve uma redução de 29% e para a amostra 3IPAT 600°C, 19,5%, quando comparadas com a amostra referência. As imagens das trilhas obtidas por MEV são mostradas na figura 5.37. Pode-se observar nas imagens que o material foi removido pelo pino, não foi levantado para as bordas, apresentando comportamento de desgaste adesivo.

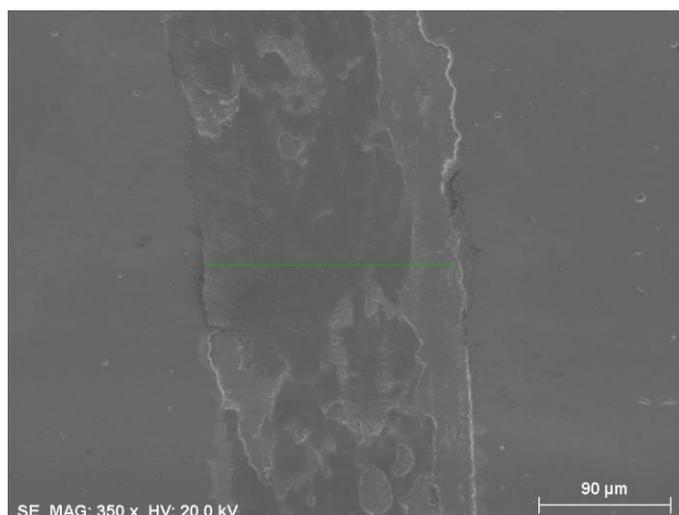
Figura 5.37: Imagem das trilhas das amostras 3IPAT 400°C (a), 3IPAT 500°C (b) e 3IPAT 600°C (c)



(a)



(b)



(c)

O resultado da análise por EDS comprovou que o filme foi completamente removido de dentro da trilha. A tabela 5.14 mostra os resultados do EDS realizado nas trilhas das amostras referência, 3IPAT 400 °C, 3IPAT 500°C e 3IPAT 600°C.

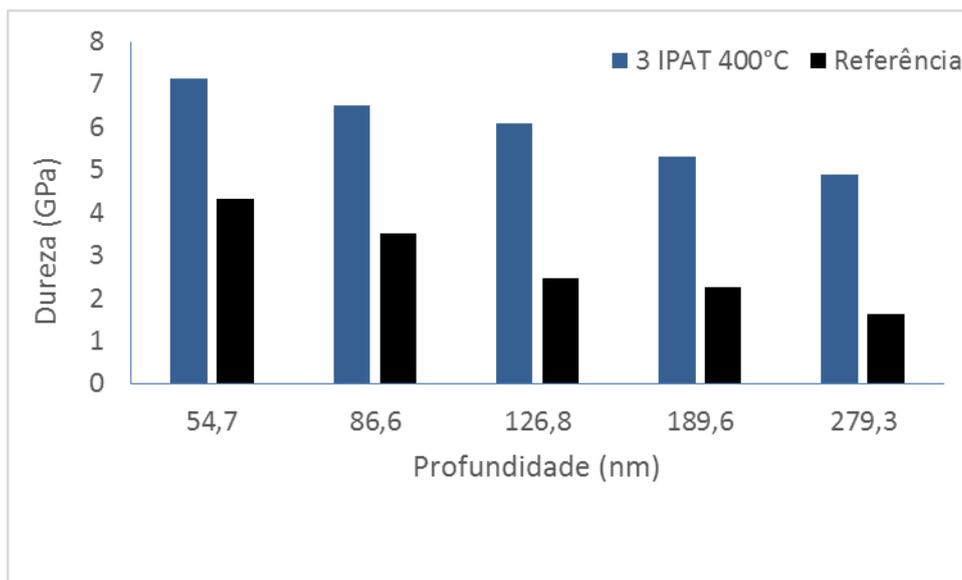
A tabela 5.14 mostra os resultados do EDS realizado nas trilhas das amostras referência e 3IPAT.

Tabela 5.14: EDS realizado dentro das trilhas das amostras referência, 3IPAT 400°C, 500°C e 600°C.

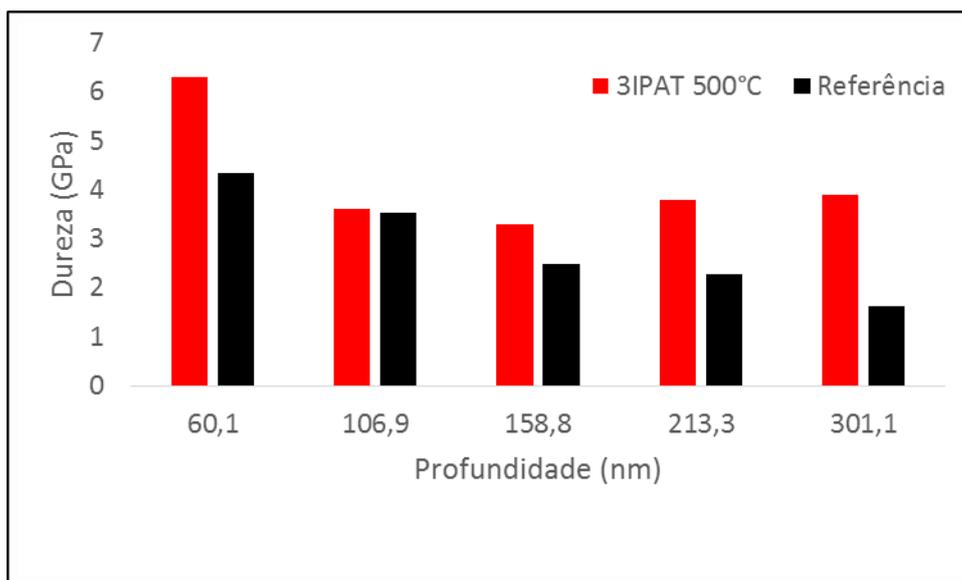
Amostras/Elementos	Cr (%)	O (%)	Fe (%)
Referência	4,4	23,01	72,59
3IPAT 400°C	8,14	19,54	72,32
3IPAT 500°C	5,6	16,01	78,38
3IPAT 600°C	7,12	13,15	79,12

A caracterização realizada para avaliar a dureza superficial do filme foi a nanoindentação. A figura 5.38 mostra o resultado da nanoindentação realizada nas amostras referência e tratadas por 3IPAT.

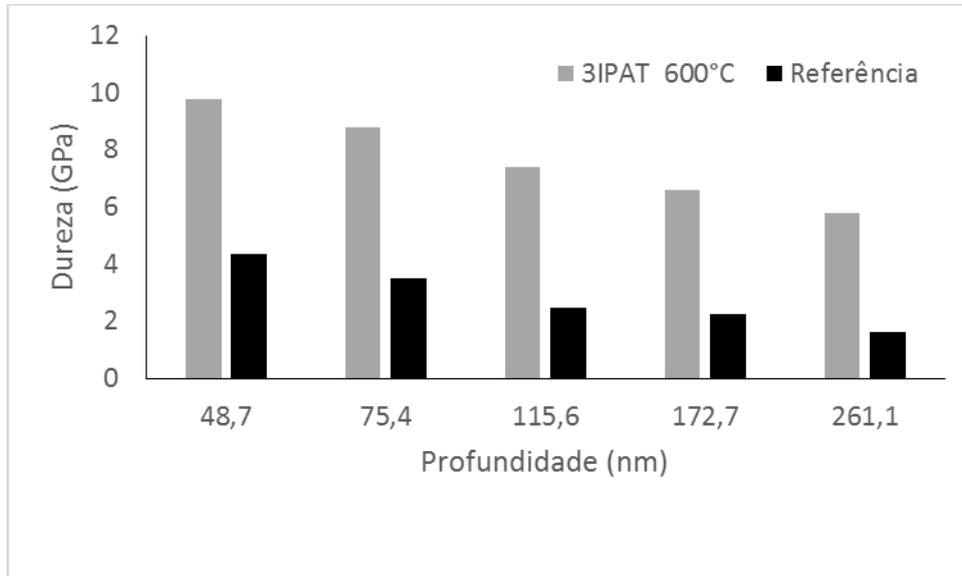
Figura 5.38: Dureza superficial das amostras 3IPAT 400°C (a), 3IPAT 500°C (b) e 3IPAT 600°C (c)



(a)



(b)



(c)

As amostras tratadas em alta temperatura apresentaram aumento de dureza, devido a formação de nitretos e óxidos de cromo. As amostras 3IPAT 400°C apresentaram um aumento de 50% quando comparadas com a amostra referência, enquanto que as amostras 3IPAT 500°C e 3IPAT 600°C, apresentaram um aumento de 30% e 100%, respectivamente.

5.3.3 Resistência à corrosão

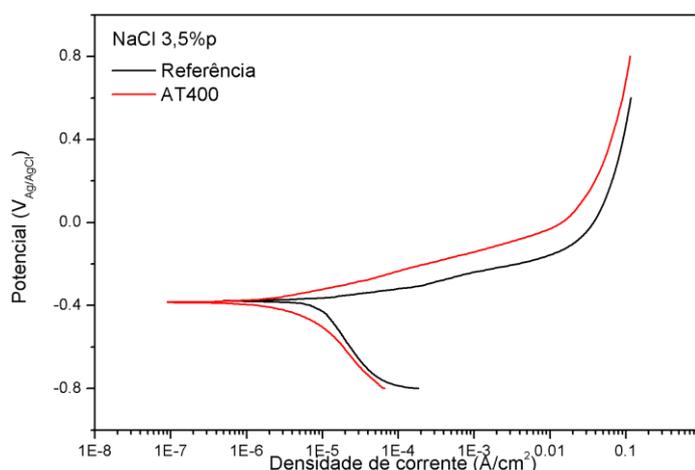
O ensaio de corrosão foi realizado apenas na amostra 3IPAT 400°C devido à falta de amostras disponíveis dos outros dois tratamentos.

Os valores do potencial de corrosão são apresentados na tabela 5.15 e as curvas de polarização obtidas são mostradas na figura 5.39. A amostra tratada apresentou valor de potencial de corrosão próximo ao da amostra referência e densidade de corrente maior.

Tabela 5.15: Potencial de corrosão e densidade de corrente da amostra referência e 3IPAT 400°C

Amostras	Potencial de Corrosão (V)	Densidade de Corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Referência	-0,383	1,33
3IPAT 400°C	-0,378	5,42

Figura 5.39: Curva de polarização potenciodinâmica das amostras referência e 3IPAT 400°C



Observa-se na curva de polarização, que os valores dos potenciais são semelhantes, donde pode-se afirmar que o tratamento 3IPAT 400°C não altera a resistência à corrosão do filme.

5.4 Comparativo entre os três processos:

DRX e XPS: todos os difratogramas apresentaram picos que podem ser de nitrato de cromo, sendo que de todas as amostras tratadas, aquelas em que se utilizou a fonte DC (grupo A) e com aumento de temperatura, apresentaram picos mais intensos se comparadas com as amostras implantadas com auxílio de

catodo oco. Quanto à análise por XPS, exceto nas amostras 3IPAT 600°C, em todas as amostras encontrou-se nitreto de cromo.

Morfologia: Todas as amostras apresentaram grãos de cromo em forma de domo e variações nos valores de rugosidade, sendo que para as amostras T2, T3, CO 1h e CO 2h o valor reduziu quando comparadas a amostra referência. Para as amostras tratadas em alta temperatura e T1, o valor aumentou.

Coefficiente de atrito: As amostras que apresentaram menores coeficientes de atrito foram as amostras do grupo A e a amostra do grupo C 3IPAT 600°C, já as amostras do grupo B apresentaram coeficientes de atrito próximos ao da amostra referência. As amostras 3IPAT 400°C e 3IPAT 500°C, apresentaram coeficientes de atrito maiores do que a amostra referência.

Teste de Esclerometria: Realizou-se teste de esclerometria somente nas amostras dos grupos A e B e observou-se que as amostras implantadas com auxílio de catodo oco (grupo B), apresentaram maior carga crítica, quando comparadas com as amostras do grupo A. Ou seja, o plasma confinado em catodo oco, implantou mais nitrogênio, ocasionando maior formação de nitretos de cromo, que aumentam a aderência do filme.

Nanoindentação: Todas as amostras apresentaram aumento nos valores de dureza, sendo que esta foi maior para as amostras T1 e 3IPAT 600°C.

Corrosão: Quanto a corrosão, a amostra que apresentou potencial de corrosão mais positivo foi a amostra T2; as outras amostras apresentaram potencial de corrosão próximo ao da amostra referência.

6- CONCLUSÕES

O processo 3IP desenvolvido neste trabalho foi utilizado para tratamento de filmes finos de cromo, depositado primeiramente por MSDC. Foram observadas melhoras significativas nas características do filme de cromo, assim também como a formação de nitretos de cromo.

As conclusões a seguir foram separadas por experimentos, assim como as discussões de resultados.

6.1 Grupo A: 3IP e descarga *glow* DC

Observou-se a presença de nitrogênio e formação de nitretos nos filmes após os tratamentos. O aumento do tempo de implantação mostrou um deslocamento do pico N1s obtido por XPS para a direita, devido à maior dose retida. O aumento do tempo de tratamento também apresentou uma leve redução da rugosidade superficial devido ao bombardeio iônico e formação das fases nitreto (CrN e Cr₂N). Houve redução do coeficiente de atrito somente para a amostra T2, para T1 o coeficiente de atrito se manteve igual ao da amostra referência, e para T3 o coeficiente de atrito aumentou. Houve redução pouco significativa do desgaste, apesar do aumento da dureza (em até 100%). O filme tratado tornou-se mais aderente ao substrato, comprovado pelo aumento na carga crítica suportada antes do rompimento total.

6.2 Grupo B: 3IP e descarga por catodo oco

A presença de nitrogênio na superfície das amostras tratadas foi confirmada por meio do XPS, que também apresentou no gráfico da região N1s deslocamento para a direita (significando maior implantação) com o aumento do tempo de tratamento, assim também como a formação de nitretos de cromo na forma de CrN e Cr₂N. O bombardeamento de íons e formação das fases de nitreto modificaram a morfologia das superfícies das amostras. A presença de mais íons de nitrogênio disponível para colidir com a superfície e plasmas mais densos por tempos maiores diminuíram a rugosidade da superfície. Observou-se também

que na amostra CO 1h, os grãos de cromo formados foram menores e a superfície ficou mais plana. Não houve uma redução do coeficiente de atrito para as amostras CO 1h e CO 2h em relação à amostra referência, mas houve redução da taxa de desgaste.

6.3 Grupo C: 3IP em Alta Temperatura

As amostras tratadas por 3IP em alta temperatura apresentaram picos de óxido mais intensos no difratograma de raios-X, o que era esperado, pois o aumento de temperatura favorece a oxidação. Através da análise por XPS, observou-se a formação de nitreto nas formas de CrN e Cr₂N para a amostra tratada em 500°C, mas para a amostra tratada em 600°C, houve apenas formação de nitreto na forma de CrN. Quanto à morfologia, houve um aumento da rugosidade nas amostras tratadas. Os coeficientes de atrito das amostras 3IPAT 400°C e 500°C foram maiores do que a referência, enquanto que o coeficiente de atrito da amostra 3IPAT 600°C foi semelhante. Todas as amostras tratadas do grupo C apresentaram aumento de dureza.

6.4 Comparação dos três experimentos

Todos os tratamentos de 3IP realizados neste trabalho contribuíram para o aumento da dureza, que ocorreu devido à formação de nitretos de cromo. Em todos os grupos de experimentos em que se realizou teste de esclerometria, observou-se aumento da aderência do filme. Todos os grupos de experimentos apresentaram melhora nas propriedades tribológicas do filme.

7- Sugestão de trabalhos futuros

- Estudo das propriedades de filmes de cromo depositados por HIPIMS e implantados por 3IP de nitrogênio.
- Análise das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes metálicos depositados por MSDC e implantados com nitrogênio em 3IPAT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.
- ALVES JÚNIOR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDUFRN , 2001.
- ANTUNES, J. M.; MENEZES, L. F.; FERNANDES, J. V. Three-dimensional numerical simulation of Vickers indentation tests. **International Journal of Solids and Structures**, v. 43, n. 3, p. 784-806, 2006.
- BENDA, M. et al. Plasma nitriding combined with a hollow cathode discharge sputtering at high pressures. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 15, n. 5, p. 2636-2643, 1997.
- BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. New York, Springer Science & Business Media, 2004.
- BUDINSKI, K.G.; BUDINSKI, M.K. Engineering materials. **Nature**, v. 25, p. 28, 2009.
- BULL, S. J.; BERASETEGUI, E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. **Tribology International**, v. 39, n. 2, p. 99-114, 2006.
- CHAPMAN, B.; MANGANO, S. **Principle and implementation of sputtering**. Physics and Technology of Thin Films, London, 1988.
- CHEN, K.W.; LIN, J.F.; TSAI, W.F.; AI, C.F. Plasma Immersion Ion Implantation induced improvements mechanical properties, wear resistance, and adhesion of diamond-like carbon films deposited on tool steel. **Surface & Coatings Technology**, v.204, e 3, p 229-236, out 2009.
- CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. Associação Brasileira de Metalurgia, 2005. p 22 e 176.
- DA SILVA, G. et al. 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.
- DA SILVA, A. JR; FAZZIO, A.; ANTONELLI, A. Bundling up carbon nanotubes through Wigner defects. **Nano letters**, v. 5, n. 6, p. 1045-1049, 2005.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdUPUCRS, 2007.

FAIRLEY, N. **Casa Software Ltd casa xps Manual**. Casa Software Ltda, 2003. v. 2, p. 15.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos. 1996.

GIANNETTI, B.F.; ALMEIDA, C.M.V.B.; BONILLA, S.H.; VENDRAMENTO, O. Nosso Cromo de Cada dia, **Revista de Graduação da Engenharia Química**, Ano IV, v. 8, p. 55-58, 2001.

HERRMANN, P. S.P; DA SILVA, M. A.P; BERNARDES F.O, R. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 97, p. 51-61, 1997.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.

MAHAN, B. H. MYERS et al. **Química: curso universitário**. Edgard Blucher, 2003.

MARIANO, S. F. M.. **Estudo dos efeitos do campo magnético nas propriedades do aço inoxidável 304 modificado por 3IP e 3IP&D para aplicação no interior de tubos**. 2013. 183 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DDQSLH>>.

MELLO, C. B. **Deposição de filmes finos baseada em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering**. 2011. 143 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/02.07.14.51-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/395N7Q2>>.

MÉNDEZ, J.; LÓPEZ, M. F.; MARTÍN-GAGO, J. A. On-surface synthesis of cyclic organic molecules. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 9, p. 4578-4590, 2011.

MOULDER, J. F. et al. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Perkin-Elmer: Eden Prairie, MN, 1992

MUHL, S.; PÉREZ, A. The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 579, p. 174-198, 2015.

Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens sram. **Scanning Microscopy**, v. 1, n. 3, p. 901-909, 1987.

NASCENTE, P.A.P. **caracterização de materiais por espectroscopia de fotoelétrons**. New York Academic Press, 2010..

OHRING, M. **The materials science of thin films academic**. New York, p. 132, 1992.

OHRING, M. **Materials science of thin films**. Academic Press, 2001.

OKS, E. M.; ANDERS, A.; BROWN, I. G. Some effects of magnetic field on a hollow cathode ion source. **Review of scientific instruments**, v. 75, n. 4, p. 1030-1033, 2004.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M.. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of materials research**, v. 7, n. 06, p. 1564-1583, 1992.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of materials research**, v. 19, n. 01, p. 3-20, 2004.

OLIVEIRA, R. M. et al. A new high-temperature plasma immersion ion implantation system with electron heating. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18, p. 3009-3012, 2010

OLIVEIRA, R. M. et al. Detailed surface analyses and improved mechanical and tribological properties of niobium treated by high temperature nitrogen plasma based ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 382-388, 2013.

POATE, J.M.; FOTI, G.; JACOBSON, D.C. Surface modification and alloying: by laser, ion, and electron beams. **Springer Science & Business Media**, p 1, 2013

RADI, P. A. et al. Influence of crystalline diamond nanoparticles on diamond-like carbon friction behavior. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 17, p. 7387-7393, 2012.

RADI, P. A. et al. Tribologia, Conceitos e Aplicações. 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA–XIII ENCITA, 2007.

SOUZA, G. B. et al. Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 159-163, 2001.

SOUZA, G.B. et al. Some comments about “Comment on hardness definitions”, by J. Malzbender [J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1355–1359]. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 9, p. 1967-1969, 2010.

THORWARTH, G.; MANDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Plasma Immersion ion implantation of cold-work steel. **Surface & Coatings Technology**, v.125, e 1-3, p. 94-99, mar 2000

THORNTON, J. A.; GREENE, J. E. **Handbook of deposition technologies for films and coatings**. by RF Bunshah, 1994.

UEDA, M. et al. Improvements of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) processing for materials surface modification. **Surface and Coatings Technology**, v. 229, p. 97-104, 2013.

SOUSA, R. et al. **Silicon nitride thin-films by RF sputtering**: application on solid state lithium batteries. Braga: Universidade do Minho, 2013.

ZUBER,K.; HALL,C.; MURPHY,P.;DREW, E. Atomic structure of chrome alloy coatings and their abrasion resistance. **Surface & Coatings Technology**, v 206, e 17, p. 3645-3649, mar 2012.

<http://www.dicionario.pro.br/index.php/Cromo> acessado as 23 horas de 06 de Maio de 2015

Anexo A: Trabalhos apresentados em Congressos

MANSUR, R.A.F.; MELLO, C.B; UEDA, M.; MORAES, R.O., Análise do comportamento tribológico de filmes finos de cromo implantados com nitrogênio. In: XXXV CBRAVIC, 2014 – Natal-RN; Resumo.

MANSUR, R.A.F.; MELLO, C.B.; UEDA, M.; SANTOS, N.M., Analysis of mechanical and tribological behavior of ion-implanted chrome thin films. In 13th International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition; 2015 - Buenos Aires-Argentina; Resumo.