

1 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS FILMES FINOS DE CROMO 2 TRATADOS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE PLASMA DE NITROGÊNIO 3 COM DESCARGA DC E DESCARGA DE CATODO OCO.

4 R.A.F. Mansur^{1,2*}; M. Ueda¹; N.M. Santos¹; C.B. Mello¹

5 ¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais- Laboratório Associado de Plasma, – São José dos Campos – SP

6 ²Instituto Tecnológico da Aeronáutica – Instituto de Estudos Avançados - São José dos Campos – SP

7 *raquel.alvim@gmail.com

8

9 **Resumo**

10 O objetivo deste trabalho é estudar
11 propriedades de superfícies de filmes de
12 cromo, depositados em aço carbono (SAE
13 1070) através da técnica *Magnetron*
14 *Sputtering*, tratado posteriormente com
15 nitrogênio, por implantação iônica por
16 imersão em plasma (3IP). Para o tratamento
17 3IP utilizam-se duas fontes de plasma
18 distintas: descarga DC e descarga tipo
19 catodo oco, durante uma hora. Ambos os
20 tratamentos foram realizados
21 sequencialmente à deposição do filme, sem
22 quebra de vácuo, na mesma câmara. Os
23 filmes resultantes foram caracterizados
24 através de DRX, XPS, MEV, teste de atrito
25 e nanoindentação. A análise por XPS
26 mostrou a formação de nitretos de cromo. O
27 ensaio de tribologia mostrou aumento do
28 coeficiente de atrito, para a amostra
29 implantada com descarga de catodo oco.
30 Todas as amostras tratadas por 3IP
31 apresentaram aumento da dureza. Os
32 resultados obtidos comprovaram a eficácia
33 do tratamento 3IP em filmes finos quanto à
34 formação de nitretos e à melhoria das suas
35 propriedades superficiais.

36

37 **Palavras-chave:** plasma, 3IP, *magnetron*,
38 filme fino, *sputtering*,

39

40 **1. Introdução**

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

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

60 Uma outra técnica de modificação de
61 superfícies é a deposição de filmes finos por
62 *Magnetron Sputtering* (MS), onde um alvo
63 (ou catodo) é bombardeado por um plasma
64 de descarga luminescente situado à sua
65 frente, removendo seus átomos, que se
66 condensam no substrato como um filme
67 fino (*Sputtering*). Há inúmeros materiais
68 que podem ser usados como alvos na
69 técnica de deposição por MS e um deles é o
70 Cromo. A grande vantagem da deposição
71 do filme de cromo por *Magnetron*
72 *Sputtering*, quando comparada à técnica de
73 eletrodeposição, é a quantidade mínima de
74 resíduos tóxicos.

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

90 Já o termo descarga por catodo oco tem
91 sido aplicado a quase todo tipo de descarga
92 em catodos com uma cavidade, no qual o

1 plasma é confinado ou parcialmente preso
2 pelas paredes do eletrodo que estavam no
3 potencial do catodo (MUHL; PEREZ,
4 2015).

5 O processo de implantação iônica por
6 imersão em plasma combina as vantagens
7 da nitretação por plasma e da implantação
8 iônica, além de tratar toda a área exposta ao
9 mesmo tempo em que os íons penetram na
10 superfície. (THOWARTH et al, 2000).
11 Além disso, o processo de implantação por
12 imersão em plasma é relativamente simples,
13 produzindo uma alta dose de íons de forma
14 rápida, eficiente e de baixo custo
15 (ANDERS, 2000). Pode-se combinar o
16 processo 3IP com o processo de deposição
17 de filmes por MS, associando assim as
18 vantagens que ambos trazem ao tratamento
19 superficial de materiais.

20 ZUBER et. al (2012), notou que as
21 condições abrasivas do meio podem
22 deteriorar o filme devido às diferenças de
23 propriedades entre filme e substrato. Sendo
24 assim, faz-se necessário que, além de
25 depositados, alguns filmes finos sejam
26 também tratados.

27 Este trabalho irá analisar as propriedades
28 do filme fino de cromo, tratado por
29 implantação iônica de plasma de nitrogênio
30 com descargas luminescente DC e de
31 catodo oco.

32 2. Metodologia

34 Três grupos de amostras de aço SAE
35 1070 foram utilizados como substrato neste
36 trabalho. Nos três grupos foram depositados
37 filmes finos de cromo através da técnica
38 *Magnetron Sputtering* convencional,
39 operado com corrente contínua, com tempo
40 de uma hora, potência de 100W, pressão de
41 trabalho de 10^{-2} mbar, alvo de cromo com
42 99,99% de pureza e gás argônio. Um dos
43 grupos de amostras, contendo o filme de
44 cromo depositado conforme descrito acima
45 e sem nenhum tratamento adicional, foi
46 adotado como referência.

47 Um segundo grupo de amostras foi
48 adicionalmente tratado, no mesmo sistema
49 de vácuo, por implantação iônica por
50 plasma de nitrogênio (3IP) com fonte de

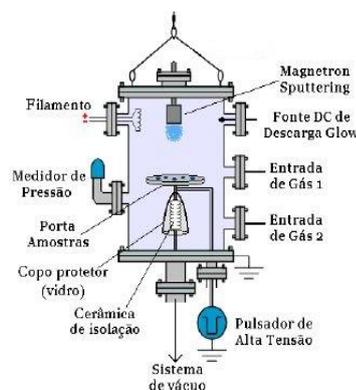
51 plasma com descarga DC, durante o tempo
52 de uma hora. Os parâmetros utilizados no
53 processo de implantação podem ser
54 observados na tabela 1. As amostras
55 tratadas por 3IP com descarga DC foram
56 nomeadas de DC1.

57 O terceiro grupo de amostras teve os
58 filmes de cromo tratados por 3IP e descarga
59 de catodo oco, no mesmo sistema de vácuo,
60 citado acima, porém a fonte de plasma com
61 descarga DC foi substituída por uma com
62 descarga por catodo oco. Este catodo é na
63 verdade um tubo de aço inox aberto nas
64 duas extremidades acoplado ao porta
65 amostras circular. Neste arranjo, o plasma é
66 produzido dentro do tubo, pois os pulsos de
67 alta tensão aplicados ao porta amostras são
68 também aplicados ao tubo. A descarga fica
69 confinada dentro do tubo, evitando o seu
70 espalhamento pela câmara e aumentando a
71 densidade do plasma. Os parâmetros de
72 processo da descarga por catodo oco estão
73 descritos na tabela 1, sendo as amostras
74 deste terceiro grupo identificadas como
75 CO1.

76 As figuras esquemáticas dos sistemas
77 utilizados e as fotografias das descargas
78 encontram-se nas figuras de 1 a 4.

80 Tab. 1. Parâmetros de Processo
81 descarga DC e Catodo Oco

Exp.	Pressão de Trabalho (mbar)	Tensão (kV)	I (A)
DC1	$6,3 \times 10^{-2}$	13	0,06
CO1	$3,8 \times 10^{-2}$	5	4,5



84 Fig.1 Equipamento 3IP – Descarga D
85

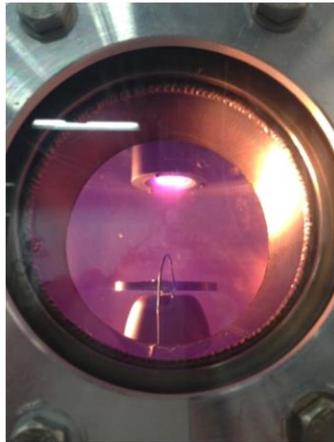


Fig.2. Fotografia Descarga DC

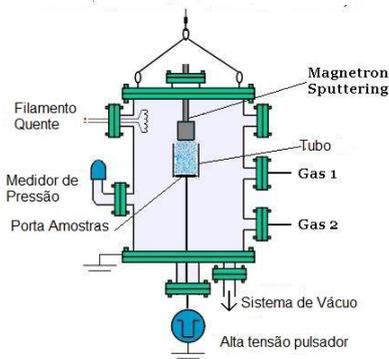


Fig.3 Esquema 3IP – Descarga por Catodo Oco



Fig.4 – Fotografia Descarga Catodo Oco

3. Resultados e Discussão

Para analisar o comportamento dos filmes finos de cromo tratados por 3IP, as seguintes caracterizações foram realizadas: DRX, XPS, teste de atrito, EDS e nanoindentação.

3.1. Análise por DRX

Analisando as cartas JCPDS, 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) que é referente ao CrN (222). Estes picos podem se sobrepor aos picos de cromo metálico, dificultando sua identificação (ver figura 5). Nas amostras tratadas no grupo de experimentos DC1, foi possível identificar um pico na região $37,5^\circ$ (2θ) como CrN (111), o que sugere a formação de nitreto nos filmes tratados. Para confirmar esta formação, realizou-se a análise da superfície por XPS, que identifica os estados de oxidação e os compostos químicos presentes.

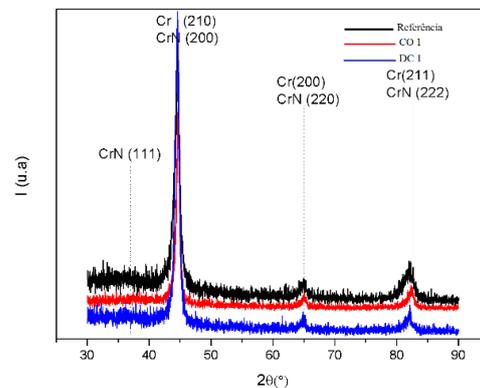


Fig. 5. Difratomogramas das amostras referências e tratadas

3.2 Resultados do XPS

A Figura 6 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 fotoemissões 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. 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).

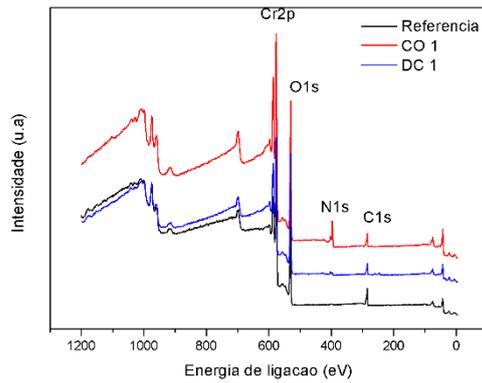


Fig.6 –Espectro XPS de longa Varredura

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. Observa-se na figura 7 maior quantidade de nitrogênio e menor quantidade de oxigênio na superfície da amostra CO1, quando comparada à amostra DC1. O aumento da quantidade de nitrogênio pode ser atribuído ao confinamento do plasma pela descarga por catodo oco, tornando-o mais denso em relação à quantidade de íons, enquanto que a ocorrência simultânea de *sputtering* (pulverização catódica) na superfície, ou seja, implantação e remoção de átomos, pode explicar a redução da concentração atômica do oxigênio para CO1. Para a amostra referência não houve implantação de nitrogênio, sendo a pequena quantidade de nitrogênio encontrada na superfície considerada residual.

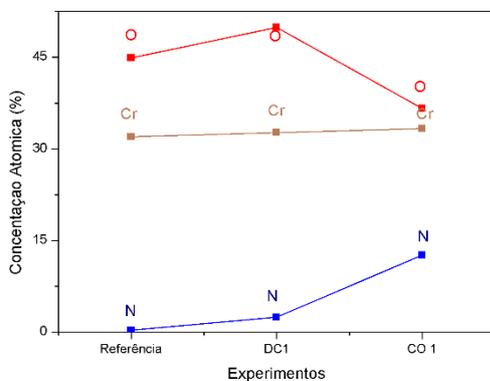


Fig. 7 Concentrações em % dos elementos

A região N1s das amostras CO 1 e DC 1, cujos picos foram decompostos em dois componentes, pode ser observada na figura 8. Para a amostra CO1 foram encontrados picos de nitretos de cromo nas formas CrN e Cr₂N, enquanto que para a amostra DC1 encontrou-se pico de nitreto de cromo somente na forma de CrN, com menor intensidade e menos deslocado para a direita, evidenciando que a descarga de catodo oco proporcionou uma maior implantação de nitrogênio, quando comparada à descarga DC.

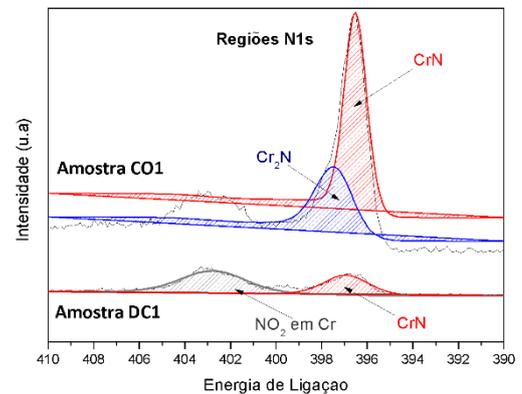


Fig. 8 – Região N1s das amostras CO1 e DC1

3.3 Teste de atrito

O teste de atrito foi realizado segundo a norma ASTM G99, em um tribômetro do tipo pino sobre disco, com uma esfera de alumina com 3 mm de diâmetro, a uma temperatura de 25,6°C. O teste de atrito mostrou que houve aumento do coeficiente de atrito médio da amostra CO1 em relação as amostras referência e DC1. Este aumento do coeficiente de atrito pode ter ocorrido devido à presença de mais fases de nitreto de cromo na amostra CO1 (CrN e Cr₂N) do que na amostra DC1 (nitreto de cromo somente na forma de CrN), conforme mostrado anteriormente no item 3.2.

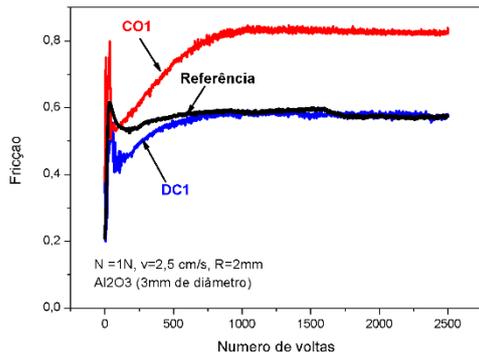


Fig.9 – Coeficiente de atrito médio encontrado nas amostras

As trilhas resultantes do ensaio de atrito foram avaliadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para verificar o comportamento do desgaste. Para a amostra DC1 observa-se na figura 10 (a) o rompimento do filme ao redor 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, caracterizando um desgaste adesivo. Na amostra CO1, o filme de cromo também foi removido, porém apresentou um comportamento semelhante ao meio da trilha da amostra DC1, caracterizando um desgaste predominantemente adesivo.

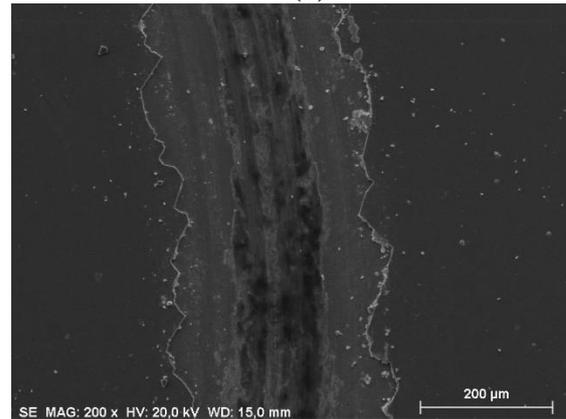
Foi realizada Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) no meio das trilhas, que confirmou o arrancamento do filme de cromo e exposição do substrato para todas as amostras (ver tabela 2). Não foram encontrados vestígios de alumina na trilha, indicando que não houve desgaste da esfera do tribômetro.

Tab.2 EDS realizado dentro das trilhas das amostras referência, DC1 e CO1

Exp.	Cr (%)	O (%)	Fe (%)
REF	4,4	23,01	72,59
DC1	4,54	11,09	83,27
CO1	4,42	19,14	75,98

36

(a)



37

38

(b)

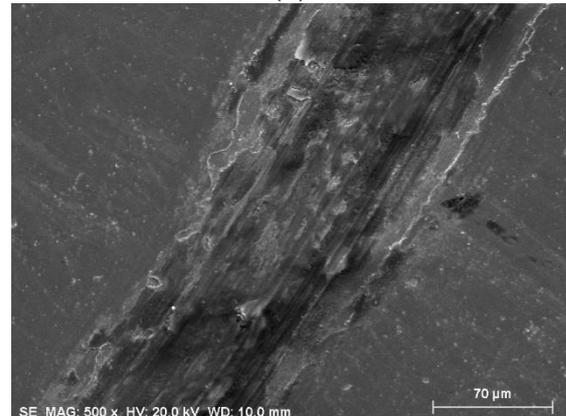


Fig.10 – Imagens das trilhas de desgaste das amostras DC1 (a) e CO1 (b)

39

40

41

42

3.4 Nanoindentação

Foi realizada nanoindentação na superfície das amostras em uma matriz 3x3, com 7 cargas de 0,4 a 25 mN. Os resultados (figura 11) mostram um aumento de dureza de 140% na amostra DC1 e 100 % na amostra CO1, em relação à dureza da amostra de referência. Este aumento pode ser atribuído à formação dos nitretos de cromo, que possuem elevada dureza (HOCHMAN,1988).

43

44

45

46

47

48

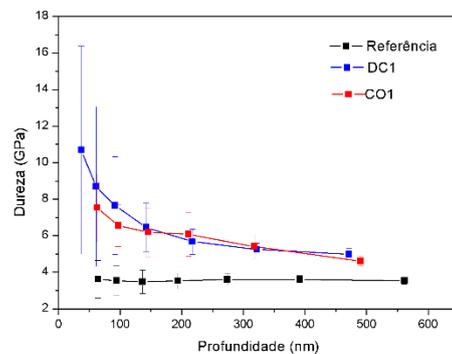
49

50

51

52

53



54

55

56

Fig. 11 Nanoindentação das amostras referência, CO1 e DC1

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

4. Conclusões

O processo 3IP desenvolvido neste trabalho para o tratamento de filmes finos de cromo, depositados primeiramente por MSDC, proporcionou melhorias significativas nas características dos filmes, em função da formação de nitretos de cromo nas formas de CrN e Cr₂N para CO1 e CrN para DC1.

Os filmes de cromo tratados apresentaram um bom comportamento tribológico, sendo que o grupo de amostras CO1 apresentou um aumento do coeficiente de atrito em relação às amostras referência e DC1. Ocorreu também aumento da dureza, em ambos os grupos de amostras tratadas, devido à formação dos nitretos de cromo.

Assim sendo, os processos 3IP, tanto por descarga DC quanto por descarga por catodo oco, podem ser utilizados para a formação de nitretos e consequente melhoria das propriedades dos filmes finos de cromo.

Agradecimentos

À CAPES, pelo financiamento deste estudo. Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), onde foi realizado o desenvolvimento deste trabalho; ao aluno de doutorado da COPPE-UFRJ, William Viana pela realização das medições de nanoindentação.

Referências

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

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.

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.

HOCHMAN R.F. "Effects of Nitrogen in Metal Surfaces" – **School of Materials Engineering, Georgia Institute of Technology**, 30332-0245, USA

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>>.

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

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.

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.

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.

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.

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.

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.