



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

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/02.02.15.14-TDI

**ESTUDO DOS EFEITOS DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA,
SPUTTERING E DEPOSIÇÃO EM DIFERENTES
MATERIAIS CAUSADOS PELA IMPLANTAÇÃO
IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (IIIP) NO
INTERIOR DE TUBOS CONDUTORES**

Carla da Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Carina Barros Mello, aprovada em 23 de fevereiro de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3NAA9M5>>

INPE
São José dos Campos
2017

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/2017/02.02.15.14-TDI

**ESTUDO DOS EFEITOS DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA,
SPUTTERING E DEPOSIÇÃO EM DIFERENTES
MATERIAIS CAUSADOS PELA IMPLANTAÇÃO
IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (IIIP) NO
INTERIOR DE TUBOS CONDUTORES**

Carla da Silva

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Carina Barros Mello, aprovada em 23 de fevereiro de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3NAA9M5>>

INPE
São José dos Campos
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Carla da.

Si38e Estudo dos efeitos de implantação iônica, sputtering e deposição em diferentes materiais causados pela implantação iônica por imersão em plasma (IIP) no interior de tubos condutores / Carla da Silva. – São José dos Campos : INPE, 2017. xxxvi + 173 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/02.02.15.14-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

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

1. Implantação iônica por imersão em plasma. 2. Sputtering.
3. Deposição no interior de tubos metálicos. I.Título.

CDU 533.92:537.561



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): **Carla da Silva**

Título: "ESTUDO DOS EFEITOS DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA, SPUTTERING E DEPOSIÇÃO EM DIFERENTES MATERIAIS CAUSADOS PELA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (IIIP) NO INTERIOR DE TUBOS CONDUTORES"

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

Dr. Mario Ueda



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

Dra. Carina Barros Mello



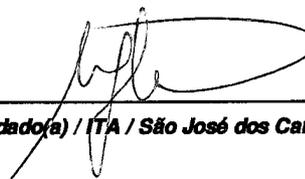
Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Luiz Angelo Berni



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

Dra. Maria Margareth da Silva



Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 23 de fevereiro de 2017

“Como poderei agradecer ao Senhor por tudo aquilo que ele fez em meu favor.”
(Salmo 115)

Para minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me sustentar em todos os momentos da minha vida. Tudo que sou e tenho devo a Ele.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais pela oportunidade de estudos e pela utilização de suas instalações e equipamentos. Agradeço também à Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela disponibilização da bolsa de mestrado.

O meu orientador, Dr. Mario Ueda, pela oportunidade, por todo conhecimento passado e por toda a ajuda ao longo do mestrado.

A minha orientadora, Dra. Carina Barros Mello, por todo auxílio durante a realização do mestrado.

A todos do grupo do Laboratório Associado de Plasma (LAP) pela ajuda e por todos os conhecimentos adquiridos através deles, especialmente à Samantha de Fátima Magalhães Mariano, por toda ajuda e apoio durante a realização do mestrado e também à Fernanda Sayuri Yamasaki, pelas infindáveis conversas, ajuda com o projeto, pelo apoio e amizade que fizeram com que as dificuldades fossem mais leves.

Aos professores do curso CMS na transmissão de todo conhecimento ao longo do curso.

O Dr. Helfried Reuther, pelas análises de Espectroscopia de Emissão de Elétrons Auger, ao Dr. Gelson Biscaia de Souza, pelas análises de nanoindentação e à Maria Lucia Brison, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.

Aos Viana, Paulo e Eder pelo suporte mecânico e pela produção dos tubos, amostras e máscaras.

À Mayse pela ajuda com os desenhos de Solidworks.

A minha família, meu noivo e meus amigos pelo apoio e compreensão.

Por fim, agradeço a todos que me ajudaram direta ou indiretamente no decorrer do mestrado.

RESUMO

Tratamentos superficiais foram realizados utilizando a implantação iônica por imersão em plasma (3IP), na presença de *sputtering* e deposição no interior de tubos metálicos visando, em particular, o estudo dos efeitos do *sputtering*. Entre várias configurações possíveis usando descarga luminescente em tubos condutores, este estudo foi realizado utilizando descarga de catodo oco como fonte de plasma, onde o catodo tem uma ou duas extremidades abertas. Estas configurações permitiram o estudo do plasma com alto confinamento e densidade, além dos tratamentos da superfície do interior de tubos metálicos cilíndricos para diferentes aplicações. Tubos de aço inoxidável de 16, 11, 4 e 1,1 cm de diâmetro e tubo de Ti-6Al-4V de 1,1 cm de diâmetro foram utilizados como catodo oco. Amostras de aço inoxidável 304, Ti-6Al-4V, titânio puro e lâminas de silício (utilizadas como monitor) dispostas no interior (e as vezes fora) dos tubos foram tratadas com 3IP de nitrogênio ou argônio visando melhores propriedades superficiais. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raio-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Perfilometria óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo, ensaios de tribologia tipo pino-sobre-disco, indentação instrumentada e espectroscopia por elétrons Auger. Os resultados destas análises mostraram modificações superficiais mais expressivas para os casos de descargas de catodo oco com uma extremidade fechada. Observou-se também nas amostras de silício que ocorreu deposição significativa de material removido da parede interna do tubo. A densidade do plasma apresentou a tendência de ser inversamente proporcional ao diâmetro do tubo, para uma determinada potência aplicada, o que resultou no aumento da temperatura do tubo quando se diminuiu o seu diâmetro. A utilização de uma tampa condutora numa das extremidades do tubo resultou em um plasma de catodo oco mais denso e estável. No tubo de menor diâmetro testado (1,1 cm) notou-se que houve a sobreposição da bainha, o que provavelmente reduziu a energia recebida pelos íons de nitrogênio. Nem a adição da tampa resolveu neste caso, sendo talvez possível reverter o caso com a aplicação de maior potência no pulso. Além de melhor compreensão dos processos de implantação, *sputtering* e deposição em 3IP de tubos condutores, a presente tese permitiu que o aumento da temperatura máxima obtida com essas descargas possibilitasse tratamentos em batelada de amostras de titânio e suas ligas com implantação de nitrogênio, obtendo-se TiN e Ti₂N.

Palavras-Chave: Implantação Iônica por Imersão em Plasma. *Sputtering*. Deposição no interior de tubos metálicos.

STUDY OF EFFECTS OF ION IMPLANTATION, SPUTTERING AND DEPOSITION IN DIFFERENT MATERIALS CAUSED BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION (PIII) INSIDE METAL TUBES

ABSTRACT

Aiming the study of sputtering effects, several surface treatments have been performed using plasma immersion ion implantation (PIII), in the presence of sputtering and deposition inside metal tubes. Among several possible configurations using glow discharges in conductive pipes, this study have been conducted using a hollow cathode as the plasma source, where the cathode has one or two open ends. These configurations allowed the study of plasmas with high confinement and density, in addition to the treatments of the inner surface of cylindrical metal tubes for different applications. Stainless steel tubes with 16, 11, 4 and 1.1 cm of diameter and Ti-6Al-4V tube with 1.1 cm of diameter were utilized as the hollow cathodes. Samples of stainless steel AISI304, Ti-6Al-4V, pure titanium and silicon wafer (used as monitors) placed inside (and sometimes outside) the tubes were treated by nitrogen or argon PIII aiming better surface properties. The specimens were characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy, optical profilometry, field emission scanning electron microscopy, pin-on-disk tribology tests, instrumented indentation and Auger electron spectroscopy. The results showed significant surface modifications for discharges in the hollow cathode with one closed end. It was also observed by silicon samples that occurred significant deposition of sputtered material in the tube inner wall. The plasma density exhibit the tendency of being inversely proportional to the tube diameter, for a determined applied power. PIII tests also showed an increase of the tube temperature, by decreasing its diameter. Using a conductive lid in one of the tube ends resulted in a denser and more stable hollow cathode plasma. In the smallest diameter tube tested (1.1 cm), it was noticed that the sheaths overlapping occurred, which probably reduced the energy of nitrogen ions being implanted. The addition of a lid did not solve this problem but it could be possible to reverse the case with a higher power high voltage pulser application. In addition to a better understanding of the ion implantation processes, sputtering and PIII deposition in conductive pipes, the present dissertation allowed the increase of the maximum temperatures obtained in such discharges, making it possible to carry out batch treatment of titanium samples and its alloys by nitrogen implantation, obtaining TiN and Ti₂N phases.

Keywords: Plasma Immersion Ion Implantation. Sputtering. Deposition inside metal tubes.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1 - Representação da curva de Paschen.	10
Figura 3.2 - Formação da bainha de plasma no interior de tubos metálicos. ...	11
Figura 3.3 - Perfil de concentração elementar obtido em aço inoxidável 304 após o tratamento com nitrogênio através de análises de Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES).	17
Figura 3.4 - Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de um íon altamente energético na superfície do material alvo.	19
Figura 4.1 - Esquema do sistema 3IP-CE.	27
Figura 4.2 - Esquema do sistema 3IP-LAP.	29
Figura 4.3 - Esquema do sistema 3IP-AT.....	30
Figura 4.4 – Disposição das amostras no tubo com as duas extremidades abertas.....	31
Figura 4.5 – Disposição das amostras no tubo com uma extremidade fechada.	33
Figura 4.6 – Disposição das amostras no tubo com tampa a 10 cm de distância.	34
Figura 4.7 - Esquema representativo da amostra presa numa haste durante o experimento de alta temperatura.	34
Figura 4.8 - Volume de interação: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados.	37
Figura 4.9 - Esquema do sistema pino-sobre-disco.	40

Figura 4.10 - Representação esquemática do perfil da superfície (a) durante e (b) após a indentação com uma ponta Berkovich.....	43
Figura 5.1 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 1 hora..	48
Figura 5.2 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas.	49
Figura 5.3 - Imagens obtidas por MEV (a) Amostra de aço inoxidável 304 sem tratamento com aumento de 500x; (b) Amostra do experimento de 1 hora com aumento de 500x; (c) Amostra do experimento de 2 horas com aumento de 500x e (d) 1000x.	50
Figura 5.4 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e dos experimentos realizados durante a) 1 hora e b) 2 horas.....	52
Figura 5.5 - Micrografia das amostras de aço inoxidável 304: a) padrão, das amostras tratadas durante 1 hora: b) A3 e c) A5 e das amostras tratadas por 2 horas: d) A6, e) A7 e f) A10 após o ensaio de tribologia.	53
Figura 5.6 - Perfilometria óptica das amostras de aço inoxidável 304: a) padrão, das amostras tratadas por 1 hora b) A3 e c) A5.	54
Figura 5.7 - Perfilometria óptica das amostras de aço inoxidável 304: a) padrão, das amostras tratadas por 2 horas b) A6 e c) A7 e d) A10.	55
Figura 5.8 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra B6.	56
Figura 5.9 - Perfil de profundidade elementar obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger das amostras a) A32 tratada durante 1 hora e b) A12 tratada durante 2 horas.	56
Figura 5.10 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 1 hora e 30 minutos para as amostras dispostas na tampa.....	59

Figura 5.11 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 1 hora e 30 minutos para as amostras dispostas no interior do tubo.....	60
Figura 5.12 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 1 hora e 30 minutos para as amostras dispostas no exterior do tubo.....	60
Figura 5.13 - Imagens obtidas por MEV das amostras de aço inoxidável 304 com tratamento com aumento de 1000x (a) A21, (b) A25, (c) A26 e (d) A28.....	61
Figura 5.14 – Disposição das amostras na tampa.	62
Figura 5.15 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício das amostras a) A7; b) A21; c) A30 e d) A36.	63
Figura 5.16 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e das amostras dispostas no a) exterior do tubo, b) interior do tubo e c) tampa.....	64
Figura 5.17 - Perfil de profundidade elementar obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger da amostra A46 de silício disposta na tampa utilizada como monitor do tratamento interno do tubo com tampa pulsada.....	65
Figura 5.18 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.	68
Figura 5.19 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no exterior do tubo.	68
Figura 5.20 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 dispostas na tampa após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas.	69

Figura 5.21 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício das amostras a) B11 (interior) b) B8 (tampa).....	70
Figura 5.22 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra A34 disposta no interior do tubo após o tratamento com diferentes aumentos a) 20 kx e b) 50 kx.	70
Figura 5.23 - Imagens obtidas por MEV-EC da superfície da amostra A39 disposta na tampa após o tratamento.....	71
Figura 5.24 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e das amostras dispostas a) no interior do tubo e b) na tampa.....	72
Figura 5.25 - Perfil de profundidade elemental obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger para a amostra B1 de silício disposta na tampa após a implantação de íons de nitrogênio utilizando uma tampa a 10 cm de distância do tubo.....	73
Figura 5.26 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após 3IP durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.....	75
Figura 5.27 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no exterior do tubo.	75
Figura 5.28 - Difractogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas na tampa.	76
Figura 5.29 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício das amostras a) B18 e b) B22 com um aumento de 60 kx.	77
Figura 5.30 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra A41 disposta no interior do tubo após o tratamento com diferentes aumentos a) 20,2 kx e b) 50 kx.	77

Figura 5.31 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra A48 disposta na tampa após o tratamento com diferentes aumentos a) 20 kx e b) 50 kx. .	78
Figura 5.32 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e dos experimentos dispostos: a) interior do tubo e b) na tampa.....	79
Figura 5.33 - Perfil de profundidade elementar obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger da amostra B27 após o tratamento utilizando o gás argônio e a tampa pulsada.	79
Figura 5.34 - Difrátogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas na tampa.	81
Figura 5.35 - Difrátogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.	82
Figura 5.36 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra B26 com aumento de 122 Kx.....	83
Figura 5.37 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra A54 disposta no interior do tubo após o tratamento com diferentes aumentos a) 20 kx e b) 50 kx.	83
Figura 5.38 - Perfil de profundidade elementar obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger para as amostras de silício: a) B17 (interior do tubo) e b) A13 (tampa) após o tratamento com argônio utilizando uma tampa distante 10 cm do tubo.....	85
Figura 5.39 - Difrátogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.	87
Figura 5.40 - Imagens obtidas por MEV das amostras de aço inoxidável 304 com tratamento com aumento de 1000x (a) B5, (b) B6, (c) B7 e (d) B8.	88

Figura 5.41 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra B7 de aço inoxidável 304 com tratamento com aumento de (a) 15.000x, (b) 100.000x. . 89	89
Figura 5.42 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e do experimento disposto no interior do tubo..... 89	89
Figura 5.43 – Disposição das amostras no interior do tubo. 91	91
Figura 5.44 - Difratoformas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo. 91	91
Figura 5.45 - Difratoformas de Raios X das amostras de Titânio puro após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo. 92	92
Figura 5.46 - Difratoformas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo. 92	92
Figura 5.47 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra A51 com aumento de 50 Kx..... 93	93
Figura 5.48 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de (a) aço inoxidável 304, (b) Ti-6Al-4V e (c) titânio puro tratadas com aumento de 20.000x..... 94	94
Figura 5.49 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e do experimento disposto no interior do tubo das amostras de a) aço inoxidável 304 e b) titânio puro..... 95	95
Figura 5.50 - Difratoformas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 50 minutos para as amostras dispostas na tampa..... 97	97
Figura 5.51 - Difratoformas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo. 98	98

Figura 5.52 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra A6 com aumento de 50 Kx.....	98
Figura 5.53 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra B10 disposta no interior do tubo após o tratamento.....	99
Figura 5.54 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e da disposta no interior do tubo.....	100
Figura 5.55 - Perfil de profundidade elemental obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger da amostra A6 disposta no interior do tubo após o tratamento utilizando a tampa a 10 cm de distância.....	101
Figura 5.56 – Disposição das amostras no interior do tubo.	103
Figura 5.57 - Difrátogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.	104
Figura 5.58 - Difrátogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.	105
Figura 5.59 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra A59 com aumento de 40 Kx.....	106
Figura 5.60 – Regiões da amostra de aço inoxidável 304 no (a) centro da amostra e (b) na borda tratada com aumento de 20 kx.	106
Figura 5.61 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de aço inoxidável 304 no (a) centro da amostra e (b) na borda tratada com aumento de 20 kx.	107
Figura 5.62 – Região da amostra de Ti-6Al-4V no (a) centro da amostra e (b) na borda tratada com aumento de 20 kx.	108
Figura 5.63 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de Ti-6Al-4V no (a) centro da amostra e (b) na borda tratada com aumento de 20 kx.	108

Figura 5.64 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e do experimento disposto no interior do tubo na região central das amostras de a) aço inoxidável 304 e b) Ti-6Al-4V.....	110
Figura 5.65 - Montagem do experimento com o uso de tampa e da grade de tungstênio.....	112
Figura 5.66 - Disposição das amostras para a realização do experimento com o uso de tampa e da grade de tungstênio.	112
Figura 5.67 - Difratoformas de Raios X das amostras de aço inoxidável após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior e exterior do tubo.	113
Figura 5.68 - Difratoformas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.	114
Figura 5.69 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de silício disposta no (a) exterior e (b) e interior do tubo com aumento de 50 kx.	115
Figura 5.70 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de aço inoxidável disposta no (a) exterior e (b) e interior do tubo com aumento de 50 kx.	116
Figura 5.71 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de Ti-6Al-4V disposta no (a) exterior e (b) e interior do tubo com aumento de 5 kx.	117
Figura 5.72 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e do experimento disposto no interior do tubo das amostras de a) aço inoxidável 304 e b) Ti-6Al-4V.....	119
Figura 5.73 - Difratoformas de Raios X das amostras de aço inoxidável após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas no sistema 3IP-AT.	121

Figura 5.74 - Difratogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas no sistema 3IP-AT.	122
Figura 5.75 - Difratogramas de Raios X das amostras de titânio puro após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas no sistema 3IP-AT.	122
Figura 5.76 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de (a) aço inoxidável 304, (b) Ti-6Al-4V e (c) titânio puro após o tratamento realizado no sistema 3IP-AT.	123
Figura 5.77 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e das amostras de (a) Aço inoxidável 304, (b) Ti-6Al-4V e (c) titânio puro após o tratamento no sistema 3IP-AT.	124
Figura 5.78 – Perfis de dureza da amostra referência e da amostra de aço inoxidável 304 após o tratamento em diferentes configurações. .	126
Figura 5.79 – Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V após o tratamento em diferentes configurações.....	130
Figura A.1 - Foto do arranjo experimental dentro da câmara 3IP-CE	158
Figura A.2 - Mapeamento da temperatura de: a) aquecimento e b) resfriamento do experimento em diferentes pressões.....	160
Figura A.3- Mapeamento da temperatura de: a) aquecimento e b) resfriamento durante a realização do experimento.....	161
Figura A.4 - Mapeamento da temperatura do sistema durante a realização do experimento.	162
Figura B.1 - Foto do arranjo experimental dentro da câmara 3IP-CE	163
Figura C.1 - Interface do programa TRIM.	167
Figura C.2 - Perfil de profundidade elementar da amostra de silício exposto ao plasma durante 2 horas (configuração A2).....	168

Figura C.3 – Representação gráfica da distribuição e do comportamento dos íons de nitrogênio. 169

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 - Configuração adotada para a realização dos experimentos, tubo com duas extremidades do tubo abertas.....	31
Tabela 4.2 - Configuração adotada para a realização dos experimentos, tubo com uma extremidade fechada.....	32
Tabela 4.3 - Configuração adotada para a realização dos experimentos, tampa a 10 cm de distância do tubo.....	33
Tabela 5.1 - Parâmetros utilizados nos experimentos de: (a) 1 hora e (b) 2 horas.....	47
Tabela 5.2 - Coeficiente de atrito das amostras antes e após o tratamento de 1 e 2 horas.....	51
Tabela 5.3 - Largura da trilha após o ensaio de tribologia.	53
Tabela 5.4 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 11 cm com uma extremidade fechada.....	58
Tabela 5.5 - Coeficiente de atrito médio das amostras.	64
Tabela 5.6 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 11 cm com tampa a 10 cm do tubo.....	67
Tabela 5.7 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento utilizando a tampa a 10 cm de distância.....	72
Tabela 5.8 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo 11 cm com uma extremidade fechada (argônio).....	74
Tabela 5.9 - Coeficiente de atrito médio das amostras.	78
Tabela 5.10 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tampa a 10 cm de distância do tubo (argônio).....	80

Tabela 5.11 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 4 cm com duas extremidades abertas.	86
Tabela 5.12 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 4 cm com uma extremidade fechada.	90
Tabela 5.13 - Coeficiente atrito médio das amostras.	95
Tabela 5.14 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 4 cm com tampa a 10 cm de distância.	96
Tabela 5.15 - Coeficiente atrito médio das amostras.	99
Tabela 5.16 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 1,1 cm com uma extremidade fechada.	103
Tabela 5.17 - Análise de EDS para a região central e de borda da amostra.	109
Tabela 5.18 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 1,1 cm com uma extremidade fechada e com grade de tungstênio.	111
Tabela 5.19 - Análise de EDS para a amostra disposta no exterior e no interior do tubo.	115
Tabela 5.20 - Análise de EDS para a amostra disposta no exterior e no interior do tubo.	116
Tabela 5.21 - Análise de EDS para a amostra disposta no exterior e no interior do tubo.	118
Tabela 5.22 - Coeficiente de atrito médio do aço inoxidável e Ti-6Al-4V.	118
Tabela 5.23 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, sistema 3IP-AT.	120
Tabela 5.24 – Correlação entre as configurações utilizadas, formação de fases após o tratamento, coeficiente de atrito com a dureza superficial obtida nas amostras de aço inoxidável 304.	129

Tabela 5.25 - Correlação entre as configurações utilizadas, formação de fases após o tratamento, coeficiente de atrito com a dureza superficial obtida nas amostras de Ti-6Al-4V.....	132
Tabela A.1 - Condições adotadas para a realização da otimização (1ª tentativa).....	154
Tabela A.2 - Condições adotadas para a realização da otimização (2ª tentativa).....	154
Tabela A.3 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª tentativa).	155
Tabela A.4 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (2ª parte/ 1ª tentativa).....	156
Tabela A.5 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (2ª parte/ 2ª tentativa).....	157
Tabela A.6 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª parte/ 1ª tentativa).....	158
Tabela A.7 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª parte/ 2ª tentativa).....	159
Tabela A.8 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª parte/ 3ª tentativa).....	160
Tabela B.1 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (1ª tentativa).	164
Tabela B.2 - Efeito da pressão na descarga.	165
Tabela B.3 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (2ª tentativa).	165
Tabela B.4 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª tentativa).	166
Tabela B.5 - Dados da temperatura do sistema.	166

LISTA DE ABREVIações

3IP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
3IP-CE	Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Componentes Espaciais
3IP-N	Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio
3IP-AT	Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Alta Temperatura
3IP-LAP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma do Laboratório Associado de Plasma
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EC	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

LISTA DE SÍMBOLOS

γ_N	Austenita expandida
λ_D	Comprimento de Debye
ϵ_0	Permissividade Elétrica no vácuo
κ	Constante de Boltzmann
e	Carga do Elétron
ω_{pe}	Frequência de Oscilação Eletrônica do Plasma
τ	Tempo entre colisões
γ_{SE}	Coefficiente de Emissão de Elétrons Secundários
τ_i	Tempo de implantação
f	Frequência de Plasma
τ_p	Largura de Pulso
f_p	Frequência de pulso
λ	Comprimento de Onda
\varnothing	Diâmetro do tubo
σ	Erro da análise

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1. Conceitos básicos sobre plasmas.....	5
3.2. Implantação iônica por Feixe de Íons	8
3.3. Implantação iônica por Imersão em Plasma (3IP)	8
3.4. Tratamentos 3IP por descarga de catodo oco	9
3.4.1. Ruptura da descarga	9
3.4.2. Bainha de alta tensão	11
3.4.3. Dose implantada.....	13
3.4.4. Dose retida	16
3.4.5. Estimativa da temperatura.....	17
3.5. Interação do íon incidente com a superfície do material alvo	19
3.6. Fenômeno da Implantação iônica.....	20
3.7. Sputtering	20
3.8. Deposição.....	21
3.9. Materiais utilizados como monitores dos tratamentos e como materiais dos tubos	21
3.9.1. Aço inoxidável austenítico 304	22
3.9.2. Titânio e suas ligas	22
3.9.3. Lâminas de silício	23
4. METODOLOGIA	25

4.1.	Preparação e limpeza dos substratos.....	25
4.2.	Sistemas de tratamentos 3IP.....	26
4.2.1.	Sistema 3IP-CE.....	26
4.2.2.	Sistema 3IP-LAP.....	28
4.2.3.	Sistema 3IP-AT.....	29
4.3.	Configurações tubulares adotadas.....	30
4.3.1.	Configuração A.....	30
4.3.2.	Configuração B.....	31
4.3.3.	Configuração C.....	33
4.3.4.	Configuração D.....	34
4.4.	Técnicas de caracterização das amostras.....	35
4.4.1.	Perfilometria Óptica.....	35
4.4.2.	Difração de Raio- X (DRX).....	35
4.4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC).....	38
4.4.5.	Ensaio de tribologia.....	39
4.4.6.	Espectroscopia de Elétrons Auger.....	41
4.4.7.	Nanoindentação.....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1.	Tubo de 11 cm de diâmetro.....	47
5.1.1.	Configuração A2.....	47
5.1.2.	Configuração B3.....	58
5.1.3.	Configuração C2.....	66

5.1.4.	Configuração B3 (Implantação de argônio)	74
5.1.5.	Configuração C2 (Argônio)	80
5.2.	Tubo de 4 cm de diâmetro	86
5.2.1.	Configuração A1	86
5.2.2.	Configuração B2	90
5.2.3.	Configuração C1	96
5.3.	Tubo de 1,1 cm de diâmetro	101
5.3.1.	Configuração B1 (Tubo aço inoxidável)	102
5.3.2.	Configuração B1 (Tubo de titânio)	110
5.3.3.	Configuração D (Sistema 3IP-AT)	120
5.4.	Nanoindentação	125
5.5.	Comparação entre os experimentos	132
6.	CONCLUSÃO	139
7.	TRABALHOS FUTUROS	143
APÊNDICE A: OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA COM TUBO DE 4 CM DE DIÂMETRO.....		153
APÊNDICE B: OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA COM TUBO DE 16 CM DE DIÂMETRO.....		163
APÊNDICE C: SIMULAÇÕES POR TRIM.....		167
APÊNDICE D: TRABALHOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS.....		171
C.1.	Revistas	171
C.2.	Congresso Internacional	171
C.3.	Congresso Nacional.....	172
ANEXO A: MENÇÃO HONROSA.....		173

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, um grande avanço tecnológico industrial vem ocorrendo, alimentando uma busca pela melhoria da qualidade dos materiais e suas superfícies, ou seja, a melhoria de suas propriedades e em particular suas propriedades superficiais sem modificações no *bulk*, a fim de aplicá-las em diferentes ramos industriais.

Diversas técnicas de modificação de superfícies estão sendo atualmente estudadas a fim de se promover a melhoria das propriedades de superfícies de diferentes materiais [1-4]. Dentre as técnicas conhecidas de modificação de superfície, a implantação iônica por imersão em plasma (3IP), vem se destacando por ser uma técnica na qual há grandes mudanças nas propriedades químicas e físicas da superfície dos materiais, sem mudança do seu *bulk*.

Para se obter tratamentos de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) mais efetivos, estudos avançados desta técnica vêm sendo realizados adotando-se uma configuração de descarga de catodo oco [5,6]. Nesta configuração é possível alcançar um alto confinamento do plasma e conseqüentemente uma alta densidade pode ser obtida, resultando em 3IP de alto desempenho. Outra vantagem do catodo oco é possibilitar descargas para tratar superfícies tubulares com aplicações diretas, por exemplo, em indústrias petroquímicas, em que tais superfícies necessitam de um revestimento reforçado por serem expostas a condições e ambientes agressivos.

Materiais como aço inoxidável, alumínio e suas ligas, ligas de titânio, entre outros, são amplamente utilizados na ciência e na indústria, atendendo as propriedades requisitadas para a sua aplicação. Entre eles, as ligas de aço inoxidável se tornaram atrativas por possuírem boas propriedades, como excelente resistência à corrosão e à oxidação, apesar de tal material não apresentar uma boa dureza e resistência ao desgaste [6].

O tratamento superficial do aço inoxidável por 3IP resulta na melhoria da dureza e da resistência ao desgaste deste material, sem que ocorra a redução de sua resistência à corrosão [6,7]. Este fato ocorre devido à formação da fase austenita expandida, que colabora para que esta propriedade original do material seja mantida. Por outro lado, o titânio e suas ligas (Ti-6Al-4V) são amplamente utilizados em diversos ramos, como, na indústria aeronáutica, química, petrolífera, entre outras, devido ao fato deste material apresentar boas propriedades mecânicas. Entretanto, a sua aplicação é limitada em elevadas temperaturas, superiores à 600°C, devido a sua baixa resistência à oxidação [8-10].

No Capítulo 2 encontram-se os objetivos da presente dissertação. A revisão bibliográfica reunindo as informações básicas para um melhor entendimento do trabalho está descrita no Capítulo 3. No Capítulo 4 são apresentados detalhadamente o procedimento experimental e as configurações adotadas para a realização dos experimentos. Os resultados obtidos e suas respectivas discussões são apresentados no Capítulo 5. Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões desta dissertação.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação é investigar os efeitos da implantação, *sputtering* e deposição no processo de implantação iônica por imersão em plasma em tubos metálicos, em particular conduzir estudos detalhados em tubos de aço inoxidável austenítico ABNT 304 que será usado como material condutor representativo.

Os objetivos específicos do trabalho proposto são:

- Estudar o efeito do *sputtering*, implantação e deposição em diferentes tamanhos de tubos condutores.
- Verificar a deposição dentro dos tubos via *sputtering* de elementos metálicos (Fe, Ni, Cr) presentes na liga de aço inoxidável 304.
- Observar como ocorre o *sputtering*, implantação e deposição variando: tempo de tratamento, tamanho, configuração e montagem dos substratos tubulares.
- Investigar a uniformidade e profundidade da formação da fase austenita expandida após o 3IP de nitrogênio.
- Caracterizar a superfície das amostras modificadas (usadas como monitores do processo, dentro dos tubos principalmente), após o tratamento de 3IP de nitrogênio.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será realizada uma breve abordagem de aspectos importantes de tratamento de superfícies por 3IP em tubos condutores, para um melhor entendimento do presente trabalho.

3.1. Conceitos básicos sobre plasmas

Plasma é um gás quase neutro com partículas carregadas e neutras, que exibem um comportamento coletivo, e em que os movimentos destas partículas dependem de condições locais e remotas [11].

Alguns critérios são adotados para que um gás ionizado seja considerado um plasma:

Neutralidade macroscópica:

- Na ausência de perturbações externas, o plasma é geralmente macroscopicamente neutro. Isto quer dizer que em condições de equilíbrio (com ausência de forças externas), em um volume de plasma suficientemente grande contendo um número elevado de partículas, mas suficientemente pequeno comparado com o comprimento característico de variação dos parâmetros macroscópicos, tais como densidade e temperatura, a carga elétrica total é igual à zero. No interior do plasma os campos das cargas positivas e negativas microscópicas são cancelados entre si e a carga espacial líquida é zero em qualquer região macroscópica. Se a neutralidade macroscópica não fosse mantida, a energia potencial associada com a força de Coulomb resultante poderia ser enorme comparada à energia cinética térmica das partículas [12].

Blindagem de Debye:

- O comprimento de Debye é um importante parâmetro físico para a descrição do plasma, o qual proporciona a medida da distância na qual a influência do campo elétrico de uma partícula individual (ou de uma superfície com potencial não nulo) é sentida pela outra partícula carregada dentro do plasma. Ou seja, quando uma carga positiva ou negativa é inserida no plasma, ela mudará a distribuição de carga local atraindo ou repelindo os elétrons. O resultado é uma densidade adicional de carga espacial negativa (positiva) que irá cancelar o efeito da carga inicial a distâncias maiores em relação ao comprimento característico de Debye que é dado pela seguinte fórmula:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 \kappa T_e}{n e^2} \right)^{1/2}, \quad (3.1)$$

onde λ_D é proporcional à raiz quadrada da temperatura (T_e) e inversamente proporcional à raiz quadrada da densidade dos elétrons (n), onde e , ϵ_0 e κ são respectivamente a carga do elétron, a permissividade no vácuo e a constante de Boltzmann.

- Para atender o critério do plasma, ele deve ser denso o suficiente para que o comprimento de Debye seja muito menor que as dimensões da câmara, $\lambda_D \ll L$.

Ou seja, o plasma deve ser neutro o suficiente para que o número de íons seja igual ao de elétrons, porém, não deve ser neutro totalmente, pois todas as forças eletromagnéticas seriam anuladas.

- O número de partículas na esfera de Debye deve ser muito maior que um, $ND \gg 1$.

Onde, o número de partículas na esfera de Debye é dado pela seguinte fórmula:

$$ND = n \frac{4}{3} \pi \lambda D^3 \quad (3.2)$$

Este conceito de blindagem somente é válido se existirem partículas suficientes na nuvem carregada.

- Uma importante propriedade é a estabilidade de sua neutralidade macroscópica. Quando um plasma é perturbado do seu estado de equilíbrio, o campo elétrico resultante das cargas espaciais internas provoca um movimento coletivo de partículas carregadas que tendem a restaurar a sua neutralidade inicial. Este movimento coletivo é caracterizado por uma frequência natural de oscilação conhecida como frequência de oscilação eletrônica de plasma dada pela seguinte fórmula:

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 M_e} \right)^{1/2}, \quad (3.3)$$

onde M_e é a massa do elétron.

O último critério é relacionado com a frequência de oscilação (ω) e o tempo entre as colisões (τ), sendo assim, para que o gás seja um plasma, tal valor deve ser maior que um, $\omega\tau > 1$.

3.2. Implantação Iônica por Feixe de Íons

A implantação iônica por bombardeio de feixe de íons é uma técnica tradicional na qual os íons são extraídos do plasma, através do campo elétrico. Os íons então são focalizados e acelerados através de uma região de alto vácuo formando um feixe de alta energia e bombardeiam a superfície do material a ser tratado. Tal processo não é usualmente utilizado no tratamento de componentes industriais devido a algumas limitações, como a incapacidade de tratamentos uniformes em superfícies com geometrias complexas, além da necessidade de se tratar uma peça por vez e, finalmente, devido ao seu elevado custo.

Entretanto, na finalização de *chips* para computadores, celulares, etc., o método é amplamente utilizado. Pois, as superfícies a serem tratadas são planas (lâminas de silício) e o feixe pode ser controlado com precisão e facilmente varrer o plano das lâminas. Cogitam-se como alternativa, desenvolvimentos de sistemas 3IP (*plasma doping*) para implantações ultra rasas de diferentes elementos, visando chips de tamanhos ainda mais reduzidos que os atuais [13,14]. Por outro lado, estão em testes o desenvolvimento de chips a base de *quantum dots*, para aumentar a velocidade de processamento e redução de potência consumida, para resolver questões de excesso de potência necessária que estão ocorrendo nos celulares recentemente lançados [15].

3.3. Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP)

Atualmente, processos de modificação de superfície por implantação iônica por imersão em plasma vêm sendo utilizados de maneira mais abrangente, por ser uma técnica extremamente eficiente que pode ser realizada tridimensionalmente em peças ou em superfícies com geometria complexa. E ainda mais neste processo, há a possibilidade de se tratar várias peças ao

mesmo tempo (tratamentos por batelada) [16,17]. Este procedimento é essencial para aplicações de alto risco como nas áreas espaciais e médicas, evitando-se assim diferenças muito significativas das propriedades dos componentes tratados, o que poderia levar a falhas catastróficas daqueles componentes em tais aplicações críticas.

No processo de modificação de superfície por 3IP o substrato a ser tratado fica completamente imerso em um plasma, onde irá receber pulsos de alta tensão negativa, repetidamente. Os elétrons próximos ao substrato serão repelidos através da diferença de potencial, em tempos menores que $1/\omega_{pe}$. A seguir, o substrato irá adquirir uma distribuição de cargas positivas ao seu redor, ou seja, haverá a formação da bainha de plasma, a partir da qual são extraídos os íons que serão então implantados e incorporados à rede cristalina do material, promovendo mudanças em suas propriedades superficiais [18].

3.4. Tratamentos 3IP por descarga de catodo oco

Neste projeto, a configuração de descarga de catodo oco cilíndrico foi adotada, na qual o plasma será gerado no interior de um tubo metálico. Alguns conceitos básicos são necessários para o entendimento de como ocorre a descarga nesta configuração, os quais são descritos nos subitens a seguir.

3.4.1. Ruptura da descarga

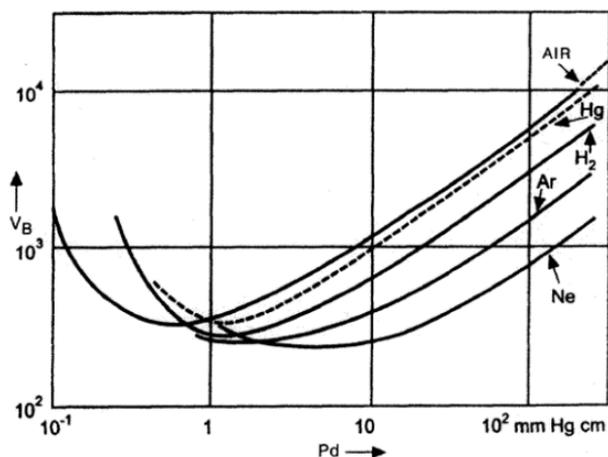
O processo de ruptura da descarga se inicia quando um elétron disperso perto do catodo é acelerado para o ânodo através de um campo elétrico aplicado. Após a obtenção de energia suficiente, o elétron irá colidir com um átomo de gás neutro e o converterá em um íon carregado positivamente (A^+). Durante tal processo há a conservação de carga, ou seja, dois elétrons serão liberados e irão colidir com dois átomos adicionais de gás neutro, fazendo com que se

obtenha a geração de mais íons e elétrons. Os íons irão se movimentar em direção oposta onde irão colidir com o cátodo, ejetando assim entre outras partículas os elétrons secundários. Há o efeito cascata até que a corrente seja suficientemente alta e finalmente provoque a ruptura do gás.

Na prática, sabe-se que existe um valor mínimo de tensão a ser aplicado a fim de que ocorra a ruptura da descarga, sendo determinado através da lei de Paschen (Fig.3.1), onde a tensão de ruptura de um gás será relacionada ao produto entre sua pressão e a distância dos eletrodos.

Para se alcançar melhores resultados de descarga, não se deve trabalhar com as condições dos extremos da curva, devido ao fato de haver poucas colisões, no lado esquerdo da curva. Por outro lado, no lado direito da curva, o livre caminho médio fica muito curto, e os íons perdem muita energia entre as colisões.

Figura 3.1 - Representação da curva de Paschen.



Fonte: [19].

O comportamento da ruptura dielétrica do argônio está representado na Figura 3.1. Considerando que a distância entre os eletrodos é de 10 cm e a pressão utilizada é de 1 mmHg, a tensão necessária para acontecer a ruptura da descarga é de cerca de 600 V. Para pd acima daquele mínimo em tensão, a tensão de ruptura vai aumentando, assim como para pd abaixo do mínimo, a

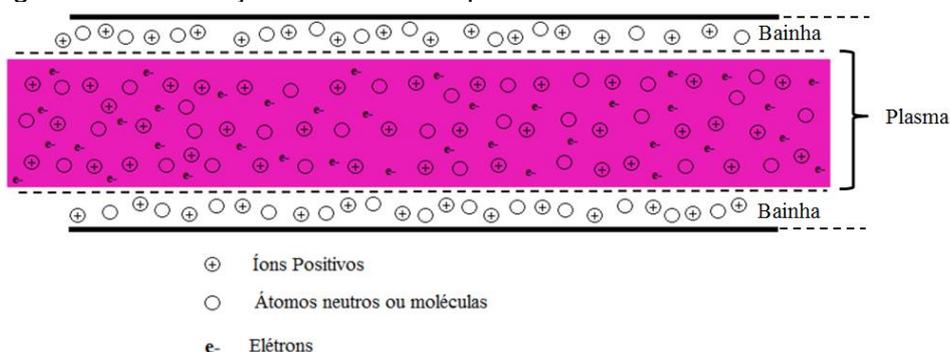
tensão de ruptura cresce, embora neste gráfico não esteja explícito para o caso do argônio. Entretanto, para o gráfico do hidrogênio e outros gases, estes comportamentos são mais evidentes. O comportamento das descargas de nitrogênio é parecido com o do argônio e do hidrogênio [20].

Na descarga de catodo oco, um grande número de átomos e íons irá atingir a superfície do catodo durante o pulso de alta tensão, aumentando a eficiência da emissão de elétrons secundários nesta superfície. Além disto, cada elétron gerado irá realizar mais colisões de excitação e ionização, aumentando assim a densidade de corrente e a taxa do *sputtering* [18]. O confinamento dos elétrons na descarga de catodo oco é aumentado substancialmente pelo efeito pendular [21,22].

3.4.2. Bainha de alta tensão

No processo 3IP, um substrato imerso no plasma recebe pulsos negativos de alta tensão, os elétrons serão repelidos de volta para o plasma por uma diferença de potencial e os íons serão acelerados em direção à superfície do substrato. O substrato irá adquirir uma distribuição de cargas positivas ao seu redor, ou seja, haverá a formação da bainha de plasma, que corresponde a uma região onde a neutralidade elétrica é quebrada, a qual possibilita a implantação de íons no substrato a ser tratado.

Figura 3.2 - Formação da bainha de plasma no interior de tubos metálicos.



Fonte: Produção do autor

A bainha formada a partir da implantação iônica por imersão em plasma é conhecida como bainha matricial. Devido à alta tensão negativa aplicada, os elétrons são repelidos imediatamente da região da bainha inicial, deixando apenas os íons conforme uma disposição matricial. Aplicando a equação de Poisson para um plasma podemos escrever a bainha matricial como [23-25]:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{en_b}{\epsilon_0} \quad (3.4)$$

Onde se realiza a variação linear do campo elétrico (E) em relação à x:

$$E = \frac{en_b}{\epsilon_0} x \quad (3.5)$$

Ao realizar a integração $\frac{dV}{dx} = -E$, obtemos um perfil parabólico, onde:

$$V = \frac{en_b}{\epsilon_0} \frac{x^2}{2} \quad (3.6)$$

A espessura da bainha é finalmente obtida fazendo: $V = -V_0$ em $x = s_0$

$$s = \left(\frac{2\epsilon_0 V_0}{en_b} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

onde: ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo, V_0 = pulso de alta tensão, e = carga do elétron e n_b = densidade do plasma na região delimitada pela bainha;

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

$$s = \lambda D \left(\frac{2V_0}{T_e} \right)^{1/2}, \quad (3.8)$$

onde: λD = comprimento de Debye, V_0 = pulso de alta tensão, T_e = temperatura dos elétrons.

Para um experimento típico realizado em laboratório, onde pulsos de alta tensão de 2,5 kV são aplicados, tendo uma densidade típica de descarga luminescente de $n_b = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, temos uma espessura de bainha de $^1s = 0,005m \text{ ou } 0,5cm$.

3.4.3. Dose implantada

Dose implantada é a quantidade mais importante obtida numa implantação iônica. Para obtermos a estimativa da dose implantada é necessário determinar a área a ser implantada durante a realização do tratamento de implantação iônica por imersão em plasma.

Um tubo metálico de aço inoxidável 304 foi utilizado com as seguintes dimensões: $\varnothing = 11 \text{ cm}$ e $l = 20 \text{ cm}$ tubo.

$$^1s = \left(\frac{2 \cdot 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m} \cdot 2500 \text{ V}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}} \right)^{1/2} = 0,005m \text{ ou } 0,5cm$$

A partir das dimensões do tubo é possível realizar o cálculo da área do interior do catodo oco, onde:

$$A = 2\pi r_i^2 h , \quad (3.9)$$

onde: A = área, r_i = raio interno e h = comprimento do tubo.

Após realizarmos o cálculo acima, verificamos que a área a ser implantada é de 3801,33 cm².

A carga total transferida por pulso sobre a área implantada é dada por:

$$Q_{tp} = \int_0^{tp} I dt \quad (3.10)$$

O valor da carga total pode ser estimado utilizando-se a média da corrente obtida durante a realização dos experimentos. Vale salientar que a corrente pode variar dependendo das dimensões do tubo adotado. A largura de pulso para a realização dos experimentos foi padronizada em 30 μ s. Adotou-se um perfil retangular gerado no osciloscópio para a realização de tal cálculo.

O valor calculado da carga utilizando a corrente média de 3 A obtida durante o tratamento foi de 90×10^{-6} C.

Para realizarmos de fato o cálculo do número total de íons implantados é necessário levar em conta a emissão de elétrons secundários, que são gerados durante a implantação. O coeficiente de emissão de elétrons secundários para

um íon de N+ incidente sobre amostras de aço inoxidável à 2 keV não é tabelado, portanto, consideraremos que tal coeficiente é igual à 3.

A emissão de elétrons secundários é dada pela somatória da corrente total fluindo pelo circuito do pulsador, ou seja:

$$I_{total} = I_{ions} + I_{ES} = (1 + \gamma_{ES})I_{ions} \quad (3.11)$$

Para calcularmos o número total de íons implantados utilizando a corrente versus a largura de pulso, devemos dividir o valor obtido por $(1 + \gamma_{ES})$, para levarmos em conta a corrente devido à emissão dos elétrons secundários. Desse modo a nova equação é:

$$N_i = \frac{Q_{tp} f \tau_i}{Z.e.(1+\gamma_{ES})}, \quad (3.12)$$

onde: N_i = número total de íons implantados, Q_{tp} = carga total transferida por pulso (C), f = frequência de pulso (s^{-1}), τ_i = tempo de implantação (s), Z = Estado médio de carga de íon, e = carga do elétron (C) e γ_{ES} = fator de emissão de elétrons secundários.

O valor obtido para o número de íons implantados na área total (interna) do tubo foi igual a $1,01 \times 10^{21}$ íons.

Com o valor da área total implantada, finalmente, chegamos aos valores de dose implantada para o tubo utilizado durante a realização dos experimentos que é de $2,66 \times 10^{17}$ íons/cm².

3.4.4. Dose retida

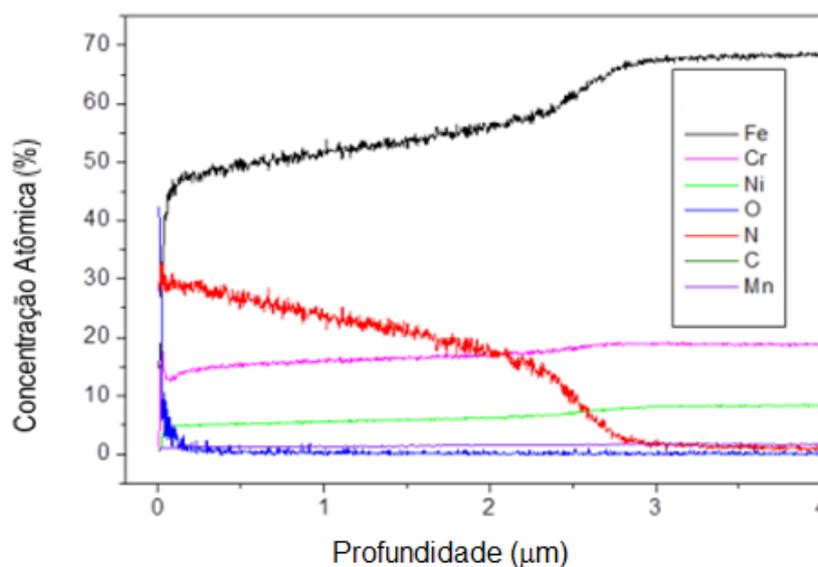
Como treinamento para obtenção de dose retida foi realizado cálculo baseado em medida anterior. A dose retida durante a implantação de nitrogênio na amostra de aço inoxidável 304 foi obtida a partir dos resultados do perfil de concentração atômica por Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente do grupo [26]. Para a figura 3.3 calculamos primeiramente a porcentagem atômica média dos íons de nitrogênio até 28000 Å, correspondente a área sob a curva vermelha mostrada na Figura 3.3. Então, obtemos uma porcentagem média de 0,0975. Assumindo que os átomos que se chocam apenas se acumulam na rede cristalina do aço inoxidável, podemos estimar a dose retida:

$$Dose\ retida = d_{atômica} \times p_{implantação} \times fator , \quad (3.13)$$

onde $8,0 \times 10^{22}$ cm⁻³ é a densidade atômica do aço inoxidável 304; 28000×10^{-8} cm é a profundidade máxima de implantação; e o fator (0,0084/0,0268) é devido à porcentagem atômica média do nitrogênio (0,0084) e do ferro (0,0268). A dose retida é 7×10^{18} cm⁻², assume-se que a implantação de íons de nitrogênio não desloca os átomos de ferro dos seus sítios. Uma vez que a densidade atômica do ferro não é modificada pela implantação e a porcentagem de concentração atômica na análise por GDOES representa a

população total do hospedeiro e elementos implantados, incluindo impurezas que tem em média 10%.

Figura 3.3 - Perfil de concentração elementar obtido em aço inoxidável 304 após o tratamento com nitrogênio através de análises de Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES).



Fonte: [26].

É sabido da literatura que para se atingir mudanças significativas nas propriedades das superfícies do suporte ou tubo, é necessária uma dose retida de aproximadamente $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [27].

3.4.5. Estimativa da temperatura

A temperatura é um dos parâmetros cruciais em tratamentos de superfície, pois mudanças significativas em suas propriedades podem ocorrer dependendo da temperatura atingida no tratamento. Porém, cada material possui seu respectivo diagrama de fases e temperaturas mínimas para que alguma mudança possa ser verificada. Também a difusão térmica atua na espessura da camada modificada.

Foi realizada uma estimativa da temperatura esperada usando a equação 3.14, extraída de [28]:

$$\Delta_t = \frac{I_{total} \cdot V_p \cdot \tau_p \cdot f_p \cdot t_{IMP}}{(1 + \gamma_{SE}) \cdot M_t \cdot C_p} , \quad (3.14)$$

onde: Δ_t = temperatura esperada (K), I_{total} = corrente de íons e elétrons secundários (A), V_p = tensão do pulso aplicado na peça de trabalho (V), τ_p = largura de pulso (s), f_p = frequência de pulso (pulso/segundo), t_{IMP} = tempo de implantação (s), γ_{SE} = coeficiente de emissão de elétrons secundários, M_t = massa total da peça de trabalho (kg), C_p = calor específico da peça de trabalho (J/Kg.K)

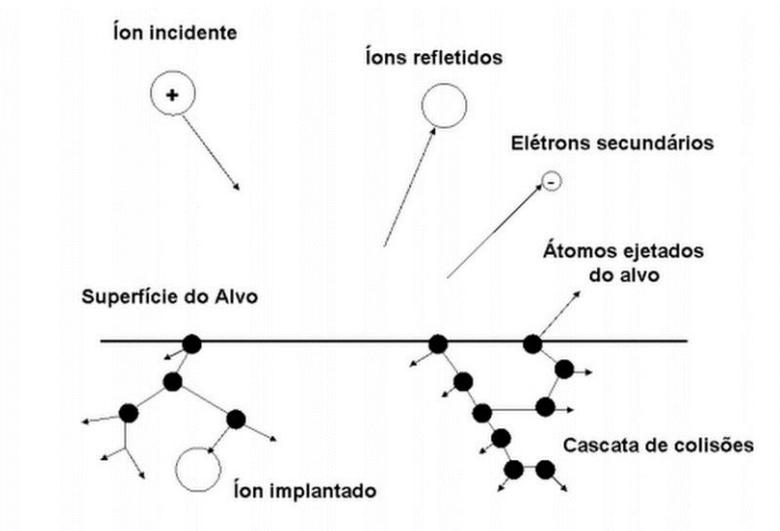
Considerando o tubo de 4 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento, com I_{total} = 2 A, τ_p = 30 μ s, f_p = 3 kHz, t_{IMP} = 45 minutos (considera-se o tempo para atingir a temperatura máxima) e V_p = 2kV, assim temos uma estimativa de temperatura de cerca de 1200°C.

A temperatura obtida durante o experimento com este tamanho de tubo foi de 696°C. Para explicarmos a diferença entre a temperatura estimada e a temperatura real obtida no experimento, é indispensável entender os mecanismos pelos quais a descarga é sustentada, e é necessário também levar em consideração os processos de recombinação e de perda de energia que ocorre durante o tratamento, ou seja, perda da temperatura por calor e por luz. Somente a tendência do aumento da temperatura pode ser levado em conta para esta estimativa grosseira. De qualquer modo, a fórmula indica que o Δt é proporcional à potência aplicada e ao tempo de tratamento. Por outro lado, quanto mais massivo for o suporte ou componente, menor é o aumento da temperatura. O coeficiente de emissão de elétrons secundários também influencia na temperatura atingida.

3.5. Interação do íon incidente com a superfície do material alvo

Diversos fenômenos podem ocorrer durante a interação do íon incidente com a superfície do material alvo [19]. Os principais estão mostrados na figura abaixo, esquematicamente (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de um íon altamente energético na superfície do material alvo.



Fonte: [19].

- Os íons, ao colidirem com átomos da superfície do material alvo, podem sofrer reflexão, podendo ser neutralizados durante o processo;
- O impacto dos íons pode gerar ejeção de elétrons secundários, estes elétrons auxiliam na conservação da descarga gasosa;
- Alguns destes íons podem ser implantados no alvo;
- O impacto dos íons pode transferir momentum a estes, resultando numa série de colisões entre os átomos do alvo, provocando a ejeção de algum destes átomos, ou seja, ocorre o fenômeno de *sputtering*;

3.6. Fenômeno da Implantação Iônica

Na implantação iônica, os íons devem possuir uma alta energia para que possam penetrar na rede cristalina do material, com profundidades suficientes para ficarem retidos no substrato [29]. O íon ao longo da sua trajetória colide com vários átomos do substrato, e é desviado de seu percurso por sucessivas colisões que ocorrem, até perder toda a sua energia cinética [30]. Os átomos do substrato que sofrem colisões com o íon são deslocados de sua posição no retículo [31].

3.7. Sputtering

O processo de *sputtering* foi verificado pela primeira vez em 1852 por Grove em um tubo de descarga de gás DC. Ele observou que a superfície do catodo do tubo de descarga sofreu remoção por *sputtering* causada por íons energéticos da descarga do gás e os materiais presentes no catodo foram depositados no interior da parede do tubo. Naquele tempo, tal fenômeno era considerado indesejável, mas atualmente este fenômeno vem sendo utilizado para limpeza de superfícies e deposição de filmes finos [32].

O *sputtering* é um processo físico que consiste no desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido, devido à troca de momento associado ao bombardeamento da superfície por partículas energéticas. A espécie incidente deve possuir energia maior ou igual à energia de ligação do átomo da superfície [24].

O estudo do efeito do *sputtering* no tubo condutor neste trabalho é muito importante, devido à necessidade de se entender como ocorre esse fenômeno e em que condições tais efeitos ocorrem em conjunto com a implantação iônica. Isto possibilitará utilizar tal mecanismo a nosso favor, ou seja, evitar a presença de tal efeito em casos onde ele limite a obtenção de melhores

propriedades para os materiais tratados, e ou utilizar os elementos removidos presentes dentro do tubo para deposição de um filme fino. Para tal estudo serão utilizados o nitrogênio e o argônio como gás precursor do tratamento, para que compreendamos como o *sputtering* é influenciado pelo tipo do gás de trabalho adotado.

Vale salientar que após entendermos este fenômeno, os materiais utilizados como alvo e substrato serão mudados, favorecendo uma deposição de diferentes elementos em superfícies de diferentes materiais.

3.8. Deposição

Existem várias técnicas disponíveis para provocar o *sputtering* do alvo, e pode-se utilizar radiações eletromagnéticas com um campo de rádio frequência ou descarga contínua. Os átomos ejetados (por transferência de *momentum*) de uma superfície pelo bombardeamento de íons positivos com alta energia podem ser utilizados em processos de deposição de filmes finos, como por exemplo, por *magnetron sputtering*. Também, podem-se utilizar tratamentos por descargas de cátodo oco, onde haverá a deposição de material removido da parede do tubo na superfície das amostras, o que será discutida na presente dissertação. O material será depositado sobre o substrato colocado em oposição à superfície bombardeada. Entretanto para o substrato tubular, o material que se deposita vem de qualquer direção.

3.9. Materiais utilizados como monitores dos tratamentos e como materiais dos tubos

Uma apresentação dos materiais utilizados na realização da presente dissertação será mostrada nos subitens seguintes.

3.9.1. Aço inoxidável austenítico 304

Existem diferentes tipos de aço inoxidável no mercado atualmente, os aços austeníticos, os ferríticos e os martensíticos. Para este trabalho, foi escolhido o aço inox 304 austenítico. Tal aço possui uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) e sua matriz consiste em Fe-Cr-Ni. Em tal tipo de aço é permitida a adição de carbono em sua matriz, para promover o aumento na dureza do material. Segundo a norma americana AISI o aço inoxidável 304 deve ter uma composição máxima de 0,08% de Carbono, 2,0% de Manganês, 1,0% de Silício, de 18,0-20,0% de Cromo e de 8,0-10,5% de Níquel [33].

Este material é bastante atrativo devido as suas boas propriedades, porém quando exposto à ambientes agressivos, poderá sofrer corrosão intergranular causada pelo empobrecimento de cromo nas regiões entre os contornos de grãos e precipitação de carbeto nestes locais [24].

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas de modo a sanar tal problema, uma alternativa têm sido realizar a nitretação do aço. Várias técnicas permitem a nitretação, porém neste trabalho, será realizada a implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio, visando à formação da fase da austenita expandida. Esta fase é formada devido à introdução de íons nitrogênio na rede cristalina do aço, a qual favorecerá na melhoria das propriedades que limitam a sua aplicação (sem a formação de nitretos de ferro).

3.9.2. Titânio e suas ligas

O titânio e suas ligas têm atraído grande interesse tecnológico em diversos ramos, como, na indústria aeronáutica, química, petrolífera, médica, devido ao fato deste material apresentar boas propriedades mecânicas, elevada dureza, resistência à corrosão e estabilidade química. A liga Ti-6Al-4V pode ser utilizada para aplicações médicas e odontológicas devido à sua

biocompatibilidade. Entretanto, existem fatores que limitam a sua aplicação em elevadas temperaturas, superiores à 600°C. Um deles é sua baixa resistência à oxidação. Uma alternativa a fim de minimizar tais limitações é utilizar a técnica de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio, visando à formação da fase de nitreto de titânio que promove melhorias em tais propriedades.

3.9.3. Lâminas de silício

Nas últimas décadas uma extensa pesquisa vem sendo realizada com o silício, devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas. Sabe-se que o cristal de silício puro é praticamente isolante, sendo assim é realizada a dopagem do monocristal de silício com a adição de impurezas, neste caso adição de boro, a fim de se obter propriedades elétricas singulares aos dos semicondutores.

Lâminas de silício comerciais do tipo p dopadas com boro foram utilizadas para a realização dos experimentos, tendo uma resistividade de 1,0-20,0 Ωcm , orientação cristalina (100), espessura de 500-550 μm e um diâmetro de 100,0 mm.

4. METODOLOGIA

Este capítulo contém a descrição da preparação das amostras submetidas aos tratamentos de implantação iônica, a descrição dos sistemas utilizados para a realização dos experimentos e as configurações dos tubos metálicos adotados nos experimentos.

4.1. Preparação e limpeza dos substratos

Amostras de aço inoxidável 304, Ti-6Al-4V e titânio puro foram usinadas em formato de pastilhas de 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Tais amostras foram identificadas e limpas com detergente neutro e banho ultrassônico em acetona para remover resíduos provenientes do processo de usinagem. As amostras foram preparadas segundo as técnicas convencionais de metalografia, ou seja, lixamento com lixas à base de carbetto de silício (SiC), realizadas em politriz elétrica, nas seguintes granulometrias: #180, #320, # 500, # 600, #1200 e # 2000. O polimento foi realizado em panos apropriados com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm , utilizando álcool etílico como lubrificante. Em seguida, as amostras foram submetidas à um banho ultrassônico durante 15 minutos, utilizando a acetona para sua limpeza e então foram secas utilizando um jato de ar quente. Tal procedimento foi adotado visando à garantia da qualidade da superfície que irá receber o tratamento posterior.

Lâminas de silício foram utilizadas como monitores durante a realização dos experimentos, visando à identificação da melhor configuração a ser utilizada, onde se teriam melhorias nas propriedades do material tratado, sem grande influência do *sputtering*. Tais lâminas foram analisadas a fim de se quantificar a quantidade de material removido e depositado sobre as mesmas e então determinar a melhor configuração para a realização dos tratamentos.

Tais lâminas foram clivadas no tamanho de 15x15 mm². Antes de usá-las passaram pelo seguinte procedimento de limpeza: i) banho em solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com ácido sulfúrico (H₂SO₄) na proporção de (1:2); ii) banho em água deionizada; iii) banho em ácido fluorídrico (HF) e água deionizada na proporção de (1:1); iv) banho em água deionizada e v) secagem com jato de nitrogênio seco. Estes passos garantem a remoção de óxidos superficiais, gordura e poeira que possam vir a comprometer a qualidade da superfície.

Tubos de aço inoxidável 304 e Ti-6Al-4V foram utilizados como catodo oco e substrato, em diferentes dimensões. Tais tubos são provenientes do processo de usinagem, e devido a esse processo foi realizado procedimento de limpeza convencional para remoção de impurezas. Depois da realização de cada experimento, os tubos e porta amostra (constituído de máscaras circulares de diâmetros variáveis), onde as amostras eram posicionadas, foram novamente lixados para a retirada do material implantado e foram submetidos a um banho ultrassônico em acetona, para garantir a qualidade do novo tratamento a ser realizado.

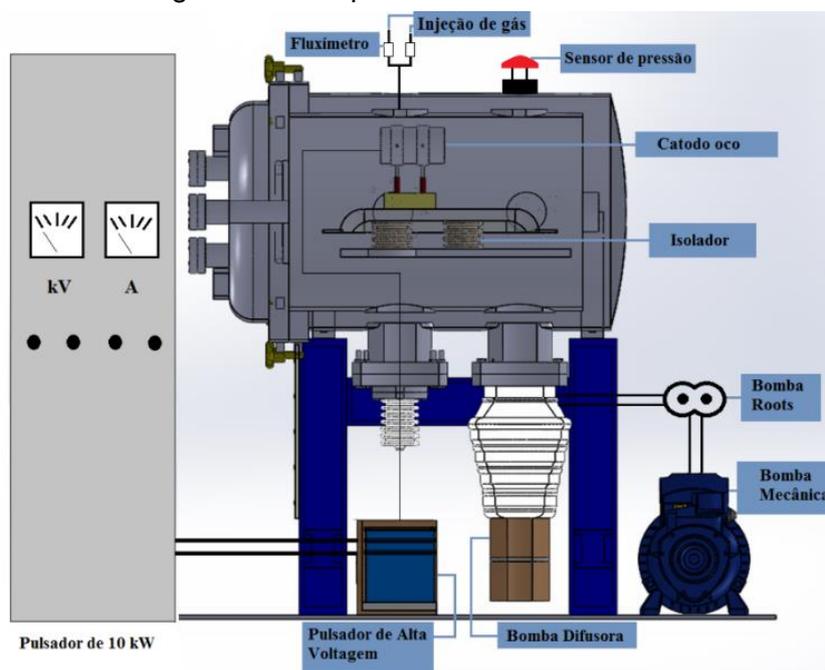
4.2. Sistemas de tratamentos 3IP

Foram utilizados três sistemas que estão localizados no Laboratório Associado de Plasma – LAP/INPE e pertencente ao Grupo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) para a implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio e argônio.

4.2.1. Sistema 3IP-CE

O sistema 3IP-CE foi o mais utilizado para a realização dos experimentos desta dissertação, e tal sistema está representado esquematicamente na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Esquema do sistema 3IP-CE.



Fonte: Produção do autor.

O sistema de vácuo 3IP-CE é composto por:

- a) Uma câmara cilíndrica de aço inoxidável de 600 litros (80 cm de diâmetro e 120 cm de comprimento) com entradas para obtenção do vácuo, para injeção dos gases para formação do plasma, para medidores de pressão, para eletrodos para descarga *glow*, para filamento quente, para conexão com o pulsador, além de janelas de vidro;
- b) Um conjunto de bombas de vácuo, sendo uma bomba mecânica de palhetas rotativas, uma bomba roots e uma bomba difusora. Inicialmente, a bomba mecânica Edwards E2M80 reduz a pressão interna da câmara, fazendo o bombeamento primário partindo da pressão atmosférica, sendo capaz de atingir rapidamente pressão da ordem de 10^{-2} mbar com o auxílio da bomba roots EH250. Em seguida, a bomba mecânica e a bomba roots (bomba de apoio/respaldo) auxiliam a bomba difusora Edwards Diffstak 250/2000P (ligada diretamente à câmara de vácuo) a qual funciona a

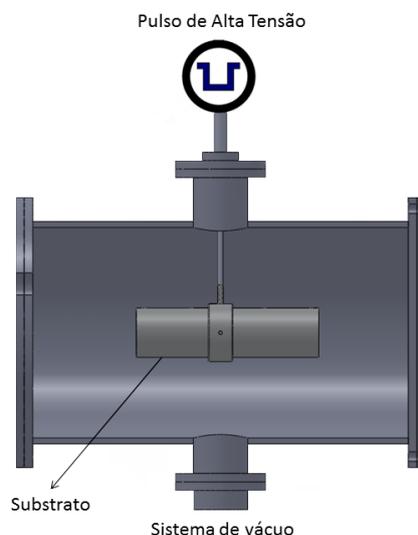
partir de pressões da ordem de 10^{-1} mbar e atinge pressões de base próximas a 10^{-6} mbar, após 2 horas de bombeamento;

- c) A admissão de gases na câmara (nitrogênio e argônio armazenados em cilindros de alta pressão) é feita através de um fluxímetro MKS Type 247D;
- d) A pressão total do sistema é monitorada por uma cabeça sensora acoplada a um controlador Alcatel ACS 1000 com capacidade de medição desde a atmosfera até 10^{-9} mbar;
- e) Eletrodo para descarga *glow* alimentado por uma fonte de tensão DC para formar o plasma (não utilizado neste experimento);
- f) Um pulsador de alta potência PLASMA-LIITS.

4.2.2. Sistema 3IP-LAP

Os experimentos com os tubos de 1,1cm de diâmetro foram realizados no sistema 3IP-LAP. Este sistema consiste em uma câmara cilíndrica de aço inoxidável de 20 litros com entradas para sistema de vácuo, injeção dos gases para formação do plasma, além de duas janelas de vidro (frontal e lateral) que permitem a visualização do interior da câmara. Um conjunto de bombas de vácuo é usado, sendo uma bomba mecânica e uma bomba difusora, atingindo pressões de base próximas a 10^{-4} mbar, após 3 horas de bombeamento. A admissão de gases na câmara (nitrogênio e argônio armazenados em cilindros de alta pressão) é feita através de válvulas agulha de alta precisão Edwards LV10K. A pressão total do sistema é monitorada por uma cabeça sensora acoplada a um controlador Alcatel. Fonte de tensão DC para formação do plasma, um filamento quente e um pulsador de alta tensão negativa RUP-4 [16], estão disponíveis. O sistema 3IP-LAP está representado esquematicamente pela Figura 4.2.

Figura 4.2 - Esquema do sistema 3IP-LAP.



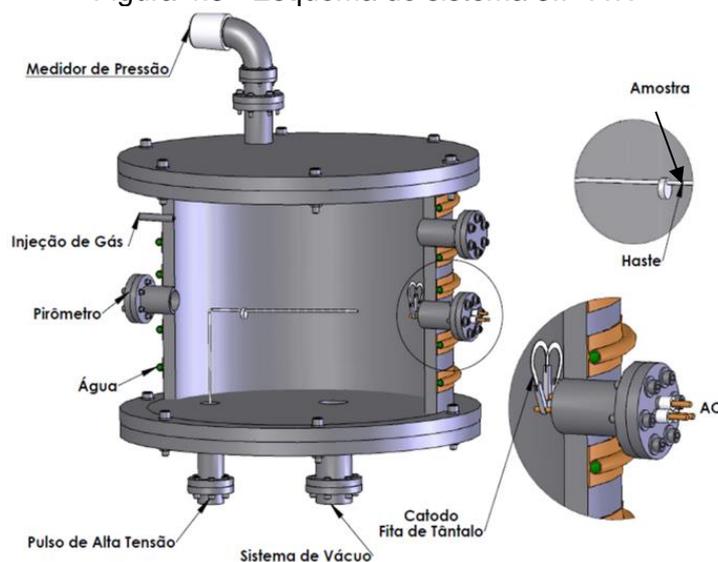
Fonte: Produção do autor.

4.2.3. Sistema 3IP-AT

Um experimento foi realizado no sistema 3IP-AT a fim de verificar as propriedades das amostras implantadas neste sistema, sabendo-se que o *sputtering* é praticamente nulo em tratamentos 3IP em tal sistema. Porém, neste sistema existe uma dificuldade de se realizar o tratamento em mais de uma amostra por experimento.

Este sistema de alta temperatura consiste em uma câmara de aço inoxidável de 60 litros, com entradas para vácuo, injeção do gás de trabalho, pulso de alta tensão, e um sistema elétrico para emissão intensa de elétrons para aquecimento auxiliar. O bombeamento do sistema de vácuo é realizado com o auxílio de uma bomba mecânica, uma bomba *roots* e uma bomba difusora. Um pulsador de alta tensão modelo RUP-4, e uma fonte DC para a produção da descarga luminescente são acionados, e, além disso, a haste metálica (onde são dispostas as amostras) é polarizada negativamente e atua como o ânodo da descarga e um emissor termoiônico (fita de tântalo recoberta por óxido de bário). A Figura 4.3 representa esquematicamente o sistema 3IP-AT.

Figura 4.3 - Esquema do sistema 3IP-AT.



Fonte: Mariano, 2013

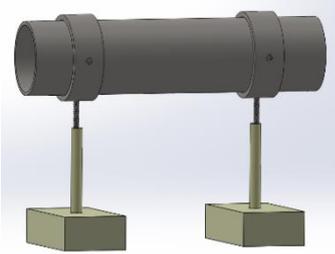
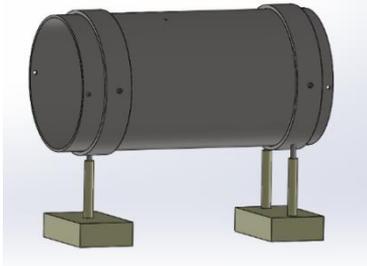
4.3. Configurações tubulares adotadas

Dentre as diversas configurações possíveis de descarga luminescente, neste estudo foi utilizada uma configuração de descarga de catodo oco cilíndrico como fonte de plasma, tendo o catodo uma ou as duas extremidades abertas. A temperatura dos tratamentos em cada configuração foi medida com o auxílio de um pirômetro óptico (com erro de aproximadamente 10%) levando em consideração a emissividade do material, para termos uma medida bastante precisa. Nesta seção serão discutidas as configurações adotadas para a realização dos experimentos.

4.3.1. Configuração A

Na primeira configuração foi adotada a utilização do tubo como catodo oco (aço inoxidável 304), onde o tubo possui as duas extremidades abertas. Diferentes diâmetros e comprimentos de tubo foram utilizados.

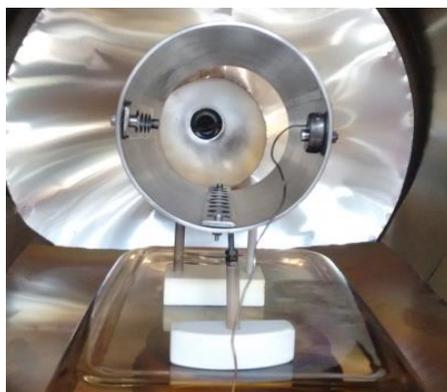
Tabela 4.1 - Configuração adotada para a realização dos experimentos, tubo com duas extremidades do tubo abertas.

Caso A1		$\varnothing = 4\text{cm}$ $l = 15 \text{ e /ou } 20 \text{ cm}$
Caso A2		$\varnothing = 11 \text{ cm}$ $l = 15 \text{ e /ou } 20 \text{ cm}$

Fonte: Produção do autor.

Nesta configuração as amostras foram dispostas no interior do tubo. Conforme pode ser verificado na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Disposição das amostras no tubo com as duas extremidades abertas.



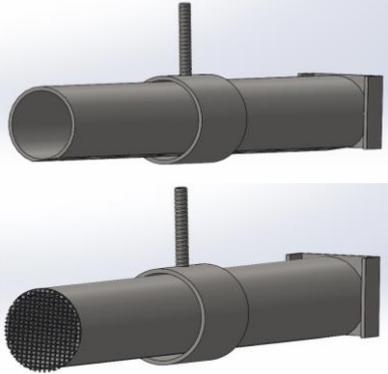
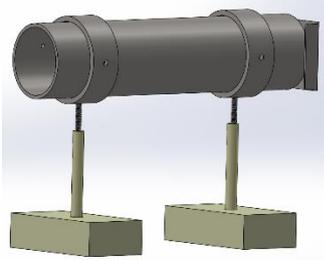
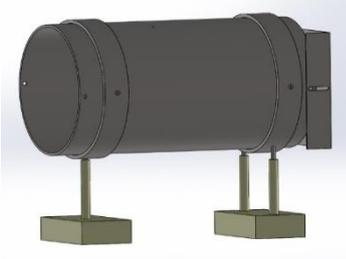
Fonte: Produção do autor.

4.3.2. Configuração B

Na segunda configuração foi adotada a utilização da tampa em uma das extremidades do tubo, sendo assim pulsada junto com o tubo, a fim de se

verificar se há deposição de material removido da parede do tubo nas amostras.

Tabela 4.2 - Configuração adotada para a realização dos experimentos, tubo com uma extremidade fechada.

Caso B1		$\varnothing = 1,1 \text{ cm}$ $l = 15 \text{ cm}$
Caso B2		$\varnothing = 4 \text{ cm}$ $l = 15 \text{ cm e/ou } 20 \text{ cm}$
Caso B3		$\varnothing = 11 \text{ cm}$ $l = 20 \text{ cm}$

Fonte: Produção do autor.

Neste caso, as amostras foram dispostas no interior do tubo e na tampa. Para o caso onde o tubo com 11 cm de diâmetro foi utilizado, foram dispostas amostras no exterior do tubo, para verificar se o plasma estava confinado somente no interior do tubo, conforme pode ser verificado na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Disposição das amostras no tubo com uma extremidade fechada.



Fonte: Produção do autor.

4.3.3. Configuração C

Para a terceira configuração foi utilizada uma tampa, porém agora, a mesma estava a 10 cm de distância do tubo e aterrada. Ao utilizar tal configuração esperava-se que ocorresse a deposição do material removido das paredes internas nas amostras dispostas na tampa, através de uma pluma de plasma.

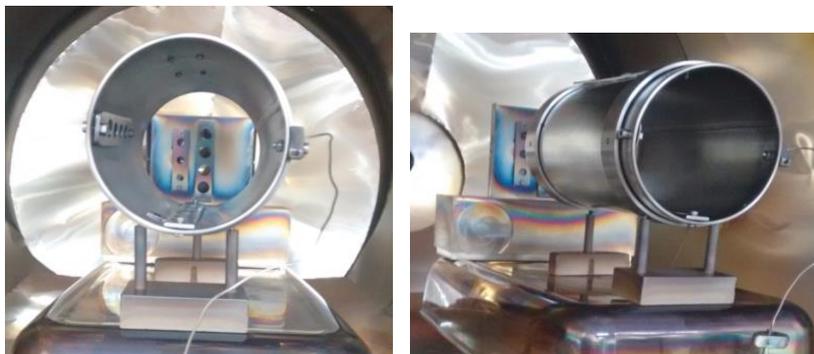
Tabela 4.3 - Configuração adotada para a realização dos experimentos, tampa a 10 cm de distância do tubo.

Caso C1		$\varnothing = 4 \text{ cm}$ $l = 15 \text{ cm e/ou } 20 \text{ cm}$
Caso C2		$\varnothing = 11 \text{ cm}$ $l = 20 \text{ cm}$

Fonte: Produção do autor.

Nesta configuração as amostras foram dispostas no interior do tubo e na tampa, conforme pode ser verificado na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Disposição das amostras no tubo com tampa a 10 cm de distância.

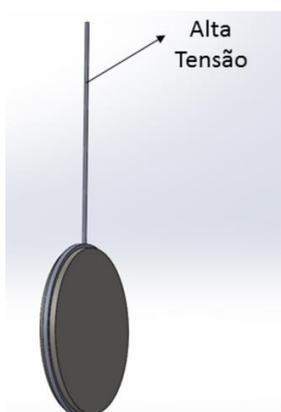


Fonte: Produção do autor.

4.3.4. Configuração D

Um sistema complementar, o 3IP-AT, foi utilizado com a finalidade de estudarmos uma condição onde o fenômeno do *sputtering* é praticamente nulo quando comparado com as configurações utilizando os tubos metálicos. Nesta configuração, as amostras são presas com o auxílio de uma haste, onde o pulso de alta tensão é aplicado, conforme pode ser observado na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Esquema representativo da amostra presa numa haste durante o experimento de alta temperatura.



Fonte: Produção do autor.

4.4. Técnicas de caracterização das amostras

Diversas técnicas foram adotadas para a análise da superfície dos materiais antes e após o tratamento superficial por implantação iônica por imersão em plasma. Estas técnicas serão discutidas de maneira breve nos subitens a seguir.

4.4.1. Perfilometria Óptica

O perfilômetro óptico baseia-se no princípio da interferência óptica. Sendo que as informações relativas aos eixos x-y são obtidas por um microscópio óptico enquanto as relativas à altura são captadas por interferência óptica. O princípio de interferência óptica funciona da seguinte maneira: um feixe gerado por uma fonte de luz é dividido em duas partes por um semiespelho, parte deste feixe incide sobre uma superfície plana (referencial) e é refletida ao detector, a outra parte do feixe é direcionada à superfície da amostra e depois refletida ao detector. O padrão de interferência gerado pela diferença entre os caminhos ópticos dos feixes é analisado pelo detector, gerando informações sobre a morfologia da superfície da amostra [34].

4.4.2. Difração de Raio- X (DRX)

Na difração de Raios-X um feixe colimado de raios-X com comprimento de onda de $\lambda \sim 0,5-2 \text{ \AA}$ está incidindo sobre a amostra e é difratada pelas fases cristalinas da amostra de acordo com a lei de Bragg ($\lambda = 2d \sin\theta$, onde d é o espaçamento entre os planos atômicos na fase cristalina; θ é o ângulo de Bragg e λ é o comprimento de uma onda de radiação). A intensidade de raios-x difratados é mensurada como uma função do ângulo de difração 2θ e a orientação do material da amostra. Este padrão de difração é usado para identificar a fase cristalina da amostra e mensurar sua propriedade estrutural, incluindo tensões (as quais são medidas com grande precisão), epitaxia e o

tamanho e orientação dos cristalitos (pequena região cristalina). A técnica de DRX pode determinar perfis de concentração, espessura de filmes e arranjos atômicos em material amorfo e de multicamadas. E também pode se caracterizar defeitos. Para obter estas informações estruturais e físicas dos filmes finos, o equipamento e a técnica estão projetados para maximizar a intensidades de difração de raios-x, uma vez que o poder de difração de filmes finos é pequeno [35].

Para a realização de análises de difração foi utilizado um Difratorômetro de Raios X com radiação do $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) da marca Panalytical modelo X'pert Powder.

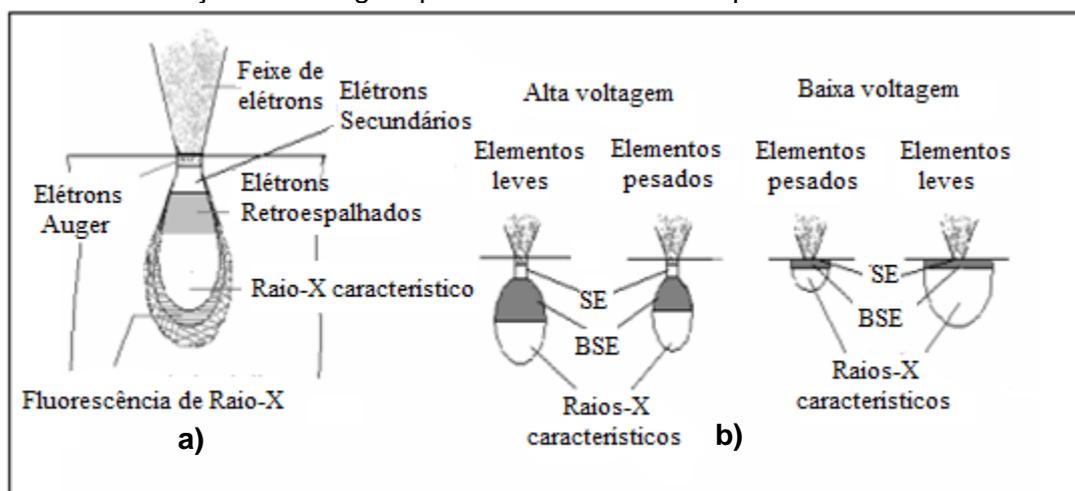
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (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. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de 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 maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. 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 coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme Figura 4.8. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retro espalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retro espalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor.

Figura 4.8 - Volume de interação: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados.



Fonte: [36].

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da

imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retro espalhados [36,37].

4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC)

A nanotecnologia tem fortemente impulsionado o desenvolvimento da microscopia eletrônica recente, com demandas não só para aumentar a resolução, mas também para obter mais informações da amostra. Microscópios eletrônicos utilizam um feixe de elétrons altamente energéticos para sondar objetos em uma escala muito fina [38,39]. Nos microscópios eletrônicos padrão, os elétrons são gerados principalmente por "aquecimento" de um filamento de tungstênio (canhão de elétrons). Eles também são produzidos por um cristal de LaB₆. A utilização de LaB₆ resulta numa maior densidade de elétrons no feixe e numa melhor resolução do que com o dispositivo convencional.

Em um microscópio eletrônico de emissão de campo, por outro lado, não é empregado nenhum aquecimento, mas uma fonte chamada "fria". A emissão de campo é a emissão de elétrons da superfície de um condutor causada por um campo elétrico forte. Uma agulha de tungstênio extremamente fina e afiada (diâmetro da ponta 10-100 nm) funciona como um catodo. A fonte de emissão de campo combina-se razoavelmente com microscópios eletrônicos de varredura, cujo desenvolvimento tem sido suportado por avanços na tecnologia de detector de elétrons secundários. A tensão de aceleração entre catodo e ânodo é geralmente na ordem de magnitude de 0,5 a 30 kV, e o aparelho requer um vácuo extremo ($\sim 10^{-6}$ Pa) na coluna do microscópio. Uma vez que o feixe de elétrons produzidos pela fonte de emissão de campo é cerca de 1000 vezes menor do que num microscópio padrão com um canhão de elétrons térmico, a qualidade da imagem será marcadamente melhorada. Por exemplo, a resolução é da ordem de ~ 2 nm a 1 keV e ~ 1 nm a 15 keV. Portanto, o

microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo é uma ferramenta muito útil para imagens de superfície de alta resolução nos campos da ciência dos nanomateriais [40].

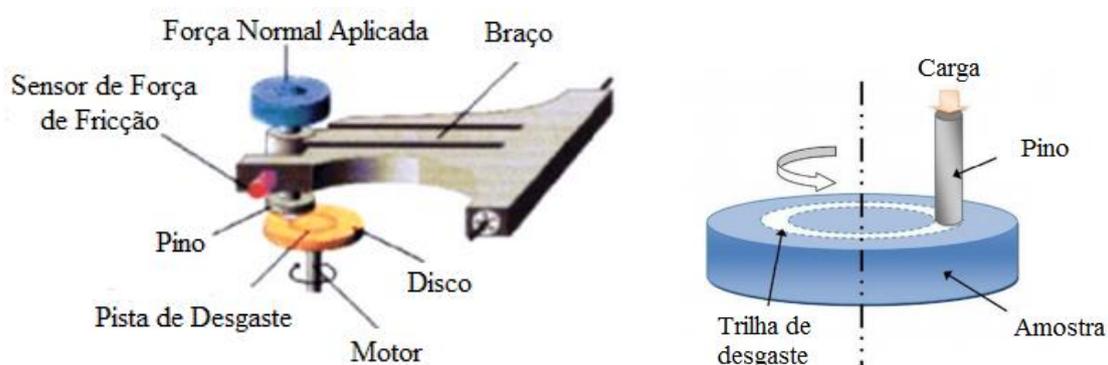
4.4.5. Ensaio de tribologia

Segundo a norma ASTM G99-95a o ensaio de tribologia tipo pino-sobre-disco consiste de um pino com ponta esférica e um disco plano. O pino é pressionado perpendicularmente à superfície plana de um disco (amostra), através de uma alavanca ligada a pesos fixos, utilizando-se uma carga específica. O disco é então rotacionado a uma velocidade controlada pelo motor do tribômetro e o deslocamento produz uma trilha circular na superfície do disco.

O desgaste produzido pelo sistema irá depender de vários fatores, tais como: a carga aplicada, características do tribômetro, velocidade de rotação, número de revolução, temperatura, umidade e das propriedades do material da esfera e disco utilizados. Este ensaio prevê o desgaste do material em condições específicas adotadas para a realização do teste, porém se torna difícil a reprodução do desgaste que o material irá receber em aplicações específicas [41]

O tribômetro utilizado neste trabalho foi o CSM Instruments *Pin-on-Disk*. Tal equipamento permite a determinação do atrito médio durante o movimento do par tribológico (esfera-disco) fornecendo graficamente o coeficiente de atrito médio instantâneo pelo número de voltas. O esquema do sistema pino-sobre-disco está fornecido na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Esquema do sistema pino-sobre-disco.



Fonte: [36].

Os ensaios de desgastes nas amostras foram realizados segundo a norma ASTM G99-95a, com umidade relativa em torno de 65%, temperatura ambiente de 25°C, utilizando uma esfera de alumina (Al_2O_3) de 3 mm de diâmetro, taxa de aquisição de dados de 5Hz, carga de 1N, velocidade linear de 5 cm/s, 5000 voltas e raio da pista de 3 mm.

O desgaste é determinado através da medida da largura da trilha de desgaste [42] que deve ser convertida para volume de desgaste em mm^3 , também chamada de volume perdido (V), e calculado de acordo com Equação 4.1:

$$V = 2\pi R \left[r^2 \text{sen}^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{1/2} \right], \quad (4.1)$$

onde: R = raio da trilha de desgaste, d = largura da trilha de desgaste e r = raio da esfera. E o coeficiente de desgaste K é calculado através da Equação 4.2:

$$K = \frac{V}{(N.L)}, \quad (4.2)$$

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

A largura da trilha de desgaste foi medida com o auxílio de um perfilômetro óptico Veeco®, modelo NT1100, obtendo-se a média por trecho de trilha.

4.4.6. Espectroscopia de Elétrons Auger

A Espectroscopia de Elétrons Auger (EEA) é uma técnica bastante utilizada em engenharia de superfícies e tribologia. Ela pode ser utilizada para determinar a composição química das camadas atômicas mais externas de materiais, superfícies com gás absorvidos, filmes finos e revestimentos, modificação superficial dos materiais, filmes transferidos por fricção, etc. A superfície do material tem uma composição química diferente da parte interior do material, devido a diversos fatores como, contaminação, oxidação e processamentos de modificação superficial [43].

EEA usa um feixe de elétrons focado para criar elétrons secundários perto de uma superfície sólida. Alguns desses elétrons (elétrons Auger) possuem características energéticas dos elementos. Conforme referido acima, EEA pode caracterizar a amostra em profundidade e proporcionar perfis de profundidade elementar quando utilizado em combinação com *sputtering* (por exemplo, *sputtering* com *etching* de argônio) para remover gradualmente a superfície. Além das energias características dos elementos, alguns dos elétrons Auger detectados possuem energias características, em muitos casos, da ligação química entre os átomos a partir dos quais são liberados. Devido às suas energias características e profundidades rasas eles escapam sem perda de energia. Os elétrons Auger podem caracterizar a composição elementar e, às vezes, a composição química das superfícies. Os picos Auger de muitos elementos mostram mudanças significativas na posição ou forma em diferentes condições e ambientes químicos.

Assim, a EEA possui atributos de alta resolução lateral, sensibilidade relativamente alta e análise elementar semiquantitativa sem padrão. Ela também fornece informações sobre ligação química em alguns casos. Além disso, a elevada resolução espacial do feixe de elétrons e os processos de ataque químico permitem a microanálise de regiões tridimensionais de amostras sólidas [44].

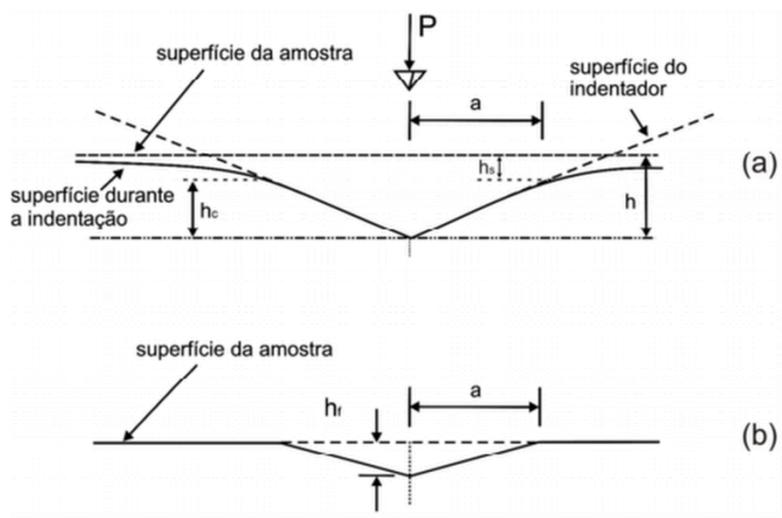
O equipamento Auger Electron Spectroscopy, da Fisons Instruments Surface Science, modelo Microlab 310-F utilizado neste trabalho encontra-se no Ion Beam Physics and Materials Research, em Dresden, Alemanha.

4.4.7. Nanoindentação

A técnica mais adequada para estudar as propriedades mecânicas dos filmes sem a influência do substrato (com penetração máxima do filme com 10% de espessura [45,46]) é a nanoindentação, a qual realiza medidas através de sensores de carga e profundidades, da ordem de μN e nm , respectivamente.

Nanoindentação é uma técnica onde é possível determinar a dureza localizada de um material e o seu módulo de elasticidade, em escalas manométricas. Durante a indentação (Fig. 4.10), a carga e a profundidade de penetração são medidas com alta precisão, a carga máxima é mantida constante por alguns segundos e, posteriormente, é aliviada (há o descarregamento).

Figura 4.10 - Representação esquemática do perfil da superfície (a) durante e (b) após a indentação com uma ponta Berkovich.



Fonte: [47].

O deslocamento total do indutor é dado por:

$$h = h_c + h_s, \quad (4.3)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. A carga e deslocamento máximos são dados por:

$$h_{máx} = h_c + h_s = h_p + h_e \quad (4.4)$$

Durante o descarregamento, as deformações elásticas (h_e) são recuperadas. Quando o penetrador está totalmente fora da amostra, se tem uma impressão residual (h_p).

A área de contato pode ser determinada através dos dados da geometria do indentador e a profundidade de contato, h_c , através da função de área do indentador. No caso do indentador esférico, dois pontos na curva de descarregamento são utilizados para determinar a profundidade de contato, seguindo o método de inclinação da curva de descarregamento usada para determinar a profundidade de contato utilizando a seguinte fórmula:

$$F = k (h - h_p)^m, \quad (4.5)$$

onde F é a força, h é a profundidade, h_p é a impressão residual e k e m são constantes.

Esta expressão é então diferenciada com relação à profundidade para se obter a inclinação da curva de descarregamento na qual é avaliada no ponto de profundidade máxima. A intersecção do eixo da profundidade com a linha tangente da curva de descarregamento determina a profundidade h_r . A profundidade de contato, h_c , é calculada por:

$$h_c = h_{máx} - \varepsilon (h_{máx} - h_r), \quad (4.6)$$

onde ε é 0,75 para a geometria da ponta de Berkovich. Com o conhecimento da profundidade e da função de área do indentador, a área de contato pode ser calculada. A dureza da indentação é dada por:

$$H = \frac{F_{máx}}{A_p(h_c)}, \quad (4.7)$$

onde $F_{m\acute{a}x}$ é a carga máxima e $A_p(h_c)$ é a área de contato projetada do indentador avaliada a uma profundidade h_c .

O equipamento UNAT da Asmec/Zwick-Roell utilizado neste trabalho encontra-se na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Utilizou-se uma ponta de diamante Berkovich, calibrada em padrões de sílica e safira. O arredondamento da ponta é de 200 nm. O método empregado foi o Quase-Continuous Stiffness Measurement [45].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho serão discutidos de maneira comparativa considerando a dimensão do tubo utilizado, e levando em consideração cada configuração utilizada para a realização do experimento.

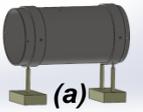
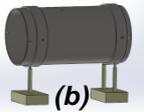
5.1. Tubo de 11 cm de diâmetro

Tubos com esta dimensão já haviam sido estudadas em várias configurações de montagens diferentes [26,48] das utilizadas no presente trabalho. Novos tratamentos utilizando uma montagem com o tubo na posição horizontal foram utilizados visando à reprodutibilidade e melhoria dos resultados. Foi o ponto de partida para experimentos aqui discutidos, com resultados obtidos em tubos deitados e de dimensões diferentes.

5.1.1. Configuração A2

As condições adotadas para a realização dos tratamentos na configuração A2 estão descritos na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros utilizados nos experimentos de: (a) 1 hora e (b) 2 horas.

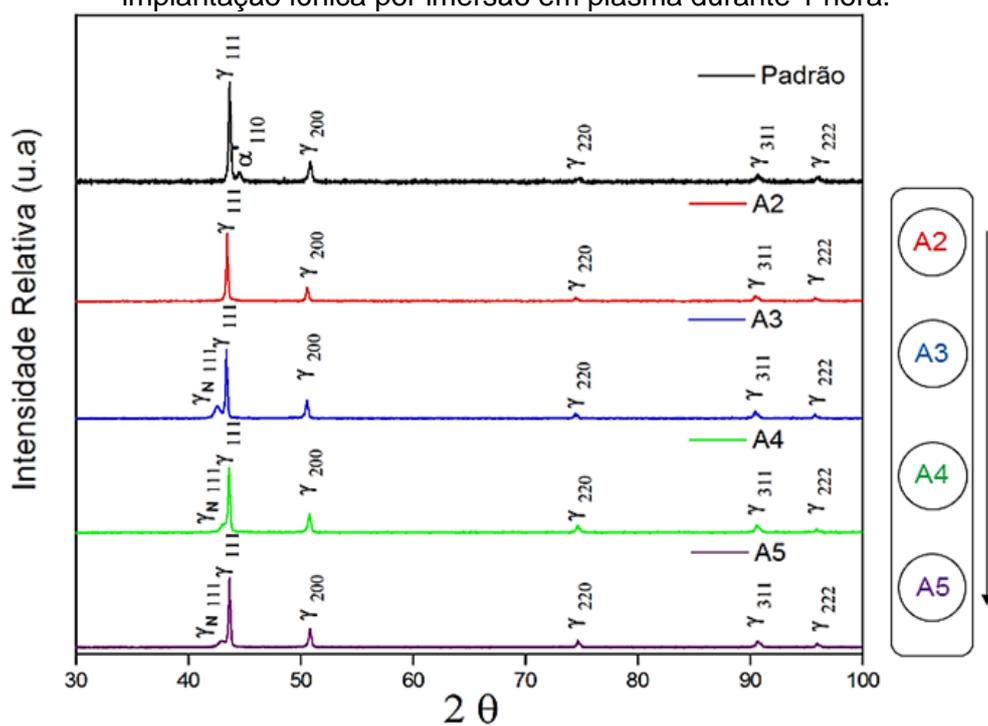
 (a)	1 ^a ETAPA: Ar	2 ^a ETAPA: N ₂	 (b)	1 ^a ETAPA: Ar	2 ^a ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	3,2 x 10 ⁻²	4,4 x 10 ⁻²	P _{trab} (mbar)	2,9 x 10 ⁻²	4,6 x 10 ⁻²
T (min)	10	60	T (min)	10	120
t(μs)	40	30	t(μs)	30	30
f (kHz)	1	1	f (kHz)	1	1
I total (A)	70	90	I total (A)	70	100
Tensão (kV)	1,3	1,5	Tensão (kV)	1,2	1,5
Corrente (A)	1	1,5	Corrente (A)	1,8	2
T(°C)	-	340	T(°C)	-	393

Fonte: Produção do autor.

Os tratamentos de implantação iônica por imersão em plasma foram realizados em duas etapas, limpeza (bombardeio com plasma de argônio) e implantação (com plasma de nitrogênio).

Os resultados da técnica de Difração de Raio X (DRX) dos experimentos de 1 e 2 horas que foram realizados no sistema 3IP-CE permitem a confirmação das fases presentes nas amostras de aço inoxidável 304, onde o ângulo de incidência utilizado foi de 30° a 100° . Foi verificado que há uma tendência de formação da fase de austenita expandida (γ_N) nas amostras que receberam o tratamento, e tal fase pode ser observada nos difratogramas das amostras tratadas após cada experimento, como é mostrado nas Figuras 5.1 e 5.2.

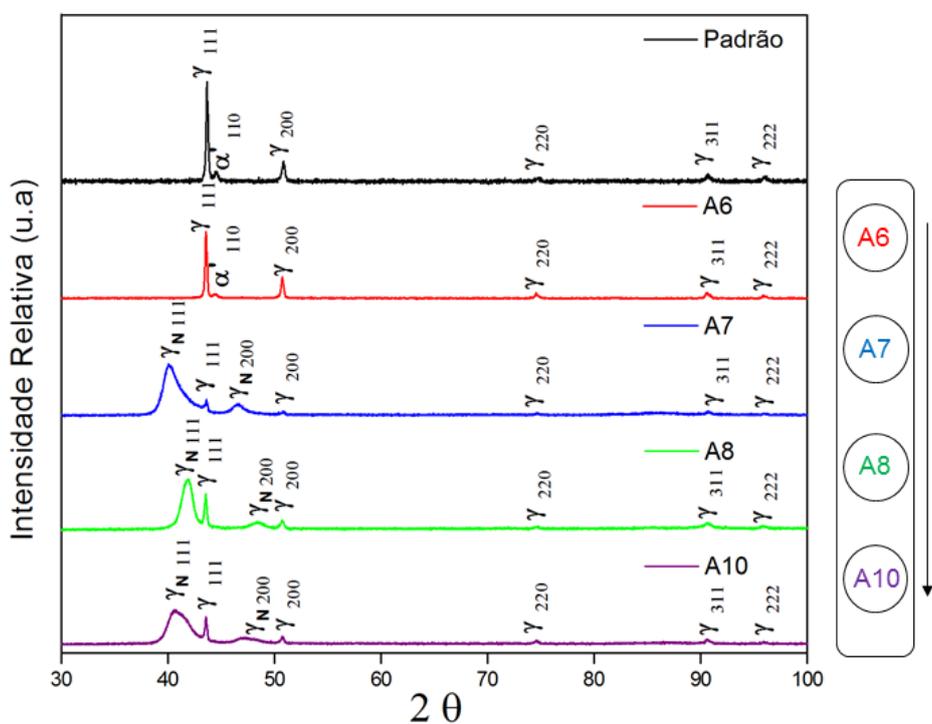
Figura 5.1 - Difratogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 1 hora.



Fonte: Produção do autor.

Na liga sem tratamento (padrão), os picos são característicos do ferro austenítico (Fe γ). O primeiro pico é referente ao Fe γ (111), o segundo pico é o α' (110), o terceiro é o Fe γ (200), o quarto pico é o Fe γ (220), o quinto pico é o Fe γ (311) e o sexto pico é o Fe γ (222).

Figura 5.2 - Difratogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas.



Fonte: Produção do autor.

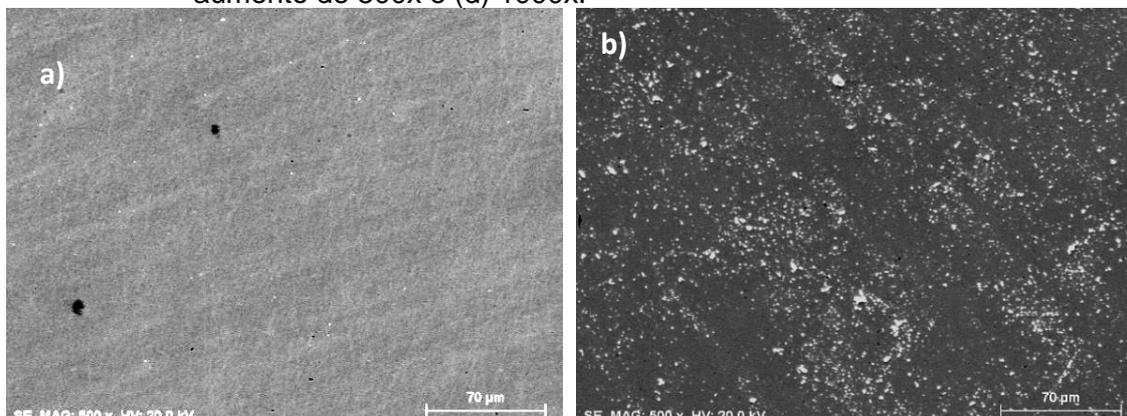
As amostras tratadas durante 1 hora (Fig. 5.1) em uma temperatura de 340°C apresentaram os picos padrões do aço 304 sem tratamento, e em adição, os espectros das amostras que receberam o tratamento de nitrogênio indicam a formação da fase de austenita expandida, com pequena intensidade. Isso nos mostra que as condições adotadas no experimento não foram suficientes para uma obtenção de um pico mais alargado e intenso da fase γ_N (111). Entretanto, nas amostras que foram tratadas durante 2 horas por 393°C (Fig. 5.2), verifica-se a formação da fase γ_N (111) com picos mais alargados e também se observa a formação da fase γ_N (200), e tal fato indica a supersaturação de nitrogênio na liga que resulta em uma distorção na rede cristalina do material [49-51]. Foi possível verificar através dos difratogramas de Raios X que para as amostras A2 e A6 não houve a formação de novas fases, isto ocorre devido a não uniformidade do plasma na região de borda do tubo.

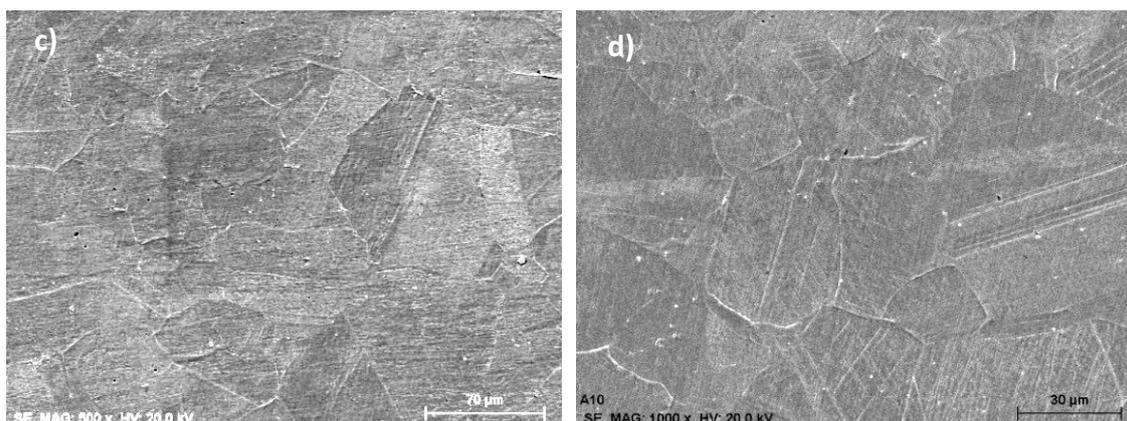
O difratograma da Figura 5.2 é semelhante ao obtido no caso discutido anteriormente (seção 3.4.4), onde foi obtido um perfil de concentração elementar da implantação de nitrogênio em aço inoxidável (Fig. 3.3) no tubo de 11 cm de diâmetro. A temperatura atingida naquele caso foi de 390°C, similar aos 393°C aqui obtido. Portanto, pode-se esperar que no presente caso, a dose retida tenha sido também de cerca de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

A morfologia da liga de aço inoxidável 304 sem tratamento, Figura 5.3 (a), indica uma microestrutura homogênea. Porém é possível verificar alguns riscos que são provenientes da técnica convencional de metalografia e pequenas porosidades.

Após o tratamento superficial por 1 hora a morfologia é modificada, uma vez que é possível verificar pequenos pontos claros (Figura 5.3 (b)) que podem ser referentes a uma possível oxidação sofrida pela liga após o tratamento. Já para o tratamento realizado durante 2 horas com uma temperatura de trabalho de 395°C (Figura 5.3 (c) e (d)), é possível verificar que a morfologia foi revelada, sendo possível identificar os contornos de grão do material. Quando as variáveis, tempo e temperatura, são modificadas, a difusão do nitrogênio e a migração dos átomos de cromo começam a ocorrer preferencialmente ao longo dos contornos de grão [52].

Figura 5.3 - Imagens obtidas por MEV (a) Amostra de aço inoxidável 304 sem tratamento com aumento de 500x; (b) Amostra do experimento de 1 hora com aumento de 500x; (c) Amostra do experimento de 2 horas com aumento de 500x e (d) 1000x.





Fonte: Produção do autor

O coeficiente de atrito das superfícies tratadas por 3IP de nitrogênio foram avaliadas após os ensaios de tribologia tipo pino-sobre-disco. O perfil da curva de atrito ficou bem próximo ao da amostra padrão para as amostras que receberam o tratamento por 1 hora. Já para as amostras que receberam o tratamento por 2 horas verifica-se um perfil diferente da amostra padrão. Isso ocorre devido a maior formação da fase γ_N , que faz com que haja melhorias na resistência ao desgaste do aço inoxidável 304. Na tabela abaixo estão indicados os coeficientes de atrito médios para cada amostra.

Tabela 5.2 - Coeficiente de atrito das amostras antes e após o tratamento de 1 e 2 horas.

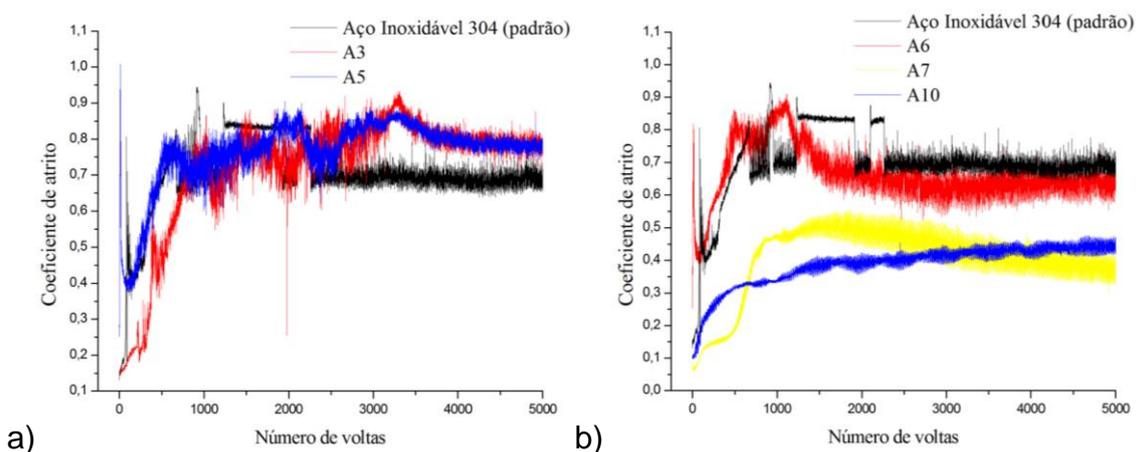
Amostras	Coeficiente de atrito
A1 – Padrão	0,697 ± 0,109
A3 – 1 hora	0,720 ± 0,169
A5 – 1 hora	0,763 ± 0,097
A6 – 2 horas	0,664 ± 0,087
A7 – 2 horas	0,405 ± 0,109
A10 – 2 horas	0,387 ± 0,064

Fonte: Produção do autor.

O coeficiente de atrito médio da amostra padrão foi de 0,697. As amostras que receberam o tratamento de nitrogênio por 1 hora apresentaram maior

coeficiente do que a amostra padrão, por outro lado, as amostras A7 e A10 que foram tratadas durante 2 horas apresentaram um coeficiente de atrito médio de aproximadamente 0,4, com uma diminuição de 57% em relação à amostra padrão. Já a amostra A6, que também foi tratada durante 2 horas, apresentou um coeficiente próximo do padrão. Isso se deve provavelmente ao fato de que tal amostra ficou mais afastada do plasma central, o que impediu a formação da fase γ_N , conforme pode ser verificado pelo resultado de DRX (Fig. 5.2). Os perfis do coeficiente de atrito em função do número de voltas são apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5.

Figura 5.4 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e dos experimentos realizados durante a) 1 hora e b) 2 horas.



Fonte: Produção do autor.

As trilhas das amostras foram medidas com o auxílio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e os dados estão compilados abaixo na forma de tabela. Tal largura seria comparada com a obtida pela técnica de perfilometria óptica, porém como o desgaste não formou um canal claro ficou difícil determinar qual era o canal desgastado exato, e sendo assim, a taxa de desgaste não pode ser calculada.

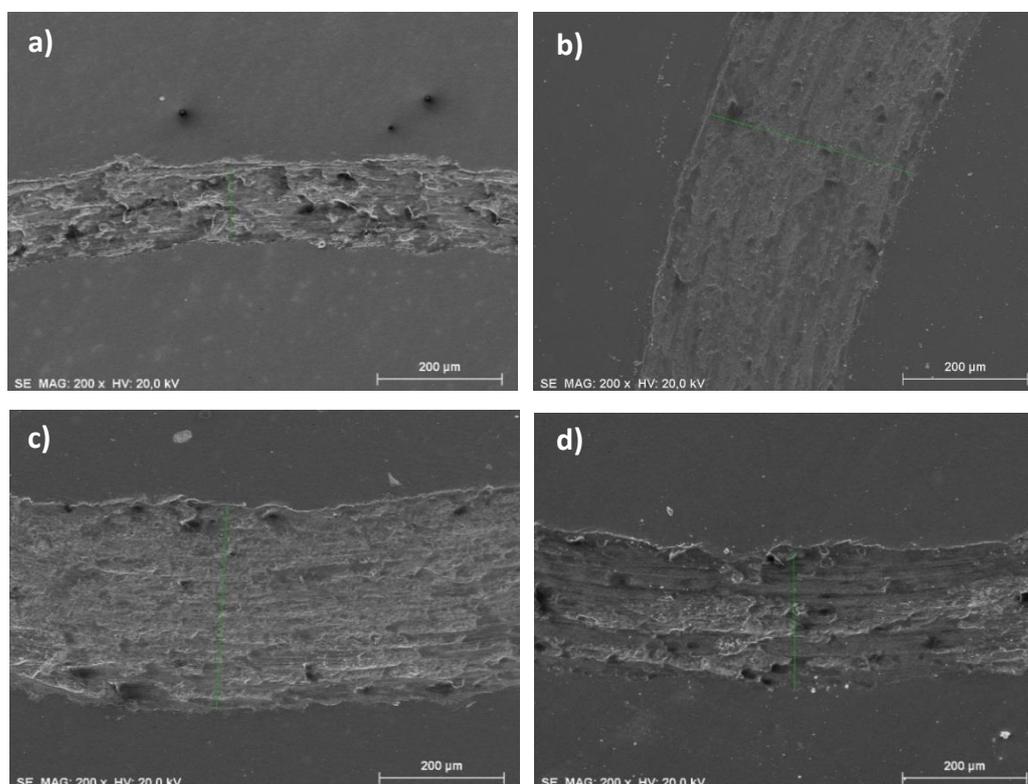
Tabela 5.3 - Largura da trilha após o ensaio de tribologia.

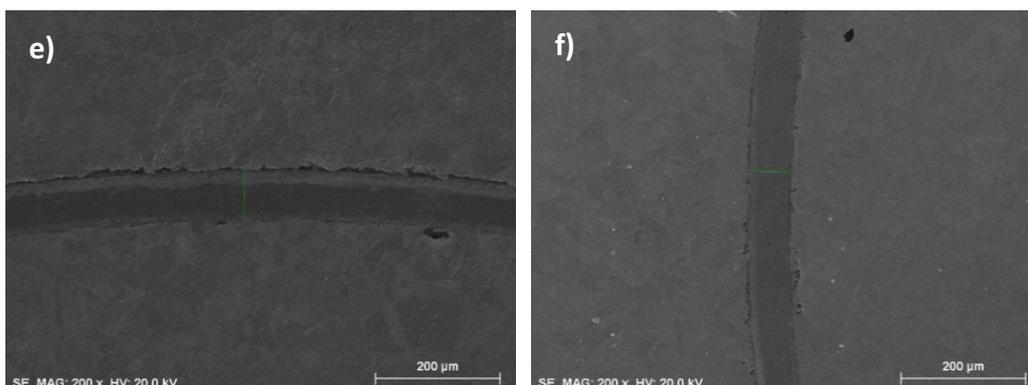
Amostra	A1	A3	A5	A6	A7	A10
<i>Trilha 1</i>	102,32	358,14	334,88	232,56	79,07	74,42
<i>Trilha 2</i>	148,84	358,14	358,14	255,81	79,07	65,12
<i>Trilha 3</i>	158,14	311,63	325,58	255,81	88,37	65,12
<i>Trilha 4</i>	134,88	348,84	334,88	232,56	79,07	69,77
Média (nm)	136,04	344,19	338,37	244,18	81,40	68,61

Fonte: Produção do autor.

Para tal análise foram realizadas as medições de 4 pontos na trilha desgastada, e se utilizou a trilha mais representativa, a que mais se aproximava da média calculada. Na Figura 5.5 é possível observar que a trilha mais larga é referente à amostra A3 que recebeu o tratamento durante 1 hora, e a de menor largura é referente à amostra A10 que recebeu o tratamento por 2 horas.

Figura 5.5 - Micrografia das amostras de aço inoxidável 304: a) padrão, das amostras tratadas durante 1 hora: b) A3 e c) A5 e das amostras tratadas por 2 horas: d) A6, e) A7 e f) A10 após o ensaio de tribologia.

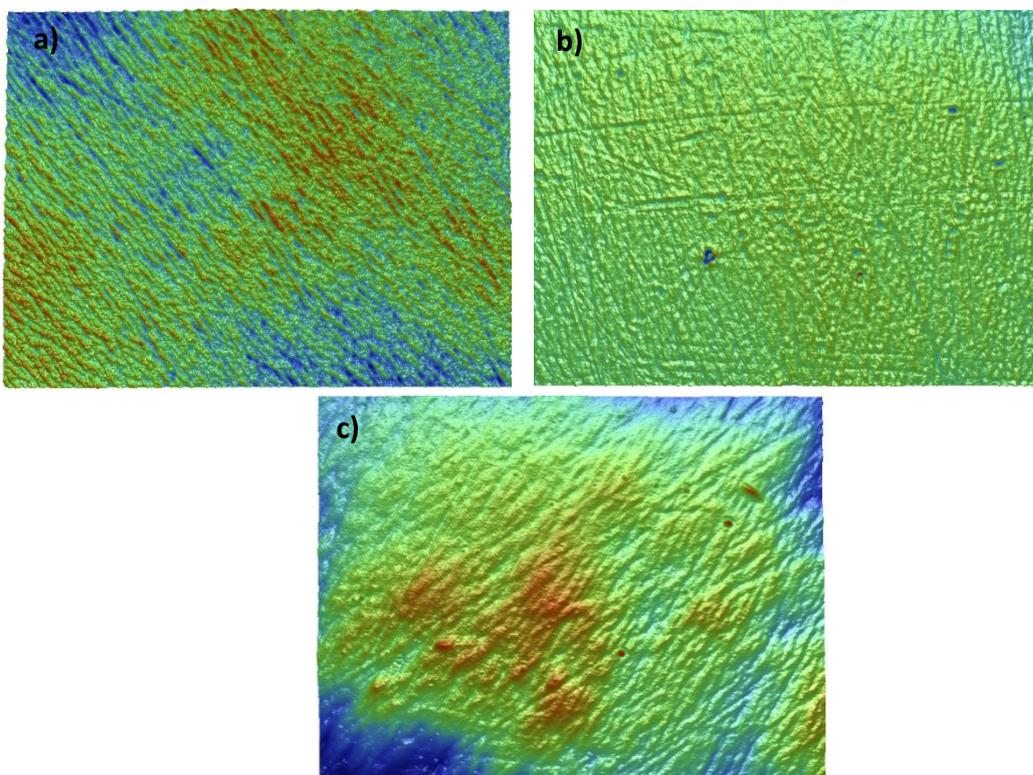




Fonte: Produção do autor.

As análises por perfilometria óptica permitiram a verificação da rugosidade superficial das amostras. É possível notar que a rugosidade após o tratamento de 1 hora não foi alterada significativamente quando comparada com a amostra padrão (Figura 5.6 a). A rugosidade aritmética das amostras: padrão, A3 e A5, foram respectivamente, 9,54 nm, 21,22 nm e 10,06 nm.

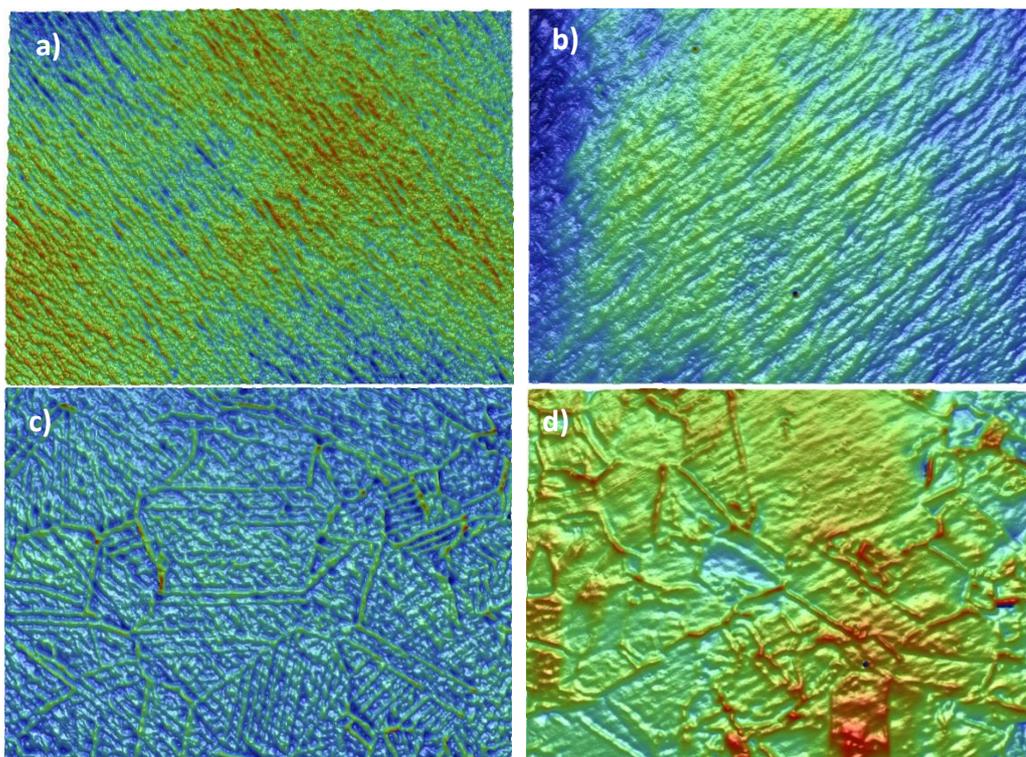
Figura 5.6 - Perfilometria óptica das amostras de aço inoxidável 304: a) padrão, das amostras tratadas por 1 hora b) A3 e c) A5.



Fonte: Produção do autor.

Para as amostras tratadas por 2 horas verifica-se um aumento na rugosidade superficial e os contornos de grãos podem ser observados nitidamente (Figura 5.7) e a rugosidade aritmética das amostras A6, A7 e A10 foram respectivamente, 18,26 nm, 18,72 nm e 62,59nm.

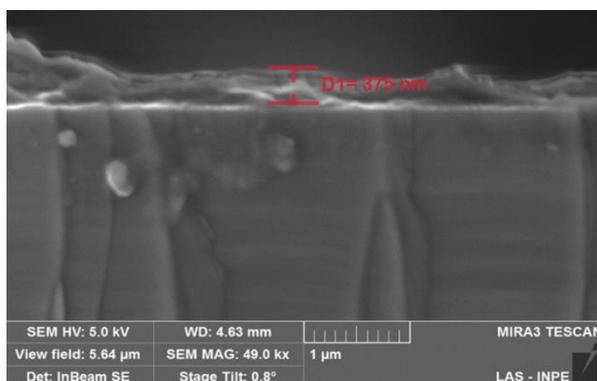
Figura 5.7 - Perfilometria óptica das amostras de aço inoxidável 304: a) padrão, das amostras tratadas por 2 horas b) A6 e c) A7 e d) A10.



Fonte: Produção do autor.

Amostras de silício foram utilizadas durante o tratamento como monitoras, a fim de se analisar a seção transversal (Figura 5.8) delas. Estas amostras foram clivadas, e analisadas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-EC), sendo possível verificar uma espessura de implantação/deposição de 375 nm para a amostra tratada durante 2 horas. Para a amostra tratada durante 1 hora não foi possível identificar a espessura devido ao tratamento.

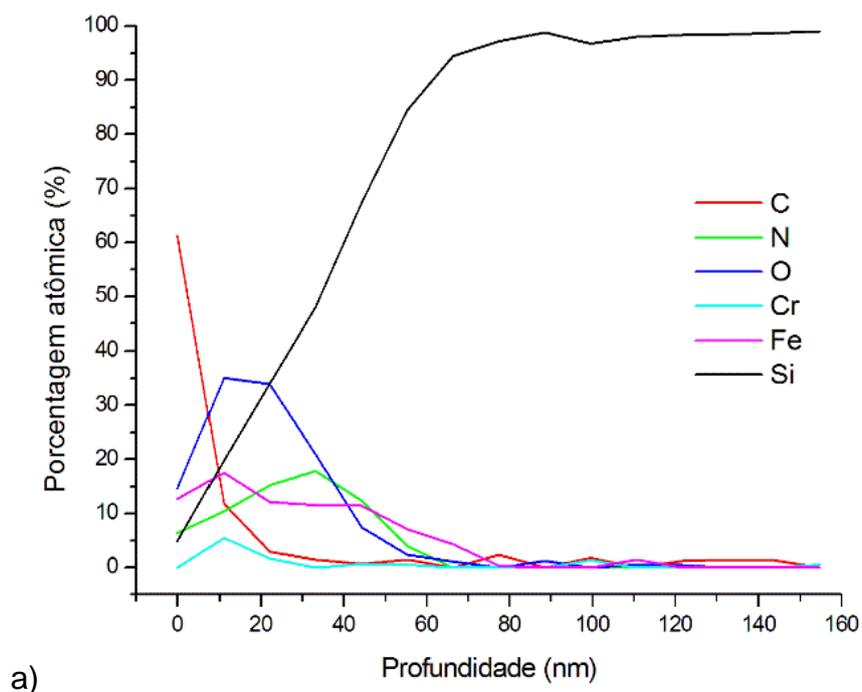
Figura 5.8 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra B6.

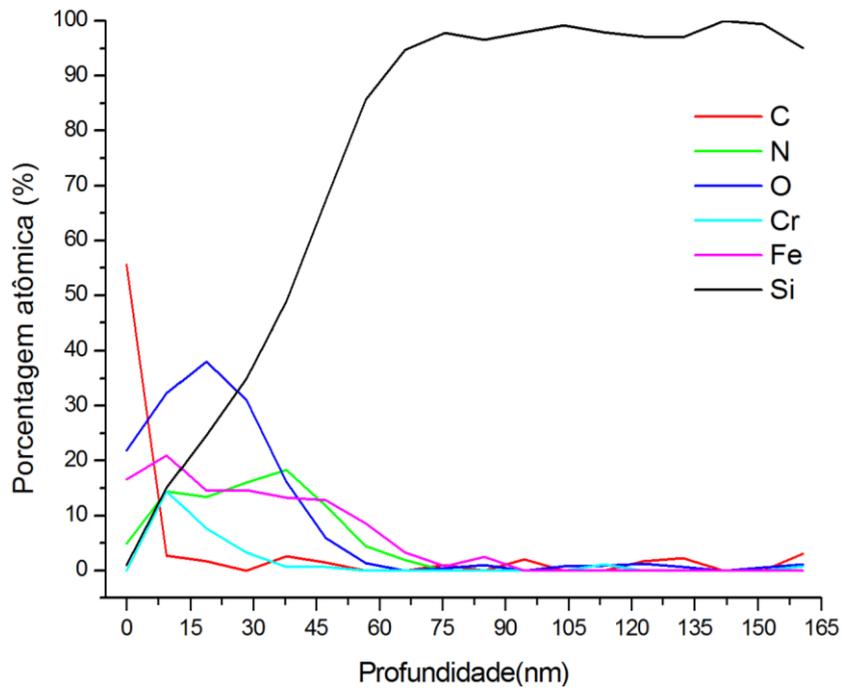


Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.9 mostra o perfil de profundidade elementar obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger das lâminas de silício tratadas durante 1 e 2 horas. Para a amostra tratada durante 1 hora (Fig. 5.9 (a)) é possível verificar uma profundidade de nitrogênio de 66 nm.

Figura 5.9 - Perfil de profundidade elementar obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger das amostras a) A32 tratada durante 1 hora e b) A12 tratada durante 2 horas.





b)

Fonte: Produção do autor.

A amostra tratada durante 2 horas (Fig.5.9 b) apresentou uma profundidade de nitrogênio de 75 nm. Verificamos também a presença dos contaminantes Fe,Cr, Ni que são provenientes do *sputtering* que ocorre concomitantemente com a implantação de nitrogênio e uma grande quantidade de oxigênio residual proveniente da câmara, de aproximadamente 38% para ambos tratamentos. Nesta configuração, a quantidade de contaminantes na superfície da lâmina de silício é relativamente baixa, entretanto estes contaminantes adentram a matriz de silício.

Não foi possível relacionar os dados de MEV-EC (muito irregular neste caso) com os dados de Espectroscopia de Elétrons Auger, devido a alguns fatores como: a limpeza superficial por *etching*, geralmente feito antes da medida de Auger (de cerca de 50 nm). Por outro lado, na medição da estimativa de espessura realizada por MEV-EC, a região estudada é micrométrica, enquanto

que na Espectroscopia de Elétrons Auger, a medida lateral é milimétrica. Levando-se tudo isso em consideração, ambas as medidas se complementam.

5.1.2. Configuração B3

Foi realizado um experimento utilizando a tampa em uma das extremidades do tubo, com o objetivo de estudar a remoção do material da parede interna do tubo e conseqüentemente depositar estes contaminantes (Fe, Ni e Cr) nas amostras dispostas na tampa e promover a implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio nas amostras dispostas dentro do tubo. Em tal experimento foram adotados parâmetros adequados para a sua realização, e tais parâmetros estão descritos na tabela abaixo.

Tabela 5.4 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 11 cm com uma extremidade fechada.



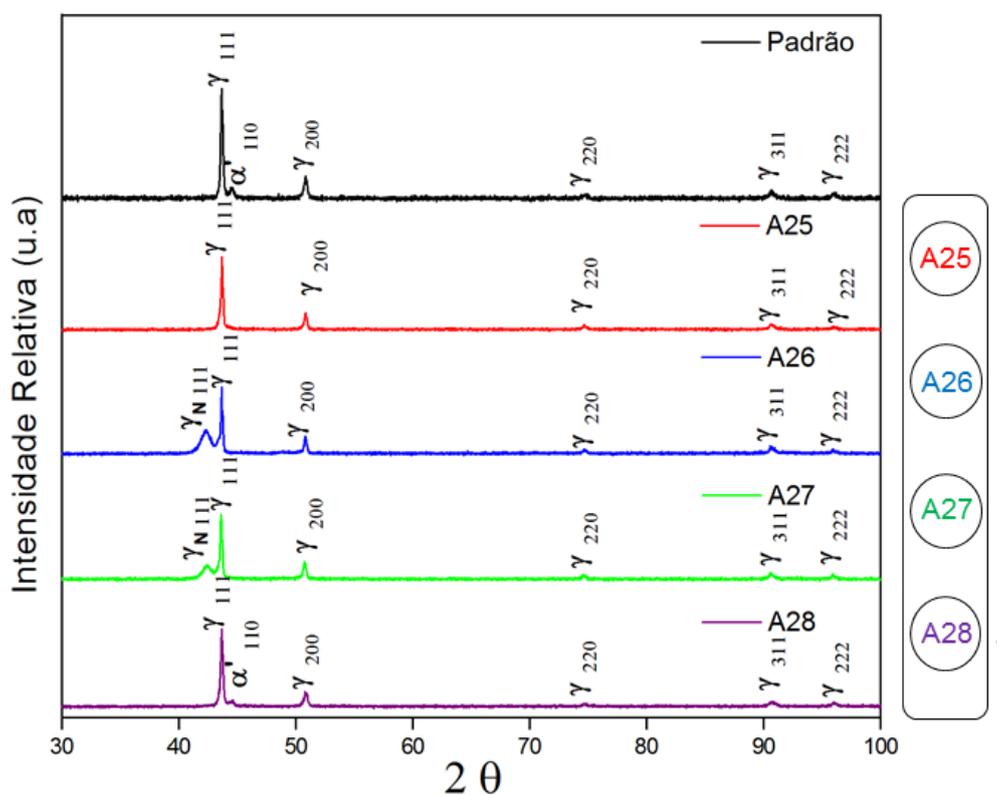
	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	2,4 x 10 ⁻²	3,8 x 10 ⁻²
T (min)	10	90
t(μs)	30	30
f (kHz)	1	1
I total (A)	70	100
Tensão (kV)	1,5	1,5
Corrente (A)	2,5	3
T(°C)	-	410

Fonte: Produção do autor.

As análises de Difração de Raios X (Fig. 5.10) permitiram a verificação das fases formadas após o tratamento. Esperava-se que nas amostras presentes na tampa houvesse apenas a presença dos contaminantes e que íons de nitrogênio fossem observados em pequena quantidade. Porém, verificou-se

que nas amostras dispostas ao centro da máscara da tampa (A26 e A27) houve a implantação de íons de nitrogênio relativamente grande. Mas para as amostras da ponta não foi observada a presença do mesmo, indicando maior concentração do plasma na região do eixo do tubo.

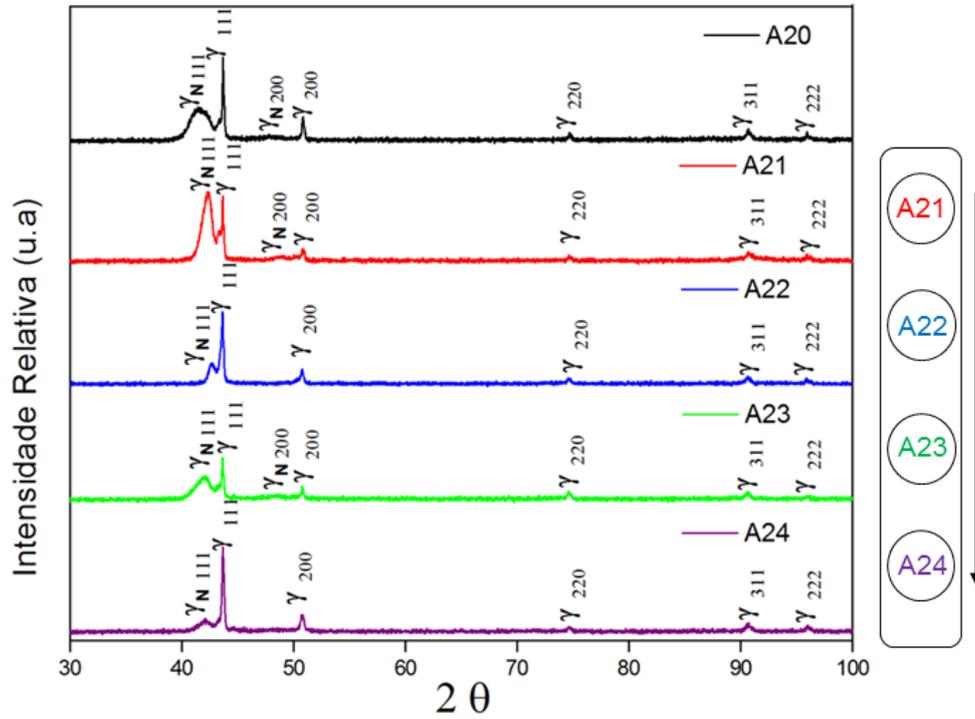
Figura 5.10 - Difratogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 1 hora e 30 minutos para as amostras dispostas na tampa.



Fonte: Produção do autor.

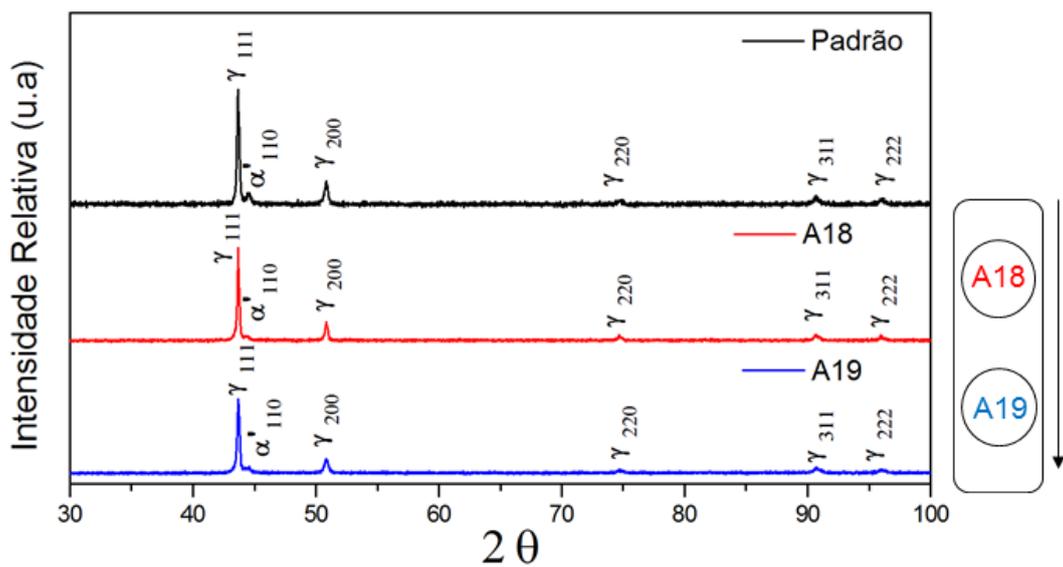
Nos difratogramas das amostras dispostas no interior do tubo (Fig. 5.11), verificou-se a formação da fase de austenita expandida (γ_N). Porém, a intensidade foi relativamente menor do que a obtida para o tratamento de 2 horas do caso anterior (configuração A2 sem tampa pulsada), e isso pode ter ocorrido devido ao fato do tratamento ter sido realizado somente por 1 hora e 30 minutos, embora a temperatura obtida neste experimento tenha atingido 410°C.

Figura 5.11 - Difratoformas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 1 hora e 30 minutos para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.12 - Difratoformas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 1 hora e 30 minutos para as amostras dispostas no exterior do tubo.

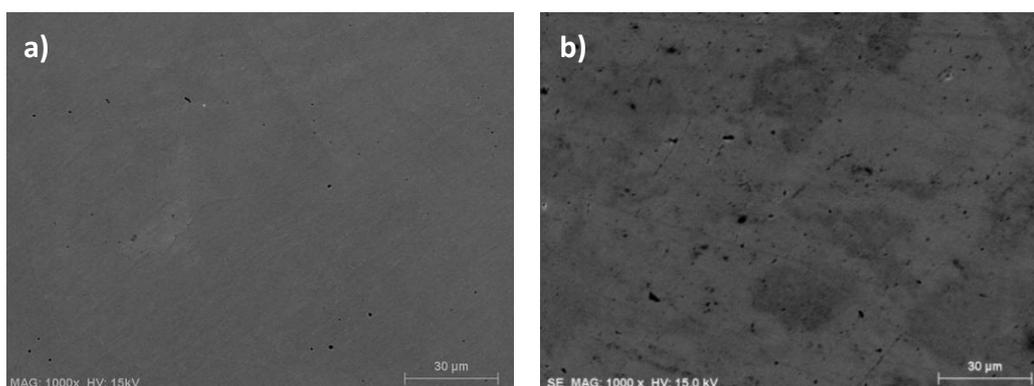


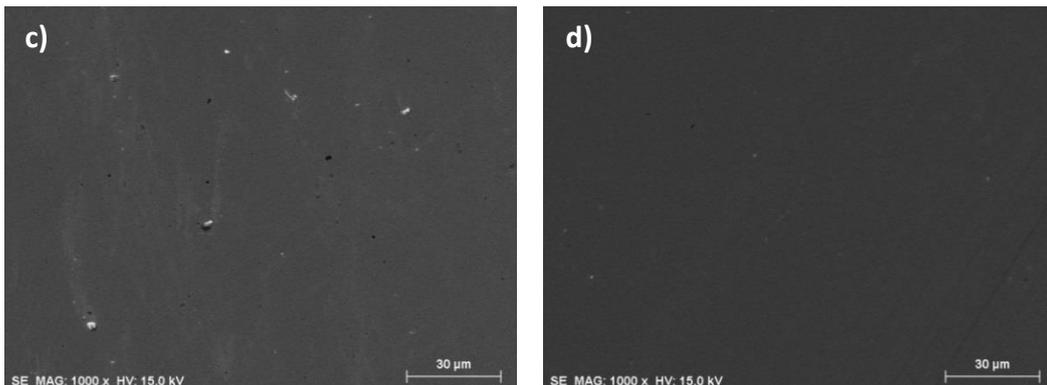
Fonte: Produção do autor.

Como esperado, para as amostras dispostas fora do tubo não houve a formação da fase da austenita expandida, conforme pode ser verificado no difratograma apresentado na Figura 5.12, confirmando que o plasma ficou confinado apenas dentro do tubo.

Nas micrografias obtidas após o tratamento (Fig. 5.13) é possível verificar que apesar da temperatura ter sido maior do que para o segundo experimento, os contornos de grãos não foram revelados. É possível verificar apenas a presença de contornos sutis presente na amostra A21 (Fig. 5.13 a) disposta no interior do tubo, porém para a amostra A25 (Fig. 5.13 b) que ficou disposta na ponta inferior da tampa, pode-se observar que tal amostra apresentou uma elevada porosidade. Isso pode ter sido recorrente do processo de *sputtering*, fazendo com que os átomos fossem arrancados profundamente da superfície interna do tubo. Para a amostra A26 (Fig. 5.13 c) disposta no centro da máscara, verifica-se que houve uma possível oxidação da superfície, além do fato da amostra também apresentar riscos, que podem ser provenientes do processo de metalografia. Já para a amostra A28 (Fig. 5.13 d) que ficou na ponta superior da tampa (Figura 5.14), verificou-se que sua superfície não foi modificada.

Figura 5.13 - Imagens obtidas por MEV das amostras de aço inoxidável 304 com tratamento com aumento de 1000x (a) A21, (b) A25, (c) A26 e (d) A28.





Fonte: Produção do autor.

Figura 5.14 – Disposição das amostras na tampa.



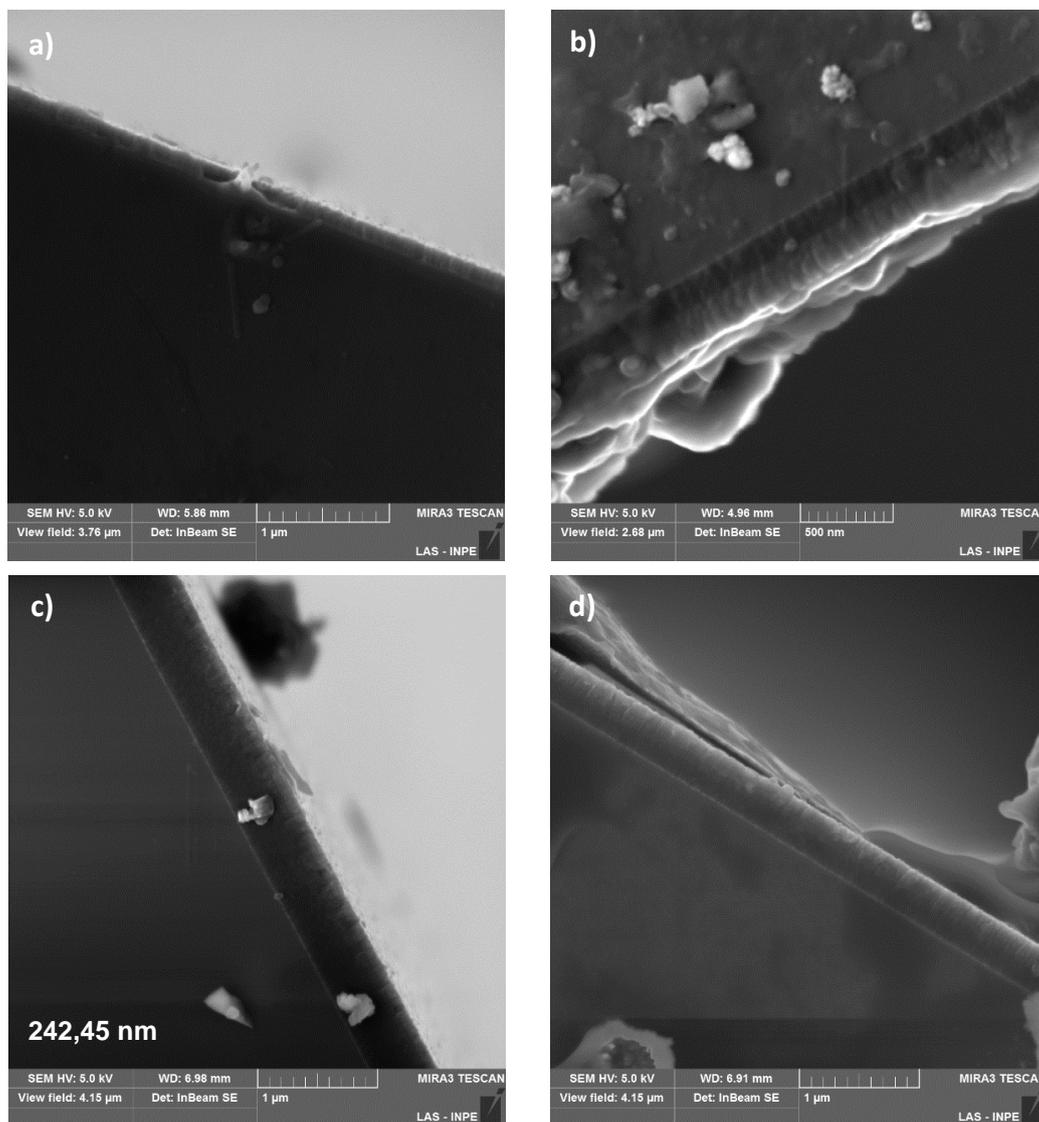
Fonte: Produção do autor.

Após o tratamento ser realizado, verificou-se que não houve um aumento significativo na rugosidade. A rugosidade aritmética das amostras padrão, A24 e A26 antes do tratamento foram respectivamente, 9,54 nm, 5,91 nm e 8,93 nm, e após o tratamento, as amostras A24 e A26 apresentaram uma rugosidade de 5,92 nm e 13,30 nm.

Análises por microscopia de varredura por emissão de campo (MEV-EC) foram realizadas para verificar a seção transversal das lâminas de silício, a fim de se verificar a espessura da camada implantada. Porém, ao se realizar tal análise, verificou-se que nas amostras dispostas no interior do tubo (Figura 5.15) houve a formação de uma estrutura colunar, na qual indica a formação de um filme fino por deposição. A formação desse filme pode estar relacionada ao *sputtering* da parede do tubo, e sendo assim, pode-se ter sido criado um filme

de ferro, níquel e cromo, o que precisa ser investigado melhor por técnicas mais complexas (mostrado adiante com resultados de espectroscopia Auger).

Figura 5.15 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício das amostras a) A7; b) A21; c) A30 e d) A36.



Fonte: Produção do autor.

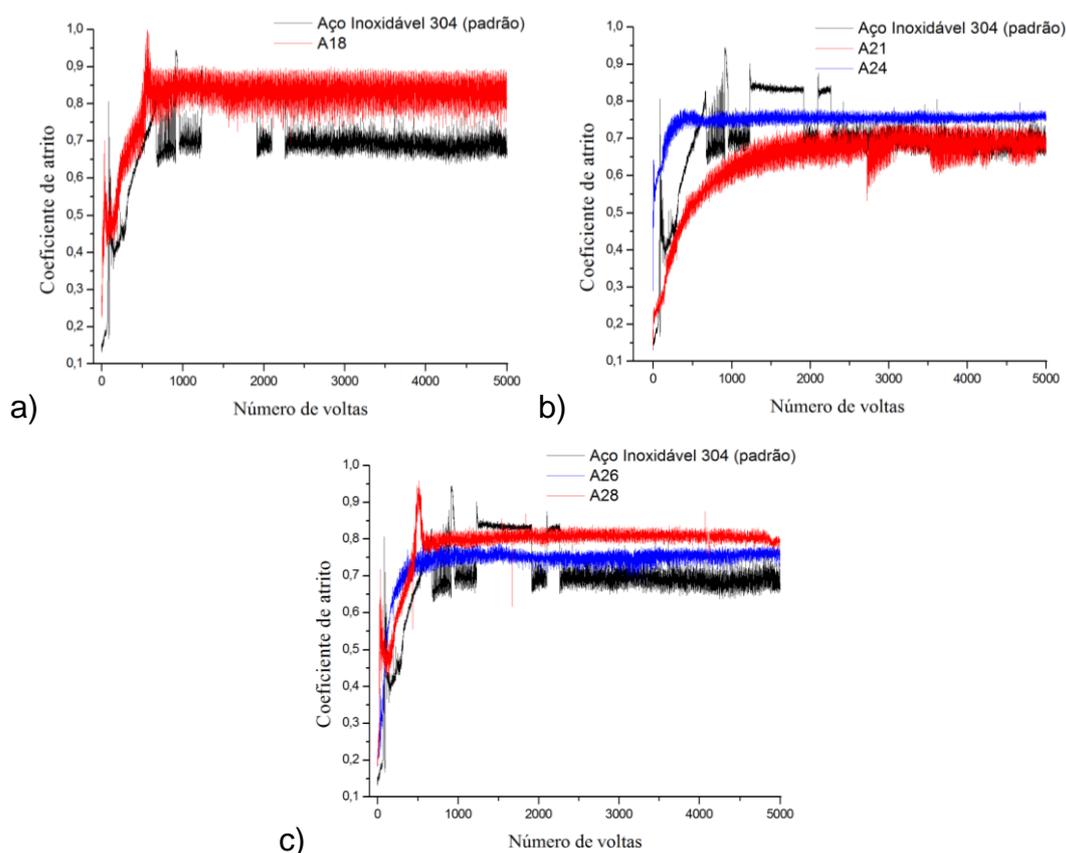
O coeficiente de atrito médio da amostra padrão foi de 0,697. As amostras que receberam o tratamento de nitrogênio apresentaram maior coeficiente de atrito do que a amostra padrão. Apenas para a amostra A21, o coeficiente de atrito foi um pouco menor que a amostra padrão, conforme pode ser verificado na Tabela 5.5 e na Figura 5.16.

Tabela 5.5 - Coeficiente de atrito médio das amostras.

Amostras	Coeficiente de atrito	Largura da trilha (nm)
A1 – Padrão	0,697 ± 0,109	136,04
A18	0,810 ± 0,088	182,82
A21	0,636 ± 0,102	93,32
A24	0,748 ± 0,031	111,99
A26	0,737 ± 0,068	145,49
A28	0,785 ± 0,079	163,67

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.16 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e das amostras dispostas no a) exterior do tubo, b) interior do tubo e c) tampa.



Fonte: Produção do autor

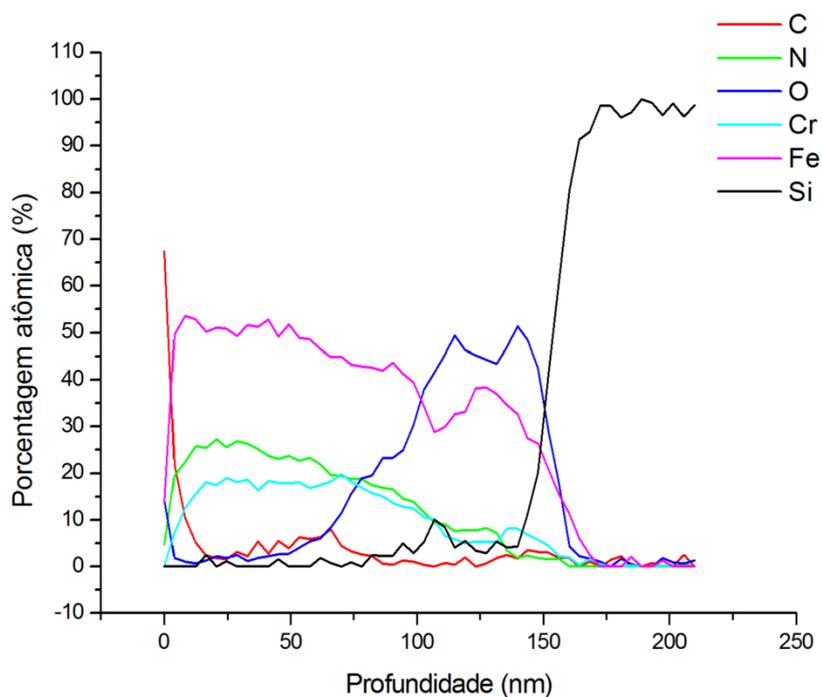
O perfil de profundidade elemental obtido por espectroscopia Auger, obtido a partir da análise da amostra A46 (lâmina de silício), indicaram uma profundidade de implantação de nitrogênio de 160 nm com 28% de

concentração atômica dentro do filme depositado. É possível verificar a presença do material depositado em grande quantidade na superfície do silício de cerca de 150 nm antes de adentrar a matriz por cerca de 25 nm (Fig.5.17). Ao utilizarmos a tampa pulsada há um aumento no bombardeamento de íons na parede interna do tubo, e conseqüentemente o *sputtering* é aumentado.

O nitrogênio para no filme e não penetra o silício, nestas temperaturas de 400°C. Por outro lado, como mostra os resultados de DRX, o nitrogênio penetra na superfície de aço inoxidável 304 e difunde para dentro da amostra formando grande quantidade de grãos da fase austenita expandida.

Portanto, embora o filme formado esteja influenciando negativamente no coeficiente de atrito médio, a sua dureza tem melhorado (conforme pode ser visto posteriormente nas medidas de nanoindentação, para a configuração B3 na seção 5.4).

Figura 5.17 - Perfil de profundidade elemental obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger da amostra A46 de silício disposta na tampa utilizada como monitor do tratamento interno do tubo com tampa pulsada.



Fonte: Produção do autor

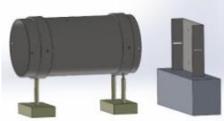
A porcentagem atômica de ferro observada para esta condição de tratamento é de 53% e de cromo é de 20% e não é observada a presença do níquel no filme depositado. Por outro lado, uma grande quantidade de oxigênio residual pode ser observada na superfície da amostra. É sabido da literatura que quando há uma elevada porcentagem de oxigênio presente na superfície do aço inoxidável 304, durante o tratamento de 3IP de nitrogênio, ocorre à segregação do níquel [53]. Devido a este fato, este elemento não foi observado para todas as condições de tratamentos com nitrogênio. Nas ligas de aço inoxidável, o elemento que apresenta maior quantidade estequiométrica é o ferro comparado aos demais elementos que são o Cr, Ni, Mn, Si e C. Devido a este fato, verificamos através de simulações com código TRIM que a taxa de *sputtering* irá seguir também esta razão estequiométrica.

Existe também uma boa coerência de resultados de Espectroscopia de Elétrons Auger (cerca de 200 nm de camada tratamento + filme depositado) com os dados da estimativa da espessura obtidos por MEV-EC da Figura 5.15 (entre 200 nm a uns 400 nm).

5.1.3. Configuração C2

Neste experimento, o objetivo era verificar a deposição de elementos presentes no aço inoxidável nas amostras dispostas na tampa, a qual não foi pulsada (utilizou-se uma distância de 10 cm do tubo). Esperava-se também implantar nitrogênio nas amostras no interior do tubo, e verificar que nas amostras dispostas no exterior do tubo não haveria a presença de nitrogênio, confirmando assim que a maior parte do plasma gerado fica confinado dentro do tubo. Para a realização deste experimento foram adotados os seguintes parâmetros descritos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 11 cm com tampa a 10 cm do tubo.



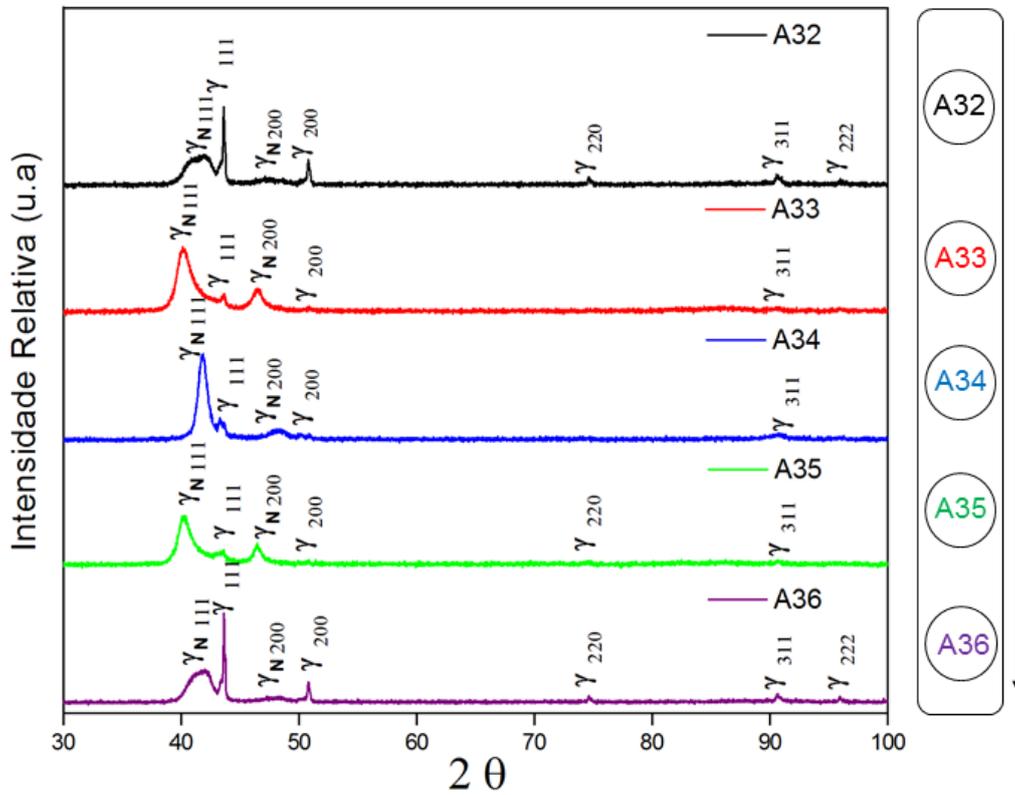
	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	2,8 x 10 ⁻²	4,0 x 10 ⁻²
T (min)	10	120
t(μs)	30	30
f (kHz)	1	1
I total (A)	70	100
Tensão (kV)	2,5	2,5
Corrente (A)	1,5	3
T(°C)	-	375

Fonte: Produção do autor.

As análises de DRX das amostras de aço inoxidável colocadas no interior do tubo indicaram a formação das fases constituintes do aço inoxidável e a formação das fases γ_N (111) e γ_N (200) após o tratamento, conforme pode ser observado na Figura 5.18.

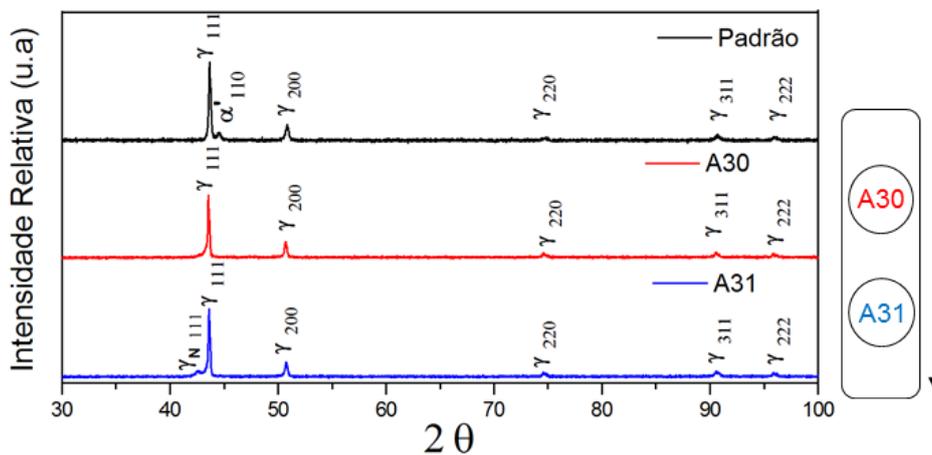
Para as amostras colocadas no exterior do tubo, verificou-se a formação da fase da austenita expandida (Figura 5.19), o que não era esperado, porém ao se retirar o tubo de dentro da câmara, verificou-se que se formou um plasma refletido pela tampa, e devido a este fato, os íons não devem ter sido confinados apenas dentro do tubo. Também pode ter sido formado um plasma bem tênue do lado de fora do tubo que dificilmente pode ser visto a olho nu ou na câmara digital. Para as amostras presentes na tampa (Figura 5.20) foram apenas identificadas as fases presentes no aço inoxidável, ou seja, não houve a implantação de íons de nitrogênio nas amostras.

Figura 5.18 - Difratomogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



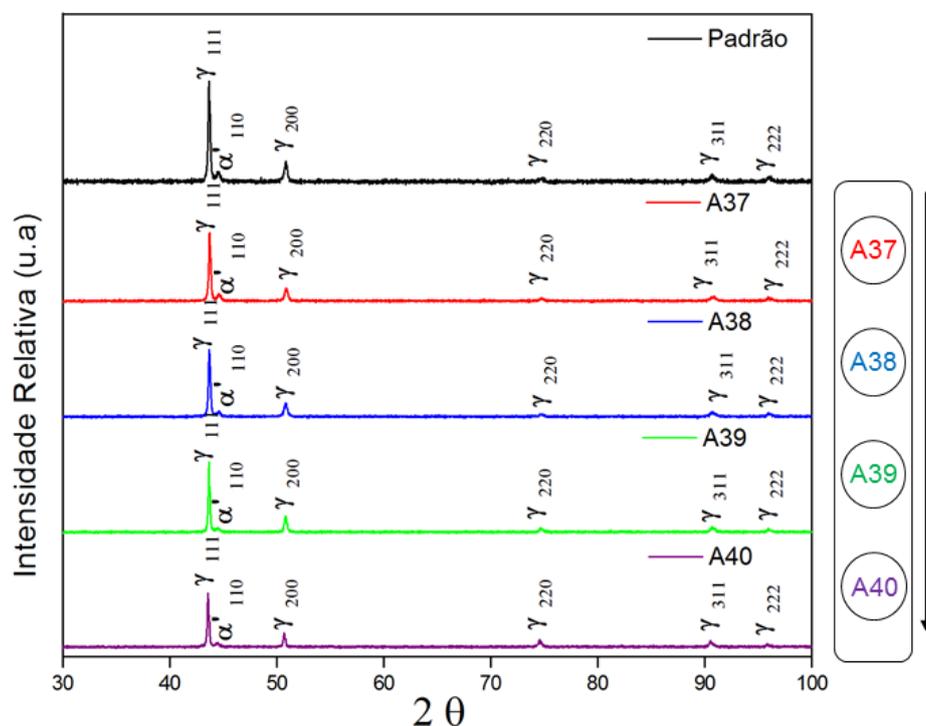
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.19 - Difratomogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no exterior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

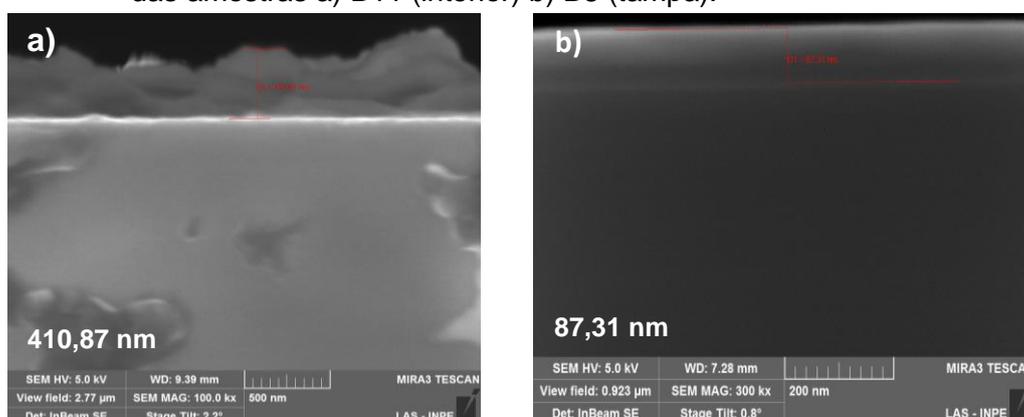
Figura 5.20 - Difratogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 dispostas na tampa após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas.



Fonte: Produção do autor.

Análises por microscopia de varredura de alta resolução (Fig. 5.21) foram realizadas a fim de se verificar as espessuras das camadas depositadas nas amostras de Si. Verificou-se então que para a amostra disposta na tampa do tubo (Fig. 5.21 a) houve uma menor espessura (87,31 nm) comparada com a amostra da tampa apresentada na Figura 5.21 b (410,87nm). Isto ocorreu devido à influência da pluma de plasma que tende a se formar nas extremidades abertas do tubo que direciona o material arrancado para fora do tubo.

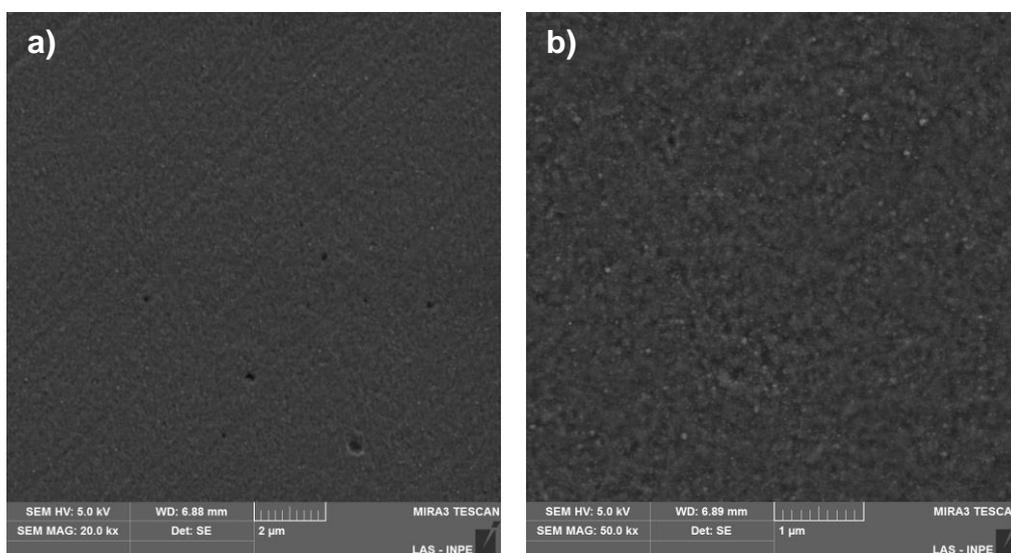
Figura 5.21 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício das amostras a) B11 (interior) b) B8 (tampa).



Fonte: Produção do autor.

As Figuras 5.22 apresentam a morfologia das amostras dispostas no interior do tubo após a realização do tratamento de nitrogênio por 2 horas.

Figura 5.22 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra A34 disposta no interior do tubo após o tratamento com diferentes aumentos a) 20 kx e b) 50 kx.

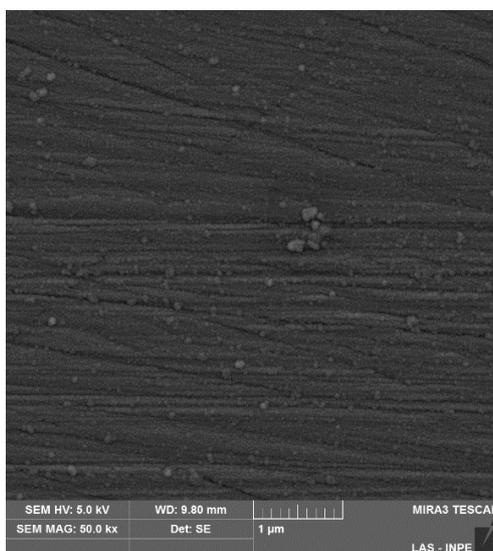


Fonte: Produção do autor.

Verificamos que a morfologia da superfície da amostra do interior do tubo foi modificada, sendo possível verificar uma elevada rugosidade numa resolução de 50 kx.

A morfologia da amostra disposta na tampa (Fig. 5.23) apresenta algumas ilhas de deposição, e esta deposição não foi mais acentuada devido ao fato da temperatura na tampa ter atingido apenas 290°C e a tampa não estar sendo pulsada juntamente com o tubo. Sabe-se que nesta temperatura não ocorre mudanças significativas no aço inoxidável 304, se não tiver ocorrendo a implantação de nitrogênio.

Figura 5.23 - Imagens obtidas por MEV-EC da superfície da amostra A39 disposta na tampa após o tratamento.



Fonte: Produção do autor.

Ao se utilizar a tampa distante 10 cm do tubo verificamos que o coeficiente de atrito das amostras dispostas no interior do tubo foi menor que o da amostra padrão, exceto para a amostra A36, onde tal coeficiente foi maior. Isso se deve provavelmente a não uniformidade do plasma, pois o plasma tende a ser mais denso no centro do tubo e menos denso nas extremidades do tubo e a amostra A36 utilizada estava disposta na ponta do tubo. Para as amostras da tampa, o coeficiente foi maior do que o padrão, o que era esperado, uma vez que a temperatura de tratamento foi baixa e devido ao fato de estarmos tentando depositar elementos removidos da parede do tubo nestas amostras.

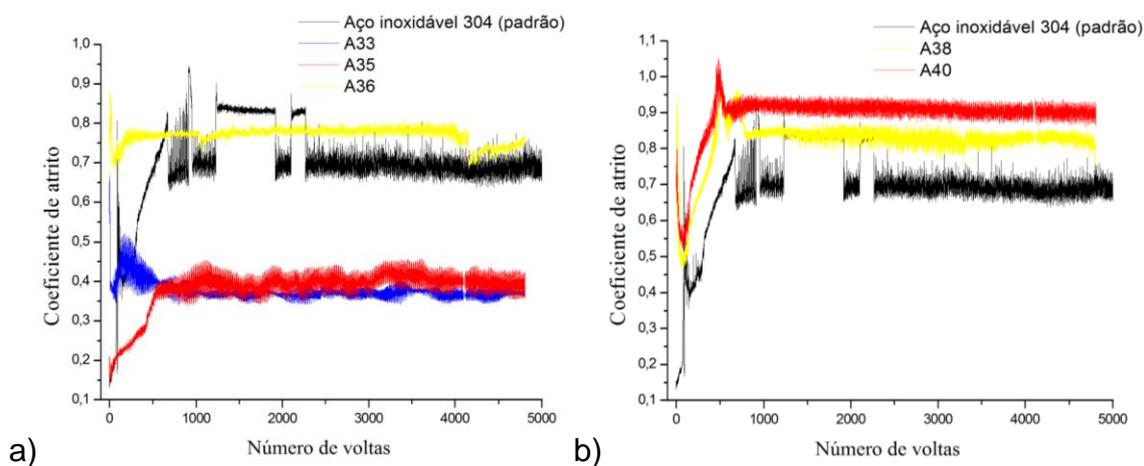
Tabela 5.7 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento utilizando a tampa a 10 cm de distância.

Amostras	Coefficiente de atrito	Largura da trilha (nm)
A1 – Padrão	0,697 ± 0,109	136,04
A33 (interior)	0,377 ± 0,025	53,60
A35 (interior)	0,382 ± 0,054	*
A36 (interior)	0,769 ± 0,770	124,91
A38 (tampa)	0,819 ± 0,069	95,92
A40 (tampa)	0,894 ± 0,067	141,18

Fonte: Produção do autor.

Os perfis da curva de atrito estão sendo mostradas nas Figuras 5.24 a e b.

Figura 5.24 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e das amostras dispostas a) no interior do tubo e b) na tampa.

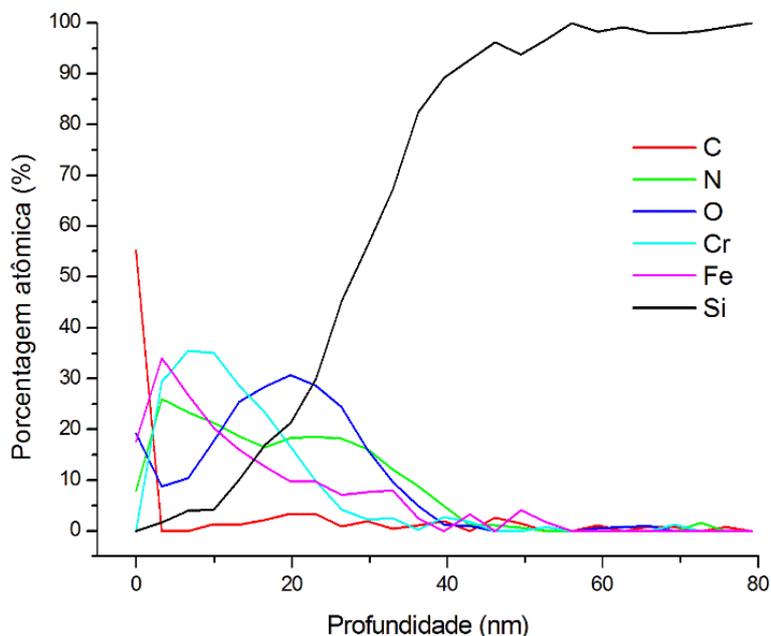


Fonte: Produção do autor.

O perfil de profundidade elemental obtido por espectroscopia Auger da lâmina de silício colocado no interior do tubo é apresentado na Figura 5.25.

* Não foi possível realizar tal medição, a largura da trilha é maior do que o perfilômetro óptico pode estimar.

Figura 5.25 - Perfil de profundidade elemental obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger para a amostra B1 de silício disposta na tampa após a implantação de íons de nitrogênio utilizando uma tampa a 10 cm de distância do tubo.



Fonte: Produção do autor.

A análise do perfil de profundidade elemental obtido após o tratamento utilizando uma tampa a 10 cm permite verificar uma profundidade máxima de implantação dos íons de nitrogênio de 43 nm com pico de 26% de porcentagem atômica numa amostra de silício posicionada na tampa. Para esta configuração é possível verificar que a quantidade de material depositado na superfície de lâmina de silício atinge uma profundidade cerca de 20 nm, sendo maior quando comparada com o caso onde as duas extremidades do tubo abertas são utilizadas, onde verificou cerca de 10 nm de material depositado na superfície (Fig. 5.9) e menor do que para o caso onde é utilizada uma tampa pulsada, onde foi obtido cerca de 150 nm de profundidade de material depositado (Fig. 5.17).

5.1.4. Configuração B3 (Implantação de argônio)

Neste experimento, o objetivo era verificar a deposição de elementos presentes no aço inoxidável da parede do tubo nas amostras dispostas na tampa, onde primeiramente a mesma foi pulsada, visando o aumento do *sputtering* ao se utilizar o argônio como gás de trabalho em tal tratamento.

Tabela 5.8 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo 11 cm com uma extremidade fechada (argônio).



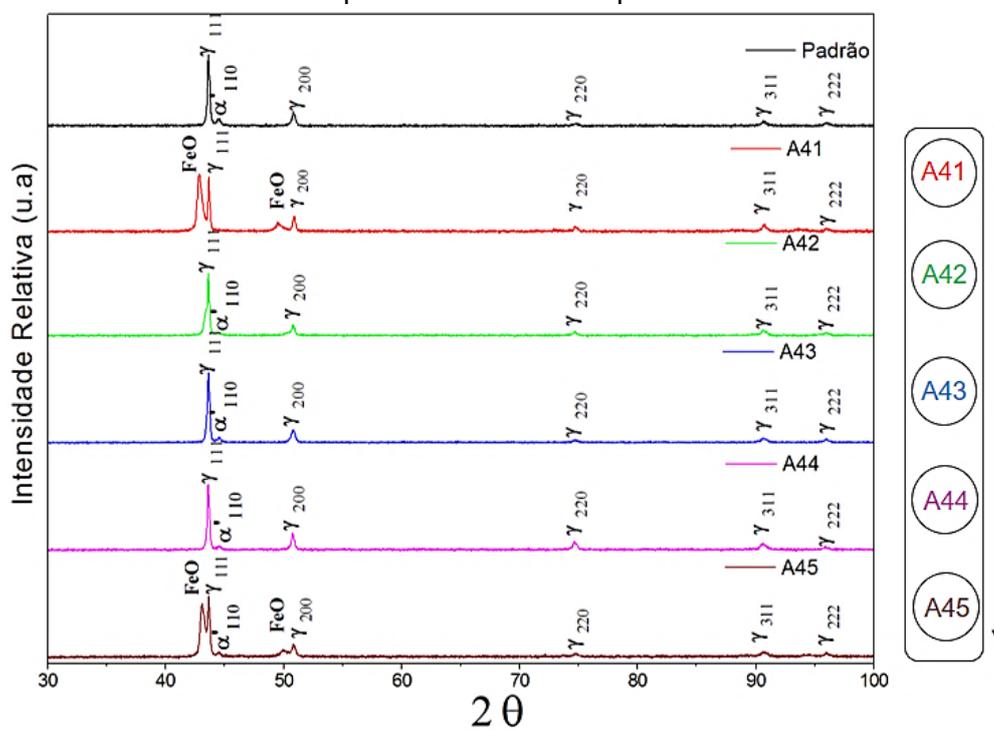
	1ª ETAPA: Ar
P_{trab} (mbar)	$4,8 \times 10^{-2}$
T (min)	120
t(μ s)	30
f (kHz)	1
I total (A)	100
Tensão (kV)	1,4
Corrente (A)	3,4
T($^{\circ}$ C)	425 $^{\circ}$ C

Fonte: Produção do autor.

Análises de DRX das amostras dispostas no interior do tubo são mostradas na Figura 5.26. Após o tratamento foi observado a formação da fase de FeO para a amostra disposta na região de borda da máscara, tal fase possivelmente é referente à oxidação durante o tratamento devido à presença de oxigênio residual na câmara.

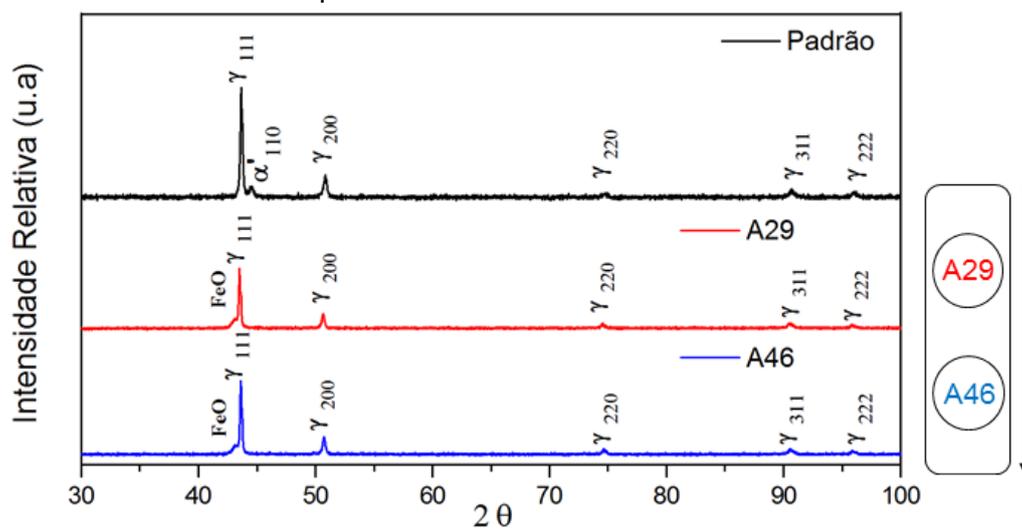
O DRX das amostras dispostas no exterior do tubo é mostrado na Figura 5.27. Verificamos aqui a formação da fase de óxido de ferro (FeO). Isto ocorre devido à presença de oxigênio residual encontrado na câmara durante a realização do experimento, favorecendo assim, a formação de óxidos.

Figura 5.26 - Difratoformas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após 3IP durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

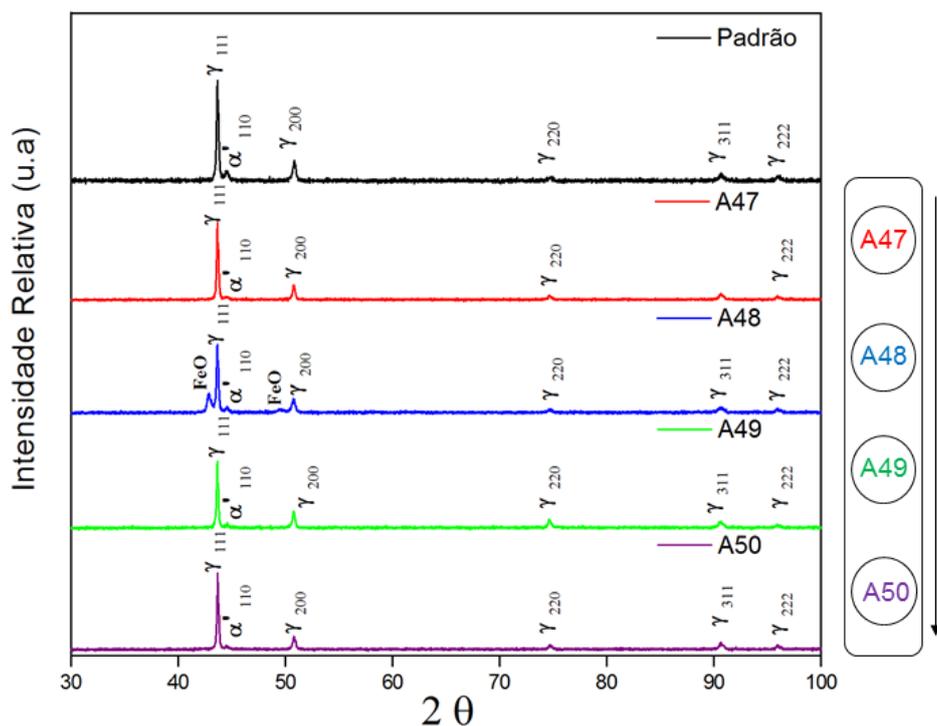
Figura 5.27 - Difratoformas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no exterior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

Para as amostras dispostas na tampa (Fig. 5.28) foi possível verificar a formação da fase de FeO apenas para a amostra localizada no centro (A48). Para as outras localidades da máscara não houve a formação de novas fases.

Figura 5.28 - Difratomogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas na tampa.



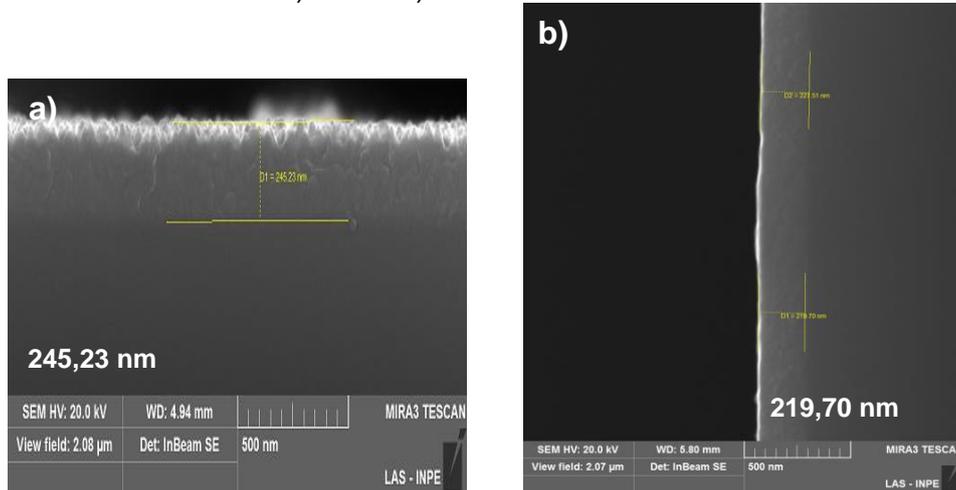
Fonte: Produção do autor.

Após a realização das análises de microscopia de alta resolução (MEV-EC) nas lâminas de silício (Fig.5.29), verificou-se a formação de uma estrutura granular para as amostras dispostas no interior do tubo com 245,23 nm de espessura, após o tratamento com argônio. Ou seja, os parâmetros adotados propiciou a formação de um filme fino no interior do tubo e na tampa. E para a amostra disposta na tampa verificamos uma camada de implantação/deposição com 219,70 nm.

Portanto, a substituição do nitrogênio pelo argônio como gás de trabalho não aumentou a espessura dos filmes depositados no interior do tubo nem na

tampa pulsada. Talvez esteja ocorrendo o fenômeno do *sputtering* do material já depositado nas amostras pelos íons de argônio, reduzindo a sua espessura.

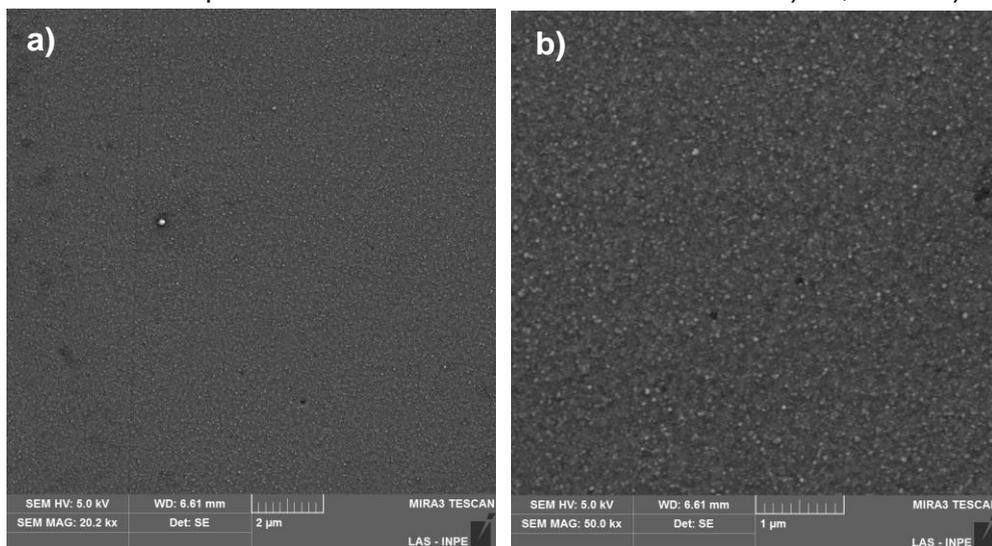
Figura 5.29 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício das amostras a) B18 e b) B22 com um aumento de 60 kx.



Fonte: Produção do autor.

Nas Figuras 5.30 e 5.31 é possível verificar que a morfologia das amostras foi modificada formando nanoestruturas.

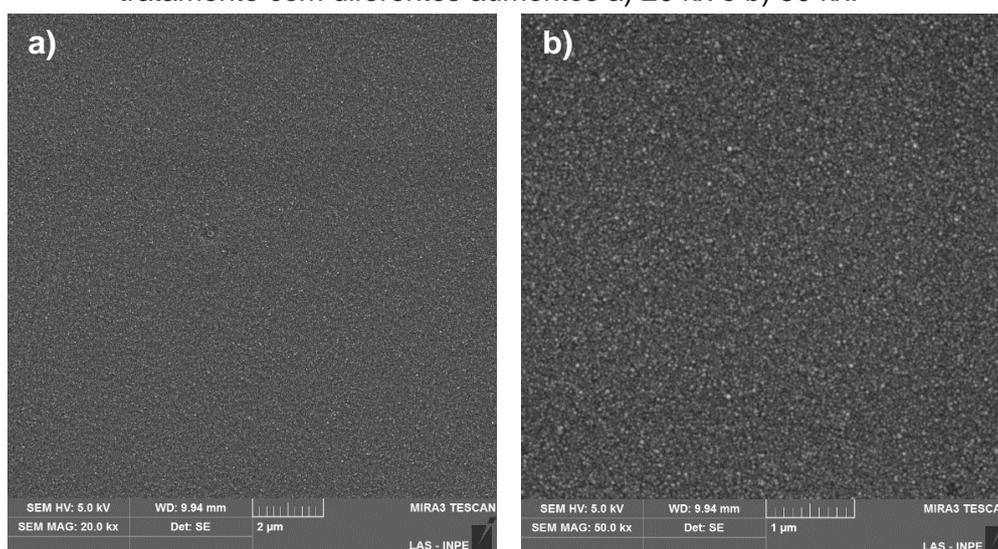
Figura 5.30 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra A41 disposta no interior do tubo após o tratamento com diferentes aumentos a) 20,2 kx e b) 50 kx.



Fonte: Produção do autor.

Estas estruturas foram verificadas como sendo referentes à deposição dos contaminantes provenientes do aço inoxidável 304 (Fe, Cr e Ni) que foram removidos do interior do tubo e então depositados sobre as amostras.

Figura 5.31 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra A48 disposta na tampa após o tratamento com diferentes aumentos a) 20 kx e b) 50 kx.



Fonte: Produção do autor.

Foram realizados ensaios de tribologia após o tratamento superficial, e verificou-se que o tratamento não foi efetivo em termos tribológicos, pois o coeficiente de atrito médio para as amostras tratadas foi maior em relação à amostra padrão conforme pode ser verificado na Tabela 5.9 e Figura 5.32.

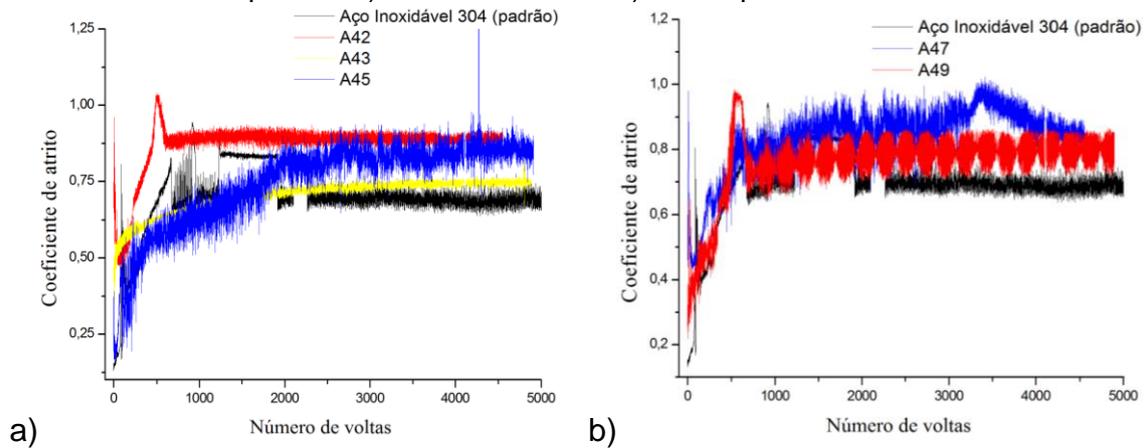
Tabela 5.9 - Coeficiente de atrito médio das amostras.

Amostras	Coeficiente de atrito	Largura da trilha (nm)
A1 – Padrão	0,697 ± 0,109	136,04
A42 (Interior)	0,870 ± 0,083	103,85
A43 (Interior)	0,703 ± 0,053	112,94
A45 (Interior)	0,745 ± 0,143	93,82
A47 (Tampa)	0,836 ± 0,104	*
A49 (Tampa)	0,763 ± 0,105	155,06

Fonte: Produção do autor.

* Não foi possível realizar tal medição, a largura da trilha é maior do que o perfilômetro óptico pode estimar.

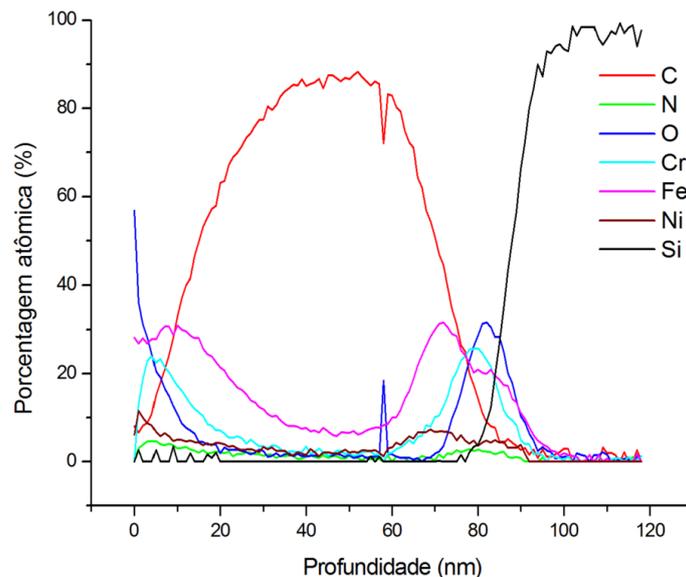
Figura 5.32 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e dos experimentos dispostos: a) interior do tubo e b) na tampa.



Fonte: Produção do autor.

Ao analisarmos o perfil de profundidade elemental, obtido através da Espectroscopia de Elétrons Auger, da amostra B27 posicionada no interior do tubo (Fig. 5.33) que foi tratada utilizando o argônio como o gás de trabalho, foi possível confirmar que há uma quantidade de material depositado atingindo 105 nm de profundidade para o Fe.

Figura 5.33 - Perfil de profundidade elemental obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger da amostra B27 após o tratamento utilizando o gás argônio e a tampa pulsada.



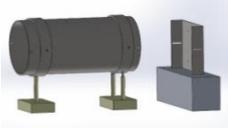
Fonte: Produção do autor.

Ao utilizarmos o gás argônio sabíamos que o *sputtering* seria aumentado, devido ao fato de estarmos trabalhando com um gás pesado. Verificamos que a estequiometria segue o padrão do aço inoxidável 304, onde o ferro apresenta maior porcentagem atômica, seguido pelo cromo e níquel. O níquel apresenta uma pequena porcentagem atômica, e este comportamento é diferente quando o gás nitrogênio é utilizado como gás de trabalho. Apesar da elevada quantidade de oxigênio na superfície da amostra, verificamos que não há a segregação do níquel quando o argônio é utilizado. Através da simulação por código TRIM realizada (apresentada no subitem 5.3.5), observamos que a taxa de *sputtering* é aumentada ao se utilizar o argônio. Uma grande quantidade de carbono foi observada, devido a uma possível contaminação por aquele elemento durante a realização da análise.

5.1.5. Configuração C2 (Argônio)

Em tal configuração foi utilizada uma tampa a 10 cm de distância a fim de se verificar as deposições (dentro do tubo e na tampa distante) causadas pelos elementos removidos da parede do tubo. Os parâmetros adotados para a realização do trabalho estão descritos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tampa a 10 cm de distância do tubo (argônio).

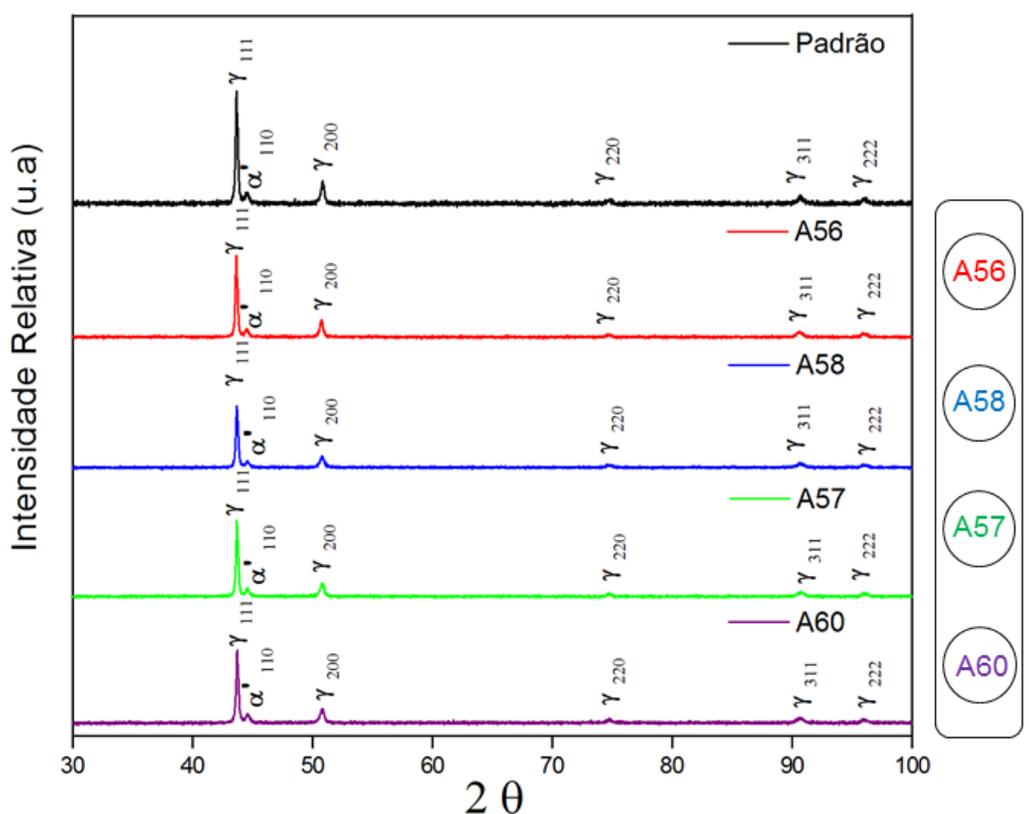
	1ª ETAPA: Ar
P_{trab} (mbar)	$5,0 \times 10^{-2}$
T (min)	120
t(μ s)	30
f (kHz)	1
I total (A)	100
Tensão (kV)	1,6
Corrente (A)	3,5
T($^{\circ}$ C)	384

Fonte: Produção do autor.

Desta vez estamos utilizando o plasma que escapa de dentro do tubo. Ao se utilizar o argônio como gás de trabalho é sabido que o *sputtering* é aumentado comparado ao caso de nitrogênio, e conseqüentemente uma maior deposição é esperada em tal configuração.

Na Figura 5.34 são apresentados os difratogramas de Raios X das amostras após o tratamento com Argônio. É possível verificar que não houve a formação de nenhuma nova fase para as amostras dispostas na tampa.

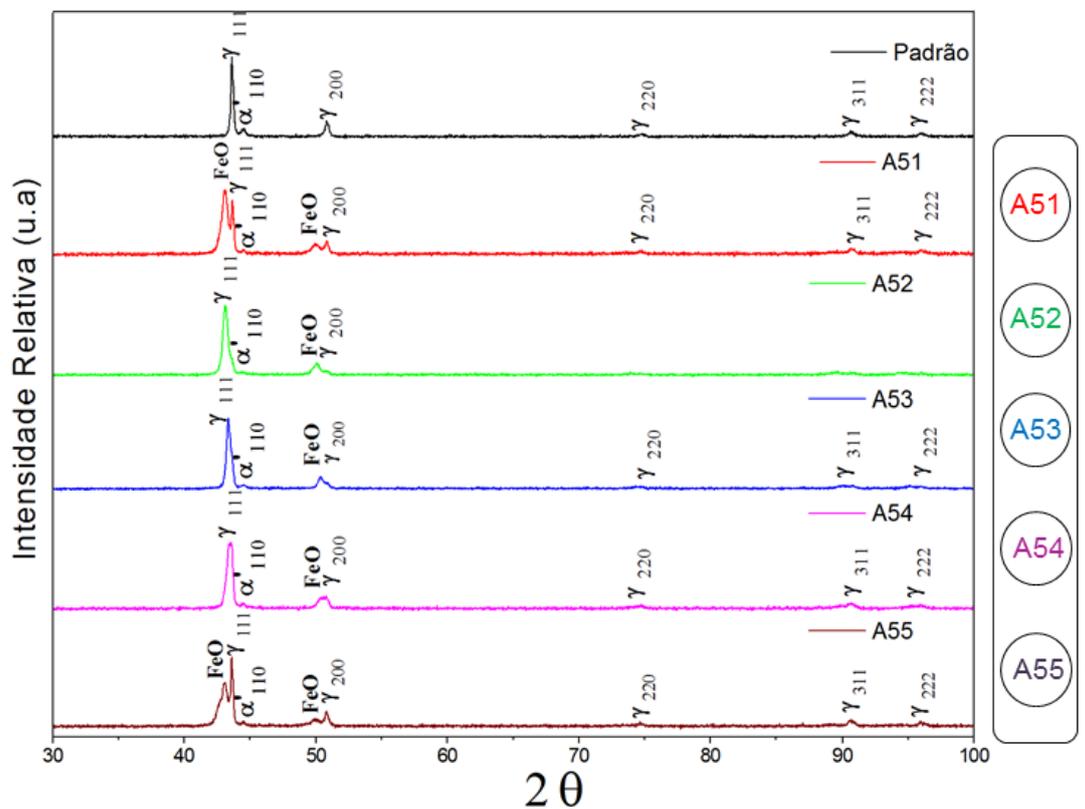
Figura 5.34 - Difratogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas na tampa.



Fonte: Produção do autor.

Para as amostras dispostas no interior do tubo Figura 5.35, é possível verificar a formação de óxido de Ferro em $43,09^\circ$ e $49,86^\circ$, proveniente da grande quantidade de oxigênio residual no sistema utilizado.

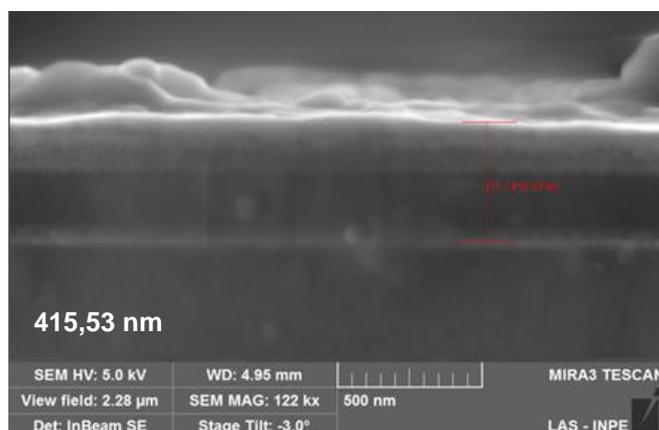
Figura 5.35 - Difratomogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

A análise da seção transversal da lâmina de silício colocada no interior do tubo (Fig.5.36) mostrou uma espessa camada de deposição com cerca de 415,53 nm de espessura. Isto equivale a camadas de filmes obtidos com nitrogênio anteriormente. Esta deposição apresenta uma estrutura colunar.

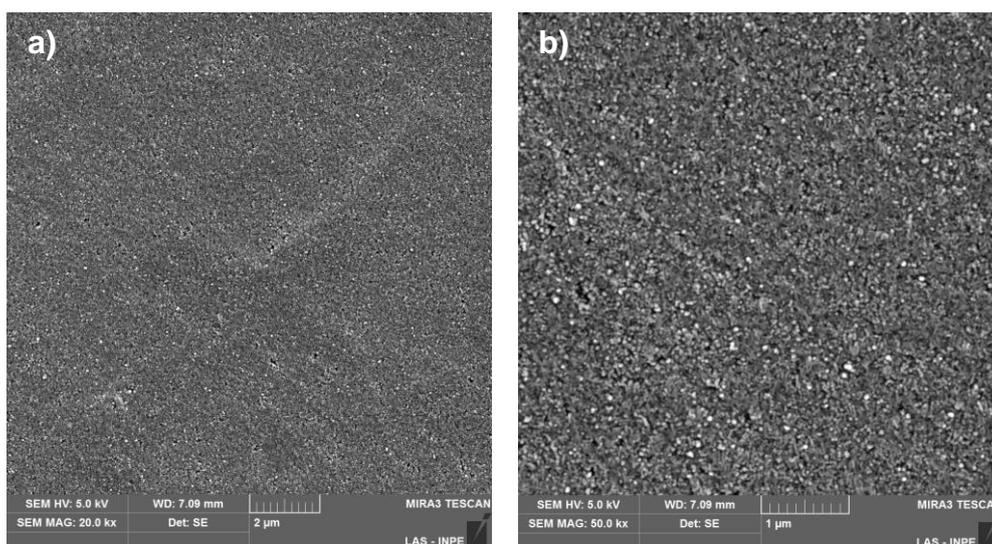
Figura 5.36 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra B26 com aumento de 122 Kx.



Fonte: Produção do autor.

A análise morfológica da amostra no interior do tubo (Fig. 5.37) apresenta a deposição de material e uma grande quantidade de poros, que são decorrentes do processo de *sputtering*. Porém, essas nanoestruturas são bem pequenas, uma vez que só conseguimos ver a presença delas acima de 20 kx de aumento. E para a amostra disposta na tampa não foi possível verificar nenhuma mudança em sua morfologia.

Figura 5.37 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra A54 disposta no interior do tubo após o tratamento com diferentes aumentos a) 20 kx e b) 50 kx.



Fonte: Produção do autor.

Após o ensaio de tribologia verificamos que a amostra disposta no interior do tubo apresentou um coeficiente de atrito médio de $0,716 \pm 0,052$, ou seja, este coeficiente é maior do que para a amostra padrão ($0,697 \pm 0,109$). Apesar do alto coeficiente obtido verificamos uma trilha menor, possivelmente a dureza da superfície era alta e com isso a quantidade de material arrancado foi menor.

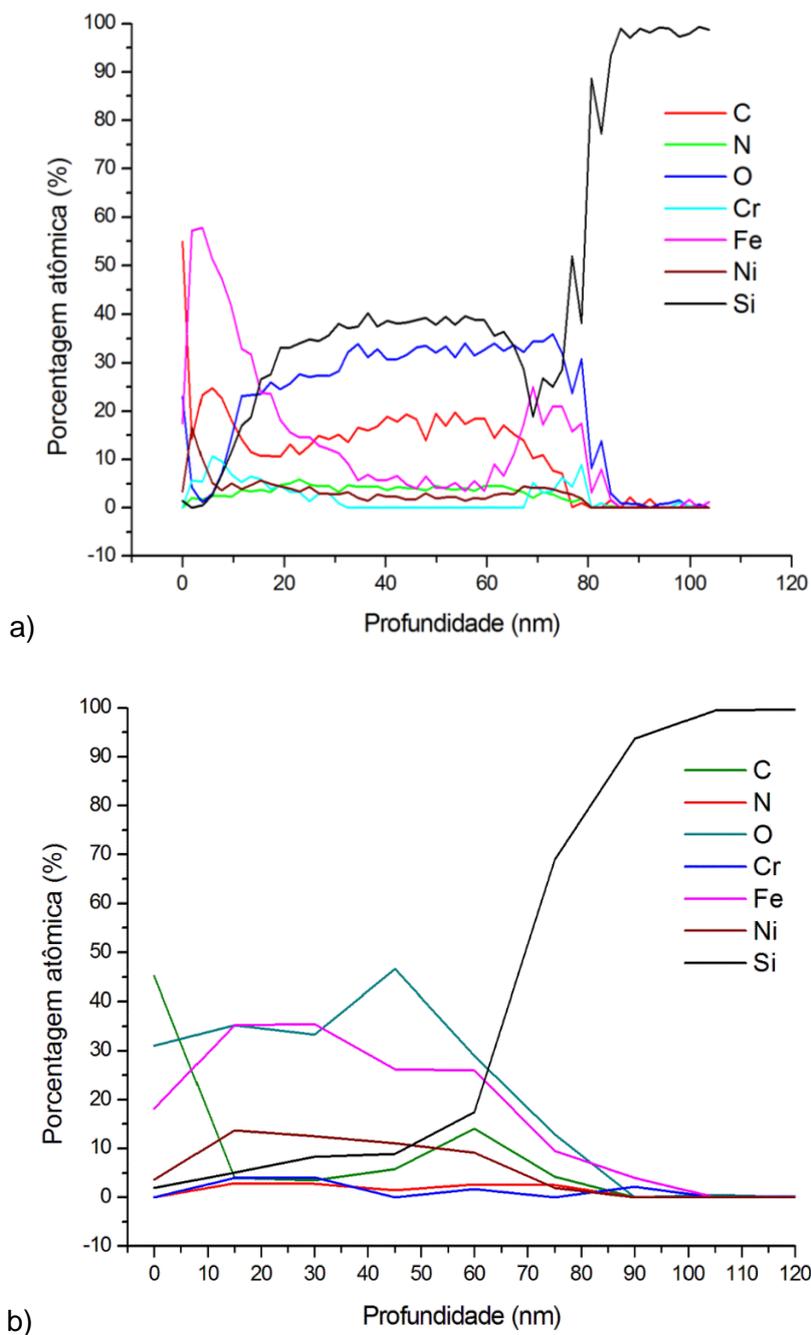
Ao utilizarmos a tampa a 10 cm de distância do tubo, foi possível confirmar através das análises por Auger (Fig. 5.38) que a quantidade de material depositado é menor para a amostra disposta no interior do tubo atingindo 83 nm de profundidade para o Fe quando comparada com a amostra disposta na tampa em que a profundidade para este elemento atinge 102 nm. Ou seja, os átomos removidos do interior do tubo estão sendo mais efetivamente depositados nas amostras dispostas na tampa, devido à influência da pluma de plasma que direciona o material arrancado para fora do tubo.

Na Fig.5.38(a) verificamos uma alta porcentagem atômica de Fe (aproximadamente 58%) e 10% de Cr. Neste caso, onde o gás argônio e uma tampa aterrada a 10 cm de distância do tubo são utilizados, verificamos uma maior quantidade de elementos adentrando a matriz do silício (disposto na tampa), onde o ferro atinge 83 nm de profundidade. Um comportamento parecido foi verificado utilizando a mesma configuração para tratamento com nitrogênio. Talvez tenha ocorrido novamente o fenômeno de *sputtering* do silício, sendo que tal elemento é arrancado e depositado sobre a amostra, como discutido anteriormente.

Para a amostra de silício disposta na tampa (Fig. 5.38 (b)), observamos uma elevada porcentagem de ferro (35%), mas a porcentagem atômica do cromo é praticamente nula, enquanto que para o níquel é de 14%. Ao utilizamos o argônio como gás de trabalho não é observada a segregação do níquel, apesar da alta concentração de oxigênio verificada nas superfícies das lâminas de silício e foi observada a presença de cromo em baixa porcentagem atômica. Este resultado é deveras interessante quando comparado aos resultados

obtidos com 3IP de nitrogênio que está em acordo com os resultados obtidos por Tian anteriormente em [53], porém o Cr parece estar sendo segregado.

Figura 5.38 - Perfil de profundidade elemental obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger para as amostras de silício: a) B17 (interior do tubo) e b) A13 (tampa) após o tratamento com argônio utilizando uma tampa distante 10 cm do tubo.



Fonte: Produção do autor.

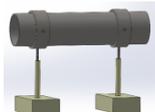
5.2. Tubo de 4 cm de diâmetro

Vários tratamentos foram realizados utilizando o tubo de 11 centímetros de diâmetro, complementando os estudos anteriores [5, 26] utilizando um anteparo (tampa) distante ou pulsado, a fim de verificar os efeitos do *sputtering* adotando diferentes configurações. Para complementar este estudo ainda mais, outros tratamentos foram realizados, utilizando um tubo de 4 cm de diâmetro para verificação: da influência das dimensões do catodo oco nas descargas, na temperatura, na implantação de íons, no efeito do *sputtering*, entre outros.

5.2.1. Configuração A1

Adotou-se primeiramente uma configuração de catodo oco de 4 cm de diâmetro por 15 cm de comprimento. Este tratamento teve como objetivo implantar nitrogênio nas amostras e aumentar a temperatura do tubo visando melhores resultados de captura de nitrogênio. As condições adotadas para a realização de tal experimento estão descritas na tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 4 cm com duas extremidades abertas.

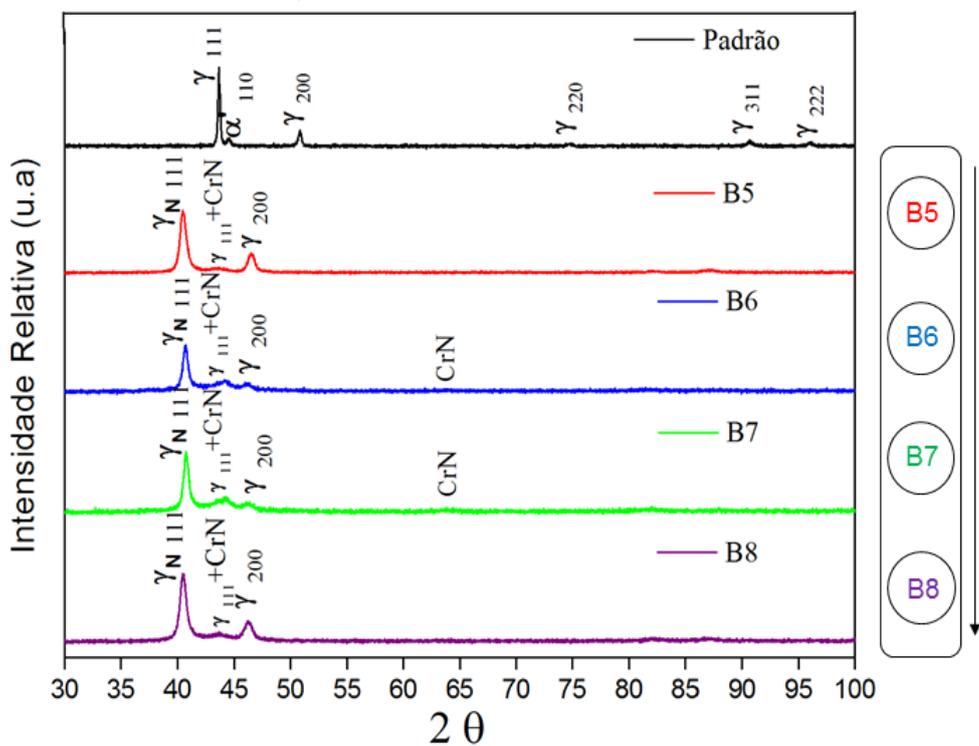


	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	2,3 x 10 ⁻²	4,7 x 10 ⁻²
T (min)	10	120
t(μs)	30	30
f (kHz)	1	1
I total (A)	50	100
Tensão (kV)	1,5	6
Corrente (A)	2	3
T(°C)	-	580

Fonte: Produção do autor.

As análises de DRX após o tratamento são mostradas na Figura 5.39. É possível verificar a formação da fase γ_N (111) como era esperado e também a formação da fase de CrN. Esta fase é formada devido à uma excessiva temperatura atingida em tal experimento (580°C), onde é sabido que nas ligas de aço inoxidável ocorre a precipitação do cromo para a superfície. A temperatura atingida de 580°C foi a mais alta obtida em tubos de aço inoxidável até este experimento.

Figura 5.39 - Difratogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.

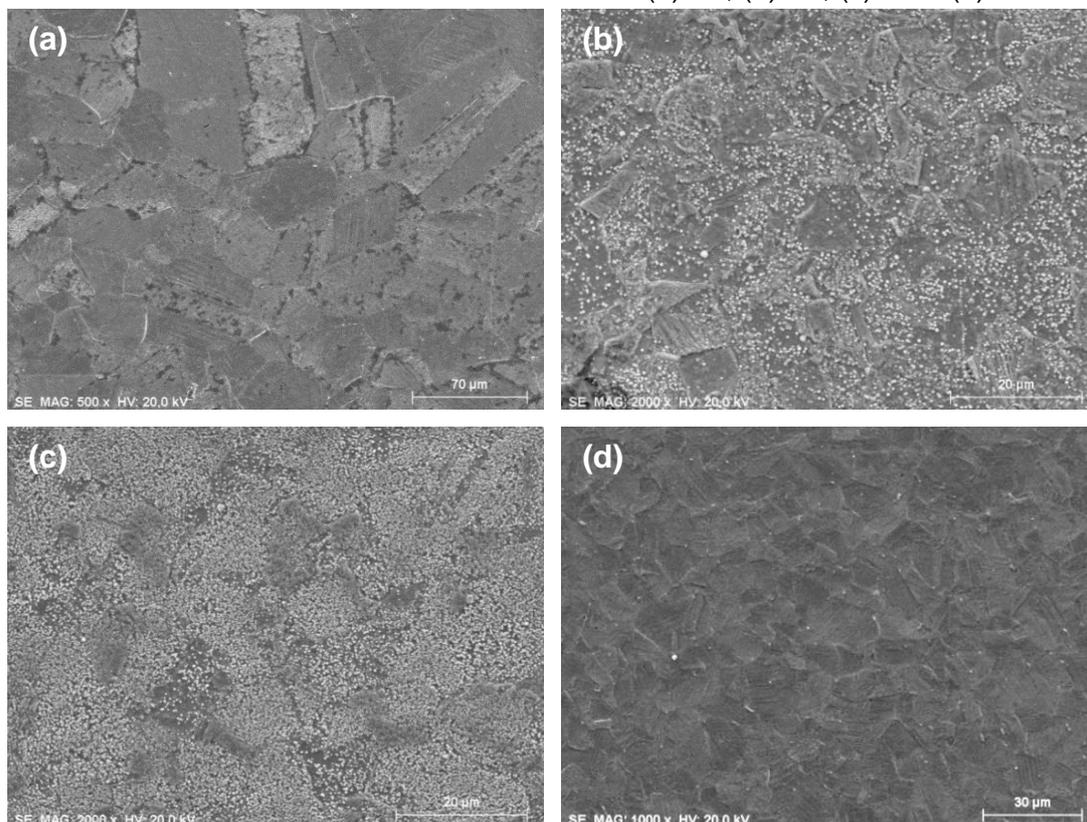


Fonte: Produção do autor.

Nas imagens obtidas por MEV é possível verificar que a morfologia foi revelada, sendo possível notar claramente as regiões de grãos e contornos de grãos. Também é possível verificar a formação de uma região escurecida ao redor do contorno de grão na Figura 5.40 (a) e (d) e onde aparecem esferas brancas presentes na Figura 5.40 (b) e (c). Essas regiões (com esferas brancas) observadas nas micrografias são referente à fase de CrN. Sabe-se

que acima de 450°C há a migração dos átomos de Cr presente na matriz do material para os contornos de grãos.

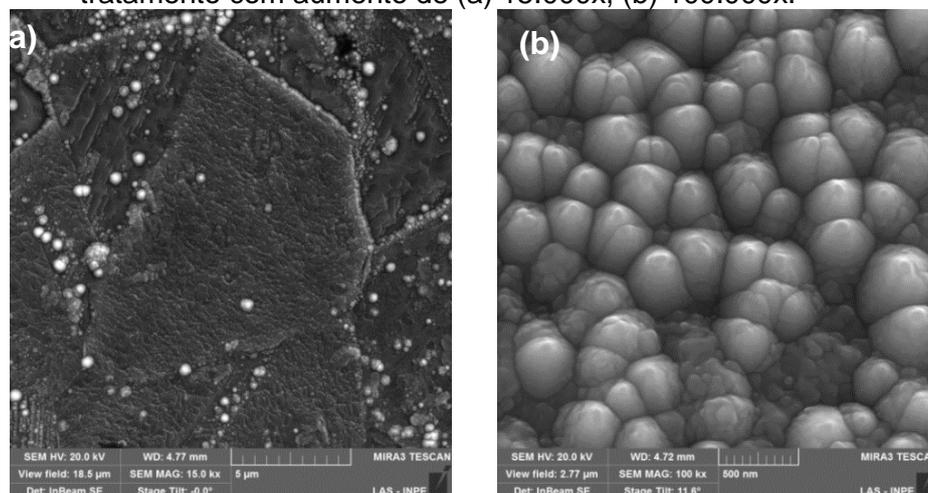
Figura 5.40 - Imagens obtidas por MEV das amostras de aço inoxidável 304 com tratamento com aumento de 1000x (a) B5, (b) B6, (c) B7 e (d) B8.



Fonte: Produção do autor.

Como complemento à análise por MEV foi realizada análises por MEV-EC (Fig. 5.41), a fim de verificar a morfologia e a composição química da amostra B7 que apresentou a formação dessas esferas brancas. Foi possível verificar que tal fase tem um formato granular, como se houvessem vários grãos grudados um ao outro. Foi possível verificar também que existem regiões onde há uma presença menor dessa fase.

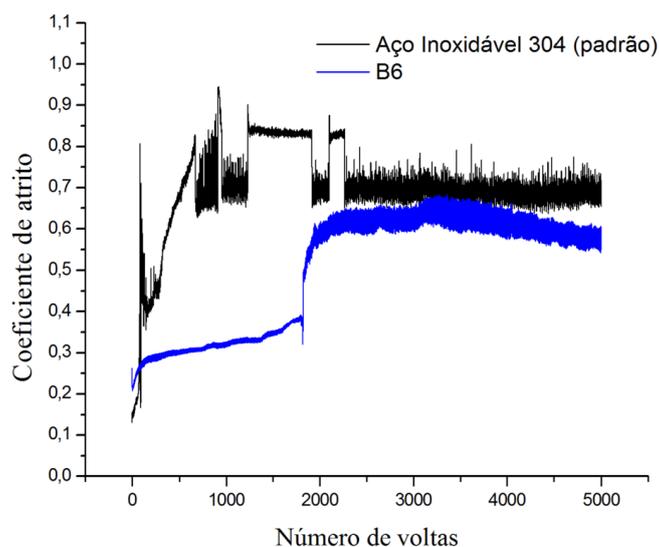
Figura 5.41 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra B7 de aço inoxidável 304 com tratamento com aumento de (a) 15.000x, (b) 100.000x.



Fonte: Produção do autor.

Para este tratamento, foi possível verificar uma diminuição no coeficiente de atrito até 2000 ciclos (Fig. 5.42) após o tratamento (0,35) quando comparado à amostra padrão que apresentava um coeficiente de 0,697. Verifica-se um aumento do coeficiente de atrito para 0,6 após 2000 ciclos. Apesar da fase de CrN ser uma fase dura ela não influenciou tanto na diminuição deste coeficiente ao decorrer da análise.

Figura 5.42 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e do experimento disposto no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

Apesar de ser bem conhecido que o nitreto de cromo (CrN) reduz a resistência à corrosão do aço inoxidável, neste caso ocorreu uma melhora considerável na propriedade mecânica da superfície tratada com um aumento da dureza significativa (vide seção 5.4) de 4,5 vezes.

5.2.2. Configuração B2

Após a realização da otimização do sistema para o tubo de 4 cm de diâmetro, a qual será apresentada de maneira mais detalhada no apêndice A, encontramos uma condição ideal onde a temperatura do tratamento foi aumentada significativamente, utilizando-se a tampa pulsada em uma das extremidades do tubo, possibilitando assim o tratamento de amostras de titânio e suas ligas. Vale lembrar que em tubo de 11 cm de diâmetro, a tampa era necessária para evitar que os materiais removidos das paredes acumulassem no fundo e causasse arcos após horas de tratamento dos tubos. Os parâmetros adotados para este experimento estão descritos na Tabela 5.12. A temperatura atingida neste tratamento foi de 718°C, ultrapassando a maior temperatura (580°C) obtida anteriormente em tubos de aço inoxidável.

Tabela 5.12 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 4 cm com uma extremidade fechada.

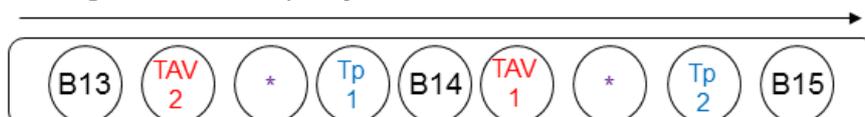


	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	5,5 x 10 ⁻²	5,0 x 10 ⁻²
T (min)	10	120
t(μs)	30	30
f (kHz)	3	3
I total (A)	70	100
Tensão (kV)	2,5	5
Corrente (A)	1,5	2,5
T(°C)	-	718

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.43 é apresentada a disposição das amostras no interior do tubo, sendo que as amostras B13, B14 e B15 são referentes ao aço inoxidável 304, TAV1 e TAV 2 são amostras da liga de Ti-6Al-4V e Tp1 e Tp2 são amostras de titânio puro. As lâminas de silício utilizadas como monitores neste experimento estão representadas com *.

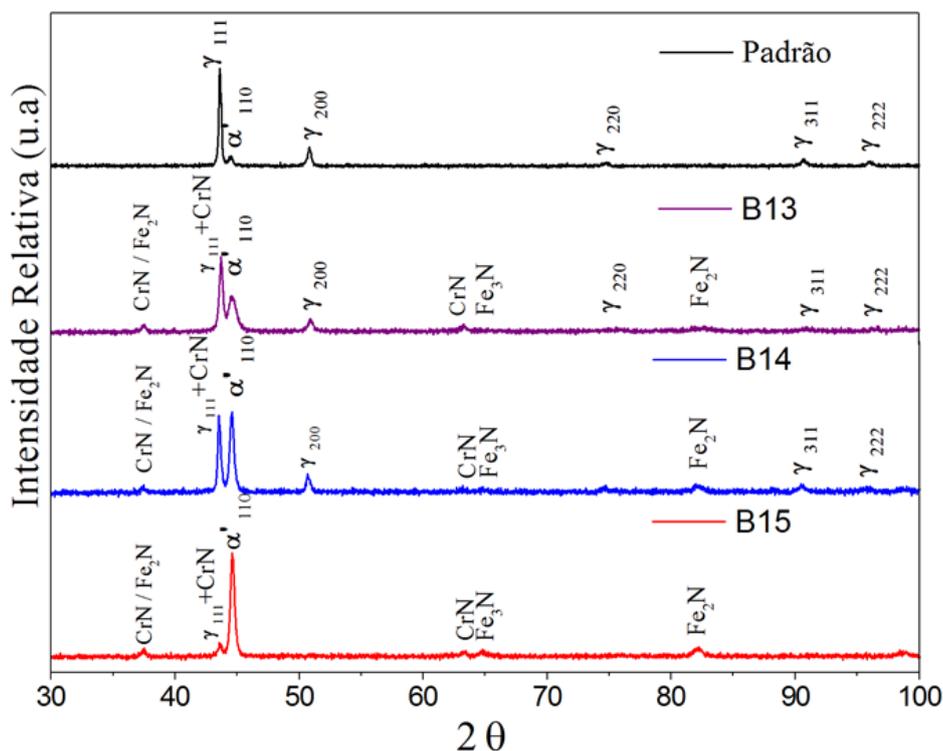
Figura 5.43 – Disposição das amostras no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

A temperatura elevada do tratamento (718°C) favoreceu a formação de novas fases, como pode ser observado no difratograma para as amostras de aço inoxidável 304 (Fig. 5.44), sendo tais fases CrN e Fe₂N.

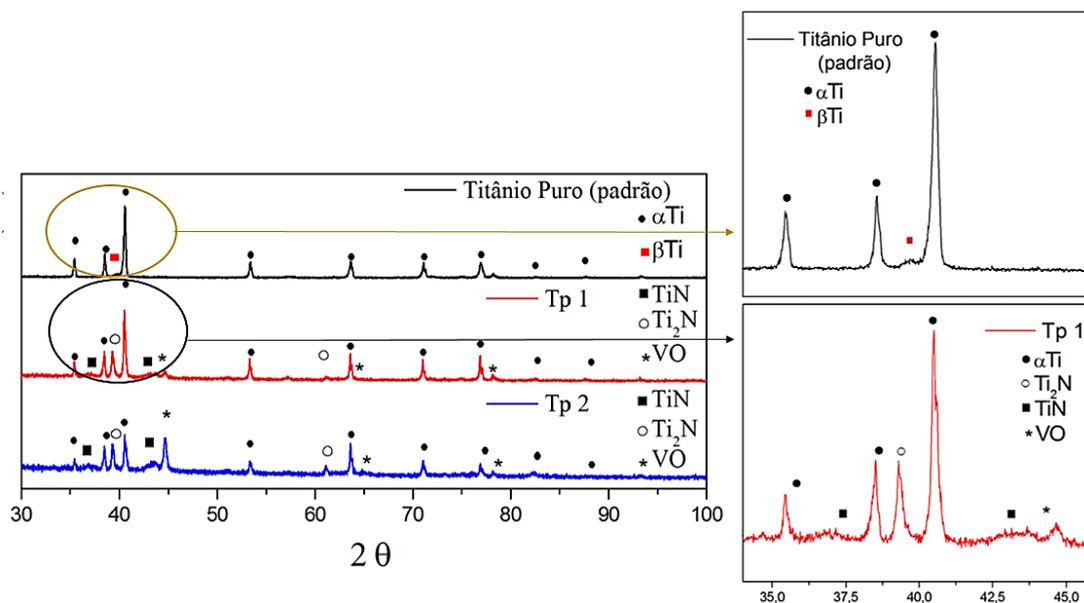
Figura 5.44 - Difratogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

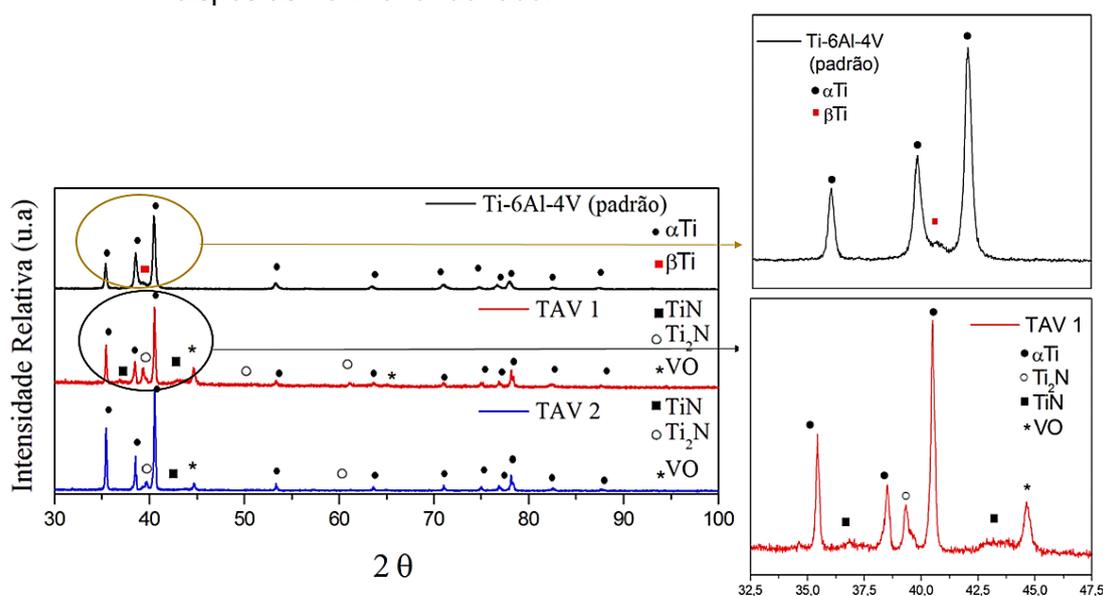
Nas Figuras 5.45 e 5.46 são apresentados os difratogramas das amostras de titânio puro e de Ti-6Al-4V.

Figura 5.45 - Difratogramas de Raios X das amostras de Titânio puro após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.46 - Difratogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.

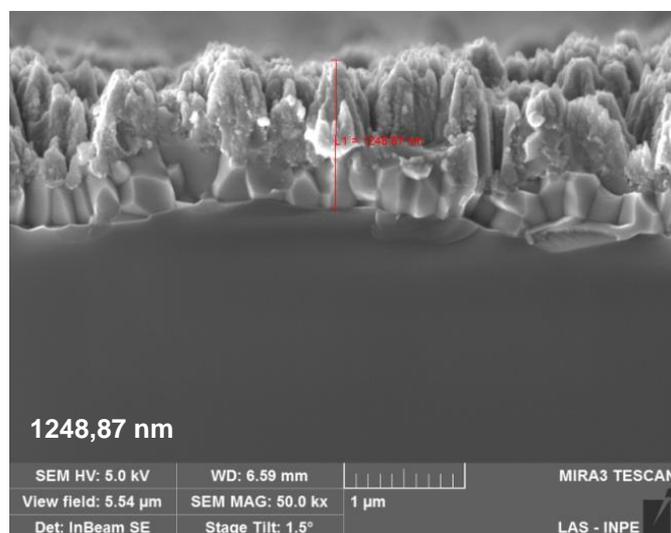


Fonte: Produção do autor.

Nos difratogramas das amostras de titânio puro e Ti-6Al-4V após o tratamento (Fig. 5.45 e Fig. 5.46) observamos a formação das fases TiN e Ti₂N, as quais eram esperadas devido a elevada temperatura obtida no tratamento que favoreceram a formação destas fases [54,55]. Estas fases são bem mais evidentes nos difratogramas expandidos apresentados ao lado dos difratogramas apresentados de 30 a 100°.

Através da análise da seção transversal de silício foi possível verificar um filme com uma espessura de 1248,87 nm, tendo essa deposição uma estrutura colunar (Fig. 5.47). Esta espessura é bem maior do que para o caso onde foi utilizada a tampa a 10 cm do tubo o qual será discutido posteriormente. Isto ocorre devido ao maior bombardeamento de íons de nitrogênio na parede do tubo, aumentando assim a temperatura do tratamento e a quantidade de material depositado.

Figura 5.47 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra A51 com aumento de 50 Kx.

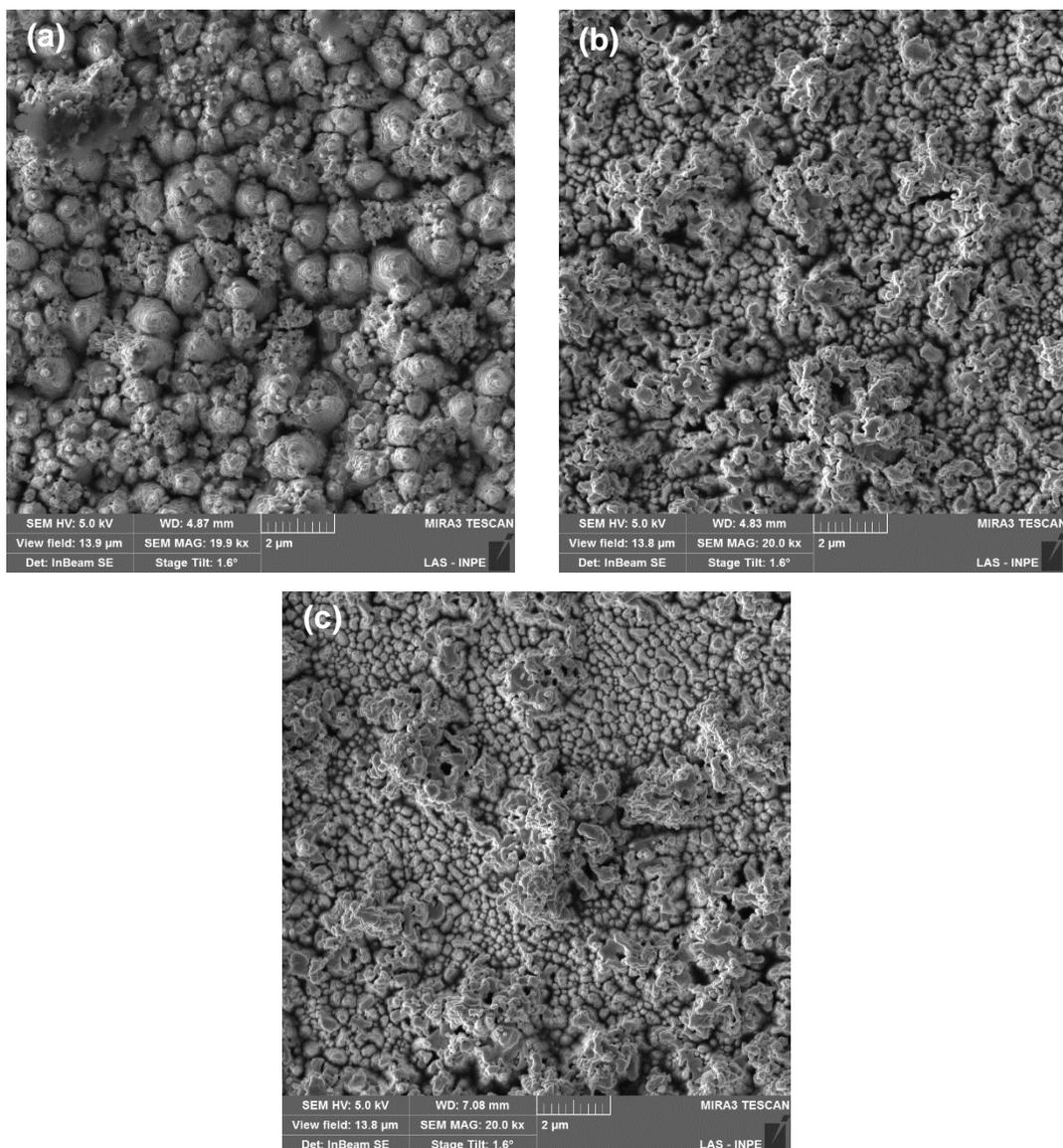


Fonte: Produção do autor.

Pelas análises através da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução é possível verificar uma deposição bem parecida em ambos os materiais tratados de aço inoxidável e titânio (Fig. 5.48). Para as amostras de

titânio é possível verificar um degrau de crescimento, tendo uma região mais plana e uma região de crescimento mais elevada (formação de colunas).

Figura 5.48 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de (a) aço inoxidável 304, (b) Ti-6Al-4V e (c) titânio puro tratadas com aumento de 20.000x.



Fonte: Produção do autor.

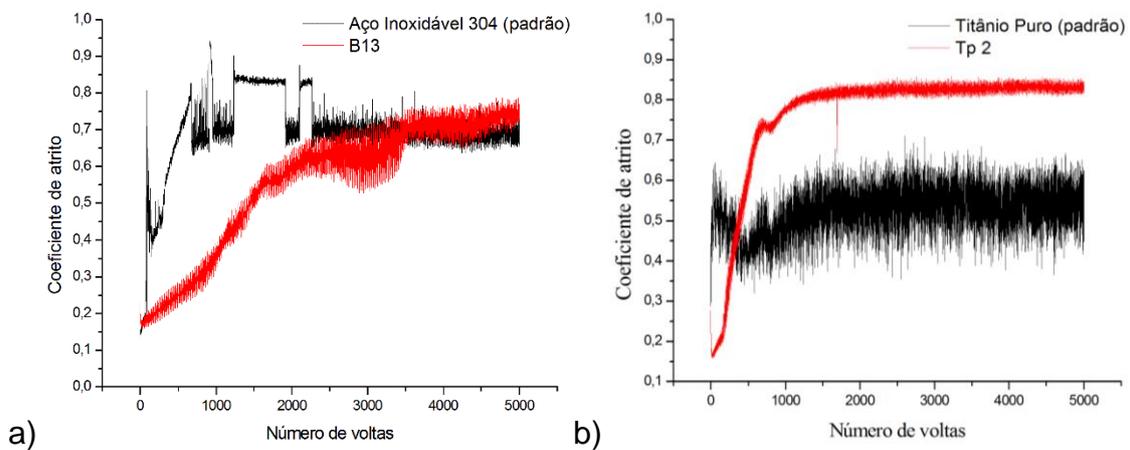
O coeficiente de atrito médio descrito na Tabela 5.13 mostra uma diminuição do coeficiente para a amostra de aço inoxidável. Já para a amostra de titânio, o coeficiente de atrito médio foi maior quando comparado com a amostra padrão, os quais podem ser vistos de maneira mais clara na Figura 5.49.

Tabela 5.13 - Coeficiente atrito médio das amostras.

Amostras	Coeficiente de atrito
A1 – Padrão	0,697 ± 0,109
B13	0,556 ± 0,178
Titânio puro (padrão)	0,524 ± 0,058
TP 2	0,768 ± 0,148

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.49 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e do experimento disposto no interior do tubo das amostras de a) aço inoxidável 304 e b) titânio puro.



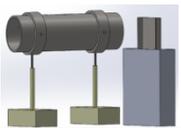
Fonte: Produção do autor.

Apesar desses resultados negativos de propriedades tribológicas, a propriedade mecânica foi melhorada. Nos resultados de nanoindentação discutidos adiante (seção 5.4) verificou-se que a dureza aumentou cerca de duas vezes (8,8 GPa), provavelmente graças a formação de CrN. A dureza se manteve constante até cerca de 1,4 μm , em consonância com a espessura do filme obtida até 1,3 μm .

5.2.3. Configuração C1

Neste experimento foi utilizada a configuração com uma tampa a 10 cm de distância do tubo, onde os parâmetros utilizados para a realização do experimento estão descritos na Tabela 5.14. Após 50 minutos decorridos do experimento, a tampa tombou, impedindo o prosseguimento do experimento e as análises para este caso (amostras dispostas na tampa) foram dificultadas. Imaginamos que a queda da tampa foi devida à força aplicada pelo plasma que é ejetada para fora do tubo. Este é um assunto de interesse dos pesquisadores trabalhando na área de propulsão elétrica, que já utilizam catodo oco para seus aparatos espaciais [56].

Tabela 5.14 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 4 cm com tampa a 10 cm de distância.

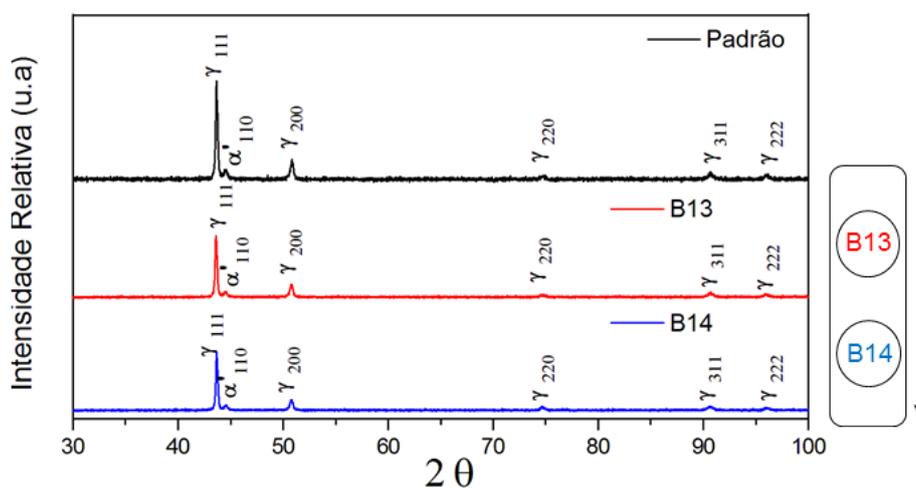


	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	4,0 x 10 ⁻²	4,0 x 10 ⁻²
T (min)	10	120
t(μs)	30	30
f (kHz)	3	3
I total (A)	80	100
Tensão (kV)	2	6
Corrente (A)	0,7	5
T(°C)	-	485

Fonte: Produção do autor.

O difratograma de Raios X obtido após o tratamento permitiu verificar que o tempo de tratamento não foi suficiente para a modificação superficial das amostras dispostas na tampa. Sendo assim, não foi identificada a formação de nenhuma nova fase em tal caso (Fig. 5.50).

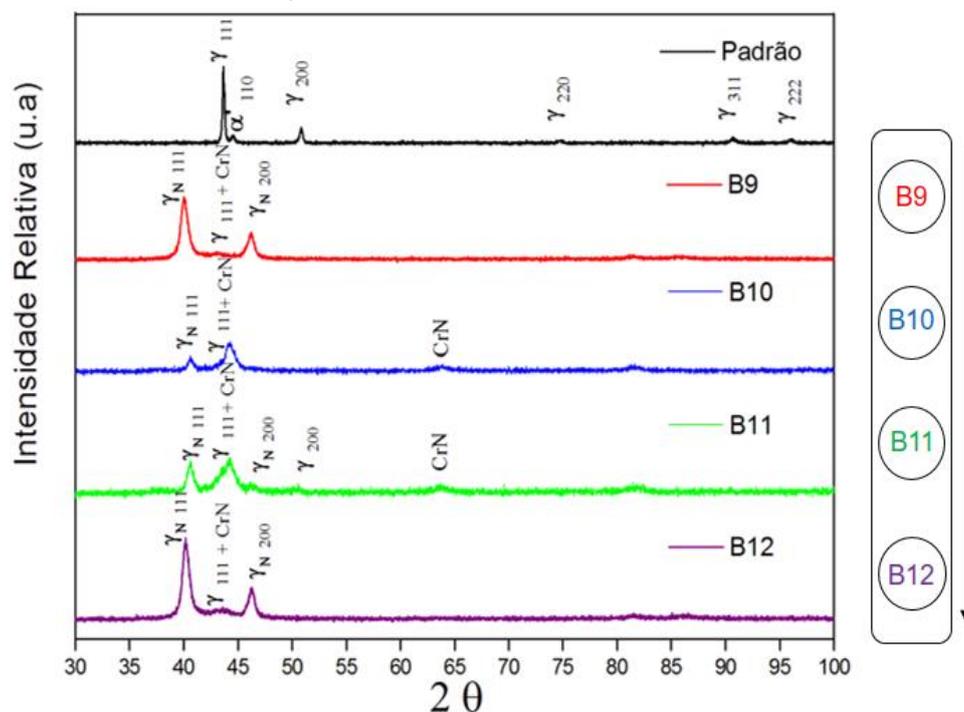
Figura 5.50 - Difratogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 50 minutos para as amostras dispostas na tampa.



Fonte: Produção do autor.

Apesar do tratamento 3IP na configuração com a tampa distante ter sido realizado durante um tempo reduzido, a análise do difratograma da amostra disposta no interior do tubo exposta a 3IP por 2 horas (Fig. 5.51) permitiu a verificação da formação das fases austenita expandida γ_N (111), γ_N (200) e da fase de nitreto de cromo. A formação desta fase ocorreu devido ao fato da temperatura atingida (485°C) ter ultrapassado 450°C, onde há o favorecimento da formação de CrN. A temperatura final foi bem menor que no caso anterior (caso A1, sem tampa pulsada) por que o tratamento foi interrompido por um tempo, após a queda da tampa e também pela presença do bloco aterrado próximo da boca do tubo.

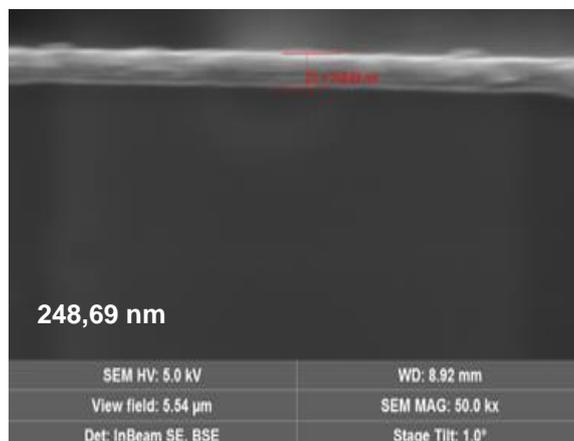
Figura 5.51 - Difratomogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

A partir da análise da seção transversal da lâmina de silício (Fig. 5.52) pudemos medir uma espessura da camada implantada/depositada de 248,69 nm.

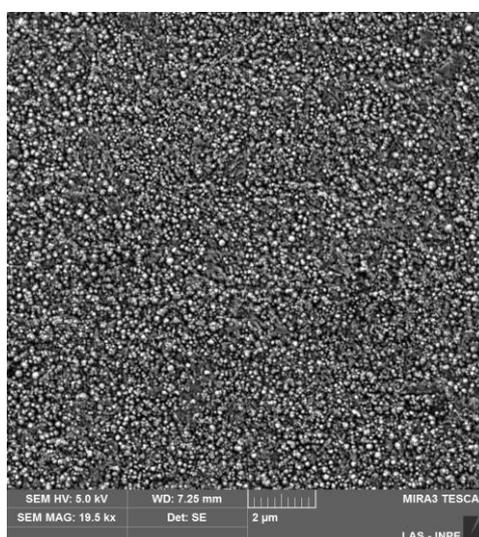
Figura 5.52 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra A6 com aumento de 50 Kx.



Fonte: Produção do autor.

Na morfologia apresentada na Figura 5.53 do aço inoxidável, é possível verificar a presença de pontos esbranquiçados, que são referentes à fase de CrN devido à temperatura obtida durante o experimento (485°C). Como já mencionado anteriormente, partir de 450°C começa a ocorrer a migração dos átomos de cromo para a superfície do aço inoxidável, e conseqüentemente há a formação de tal fase. Para a amostra disposta na tampa não foi observada nenhuma modificação superficial.

Figura 5.53 - Imagens obtidas por MEV-EC da amostra B10 disposta no interior do tubo após o tratamento.



Fonte: Produção do autor.

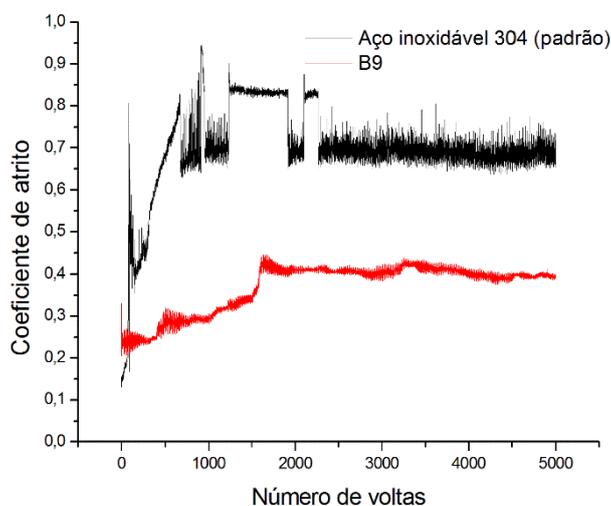
O coeficiente de atrito médio para a amostra tratada sobre tais condições experimentais (Tabela 5.15) foi diminuído. Conseqüentemente, a largura da trilha foi menor. O perfil da curva de atrito é mostrado na Figura 5.54. Quando utilizamos a tampa distante do tubo para a realização do tratamento é possível verificar uma melhora no coeficiente de atrito médio.

Tabela 5.15 - Coeficiente atrito médio das amostras.

<i>Amostras</i>	<i>Coeficiente de atrito</i>	<i>Largura da trilha (nm)</i>
A1 (padrão)	0,697 ± 0,109	136,04
B9	0,369 ± 0,059	65,56

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.54 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e da disposta no interior do tubo.



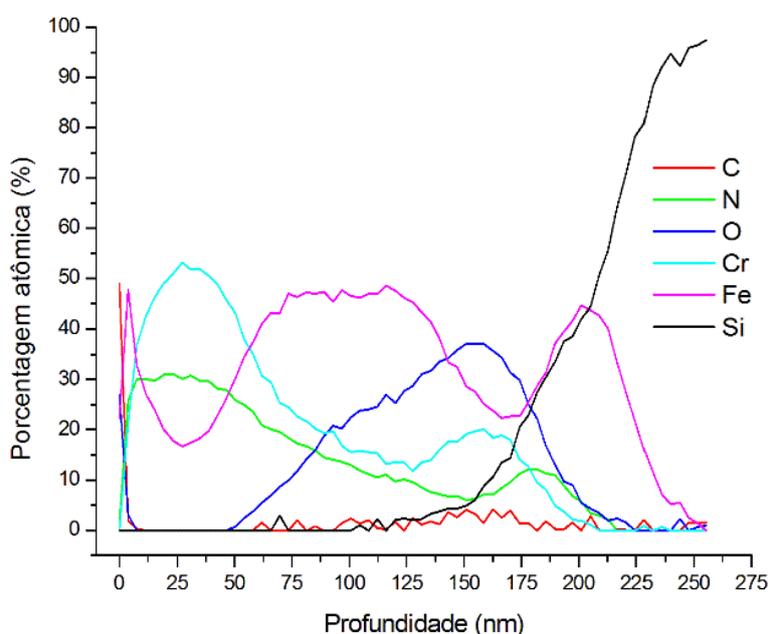
Fonte: Produção do autor.

Após a análise por Espectroscopia de Elétrons Auger da amostra A6 (Fig.5.55) foi possível verificar uma quantidade de nitrogênio até 216 nm de profundidade, sendo que a profundidade total obtida para o elemento Fe foi de 255 nm. Este valor está próximo da estimativa obtida através da análise da seção transversal no MEV-EC. A temperatura neste tratamento atingiu 485°C, e conseqüentemente, um maior bombardeio dos íons de nitrogênio foi obtido, aumentando assim a camada de implantação/deposição.

Verificamos também uma maior porcentagem de cromo no final do tratamento (53%), enquanto que nas proximidades da superfície (profundidade de 100 a 175 nm) esta porcentagem é menor do que para o ferro. Esta condição, onde o ferro apresenta maior porcentagem atômica foi verificado para os outros tratamentos. O que acontece neste caso é que a temperatura de tratamento foi superior à 450°C, propiciando assim a migração dos átomos de cromo para a superfície do aço inoxidável 304, e conseqüentemente, na superfície teve-se uma maior quantidade de cromo sendo removido e então depositado na superfície da lâmina de silício. Nota-se a ausência total do níquel, como em outros casos anteriores, devido a sua segregação.

Este experimento foi útil para demonstrar vários fatos, apesar do pouco tempo de experimento: que a fase austenita expandida é formada rapidamente; que o nitreto de cromo se forma acima de 450°C; que a camada de filme medida concorda com a espessura dada pela espectroscopia de elétrons Auger; que com este tempo de tratamento o coeficiente de atrito é reduzido; que o desgaste foi pequeno, pela medida das trilhas e que o níquel é segregado e não é quase nada removido.

Figura 5.55 - Perfil de profundidade elemental obtido por Espectroscopia de Elétrons Auger da amostra A6 disposta no interior do tubo após o tratamento utilizando a tampa a 10 cm de distância.



Fonte: Produção do autor.

5.3. Tubo de 1,1 cm de diâmetro

Tubos de menores dimensões são primordiais para aplicações industriais, como por exemplo, em tubos de alimentação de combustíveis e de gases. Podemos assim abranger muitas outras possíveis aplicações de tubos por 3IP, como aquelas de cunho aeroespacial, ao se trabalhar com estas configurações

tubulares. Porém, nos testes com este tamanho de tubo, não foi mais possível trabalhar com as duas extremidades abertas, devido ao fato de não conseguirmos acender o plasma nesta configuração, nas condições similares de pressões e potências usadas em tubos maiores. Um dos objetivos da utilização deste tubo de 1,1 cm de diâmetro foi de obtermos uma maior temperatura de tratamento, uma vez que experimentos anteriores indicaram esta tendência de quanto menor o diâmetro, maior a temperatura atingida. Deste modo, poderíamos mudar o material do tubo, por uma liga de titânio, por exemplo, o que seria uma grande inovação, uma vez que todas as otimizações realizadas anteriormente com as outras dimensões de tubo haviam sido feitas com tubos de aço inoxidável 304. Principalmente, para o tratamento de componentes de ligas de titânio, tubos de Ti-6Al-4V seriam mais convenientes que os tubos de aço inoxidável, pois os elementos do filme depositado seriam mais compatíveis do que o do aço inoxidável. Também para verificação de tratamento de interior de tubos de ligas de titânio (para aplicações aeroespaciais), esta escolha seria mais adequada.

5.3.1. Configuração B1 (Tubo aço inoxidável)

Após a obtenção de diversos dados com tubos de 11 cm e 4 cm de diâmetro resolvemos partir para tamanhos de tubos menores, visando o aumento da temperatura nos tubos resultando em camadas tratadas mais espessas e conseqüentemente em melhorias nas propriedades superficiais dos materiais tratados. Outro objetivo é comparar o comportamento do plasma em dimensões tão pequenas. O primeiro fato foi a verificação de que o plasma só acende no interior deste tubo quando utilizamos uma extremidade fechada. Os parâmetros adotados para a realização do experimento estão descritos na Tabela 5.16.

Vale lembrar que o sistema 3IP-LAP foi utilizado nestes testes com tubos de 1,1 cm, pois o pulsador LIITS foi avariado. Também se adotou a configuração

de tubo suspenso, o que causou a diminuição da ocorrência de arcos. A potência utilizada foi um pouco reduzida, cerca de três vezes menor, comparado ao tratamento do caso do tubo com 4 cm de diâmetro (feito com pulsador da LIITS).

Tabela 5.16 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 1,1 cm com uma extremidade fechada.



	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	5,0 x 10 ⁻²	6,0 x 10 ⁻²
T (min)	10	120
t(μs)	30	30
f (kHz)	500	500
Tensão (kV)	4	5
Corrente (A)	5,5	6
T(°C)	-	697

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.56 é apresentada a disposição das amostras no interior do tubo, sendo que as amostras S1 e S2 são referentes ao aço inoxidável 304; T1, T2 e T3 são amostras da liga de Ti-6Al-4V. As lâminas de silício utilizadas como monitores neste experimento estão representadas com *.

Figura 5.56 – Disposição das amostras no interior do tubo.

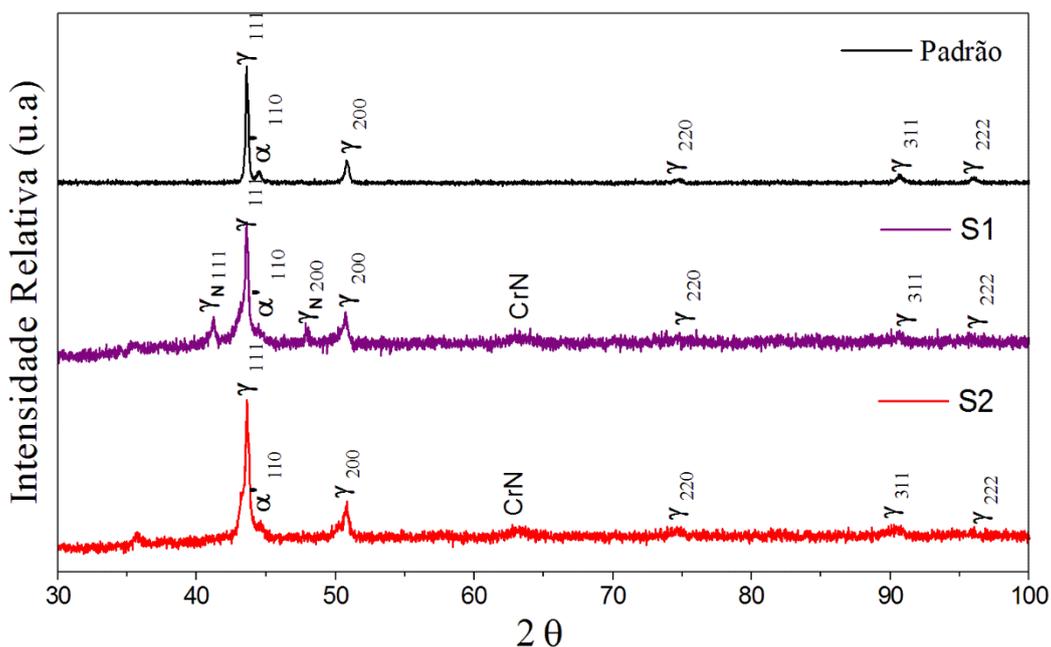


Fonte: Produção do autor.

As análises de DRX após o tratamento nas amostras de aço inoxidável 304 são mostradas na Fig. 5.57. Elas mostraram a formação da fase γ_N (111) e γ_N (200)

para a amostra S1 (disposta no centro da máscara) e também da fase CrN para as amostras S1 e S2 como era esperado devido ao fato de estarmos trabalhando com temperatura de 697°C. Com base na literatura e em experimentos anteriores verificamos que a formação de tal fase começa ocorrer em temperaturas superiores à 450°C.

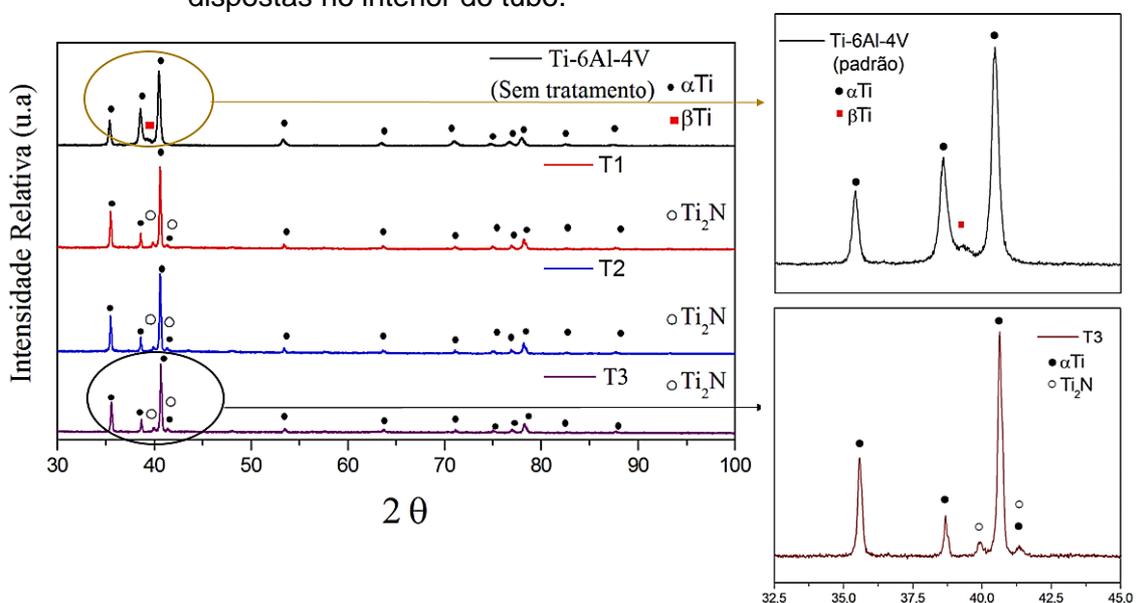
Figura 5.57 - Difratomogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

A análise do difratograma obtido (Fig.5.58) em amostras de Ti-6Al-4V após o tratamento, mostrou a formação da fase Ti_2N , o que era esperado uma vez que ao realizarmos a análise por EDS verificamos que a implantação de nitrogênio foi baixa, sendo mais fácil a formação da fase Ti_2N quando comparado a fase TiN devido à sua razão estequiométrica.

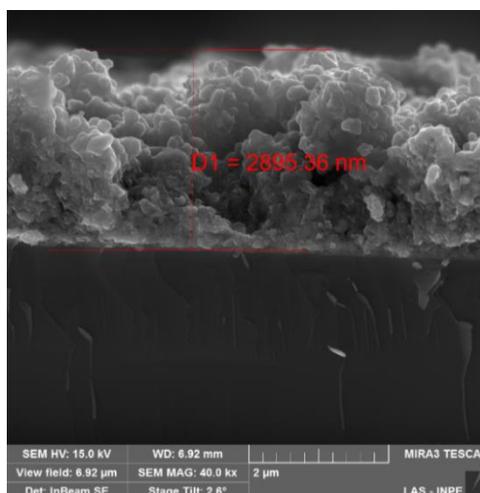
Figura 5.58 - Difratogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

A análise da seção transversal do silício exposto ao plasma no interior do tubo mostrou a deposição de filme, tendo uma espessura de aproximadamente $3 \mu\text{m}$ (Fig.5.59), sendo este filme granular. A alta temperatura obtida neste experimento (697°C) é favorecida pelo aumento do bombardeamento de íons na parede do tubo (1,1cm de diâmetro), e conseqüentemente a deposição também será aumentada. O tamanho do tubo também irá influenciar no fluxo de íons e no *sputtering*, sendo que, quanto menor for o tamanho do tubo utilizado, menor a área onde os íons estão bombardeando.

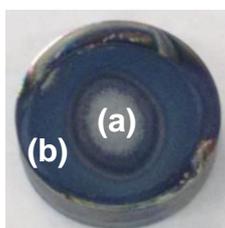
Figura 5.59 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra A59 com aumento de 40 Kx.



Fonte: Produção do autor.

Após a retirada do tubo da câmara, foi possível verificar que as amostras apresentavam colorações diferentes no centro e na borda (Fig. 5.60). Este fato ocorreu devido à formação de um catodo oco na máscara onde estão dispostas as amostras. Pois, elas são montadas pelo lado de fora do tubo e a superfície exposta ao plasma através de furos no tubo, conforme pode ser visto na Figura 5.56. Então o centro das amostras sofreram menos deposição e mais *sputtering*. Isso ocorreu nas amostras de aço inoxidável 304 e de Ti-6Al-4V. É possível verificar que a região central da amostra de aço inoxidável possui uma coloração azul clara enquanto a borda da amostra está mais escurecida.

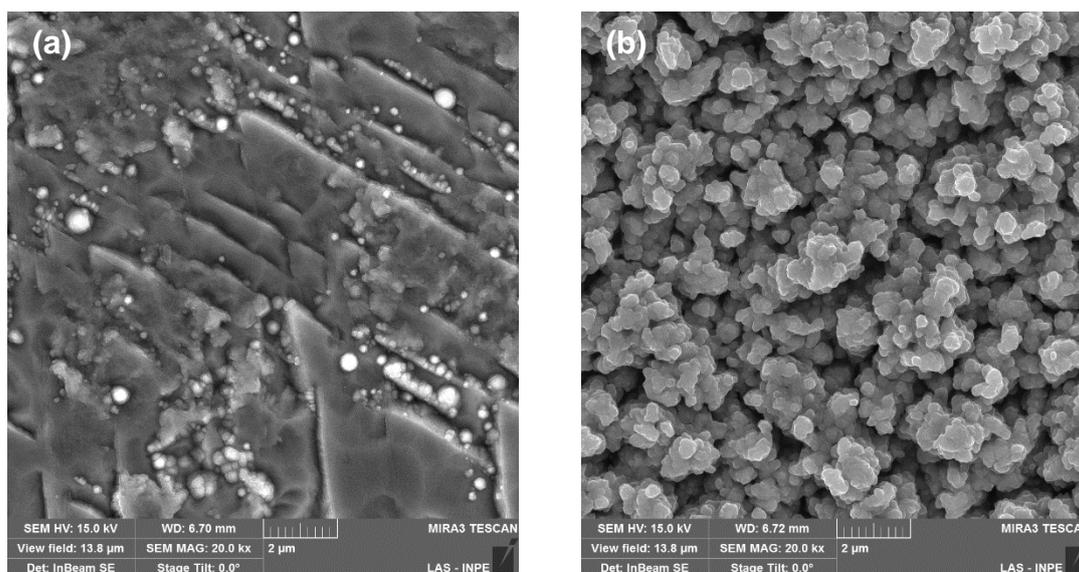
Figura 5.60 – Regiões da amostra de aço inoxidável 304 no (a) centro da amostra e (b) na borda tratada com aumento de 20 kx.



Fonte: Produção do autor.

A fim de verificar a microestrutura nestas regiões, foi realizada uma análise da superfície da amostra através do MEV-EC, conforme pode ser visto na Figura 5.61. Na região central (Fig. 5.61 (a)) é possível verificar o crescimento de filme (granular). Porém, há veios com grande rugosidade. A orientação destes veios pode ter seguido algum risco de polimento, e também é possível verificar a presença de ilhas, provavelmente tendo ocorrido o mesmo onde havia alguma porosidade. Para a região de borda (Fig. 5.61 (b)) é possível verificar a presença de vazios. Neste caso há uma maior liberdade de crescimento quando comparado à região central.

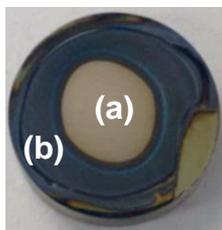
Figura 5.61 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de aço inoxidável 304 no (a) centro da amostra e (b) na borda tratada com aumento de 20 kx.



Fonte: Produção do autor.

O mesmo comportamento pode ser verificado para as amostras de Ti-6Al-4V (Fig. 5.62), onde a região central parece não ter sido modificada por deposição de qualquer material, e a região de borda está escurecida indicando deposição de filme.

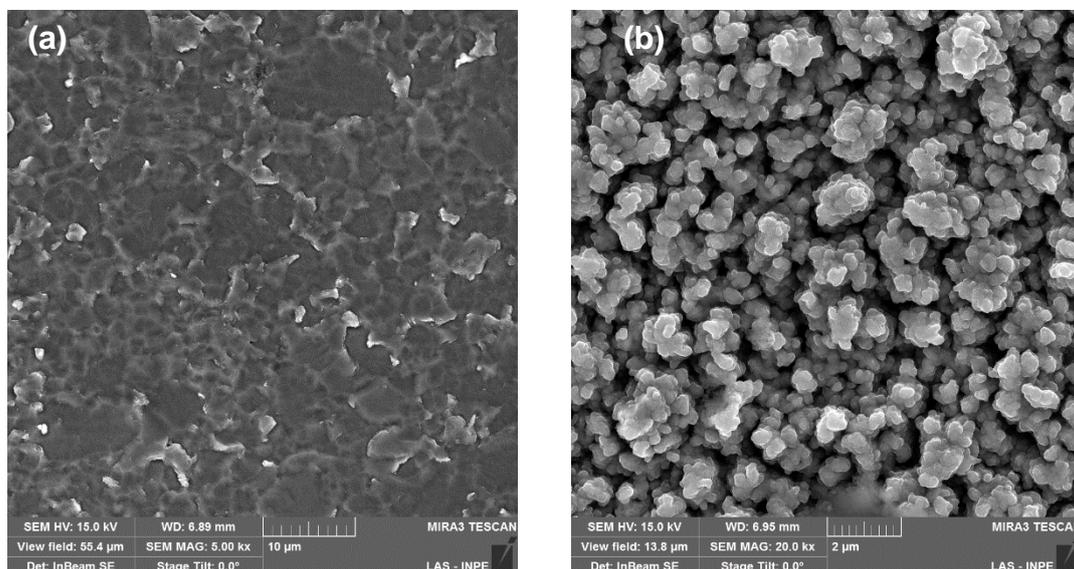
Figura 5.62 – Região da amostra de Ti-6Al-4V no (a) centro da amostra e (b) na borda tratada com aumento de 20 kx.



Fonte: Produção do autor.

A região central da amostra de Ti-6Al-4V com a cor amarelada é típica neste tipo de liga após a implantação iônica de nitrogênio (Fig.5.63 (a)), porém para a região de borda é possível verificar a deposição de material removido da parede do tubo na amostra (Fig. 5.63 (b)), onde o filme neste caso é similar ao caso da amostra de aço inoxidável (portanto, provavelmente constituído de mesmo material).

Figura 5.63 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de Ti-6Al-4V no (a) centro da amostra e (b) na borda tratada com aumento de 20 kx.



Fonte: Produção do autor.

Análises de EDS foram realizadas na região central e de borda para a amostra de Ti-6Al-4V. Sabe-se que tal técnica é qualitativa, entretanto, com a finalidade de identificar os elementos presentes na superfície é uma técnica bastante utilizada. Para a região central é possível verificar que a quantidade atômica de nitrogênio foi baixa (Tabela 5.17), apesar da temperatura neste experimento ter atingido 697°C. Para a região central é possível identificar a presença de elementos referentes ao aço inoxidável 304. Isso confirma que ocorre um *sputtering* intenso da parede do tubo utilizado e estes elementos são então depositados sobre a superfície da amostra. Os elementos descritos em vermelhos são referentes a possíveis dúvidas nas análises por esta técnica.

Tabela 5.17 - Análise de EDS para a região central e de borda da amostra.

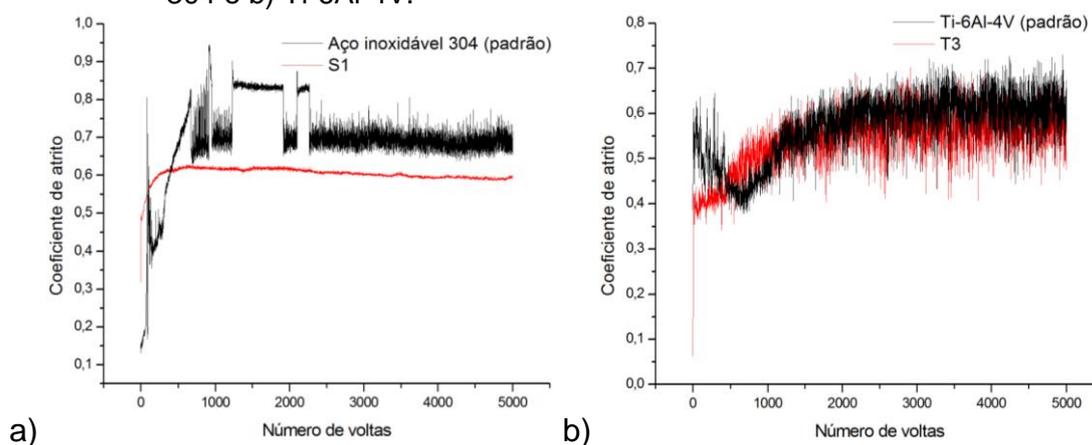
Região Central			Região de Borda		
Elementos	Wt%	σ	Elementos	Wt%	σ
Ti	88,4	0,1	Fe	64,4	0,1
Al	5,9	0,0	O	16,7	0,1
V	4,5	0,1	Cr	9,5	0,1
Fe	0,9	0,1	Ni	3,8	0,1
N	0,3	0,1	Ti	3,3	0,0
			Si	0,9	0,0
			Mn	0,9	0,0
			V	0,3	0,0
			Al	0,1	0,0
			N	0,0	0,0

Fonte: Produção do autor.

As amostras tratadas foram submetidas a ensaios de tribologia, os quais mostraram que para a amostra de aço inoxidável (Fig. 5.64 a) o coeficiente de atrito foi de 0,604, ou seja, o tratamento não resultou em diminuição significativa deste coeficiente quando comparado ao padrão (0,697). Apesar de ter testado na região sem filme onde a fase austenita expandida aparece na difração de Raio X, mas não há uma redução clara do coeficiente de atrito, pelo

menos no gráfico. Para o Ti-6Al-4V (Fig. 5.64 b) este coeficiente foi de 0,542 enquanto que para a amostra sem tratamento foi de 0,569. Apesar da formação da fase Ti_2N na superfície onde foi realizado o teste tribológico, não houve redução significativa do coeficiente.

Figura 5.64 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e do experimento disposto no interior do tubo na região central das amostras de a) aço inoxidável 304 e b) Ti-6Al-4V.



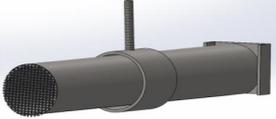
Fonte: Produção do autor.

5.3.2. Configuração B1 (Tubo de titânio)

Após a obtenção de bons resultados nos experimentos com tubo de aço inoxidável 304 de 1,1 cm, levando-se em consideração que a temperatura do tratamento nesta dimensão de tubo atinge temperaturas próximas à $700^{\circ}C$, decidimos então testar um tubo de liga de titânio de mesmo diâmetro como catodo oco. É necessário lembrar, que a emissividade para o aço inoxidável é de 0,33 enquanto que para o Ti-6Al-4V é de 0,1 para que a medida de temperatura com pirômetro óptico durante a realização do experimento seja precisa. Verificamos ao decorrer do experimento que a descarga se torna estável em pressões maiores, e a temperatura atingida acaba sendo um pouco mais baixa que a temperatura esperada (superior à $700^{\circ}C$). Entretanto, a potência aplicada não pôde ser aumentada, uma vez que o pulsador já estava trabalhando em condições máximas.

A fim de aumentar a temperatura de tratamento um pouco mais em tal tamanho de tubo, utilizamos uma grade de tungstênio em uma extremidade e a tampa de titânio na outra extremidade. Verificamos que a temperatura do experimento aumentou cerca de 24°C em relação ao experimento realizado anteriormente, somente com a tampa (647°C). Para que a descarga ficasse estável, foi necessário trabalhar em maiores pressões. Em pressões mais baixas, em um teste breve, o plasma ficou aceso durante 8 segundos e apagado durante 4 segundos, e de modo repetitivo, o que atrapalharia muito no aumento de temperatura de tratamento. Os parâmetros adotados para a realização deste experimento estão descritos na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, tubo de 1,1 cm com uma extremidade fechada e com grade de tungstênio.



	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	7,5 x 10 ⁻²	8,9 x 10 ⁻²
T (min)	10	120
t(μs)	30	30
f (Hz)	500	500
Tensão	7,5 kV	6 kV
Corrente	6 A	6 A
T(°C)	477°C	671°C

Fonte: Produção do autor.

A montagem do experimento está mostrada na Figura 5.65, nesta etapa. Como dito anteriormente foi então utilizada uma grade de tungstênio além da utilização da tampa pulsada em uma extremidade do tubo, visando o aumento de temperatura. A disposição das amostras para a realização do experimento é mostrada na Figura 5.66. As amostras foram dispostas no interior do tubo, sendo o tubo furado. A face exterior de duas amostras foram polidas (S_{ext} e T_{ext}), para que pudéssemos verificar se haveria implantação de nitrogênio no exterior do tubo. Isto porque no experimento anterior (sem a utilização da grade de tungstênio), o plasma também estava intenso fora do tubo.

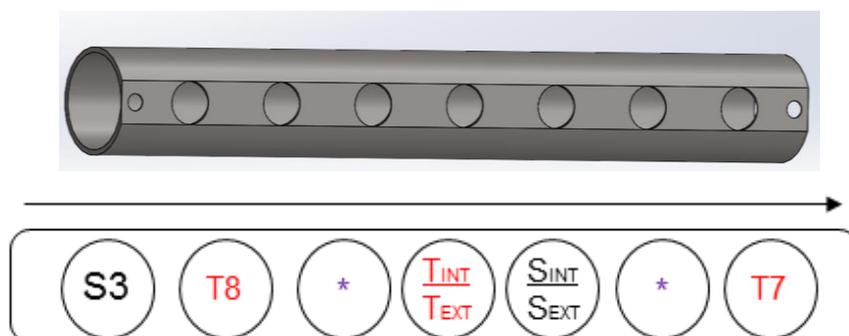
Figura 5.65 - Montagem do experimento com o uso de tampa e da grade de tungstênio.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.66 é apresentada a disposição das amostras no interior do tubo, sendo as amostras S3 e S_{int}/S_{ext} (com as duas faces polidas) são referentes ao aço inoxidável 304, T7, T8 e T_{int}/T_{ext} (com as duas faces polidas) são amostras da liga de Ti-6Al-4V. As lâminas de silício utilizadas como monitores neste experimento estão representadas com *.

Figura 5.66 - Disposição das amostras para a realização do experimento com o uso de tampa e da grade de tungstênio.

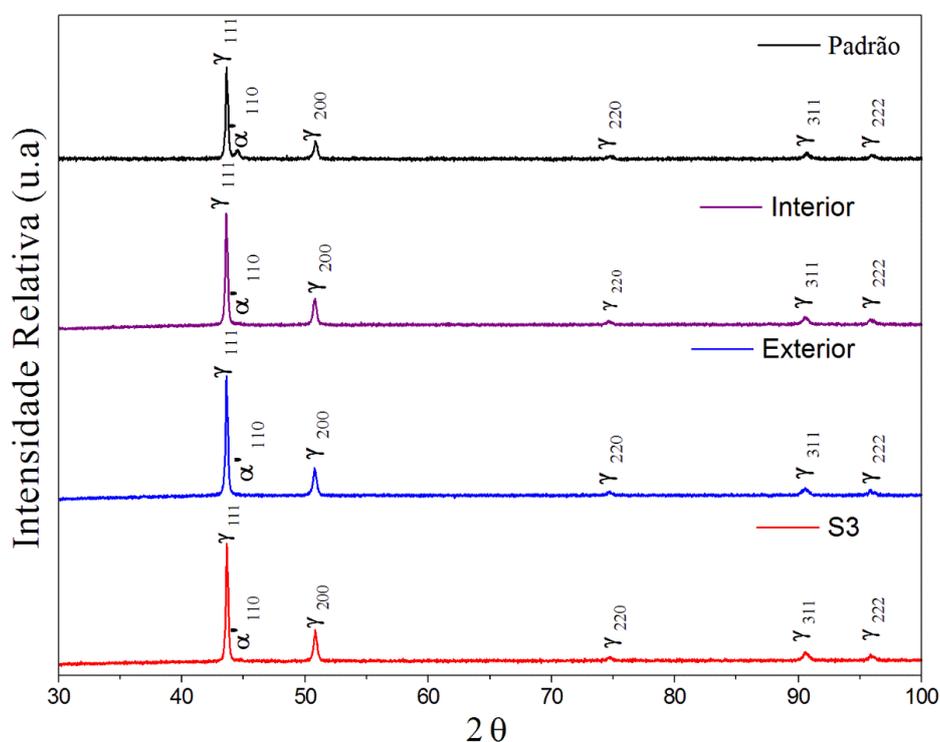


Fonte: Produção do autor.

Análises dos difratogramas de Raios X (Fig. 5.67) após o tratamento mostraram que não houve a formação de novas fases para as amostras de aço inoxidável, apesar da temperatura atingida (671°C) propiciar a formação das fases da austenita expandida e da fase de nitreto de cromo, como verificado anteriormente com tubo de aço inoxidável 304. Uma amostra polida em ambas as faces foi adotada para tal experimento, uma vez que verificamos uma

mudança de coloração no lado de fora do tubo no experimento anterior. Apesar de ter ocorrido o mesmo em termos de cores, não verificamos a formação de fases como visto por DRX na Figura 5.67, possivelmente pelo fato da modificação ter sido rasa ou o material formado ter sido amorfo. Tal técnica de caracterização apenas identifica fases cristalinas e não consegue acessar algumas profundidades quando se tem espessuras pequenas de modificação.

Figura 5.67 - Difratoogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior e exterior do tubo.

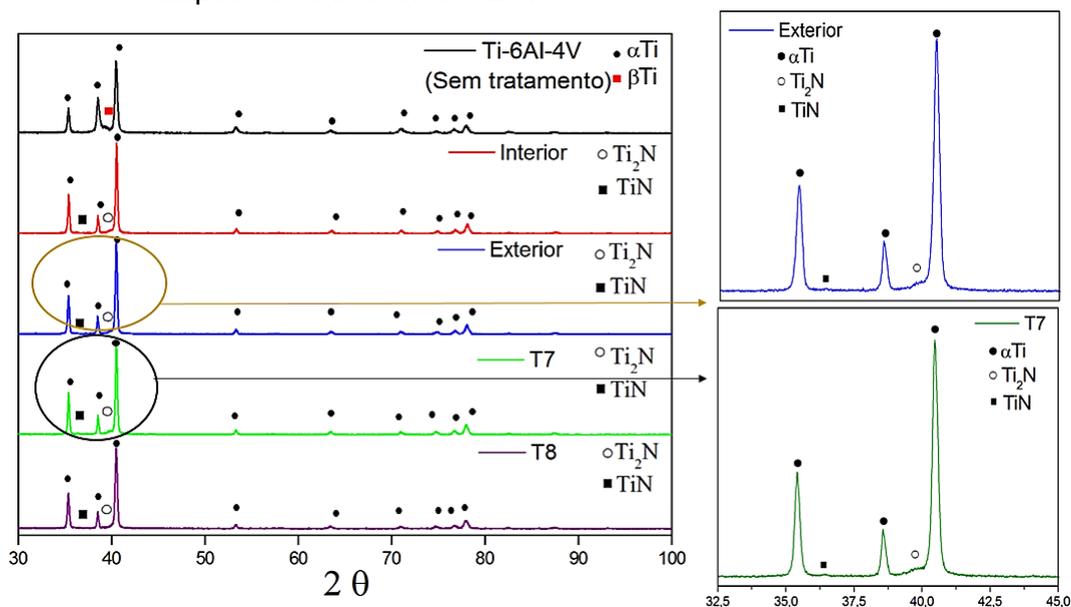


Fonte: Produção do autor.

Nos difratogramas das amostras de Ti-6Al-4V após o tratamento, foi possível verificar a formação da fase TiN e Ti₂N com baixa intensidade (Fig.5.68). Como dito anteriormente, a temperatura abaixo de 700°C não favoreceu a maior incorporação de nitrogênio. Verificamos que para trabalhos com implantação de nitrogênio realizados por outros pesquisadores em amostras de Ti-6Al-4V também verificaram uma baixa intensidade de picos de nitretos em temperaturas de 500°C, e apenas em temperaturas de 800°C essa intensidade

foi suficientemente aumentada [43,44]. Os nossos dados mostraram resultados intermediários a estes casos, pois a temperatura ficou também entre estes valores apresentados.

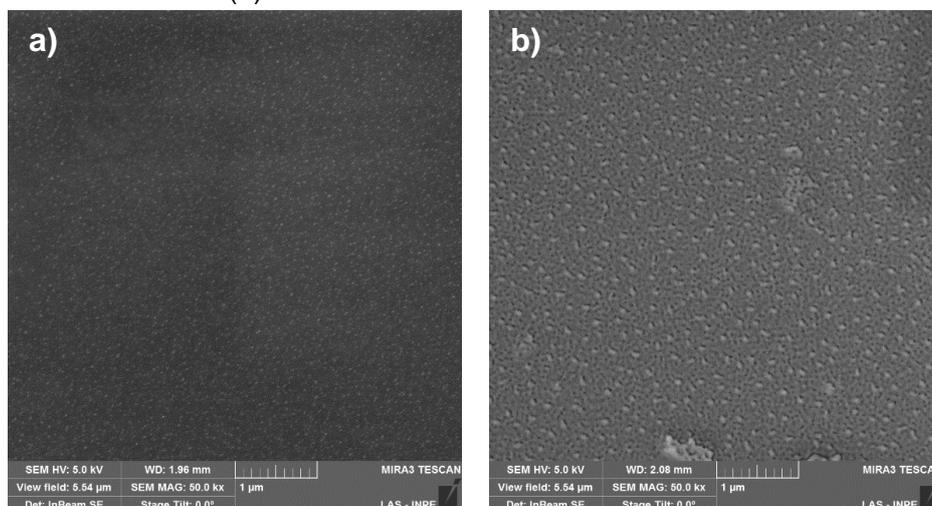
Figura 5.68 - Difratogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

As microestruturas das amostras após o tratamento foram analisadas com o auxílio do MEV-EC, podendo verificar para o silício (Fig.5.69) que ocorre uma pequena rugosidade para a amostra disposta no exterior do tubo. Já para a amostra de silício disposta no interior do tubo, é possível perceber que a rugosidade superficial foi aumentada, apresentando pontos esbranquiçados num fundo mais escuro. Para esta amostra, entretanto, a espessura estimada foi de 27 nm, ou seja, um filme muito fino foi formado dentro do tubo ao se realizar tal experimento.

Figura 5.69 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de silício disposta no (a) exterior e (b) e interior do tubo com aumento de 50 kx.



Fonte: Produção do autor.

Através de análises por EDS verificamos um elevado nível de oxigênio residual durante o tratamento, o que acaba influenciando a implantação de nitrogênio. Verifica-se também que para a amostra disposta no interior do tubo houve uma grande porcentagem de contaminantes, isso ocorre devido ao fato do *sputtering* ocorrer concomitantemente com a implantação de nitrogênio.

Tabela 5.19 - Análise de EDS para a amostra disposta no exterior e no interior do tubo.

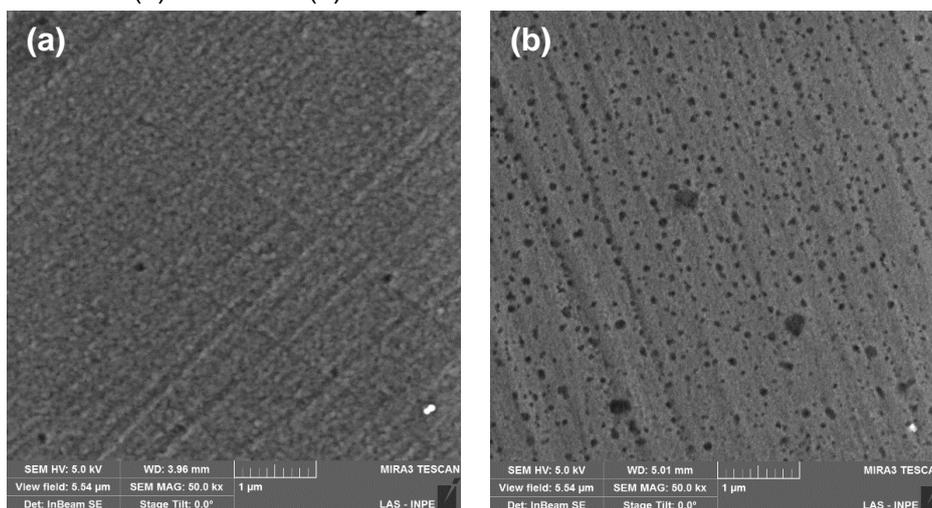
Exterior			Interior		
Elementos	Wt%	σ	Elementos	Wt%	σ
Si	86,7	0,6	Si	69,2	0,7
Ti	10,5	0,7	Ti	14,3	0,6
O	2,9	0,0	O	7,6	0,1
			Mo	5,3	0,2
			Cr	1,9	0,6
			Fe	1,6	0,1

Fonte: Produção do autor.

Para as amostras de aço inoxidável dispostas no interior e exterior do tubo é possível observar que a microestrutura foi modificada (Fig. 5.70), a amostra do exterior apenas apresenta uma pequena rugosidade e a amostra do interior

apresenta vários pontos negros que podem ser referentes ao *sputtering*, ou seja, o arrancamento de material da amostra, ou pode ser referente à formação de alguma nova fase, possivelmente o óxido de ferro ou titânio.

Figura 5.70 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de aço inoxidável disposta no (a) exterior e (b) e interior do tubo com aumento de 50 kx.



Fonte: Produção do autor.

As análises por EDS mostraram uma grande porcentagem de titânio para ambas as amostras. Isto significa que houve o *sputtering* do material do tubo e este material foi depositado sobre a amostra de aço. Também verificamos uma pequena porcentagem de nitrogênio na amostra disposta no exterior.

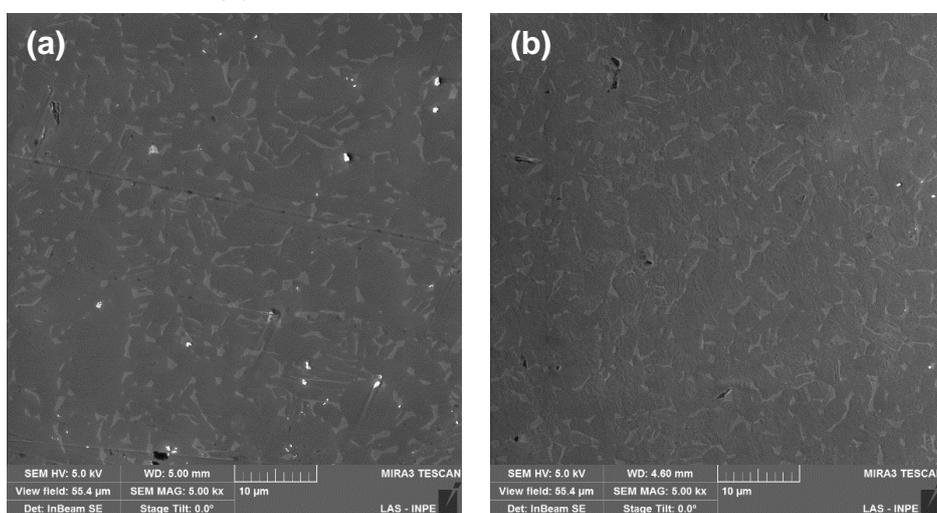
Tabela 5.20 - Análise de EDS para a amostra disposta no exterior e no interior do tubo.

Exterior			Interior		
Elementos	Wt%	σ	Elementos	Wt%	σ
Fe	60,9	0,8	Fe	43,9	0,5
Ni	13,6	0,2	Cr	19,9	0,6
Ti	9,9	1,2	Ti	19,7	0,7
O	9,8	0,2	Ni	8,0	0,1
Mo	4,9	0,2	O	5,6	0,1
N	0,5	0,1	Mo	2,6	0,2
Si	0,5	0,0	Si	0,4	0,0

Fonte: Produção do autor.

A microestrutura superficial das amostras de Ti-6Al-4V (Fig. 5.71) foi modificada notavelmente após o tratamento. É possível observar a formação de contornos de grãos, sendo que estes contornos são mais evidentes para a amostra disposta no exterior do tubo. Essa formação está condizente com microestruturas obtidas após tratamentos com nitrogênio nestas temperaturas em outros experimentos anteriores feitos em altas temperaturas [54,55].

Figura 5.71 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de Ti-6Al-4V disposta no (a) exterior e (b) interior do tubo com aumento de 5 kx.



Fonte: Produção do autor.

A análise de EDS permite verificar a presença de ferro (Fe) na amostra disposta no interior do tubo. Isto ocorre pelo fato de que a máscara é feita de aço inoxidável, e uma vez que há o *sputtering* das partes expostas ao plasma, a máscara também está sofrendo com este fenômeno. Em todas as análises de EDS foi possível verificar a presença de molibdênio (Mo), mas tal elemento não constitui a liga de aço inoxidável 304 ou Ti-6Al-4V. Possivelmente ele pode ser o resultado de sobreposição de outro elemento.

Tabela 5.21 - Análise de EDS para a amostra disposta no exterior e no interior do tubo.

Exterior			Interior		
Elementos	Wt%	σ	Elementos	Wt%	σ
Ti	85,1	0,2	Ti	75,5	0,4
O	10,3	0,1	O	13,8	0,2
Al	3,8	0,1	Mo	4,8	0,2
Mo	0,8	0,2	Fe	3,0	0,2
			Al	2,9	0,1

Fonte: Produção do autor.

O coeficiente de atrito para as amostras que receberam o tratamento 3IP de nitrogênio em tubo Ti-6Al-4V com 1,1 cm são apresentados na tabela abaixo (Tabela 5.22). É possível verificar uma piora no coeficiente para as amostras de aço inoxidável, o que era esperado, uma vez que não houve a formação da fase austenita expandida, a qual auxilia na diminuição do coeficiente de atrito médio. Para as amostras de Ti-6Al-4V é possível ver uma melhora sutil em seu coeficiente, principalmente para a amostra disposta no exterior do tubo.

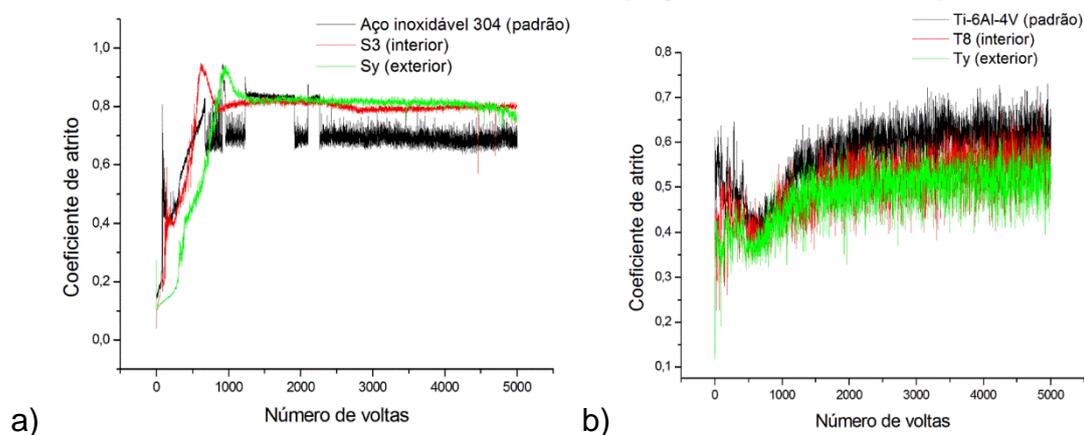
Tabela 5.22 - Coeficiente de atrito médio do aço inoxidável e Ti-6Al-4V.

Material	Coeficiente de atrito	Material	Coeficiente de atrito
Aço Inoxidável Padrão	0,697 ± 0,109	Ti-6Al-4V Padrão	0,569 ± 0,071
S3 (interior)	0,766 ± 0,131	T8 (interior)	0,505 ± 0,065
Sy (exterior)	0,745 ± 0,185	Ty (exterior)	0,482 ± 0,061

Fonte: Produção do autor.

Os ensaios de tribologia tipo esfera sobre disco mostram o perfil do coeficiente de atrito médio instantâneo (Figuras 5.72 a) e b)) para a amostra padrão e as amostras tratadas por 2 horas utilizando o tubo de 1,1cm de diâmetro.

Figura 5.72 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e do experimento disposto no interior do tubo das amostras de a) aço inoxidável 304 e b) Ti-6Al-4V.



Fonte: Produção do autor.

Verificamos que para tal tratamento não houve grande quantidade de íons de nitrogênio implantado/incorporados, os quais eram esperados, uma vez que a temperatura de tratamento foi de 670°C. Porém, entende-se que a temperatura de tratamento não foi suficientemente alta para que tais melhorias pudessem ser verificadas. Para melhores resultados nas propriedades do aço inoxidável 304 e Ti-6Al-4V, necessita-se utilizar uma maior potência do pulsador, o que está sendo providenciado.

De fato, para dimensões menores de tubos, devemos levar em consideração que pode estar ocorrendo o fenômeno da sobreposição da bainha, fazendo com que a energia para a aceleração dos íons seja diminuída drasticamente. Conseqüentemente, a implantação efetiva dos íons de nitrogênio seria baixa. De fato, isto foi verificado ao se utilizar tal dimensão de tubo de titânio, como as análises das superfícies tratadas indicam: Ausência da fase austenita expandida no aço inoxidável tratado em tubo de liga de titânio, pouca deposição de material removido, e baixa temperatura atingida. Apesar dos parâmetros de corrente e tensão terem sido altos comparados a experimentos anteriores, não foram suficientes para que a energia promovesse mudanças superficiais de maneira mais eficaz [57].

5.3.3. Configuração D (Sistema 3IP-AT)

O sistema de implantação iônica por imersão em plasma de alta temperatura (3IP-AT) foi utilizado com a finalidade de estudarmos uma condição onde o fenômeno do *sputtering* é praticamente nulo quando comparado com as configurações utilizando os tubos metálicos. Porém, existe uma limitação neste sistema. É possível realizar o tratamento de uma amostra por vez, enquanto que para os tratamentos realizados no interior de tubos metálicos podemos colocar várias amostras para serem tratadas sob a mesma condição (em batelada). Os parâmetros adotados para tal experimento estão descritos na Tabela 5.23 e foram utilizadas condições máximas para a realização do experimento devido à baixa potência do pulsador RUP-4.

Tabela 5.23 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento, sistema 3IP-AT.



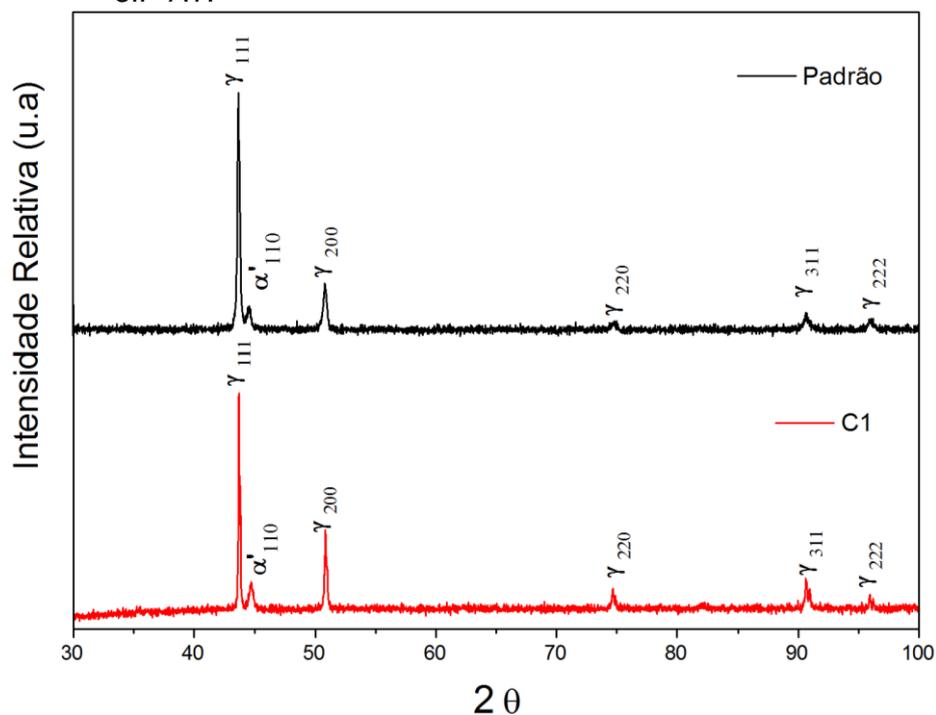
	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	3,2 x 10 ⁻³	5,5 x 10 ⁻³
T (min)	10	120
t(μs)	30	30
f (Hz)	330	330
Tensão (kV)	5	5
Corrente (A)	4	4
T(°C)	-	720

Fonte: Produção do autor.

Análises dos difratogramas de Raios X (Fig. 5.73) após o tratamento mostraram que não ocorreu a formação de novas fases para a amostra de aço inoxidável, apesar da temperatura atingida (720°C) propiciar a formação da fase austenita expandida e nitreto de cromo. Possivelmente pelo fato da temperatura elevada ter promovido à difusão de nitrogênio para dentro da rede

cristalina, diluindo o nitrogênio, o que não causaria a tensão e a “expansão” da rede.

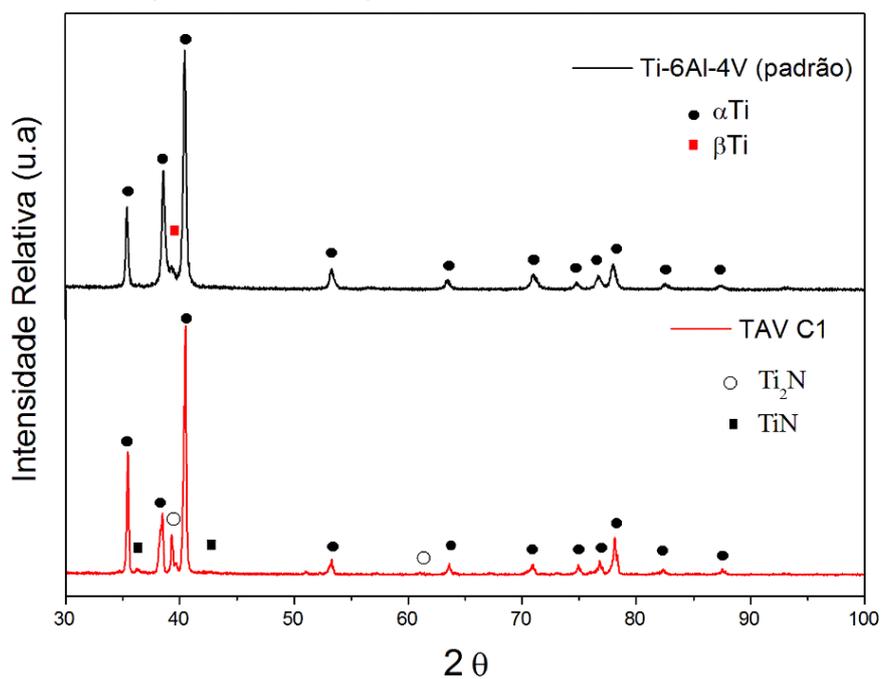
Figura 5.73 - Difratogramas de Raios X das amostras de aço inoxidável após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas no sistema 3IP-AT.



Fonte: Produção do autor.

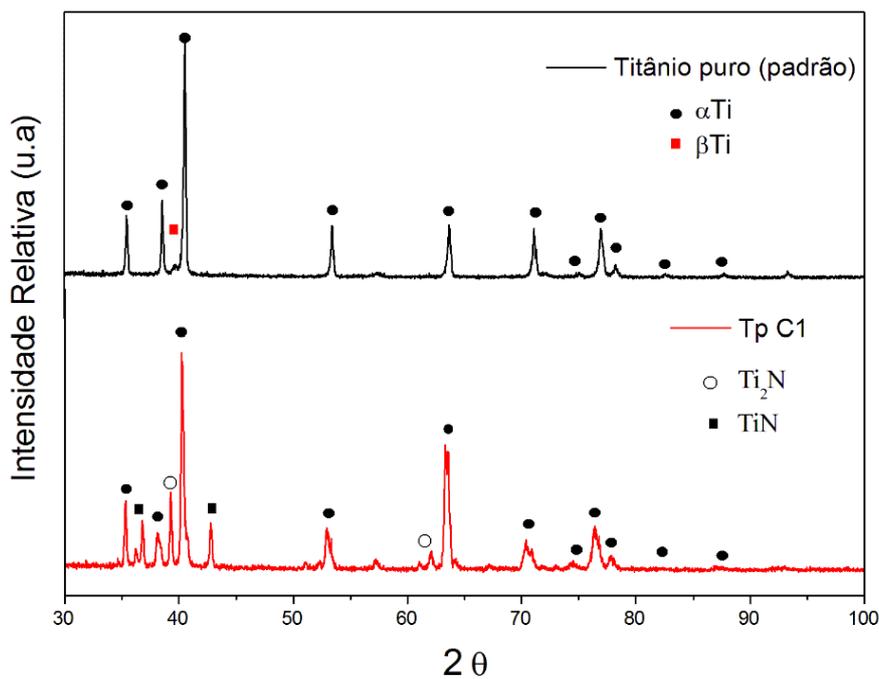
As Figuras 5.74 e 5.75 mostram os difratogramas obtidos para as amostras de Ti-6Al-4V (Fig.5.74) e titânio puro (Fig. 5.75) após o tratamento realizado no sistema 3IP-AT nos permite identificar a formação das fases TiN e Ti₂N com uma maior intensidade comparada aos experimentos realizados utilizando catodo oco. Isto ocorre devido ao fato de que nesse sistema, o *sputtering* é praticamente nulo e a temperatura alcançada pode ser maior do que para o tratamento no interior de tubos metálicos.

Figura 5.74 - Difractogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas no sistema 3IP-AT.



Fonte: Produção do autor.

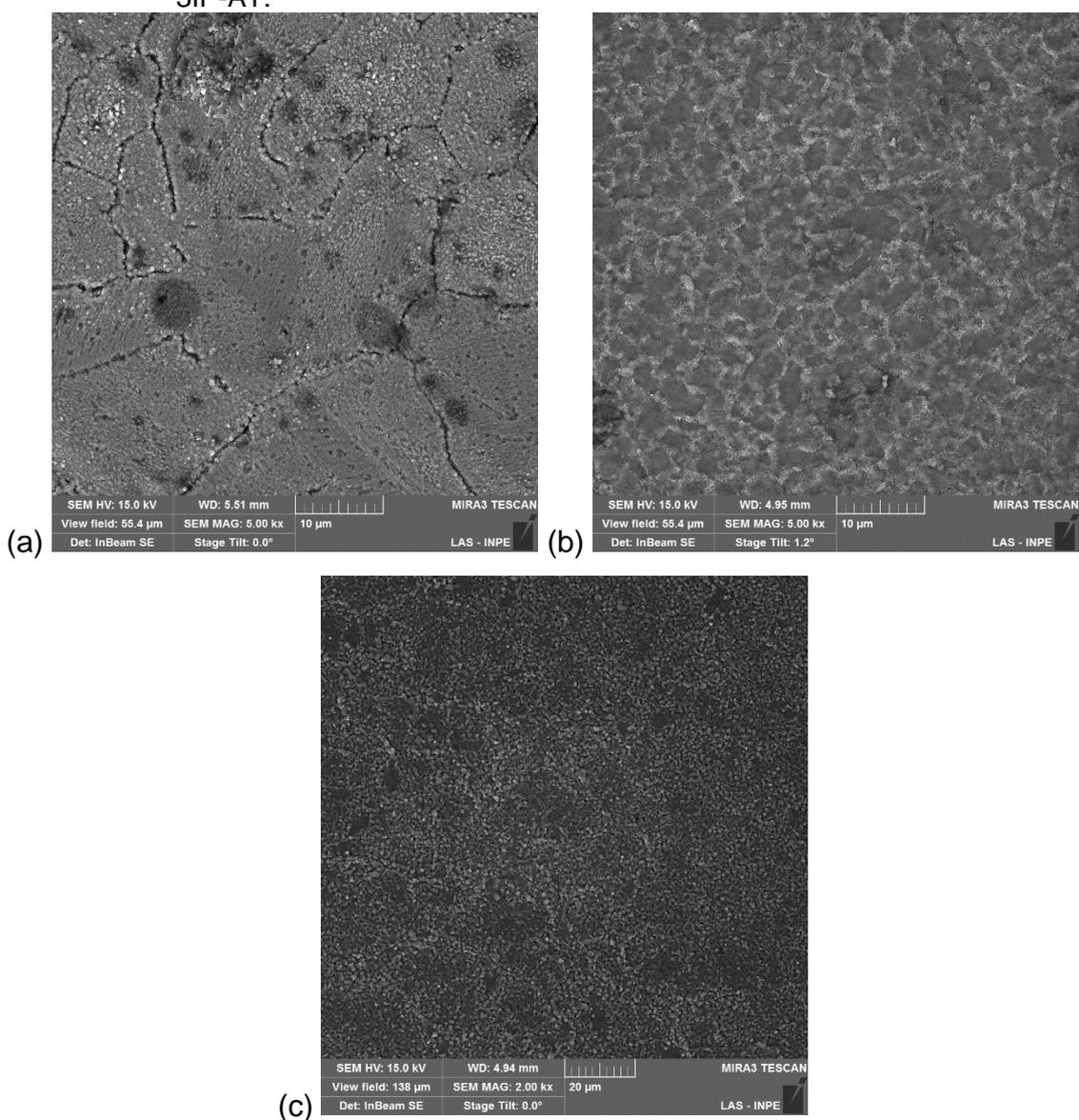
Figura 5.75 - Difractogramas de Raios X das amostras de titânio puro após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas no sistema 3IP-AT.



Fonte: Produção do autor.

Através das análises realizadas a partir da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo se torna possível verificar que a morfologia das amostras de aço inoxidável 304, Ti-6Al-4V e de titânio puro foram modificadas, como podemos observar na Figura 5.76. As amostras revelaram a formação de contornos de grãos a partir de uma aumento de 2000x.

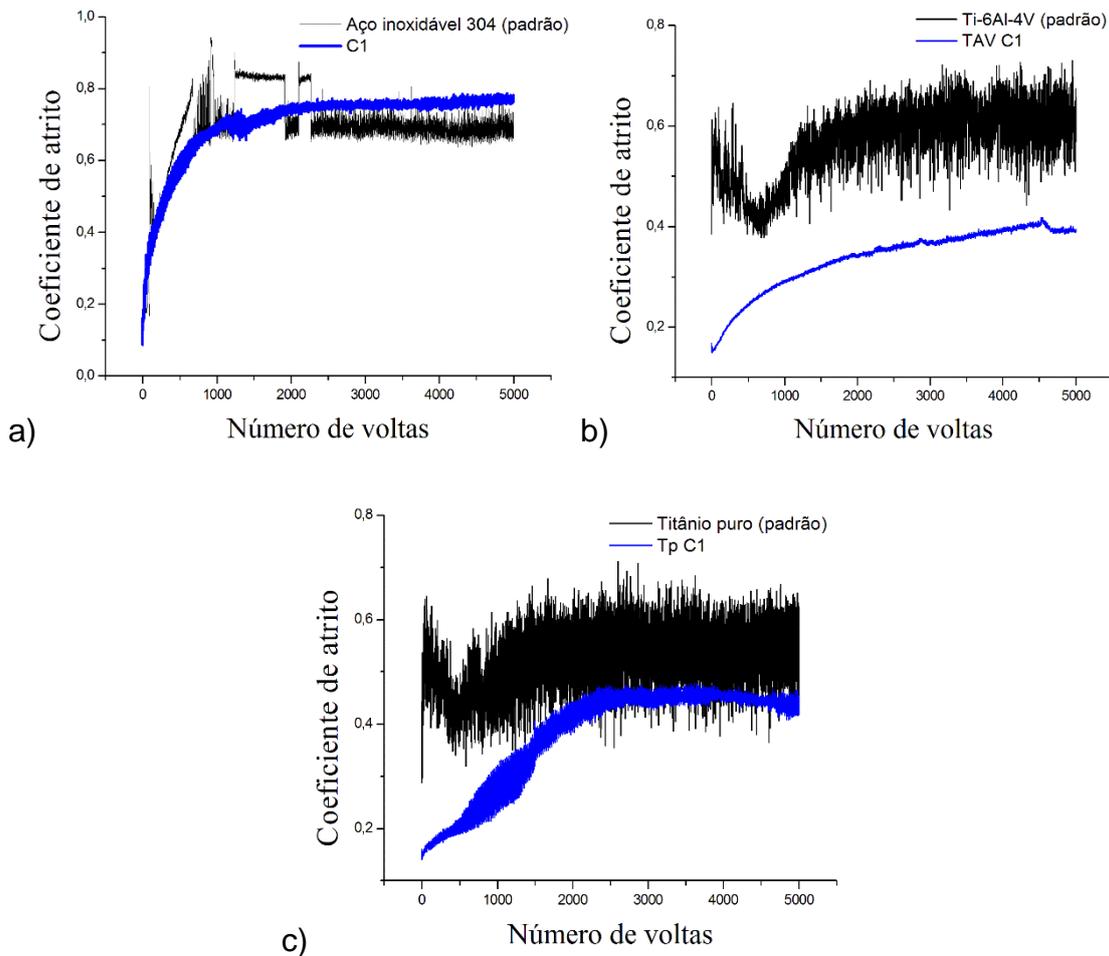
Figura 5.76 - Imagens obtidas por MEV-EC das amostras de (a) aço inoxidável 304, (b) Ti-6Al-4V e (c) titânio puro após o tratamento realizado no sistema 3IP-AT.



Fonte: Produção do autor.

Após os ensaios de tribologia é possível verificar que o coeficiente de atrito médio para a amostra de aço inoxidável 304 (Fig. 5.77 a) foi de $0,706 \pm 0,102$, ou seja, tal valor foi maior do que o valor obtido para a amostra padrão ($0,697 \pm 0,109$). Já para as amostras de Ti-6Al-4V (Fig. 5.77 b) e titânio puro (Fig.5.77 c) é possível verificar que após o tratamento no sistema 3IP-AT o coeficiente de atrito médio foi diminuído quando comparado ao padrão, passando de $0,569 \pm 0,071$ (padrão) para $0,338 \pm 0,061$ para a amostra de Ti-6Al-4V. O coeficiente da amostra de titânio puro foi de $0,380 \pm 0,097$ para amostra tratada e $0,524 \pm 0,058$ para a amostra de referência.

Figura 5.77 - Coeficiente de atrito da amostra de referência e das amostras de (a) Aço inoxidável 304, (b) Ti-6Al-4V e (c) titânio puro após o tratamento no sistema 3IP-AT.



Fonte: Produção do autor.

Foi observado um erro ao se medir a temperatura do tratamento, uma vez que no pirômetro óptico estava ajustado com a emissividade do aço, que é de 0,33, e, neste caso, para as amostras de titânio temos que trabalhar com a emissividade típica destas ligas que é de 0,1. A temperatura deste tratamento deve ter ultrapassado 800°C, embora não seja possível determinar a temperatura exata do tratamento a posteriori, pois não se tem informações sobre a rampa de aquecimento do experimento. Sendo assim, não é possível encontrar o fator de correção e realizar a conversão para a temperatura de tratamento do caso do titânio e sua liga.

5.4. Nanoindentação

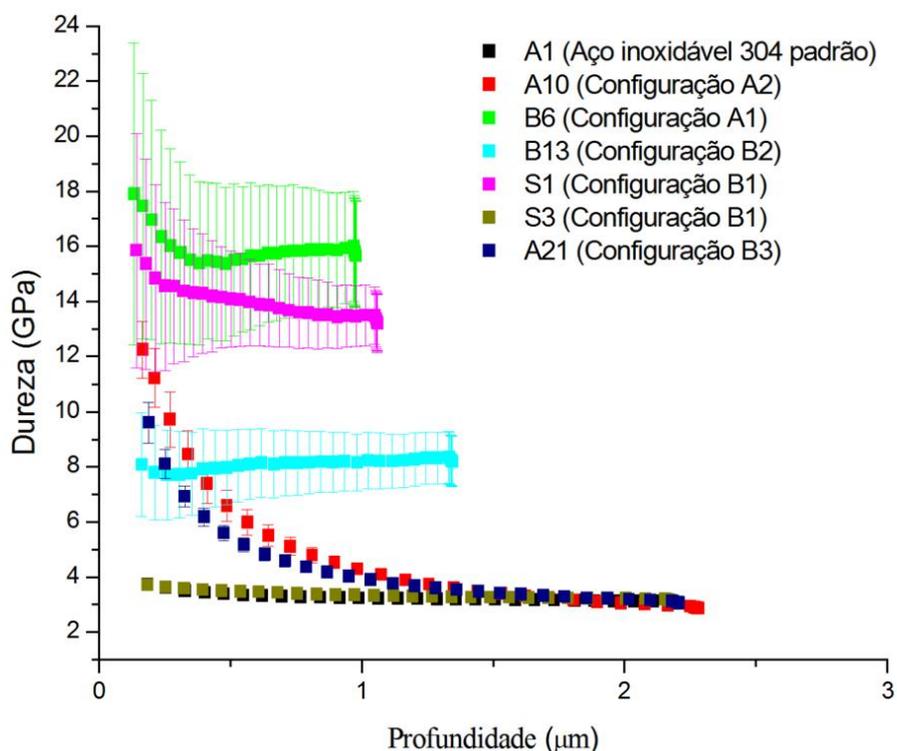
A nanoindentação foi realizada utilizando-se o método de medição de rigidez quase contínua (QCSM), que é basicamente um carregamento com sinal senoidal aplicado na tensão que controla a carga.

Os resultados de nanoindentação em várias amostras de aço inoxidável 304 usadas como monitores dos tratamentos 3IP em tubo de Ti-6Al-4V e de aço inoxidável 304 são mostrados na Figura 5.78. As medidas de dureza QCSM mostram o efeito do tratamento superficial com nitrogênio na melhoria da dureza para o aço inoxidável 304.

A amostra padrão apresenta uma dureza máxima de aproximadamente 4 GPa. O mesmo valor de dureza pode ser verificado para a amostra S3, onde foi utilizado o tubo de 1,1 cm de diâmetro de Ti-6Al-4V com tampa e grade pulsada nas suas extremidades (configuração B3). Foi verificado através das análises de DRX que, neste tratamento não houve a formação da fase austenita expandida (γ_N) nem de nitreto de cromo (CrN), apesar da temperatura atingida (671°C) propiciar a formação de tais fases. Talvez isto tenha sido causado pela sobreposição da bainha.

Uma regra empírica bem conhecida e útil é que a dureza do filme não é afetada pelo substrato abaixo se a profundidade de indentação for até 1/10 da espessura do filme [45,46]. Uma explicação breve é que o campo de deformações plásticas (que é o processo relacionado à dureza) tem alcance limitado abaixo da ponta do indentedor.

Figura 5.78 – Perfis de dureza da amostra referência e da amostra de aço inoxidável 304 após o tratamento em diferentes configurações.



Fonte: Produção do autor.

Verificamos para a amostra A21 um aumento de sua dureza superficial máxima, atingindo 10 GPa ao adotarmos a tampa pulsada na extremidade do tubo aço inoxidável 304 de 11 cm de diâmetro (configuração B3). Já para a amostra A10, a dureza atingiu um máximo de 12 GPa, com um perfil de dureza parecido com o da amostra A21. Porém, para este tratamento foi utilizado o mesmo tamanho de tubo (11 cm) com as duas extremidades abertas. É possível identificar a formação das fases γ_N (111) e γ_N (200) para ambos os tratamentos, segundo os resultados de DRX (Fig. 5.11). A diferença de

temperatura entre os tratamentos foi de 17°C (menor para o caso das duas extremidades abertas). A profundidade de tratamento atingida no silício para o tubo com as duas extremidades abertas foi de 75 nm (Fig. 5.9 b), observando-se quantidade de contaminantes na superfície relativamente baixa. Porém para ambos os casos, houve muita implantação/difusão de nitrogênio no aço inoxidável 304.

Para a configuração com a tampa pulsada (amostra A21) foi observada uma profundidade de implantação de nitrogênio de 160 nm e é possível verificar uma grande quantidade de material removido e depositado na superfície do silício (utilizado como monitor) na Figura 5.17. A combinação do filme e camada tratada deram durezas consistentes, sendo maior para o de menor quantidade de filme, apesar da menor temperatura atingida.

Os perfis de dureza apresentados pelas amostras A21 e A10 refletem implantações/difusões de nitrogênio nos substratos de aço inoxidável 304, com relativamente pouca contaminação na superfície do substrato. Além de que o valor de dureza medido em 200 nm nas amostras A21 e A10 por indentação na superfície de trabalho (e não no corte transversal) é uma composição dos valores da camada dura (que sustenta a maior parte da ponta que penetra a superfície) e do substrato mole. A 200 nm, o filme contribui para sustentar a pressão produzida pela ponta, e a dureza é maior. Porém, a 500 nm, a camada dura contribui menos na área de indentação do que o substrato, e, portanto a dureza nessa profundidade é menor.

Para a amostra B6 verificamos uma dureza superficial máxima de 18 GPa, ou seja, aproximadamente 4,5 vezes maior do que para a amostra padrão. A configuração de tratamento A1 adotada foi utilizando um tubo de 4 cm de diâmetro com as duas extremidades abertas. A temperatura máxima do tratamento atingiu 580°C, e através das análises por DRX verificamos a formação das fases austenita expandida e nitreto de cromo, como esperado. Isto ocorre devido à elevada temperatura de tratamento, a qual favorece a

migração dos átomos de cromo para a superfície do aço inoxidável, e conseqüentemente há a formação de tal fase, a qual auxilia no aumento da dureza superficial. O perfil de dureza neste caso não decresce exponencialmente, mas após uma queda rápida de 18 GPa para 15,5 GPa, a dureza é mantida até uma profundidade de 1,0 μm . Isso parece indicar a ocorrência de um filme espesso e duro, reflexo da presença de filme de CrN, como indicado nos dados de DRX (Fig. 5.39).

O perfil de dureza constante ocorre também para a amostra B13 na qual adotamos a configuração de tratamento B2, na qual se utilizou o tubo de 4 cm com uma extremidade fechada (tampa pulsada). A dureza superficial máxima verificada foi de 8 GPa, ou seja, 10 GPa menor do que para o caso com as duas extremidades do tubo abertas. Para esta configuração, verificamos também a formação das fases CrN, Fe₂N e Fe₃N. A temperatura atingida em tal tratamento foi de 718°C. Verificamos que apesar da temperatura de tratamento ter tido um aumento considerável (138° C), a dureza não aumentou tanto. Descobrimos então que a dureza obtida depende também da configuração adotada, pois ao fechar uma das extremidades do tubo temos como resultado, um aumento da temperatura e, conseqüentemente um aumento na quantidade de deposição de material removido da parede interna do tubo, que deve estar influenciando no aumento da dureza superficial.

A dureza superficial máxima obtida para a amostra S1 foi de 16 GPa. Para este tratamento (configuração B1) foi utilizado um tubo de 1,1 cm de diâmetro de aço inoxidável 304 com uma extremidade fechada. Neste tratamento, a temperatura atingida foi de 697°C. Através das análises de DRX verificamos novamente a formação das fases austenita expandida e nitreto de cromo, e como dito anteriormente, a fase CrN auxilia no aumento da dureza superficial da amostra.

Enquanto que, para amostras A10 e A21, as durezas obtidas decaem suavemente desde o máximo na superfície até valores da amostra padrão em

profundidades de 1,75 μm , para amostras B6, S1 e B13, o máximo da dureza se mantém relativamente constante até profundidades de cerca de 1 a 1,4 μm . Amostras A10 e A21 foram usadas nos tratamentos em tubo de 11 cm de diâmetro onde a deposição da material da parede é menor e a implantação de nitrogênio é prevalente. Por outro lado, B6, S1 e B13 são amostras que foram tratadas com muito filme depositado nas suas superfícies, pois foram expostos a plasma em tubos de 4 ou 1,1 cm, em altas temperaturas. Nitreto de cromo parece ser dominante nestes casos de filme depositado dentro de tubos menores.

Vale salientar que nesta técnica foi utilizado o controle de carga, sendo 400 mN o limite máximo de carga para esse método QCSM. Conseqüentemente, os filmes mais duros são menos penetrados pela mesma carga, e, portanto, os perfis são mais rasos do que aqueles de amostras mais moles.

Na Tabela 5.24 estão mostrados os dados de coeficiente de atrito anteriormente discutido e complementada com dados de dureza.

Tabela 5.24 – Correlação entre as configurações utilizadas, formação de fases após o tratamento, coeficiente de atrito com a dureza superficial obtida nas amostras de aço inoxidável 304.

Configuração	Amostra	Dureza máxima	Coefficiente de atrito	Fases formadas	Temperatura de tratamento
Sem tratamento	A1	4 GPa	0,697	-	-
11 cm	A10	12 GPa	0,387	γ_{N}	393°C
11 cm + Tampa pulsada	A21	10 GPa	0,636	γ_{N}	410°C
1,1 cm (TAV)	S3	4 GPa	0,766	-	671°C
1,1 cm (Aço)	S1	16 GPa	0,604	γ_{N} + CrN	697°C
4 cm	B6	18 GPa	0,500	γ_{N} + CrN	580°C
4 cm + Tampa pulsada	B13	8 GPa	0,553	CrN + Fe_2N + Fe_3N	718°C

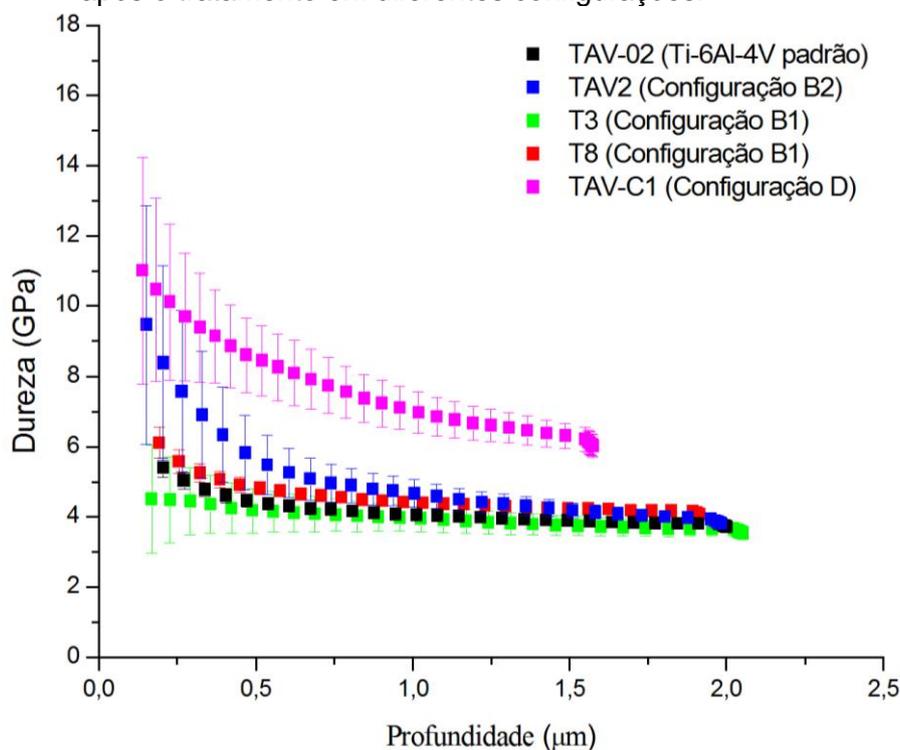
Fonte: Produção do autor.

Para as amostras A10, A21, S1, B6 e B13, houve diminuição do coeficiente de atrito e aumento da dureza, quando comparadas com a amostra padrão.

Somente a amostra S3 apresentou dureza igual e maior coeficiente de atrito, quando comparado ao padrão. Neste caso não houve a formação de austenita expandida e nitreto de cromo, e provavelmente ocorreu sobreposição da bainha.

As medidas de dureza pelo método QCSM, nas amostras de Ti-6Al-4V, são mostradas na Figura 5.79.

Figura 5.79 – Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V após o tratamento em diferentes configurações.



Fonte: Produção do autor.

A amostra padrão apresenta uma dureza superficial máxima de 5,5 GPa. Para o caso (configuração B2) onde o tratamento foi realizado em um tubo de 4 cm de diâmetro com uma extremidade fechada, amostra TAV2, verificamos que a dureza máxima aumentou para 9,5 GPa. Através das análises de DRX verificamos a formação das fases de nitreto de titânio: TiN e Ti₂N, além da formação de óxido de vanádio (VO) devido a grande quantidade de oxigênio residual presente na câmara. A temperatura atingida neste tratamento foi de

718°C. Sabe-se que acima de 600°C começam a ocorrer melhorias na propriedade deste material com o tratamento de nitrogênio, como se observou com a dureza neste caso.

Podemos confirmar então que o tratamento 3IP de nitrogênio em tubo de 4 cm, com tampa, em que se obteve mais de 700°C, a implantação/difusão de nitrogênio foram efetivas, levando a dureza superficial máxima quase equivalente ao tratamento de alta temperatura em amostra plana (10 - 11 GPa).

Para a amostra TAV C1 verificamos um aumento considerável na dureza máxima, de 11 GPa, ou seja, 2 vezes maior do que para a amostra padrão. Esta maior dureza era esperada devido ao fato deste tratamento ter sido realizado em um sistema onde altas temperaturas podem ser atingidas e controladas. Além do fato que o *sputtering* nesta condição é praticamente nulo pois o tratamento é realizado amostra por amostra (plana e sem ser dentro de tubo). A temperatura neste tratamento atingiu valores superiores à 800°C, promovendo assim a formação das fases TiN e Ti₂N em maior intensidade, o que resultou na melhora significativa das propriedades superficiais deste material. Porém, a configuração D é mais efetiva que a B2, obtendo-se uma camada tratada bem mais espessa. Entretanto, o tratamento D é realizado amostra por amostra enquanto que o tratamento B2 pode permitir tratamentos em batelada.

Para a amostra T3 verificamos uma dureza superficial máxima de 4,5 GPa, ao utilizarmos um tubo (aço inoxidável 304) de 1,1 cm de diâmetro com uma extremidade fechada (configuração B1). Para esta condição, houve a formação da fase Ti₂N, com uma temperatura de tratamento de 697°C. Já para a amostra T8 tratada com o mesmo tamanho de tubo (1,1 cm), porém agora com o material de tubo feito de Ti-6Al-4V, a dureza superficial máxima foi de 6 GPa. A temperatura obtida neste tratamento foi de 671°C, e segundo as análises de DRX, verificamos pequenas formações das fases TiN e Ti₂N, às quais auxiliam no pequeno aumento da dureza, como esperado. A amostra T8 mostrou uma

pequena melhora na dureza e coeficiente de atrito, tendo alcançado uma temperatura de 671°C. Isto indica uma tendência de melhora nas suas propriedades, quando este tratamento é utilizado.

Conforme pode ser verificado na Tabela 5.25 (montada a partir de dados mostrados anteriormente e complementada com dados de dureza), todas as amostras apresentaram uma diminuição do coeficiente de atrito e um aumento da dureza quando comparado com a amostra padrão, exceto para a amostra T3, na qual a dureza ficou abaixo daquela do padrão. Aqui também deve ter ocorrido o fenômeno da sobreposição da bainha, apesar de ter ocorrido a formação de pequena quantidade de TiN.

Tabela 5.25 - Correlação entre as configurações utilizadas, formação de fases após o tratamento, coeficiente de atrito com a dureza superficial obtida nas amostras de Ti-6Al-4V.

Configuração	Amostra	Dureza máxima	Coeficiente de atrito	Fases formadas	Temperatura de tratamento
Sem tratamento/ amostra padrão	TAV02	5,5 GPa	0,569	-	-
4 cm + Tampa pulsada	TAV 2	9,5 GPa	-	TiN e Ti ₂ N	718°C
1,1 cm (Aço)	T3	4,5 GPa	0,542	TiN	697°C
1,1 cm (TAV)	T8	6 GPa	0,505	TiN e Ti ₂ N	671°C
Amostra plana/ uma por vez	TAV C1	11 GPa	0,338	TiN e Ti ₂ N	>800°C

Fonte: Produção do autor.

5.5. Comparação entre os experimentos

Diversos experimentos foram realizados em diferentes configurações e tamanhos de tubos visando conhecer os efeitos de implantação, *sputtering* e deposição em cada configuração.

Primeiramente, o foco era reproduzir os resultados obtidos em tratamentos anteriores realizados pelo grupo, a fim de se confirmar alguns dados. Após

realizarmos o primeiro experimento, com as duas extremidades do tubo de 11 cm de diâmetro abertas, percebemos a necessidade de aumentar a temperatura do tratamento, uma vez que a temperatura máxima obtida tinha sido de 393°C. Para esta condição, verificamos a formação da fase austenita expandida em maior intensidade para o tratamento realizado durante 2 horas quando comparado com o experimento realizado durante 1 hora. Verificamos um aumento da dureza quando comparado a amostra sem tratamento e também uma diminuição no coeficiente de atrito para ambos os casos, devido ao fato de termos muita implantação e pouco *sputtering* nestas condições, o que pode ser confirmado através das análises por MEV-EC e Espectroscopia de Elétrons Auger.

Ao adotarmos a configuração com a tampa, esperávamos que além do aumento da temperatura, haveria também o aumento da deposição dos materiais removidos na superfície da amostra. A temperatura do tratamento nesta condição com a tampa atingiu 410°C, porém o experimento teve que ser finalizado em 90 minutos, ou seja, antes de 120 minutos (tempo fixado para a realização dos experimentos) devido à formação de arco no sistema. Mesmo assim, análises superficiais mostraram uma formação da austenita expandida um pouco menor quando comparado ao caso usando as duas extremidades abertas. Isto ocorre devido a deposição dos contaminantes (Fe, Cr, Ni) na superfície da amostra. O coeficiente de atrito é piorado e verifica-se através das análises por espectroscopia Auger, uma grande quantidade de material depositado na superfície da lâmina de silício (utilizado como monitor durante o tratamento) além de que tais elementos adentram a matriz do silício, com espessura total de cerca de 150 nm. A dureza superficial continua sendo alta ao adotarmos a realização do tratamento com uma tampa pulsada, porém ela é um pouco menor do que para o caso com as duas extremidades abertas.

Uma terceira configuração foi adotada, visando obter uma maior deposição destes contaminantes nas amostras dispostas numa tampa (aterrada) a 10 cm de distância do tubo. Verificamos que para tal condição, a fase austenita

expandida é mais intensa para as amostras dispostas no interior do tubo, e para as amostras dispostas na tampa quase não é possível verificar a formação de tal fase. O coeficiente de atrito é melhorado para as amostras dispostas no interior do tubo e para as amostras dispostas na tampa este coeficiente é piorado quando comparado ao aço inoxidável 304 padrão. Verificamos também que a quantidade de material depositado na superfície do silício é maior do que quando utilizamos a configuração com as duas extremidades abertas e menor do que quando utilizamos uma extremidade fechada.

Para entendermos melhor o *sputtering* dentro do tubo, adotamos o argônio como gás de trabalho, sabendo-se que tal gás é mais pesado quando comparado ao gás nitrogênio, e conseqüentemente, o *sputtering* é aumentado. Duas configurações foram adotadas para a realização destes experimentos. No primeiro deles foi utilizando a tampa pulsada conectada ao tubo e depois utilizando a tampa a 10 cm de distância do tubo. Verificamos então a formação de fases de FeO, e o coeficiente de atrito para ambos os casos foi aumentado, o que era esperado, devido ao fato do nitrogênio incorporado favorecer na diminuição deste coeficiente. Nas análises Auger, verificamos uma grande quantidade de material depositado para o caso com a tampa pulsada e uma menor quantidade quando a tampa está distante.

Este tamanho de tubo já havia sido bastante estudado anteriormente em diferentes configurações. Resolveu-se então trabalhar com tamanhos de tubos menores, ou seja, passando para tubos com 4 cm de diâmetro, utilizando-se as duas extremidades do tubo abertas. Verificamos de imediato que a temperatura de tratamento atinge 580°C, o que propicia a formação da fase de nitreto de cromo (CrN). Segundo a literatura, em temperaturas superiores a 450°C começa a ocorrer a migração dos átomos de cromo da matriz para a superfície da amostra, o que de fato pode ser verificado em tal temperatura. O coeficiente de atrito nesta condição foi reduzido. A dureza superficial máxima atingida foi

de 18 GPa, sendo a maior dureza alcançada ao variar as configurações adotadas.

Estudamos também a condição com a tampa aterrada a uma distância de 10 cm do tubo. Após 50 minutos do início do tratamento a tampa caiu (provavelmente devido ao empuxo aplicado nela), e sendo assim as condições comparativas das amostras dispostas na tampa não foram tão precisas. A temperatura obtida durante o tratamento foi de 485°C, ou seja, menor do que para o caso utilizando as duas extremidades do tubo abertas. Verificamos um aquecimento indesejável da câmara do sistema utilizado para a realização do experimento, confirmando então que houve redução da temperatura do tubo devido a perdas de calor por plasma e emissão de fótons, durante o experimento. Foi possível verificar a formação da fase austenita expandida, e o coeficiente de atrito foi reduzido para esta condição, chegando a 0,369 quando comparado ao padrão que foi de 0,697. A profundidade de implantação/incorporação de nitrogênio nas lâminas de silício nesta condição atingiu 216 nm (dentro do filme) com uma porcentagem atômica de 31%.

Foi necessário realizar uma melhor otimização do sistema para tal tamanho de tubo, a qual está detalhada no Apêndice A, pois a temperatura (580°C) ainda era insuficiente para realizar tratamento em ligas de titânio. Sabendo-se que em menores tamanhos de tubos é possível obter maiores temperaturas, realizamos a otimização em termos de temperatura, e após conhecermos a condição ideal (adotando a configuração com uma extremidade do tubo fechada) atingimos temperaturas superiores à 700°C. Começamos então a utilizar ligas de titânio como amostras monitoras do processo, uma vez que temperaturas acima de 600°C começam a favorecer melhorias nas propriedades superficiais daquele material. Verificamos através das análises por difração de Raio X, a formação da fase austenita expandida e nitreto de cromo para as amostras de aço inoxidável 304, em temperaturas maiores que 700°C. Já para as amostras de titânio puro e Ti-6Al-4V, verificamos a formação das fases TiN e Ti₂N. A dureza superficial atingida para a amostra de aço

inoxidável 304 foi baixa, porém para a amostra de Ti-6Al-4V esta dureza foi elevada comparada com a amostra padrão. O coeficiente de atrito foi melhorado para a amostra de aço e piorado para a amostra de titânio puro e sua liga, apresentando um coeficiente bem maior do que a amostra padrão. Cogita-se que o filme de contaminantes prejudicou as superfícies do titânio e de sua liga.

Tubos de maiores dimensões, de 16 cm de diâmetro foram também estudados, começando com a otimização do sistema para esta dimensão de tubo, a qual está detalhada no Apêndice B. Porém, ocorreram alguns arcos intensos que fizeram o pulsador parar de funcionar. Portanto, os experimentos posteriores neste sistema tiveram que ser descontinuados. Entretanto, os resultados obtidos antes do problema no pulsador já foram valiosos, pois indicaram claramente a necessidade de maiores potências para tubos daquele tamanho ou maiores.

Devido ao grande interesse e a vasta aplicação para tubos de dimensões menores, resolvemos então trabalhar com tubos de 1,1 cm de diâmetro, porém utilizando outro sistema de pulsos com menor potência disponível, comparado ao sistema utilizado anteriormente. Uma breve otimização foi realizada para tal dimensão, onde verificamos que a descarga acendia apenas se utilizássemos uma tampa em uma extremidade do tubo. Tubo de aço inoxidável foi testado primeiramente, utilizando amostras de aço inoxidável 304, Ti-6Al-4V e lâminas de silício. Verificamos a formação da fase austenita expandida, de CrN para as amostras de aço como anteriormente em altas temperaturas, e para o Ti-6Al-4V, a formação das fases TiN e Ti₂N, graças ao fato da temperatura de tratamento atingir 716°C. Não houve melhoria significativa do coeficiente de atrito para aquelas amostras após o tratamento aplicado. A espessura estimada (por MEV-EC) da camada implantada/depositada no Si foi de aproximadamente 3 µm neste caso. A dureza máxima obtida para o aço inoxidável 304 foi elevada chegando em 16 GPa, porém para a amostra de Ti-6Al-4V essa dureza foi menor do que para a amostra padrão.

Após verificarmos que a temperatura de tratamento para o tubo de 1,1 cm ultrapassava 700°C, resolvemos então mudar o material utilizado como tubo, de aço inoxidável 304 para Ti-6Al-4V. O primeiro experimento realizado em tubo de Ti-6Al-4V não foi tão eficiente, uma vez que a temperatura atingida foi abaixo de 600°C. Isto não favoreceu a formação das fases de nitreto de titânio em grande quantidade. Como o pulsador estava sendo operado em seu limite de potência, resolvemos adicionar uma grade de tungstênio na outra extremidade do tubo, visando um maior aumento da temperatura do tratamento. Ao adotarmos tal configuração verificamos que a temperatura do tratamento atingiu 645°C e a intensidade da formação da fase TiN aumentou, e também pudemos observar a formação da fase Ti₂N. Verificou-se que a dureza superficial máxima para a amostra de aço inoxidável 304 nesta configuração apresentou uma dureza igual que a amostra padrão, já para a amostra de Ti-6Al-4V a dureza foi menor comparada ao padrão, ou seja, esta propriedade não foi melhorada ao utilizarmos tal configuração. Ao fazermos a estimativa da camada implantada através da análise da seção transversal das amostras de silício com MEV-EC, verificamos a formação de somente uma pequena camada de implantação/ deposição com 27 nm de espessura, uma quantidade bem menor do que quando utilizamos o tubo de aço inoxidável 304 como catodo. Provavelmente, aqui estamos observando os efeitos da sobreposição das bainhas dentro do tubo. Quando isso ocorre, a energia adquirida pelos íons é reduzida significativamente. Assim, tanto a implantação de nitrogênio quanto o *sputtering* são reduzidos. Usando as estimativas realizadas no capítulo 3, onde o tamanho da bainha foi de 0,5 cm, para o tubo de 1,1 cm, pode-se concluir que ocorre de fato a sobreposição da bainha. Então, devemos aumentar a densidade do plasma e reduzir a espessura da bainha. Conseqüentemente, devemos aumentar a potência do pulsador para atingir este objetivo, o que está sendo providenciado.

Sabendo que ao utilizarmos tubos metálicos como catodo oco, temos o favorecimento do *sputtering* em algumas configurações e este fenômeno é

mais proeminente em alguns casos e em outros menos, adotamos a realização de um experimento onde o *sputtering* é praticamente nulo. Entretanto, ao se adotar tal sistema (3IP-AT), ficamos limitados a tratar apenas uma amostra por vez, embora, neste sistema seja possível atingir elevadas temperaturas. Amostras de aço inoxidável 304, lâminas de silício, titânio puro e Ti-6Al-4V foram utilizados para a realização de tal experimento. Pôde então ser verificado a formação de TiN e Ti₂N com grande intensidade para as ligas de titânio. Isto ocorre devido à alta temperatura obtida no tratamento, superior a 800°C para estas amostras. De fato, neste tratamento de 3IP de alta temperatura o coeficiente de atrito para todos os casos são melhorados. Verificou-se também um aumento na dureza superficial para a amostra de Ti-6Al-4V, sendo 2x maior do que para a amostra padrão. Isto ocorre devido ao fato de que o *sputtering* é praticamente nulo, e sendo assim não há deposição de material contaminante na superfície da amostra que viria a comprometer a qualidade da implantação. Portanto, é necessário entender melhor o processo de *sputtering* dentro de tubos para que possamos maximizar a implantação iônica, reduzindo o *sputtering* ao mínimo, como no caso descrito acima de 3IP em alta temperatura, pois deste modo podemos obter superfícies finais de alto desempenho em titânio e suas ligas.

6. CONCLUSÃO

Os tratamentos por implantação iônica por imersão em plasma realizados neste trabalho foram utilizados para investigar os efeitos de implantação, sputtering e deposição, todos presentes nos processos 3IP em substrato tubular de aço inoxidável austenítico 304, com diferentes tamanhos e configurações. Foi possível verificar que ao se utilizar um substrato tubular como catodo ocorre um forte sputtering das paredes internas do tubo. Quando o tubo possui as duas extremidades abertas, este fenômeno ocorre em menor quantidade. Na configuração onde uma tampa é utilizada, foi identificado um aumento substancial da temperatura de tratamento, para todas as dimensões de tubo estudadas. Entretanto, nesta configuração, o sputtering é elevado. Isto ocorre devido ao maior bombardeio de íons na parede do tubo quando uma extremidade fechada é adotada. Uma condição intermediária de sputtering ocorre ao se utilizar a tampa aterrada a 10 cm de distância do tubo. Entretanto, esta configuração foi mais útil para se estudar a deposição devido ao sputtering dentro do tubo, permitindo monitorar a deposição. Vale ressaltar que a deposição de elementos metálicos provenientes das paredes internas do tubo é influenciada pelo sputtering, sendo que, em condições onde há pouco arrancamento de material, a deposição destes elementos será diminuída. Este fenômeno também é influenciado pelo gás de trabalho utilizado (nitrogênio ou argônio).

Não existe uma condição ideal onde todas as propriedades do material são melhoradas pelos tratamentos aplicados nesta dissertação e sem que haja a influência do sputtering e da deposição no tratamento. A escolha da condição de tratamento dependerá da aplicação do material e de qual melhoria se faz necessária. Para o tubo de aço inoxidável de 11 cm, com as duas extremidades abertas ocorre uma implantação mais efetiva em amostra de aço inoxidável 304, sem a presença de grande quantidade de materiais removidos ou depositados. Por outro lado, para menores dimensões de tubo de aço inoxidável (4 e 1,1 cm), têm-se uma camada espessa de filme depositado na

superfície e a formação da fase de CrN (dependendo da temperatura de tratamento atingida) que auxiliam no aumento da dureza do material.

As análises de superfícies após os tratamentos de tubos em diferentes configurações mostraram a formação da fase austenita expandida para as amostras de aço inoxidável 304, e de nitretos de titânio (TiN e Ti₂N) para as amostras de titânio puro e de Ti-6Al-4V. Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo permitiram estimar a espessura da camada implantada, posteriormente confirmadas por espectroscopia Auger.

Os resultados dos ensaios de tribologia tipo pino-sobre-disco mostraram uma diminuição do coeficiente de atrito quando tubos com duas extremidades abertas foram utilizados. Para as outras configurações adotadas verificamos que este coeficiente não se alterou ou aumentou.

A dureza superficial aumentou para todas as condições de tratamento, e em até 350% para o aço inoxidável 304 e 200% para o Ti-6Al-4V. O aumento da temperatura e a deposição de material do tubo nas amostras colaboraram para este aumento.

A densidade do plasma segue uma tendência de ser inversamente proporcional ao diâmetro do tubo, para uma determinada potência aplicada. Isso resulta em um aumento da temperatura de tratamento, quando o diâmetro do tubo é diminuído. O plasma de catodo oco se torna ainda mais denso e estável quando uma tampa condutora é adicionada em uma das extremidades do tubo.

Para tubo de menores diâmetros (1,1 cm) há a sobreposição da bainha de plasma que provavelmente reduz a energia recebida pelos íons de nitrogênio. Então, nem a adição da tampa em uma das extremidades resolveu este caso da redução da energia de implantação. Para reverter tal situação se torna necessário a aplicação de maior potência do pulsador.

Uma contribuição importante deste trabalho foi à otimização dos sistemas para diferentes dimensões de tubos. Neste quesito, verificamos uma condição para o tubo de 4 cm de diâmetro em que é possível realizar o tratamento no interior e no exterior de tubo ao mesmo tempo ou alternadamente, o que pode ser utilizado para aplicações que requerem o tratamento total do tubo.

Outra contribuição alcançada foi de propiciar a realização de tratamentos 3IP com diferentes temperaturas, desde aproximadamente 350°C até 720°C (até o momento) e deste modo, permitindo o tratamento de aços, ligas de titânio e outros materiais (como tubos ou componentes), podendo-se assim atingir uma ampla gama de aplicações industriais para melhoria de suas propriedades superficiais utilizando os tratamentos 3IP em tubos condutores, e tornando o processo mais versátil e atrativo para aplicações científicas e industriais.

7. TRABALHOS FUTUROS

São apresentadas as seguintes sugestões para o prosseguimento dos trabalhos, diante dos resultados já obtidos:

- Realizar tratamentos em tubos de Ti-6Al-4V de 1,1 cm com potências maiores, controlando-se as condições para evitar uma deposição de camada muito espessa e obter uma maior implantação de nitrogênio.
- Estudar a resistência à corrosão das amostras tratadas em diferentes configurações de descargas de catodo oco, portanto do interior de tubos, a fim de se verificar a influência da implantação, *sputtering* e deposição na melhoria de tal propriedade.
- Realizar o estudo da carbonitretação (e outras nitreções combinadas) nas diferentes configurações de descarga de catodo oco utilizando fitas de carbono (ou outras espécies) no interior do tubo.
- Estudar o efeito do *sputtering* em diferentes materiais utilizados como tubo condutor, visando à obtenção de melhores propriedades superficiais, quando se tem elevada quantidade de *sputtering* e deposição.
- Estudar o efeito da implantação, deposição e *sputtering* diretamente no interior do tubo, eliminando a necessidade de amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UEDA, M.; SILVA, A. R.; PILLACA, E. J. D. M.; MARIANO, S. F. M.; OLIVEIRA, R. M.; ROSSI, J. O.; LEPIENSKI, C. M.; PICHON, L. New method of plasma immersion ion implantation and also deposition of industrial components using tubular fixture and plasma generated inside the tube by high voltage pulses. **Review of Scientific Instruments**, v. 87, 013902, 2016.
- [2] MELLO, C.B.; MANSUR, R. A. F.; SANTOS, N. M.; VIANA, W. E. S. S.; UEDA, M. Experimental study of mechanical and tribological behavior of nitrogen ion-implanted chromium thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 312, p. 123-127, 2017.
- [3] OLIVEIRA, R. M.; HOSHIDA, L.; OLIVEIRA, A. C.; SILVA, M. M. N. F.; PICHON, L.; SANTOS, N. M. Evaluation of the resistance to oxidation of niobium treated by high temperature nitrogen Plasma Based Ion Implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 312, p. 110-116, 2017.
- [4] FERNANDES, B. B.; UEDA, M.; MELLO, C. B.; FERNANDES, P. B.; REUTHER, H.; RAMOS, A. S. Modification of surface of Ti-16Si-4B powder alloy by plasma immersion ion implantation. **Intermetallics**, v. 19, p. 693-697, 2011.
- [5] SHEN, L.; WANG, L.; XU, J.J. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic steel assisted with hollow cathode effect. **Surface & Coatings Technology**, v. 228, p. 456-459, 2013.
- [6] LI, Y.; ZHANG, S.; HE, Y.; ZHANG, L.; WANG, L. Characteristics of the nitride layer formed on AISI304 austenitic stainless steel by high temperature nitriding assisted hollow cathode discharge. **Materials and Design**, v. 64, p. 527-534, 2014.

- [7] BLAWERT, C.; WEISHEIT, A.; MORDIKE, B.L.; KNOOP, F. M. Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 85, p. 15-27, 1996.
- [8] DONG, H.; BLOYCE, A.; MORTON, P. H.; BELL, T. Titanium'95. **Science and Technology**, p. 1999-2006, 1995.
- [9] BURNS, G. P. Titanium dioxide dielectric films formed by rapid thermal oxidation. **Journal of Applied Physics**, v. 65, p. 2095-2107, 1989.
- [10] BOETTCHER, C. First prize deep case hardening of titanium alloys with oxygen. **Surface Engineering**, v. 16, p. 148-152, 2000.
- [11] CHEN, F. F. **Introduction to plasma physics and controlled fusion**, Plenum Press, 1974.
- [12] BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. New York: Springer-Verlag, 2004.
- [13] FELCH, S.B.; SHEG, T.; GANIN, E.; CHAN, K. K.; CHAPEK, D. L.; MATYI, R.J.; CONRAD, J. R. **Studies of ultra-shallow p⁺. n junction formation using plasma doping**. Paper presented at Ion Implantation Technology, 1994.
- [14] TORREGROSA, F.; LAVIRON, C.; FAIK, H.; BARAKEL, D.; MILESI, F.; BACCACCIA, S. Realization of ultra-shallow junctions by PIII: application to solar cells. **Surface and Coatings Technology**, v.186, p. 93-98, 2004.
- [15] FACSKO, S.; DEKPRSY, T.; TRAPPE, C.; KURZ, H. Self-organized quantum dot formation by ions sputtering. **Microelectronic Engineering**, v. 53, p. 245-249, 2000.

- [16] MELLO, C. B.; UEDA, M.; SILVA, M. M.; REUTHER, H.; PICHON, L.; LEPIENSKI, C. M. Tribological effects of plasma immersion ion implantation heating treatments on Ti-6Al-4V alloy. **Wear**, v. 267, p. 867-873, 2009.
- [17] MAITZ, M. F.; SHEVCHENKO, N. Plasma immersion ion implanted nitinol surface with depressed nickel concentration for implants in blood. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 76 A, p. 356-365, 2005.
- [18] OHRING, M. **Materials science of thin films**, San Diego, Academic, 1992.
- [19] CHAPMAN, B. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. New York: John Wiley, 1980.
- [20] LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and materials processing**. New Jersey: Wiley & Sons, 2005.
- [21] GOEBEL, D. M.; KATZ, I. **Fundamentals of electric propulsion: ion and hall thrusters**. New Jersey: Wiley & Sons, 2008.
- [22] NGO, M. T.; SHOENBACH, K.H.; GERDIN, G.; LEE, J. H. The temporal Development of Hollow Cathode Discharges. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.18, n.3, p.669-676, 1990.
- [23] MARIANO, S. F. M. **Estudos 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. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.21.17.49-TDI). 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>>. Acesso em: 03 fev. 2017.

- [24] ZAIKA, A. C. **Propriedades mecânicas e tribológicas de aço austenítico 304 submetido à nitretação por: implantação iônica e implantação iônica por imersão em plasma.** 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2007.
- [25] ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering: applications to non-thermal plasma processing,** Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, v.2, 2001.
- [26] SILVA JÚNIOR, A. R. **Implantação iônica por imersão em plasma de aço inox, PZT e polímeros para aplicação espacial.** 2016. 192 p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/08.19.19.41-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2016. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3MA734E>>. Acesso em: 12 jan. 2017.
- [27] GOODE, P. D.; BAUMVOL, I. J. R. The Influence of Ion Implantation Parameters on the Surface Modification of Steels. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 189, p. 161-168, 1981
- [28] ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition.** 1. Ed. New York: John Wiley and Sons Inc., 2000.
- [29] MELLO, C. B. **Modificação das propriedades superficiais de materiais através da implantação de cromo por recoil por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio.** 2007. 166 p. (INPE-14796-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/04.04.12.25>>. Acesso em: 03 fev. 2017.

- [30] FOERSTER, C. E. **Ferro e aço implantados com nitrogênio e irradiados com gases nobres: estudo sobre dissolução e comportamento térmico dos nitretos e carbonitretos.** 1994. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade do Rio Grande do Sul, 1994.
- [31] ASSMAN, A. **Aço duplex LDX 2101 submetido à nitretação por implantação iônica por imersão em plasma e descargas luminosas: Propriedades mecânicas e tribológicas.** Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração de Física da Universidade de Ponta Grossa, 2011.
- [32] WASA, K.; HAYAKAWA, S. **Handbook of sputter deposition technology.** New Jersey: Noyes Publication, 1992.
- [33] PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos microestrutura e propriedades,** Editora Hemus, 1994.
- [34] COSTA, R. F. O. **Investigação de aspectos tecnológicos de componentes e dispositivos microfabricados em silício.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [35] BRUNDLE, C.A.; EVANS, C.A. Jr.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films.** Greenwich: Manning Publications Co, 1992, 715 p.
- [36] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras: materiais polimérico, metálicos e semicondutores.** EDIPUCRS, 2007
- [37] KESTENBACH, H.J.; BOTA FILHO, W. J. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura.** São Paulo: ABM, 1994.

- [38] WANG, Z. L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.104, p.1153, 2000
- [39] PAWLEY, J. The development of field-emission scanning electron microscopy for imaging biological surfaces. **Scanning**, v.19, 324–336, 1997.
- [40] YAO, H.; KIMURA, K. **Field emission scanning electron microscopy for structural characterization of 3D gold nanoparticle superlattices**. Modern Research and Educational Topics in Microscopy, Formatex, 2007.
- [41] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM G99-95a**: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. West Conshohocken, PA, 2015.
- [42] ZEPKA, S.; SILVA, M. M.; REIS, D. A.P; UEDA, M.; REIS, A. G. Efeito do tratamento de implantação iônica por imersão em plasma na resistência ao desgaste da liga Ti-6Al-4V. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 12, n.2, 2015, p.97-101.
- [43] MIYOSHI, K. **Surface characterization techniques**: an overview. Glenn Research Center, 2012.
- [44] CARRERI, F. C. **Estudo do processo de implantação iônica por imersão em plasma em dielétricos através de técnicas experimentais e de simulação computacional**. 2012. 101 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/03.08.12.29-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012. . Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3BFTKTE>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

- [45] SAHA, R. NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, p. 23-38, 2002.
- [46] TSUI, T. Y.; PHARR, G. M. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. **Journal of Materials Research**, v. 14, p. 292-301, 1999.
- [47] MIKOWSKI, A. **Propriedades nanomecânicas e processos de fratura em materiais lamelares**. 2008. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Paraná, 2008.
- [48] ARAÚJO, M. F. L. **Otimização de um sistema de implantação iônica por plasma de grande volume e alta potência**. 2015. 129 p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.04.12.48-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HSNQLL>>. Acesso em: 20 jan. 2017.
- [49] LIANG, J. H.; WANG, C. S.; TSAI, W. F.; AI, C. F. Parametric study of nitride AISI 304 austenite stainless steel prepared by plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 6638-6642, 2007.
- [50] MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN, A. P; PINEDO, C. E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 4216-4218, 2006.
- [51] SAMANDI, M.; SHEDDEN, B.A.; SMITH, D.I.; COLLINGS, G. A.; HUTCHINGS, P.; TENDYS, J. Microstructure, corrosion and tribological

- behavior of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 59, p. 261-266, 1993.
- [52] DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.
- [53] TIAN, X.; FU, R. K. Y.; WANG, L.; CHU, P. K. Oxygen-induced nickel segregation in nitrogen plasma implanted AISI 304 stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 316, p. 200-204, 2001.
- [54] FOUQUET, V.; PICHON, L.; STRABONI, A.; DROUT, M. Nitridation of Ti6Al4V by PBI: study of nitrogen diffusion and of the nitride growth mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, p. 34-39, 2004.
- [55] EROLA, M. Nitrogen migration and nitride formation during low temperature reactive annealing of titanium. **Thin solid films**, v. 156, p.117, 1987.
- [56] ASECIO, J. C. R.. **Caracterização de cátodos ocos para propulsão iônica**. 2014. 169 p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/05.29.21.11-TDI). Dissertação (Mestrado Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2014. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GD2HTE>. Acesso em: 10 mar. 2017.
- [57] SHERIDAN Jr., T. E.; GORRE, J. A. Analytic expression for the electric potential in the plasma sheath. **Industrial Plasma Engineering, IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 17, n. 6 ,1989.

APÊNDICE A: OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA COM TUBO DE 4 CM DE DIÂMETRO

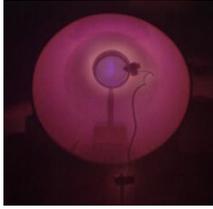
A otimização no sistema 3IP-CE usando tubo de 4 cm de diâmetro teve como objetivo principal estudar uma configuração de tubo duplo, visando o aumento de temperatura no tubo de menor dimensão. Os tubos metálicos de aço inoxidável 304 utilizados para esta otimização foram nas seguintes dimensões: tubo interno com 4 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento e tubo externo com 16 cm de diâmetro e 80 cm de comprimento.

- 1ª Parte: A ideia de se colocar um tubo dentro do outro é para possivelmente evitar a perda e ou transferência de calor do tubo interno para as paredes da câmara de vácuo, o que tem sido um problema em experimentos já realizados, pois está havendo perda de calor para toda a câmara, sendo mais pronunciado para a parte traseira. Além disso, sabemos a partir de experimentos realizados no 3IP-CE que o plasma não está confinado apenas dentro do tubo, havendo um escape preferencial de plasma para fora do tubo pelas pontas, em forma de pluma de plasma, isto faz com que não ocorra um aumento de temperatura de tratamento.

1ª tentativa: As condições de operação do sistema estão listadas na tabela A.1. O plasma nesta configuração é instável e apresenta tensões elevadas. Portanto, o tratamento superficial não seria efetivo, não sendo ideal adotar tais condições para o tratamento. A pressão baixa adotada fez com que o plasma preenchesse o interior e o lado de fora do tubo (b), como se pode ver pela foto do plasma obtido. Também é mostrada a configuração usada (a), com o tubo interno (não concêntrico) inserido no tubo externo, ambos de aço inoxidável 304. A função de onda mostrada (c) indica alta tensão e baixa corrente, embora, ocorram também pulsos com tensões um pouco mais baixas e correntes mais altas.

Tabela A.1 - Condições adotadas para a realização da otimização (1ª tentativa).

		ETAPA: N ₂
a) 	P _{trab} (mbar)	1,4x10 ⁻²
	T (min)	2
	t(μs)	30
	f (kHz)	1
	I total (A)	50
	Tensão (kV)	8
	Corrente (A)	1-2



b)



c)

Fonte: Produção do autor.

2ª tentativa: Nesta configuração atingiu-se uma descarga de catodo oco típica, onde no começo a tensão é mais alta e depois decresce como pode ser visto no formato de onda da tensão (c) onde no envelope pode ser vista a curva típica de descarga de catodo oco. A foto do plasma (a) indica que a descarga se localiza no interior do tubo, embora haja reflexões da luz nas paredes da câmara, devido à emissão intensa da luz do plasma.

Tabela A.2 - Condições adotadas para a realização da otimização (2ª tentativa).

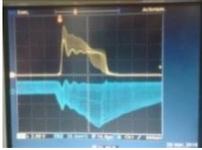
		ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)		3,8x10 ⁻²
T (min)		45
t(μs)		30
f (kHz)		1
I total (A)		100
Tensão (kV)		1,5
Corrente (A)		1



a)



b)



c)

Fonte: Produção do autor.

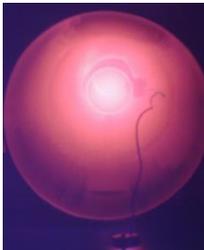
Ao realizar a medição da temperatura, verificou-se que a mesma estava mais baixa do que o esperado, decidiu-se então aumentar a frequência do pulsador para 3 kHz. Este procedimento foi adotado para minimizar os arcos que ocorriam na argola de suporte do tubo, verificando assim um aumento na temperatura.

Como a temperatura ainda estava longe da temperatura almejada (superior à 600°C) aumentou-se então a corrente total para 100 A, sendo que este aumento não auxiliou no aumento da temperatura de tratamento.

3ª tentativa: Foi realizada a variação da pressão do sistema a fim de se verificar o comportamento da descarga, e da temperatura de tratamento em diferentes pressões. Ao se variar a pressão, a temperatura máxima obtida foi de 270°C. As condições adotadas estão listadas abaixo.

Tabela A.3 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª tentativa).

	ETAPA: N ₂
Ptrab (mbar)	4,6x10 ⁻²
T (min)	15
t(μs)	50
f (kHz)	2
I total (A)	50



Fonte: Produção do autor.

O comportamento do plasma apresentou variação em diferentes pressões testadas. Para uma pressão de 6,3x10⁻² mbar o plasma é instável, já para 7,3x10⁻² mbar o plasma é muito instável e nesta condição não há mais descarga de catodo oco. Para pressões de 4,0x10⁻² mbar o plasma se torna estável, porém para pressões da ordem de 2,9x10⁻² mbar o plasma se espalha entre os dois tubos. Verificamos também o comportamento para descarga numa pressão de 1,7x10⁻² mbar para a frequência de 2 kHz, onde o plasma é estável, porém para frequência de 1 kHz o plasma é instável.

Obs.: O aumento excessivo da pressão pode prejudicar o funcionamento da bomba difusora, pelo fato dela operar corretamente numa faixa específica de pressão, abaixo de 10⁻¹ mbar. Em altas pressões há muitas colisões dos íons com os átomos neutros o que pode diminuir a energia dos íons que

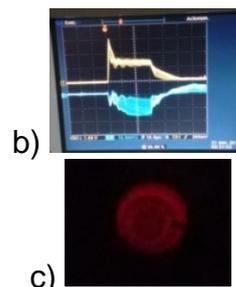
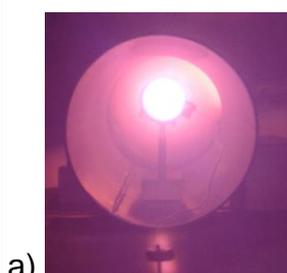
bombardeiam o tubo e conseqüentemente haverá redução da temperatura do tratamento.

- 2ª Parte: As condições de operação do sistema estão listadas na tabela A.4. Neste experimento o objetivo era de confinar melhor o plasma, tentando evitar o escape do plasma para fora do tubo utilizando uma tampa numa das pontas do tubo de menor dimensão.

1ª tentativa: Aumentou-se a corrente total a fim de se obter um tratamento mais efetivo, visando um aumento rápido da temperatura. Nesta condição o plasma ficou bem estável e os formatos de onda também.

Tabela A.4 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (2ª parte/ 1ª tentativa).

	ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	4,0x10 ⁻²
T (min)	45
t(μs)	30
f (kHz)	3
I total (A)	100
Tensão (kV)	2,5
Corrente (A)	1,5



Fonte: Produção do autor.

A tensão e a corrente foram aumentando ao decorrer do experimento, chegando até 6 kV e 3 A. Nesta condição não verificamos o aquecimento da parte traseira da câmara. A temperatura de tratamento máxima obtida foi de 730°C. Como a temperatura obtida foi alta, quando se apagou o plasma, o tubo ficou rubro, confirmando a medida de temperatura.

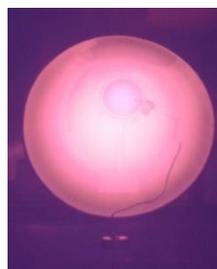
Foi obtida então uma condição em que a temperatura do tubo atingida superou valores anteriores significativamente. Anteriormente tinha sido obtido 580°C, neste tamanho de tubo sem tampa, em frequência de pulsos menor que 1 kHz. Fechando-se um dos lados do tubo (parcialmente para permitir a penetração do

campo elétrico para dentro do tubo), obteve-se um melhor confinamento do plasma e conseqüentemente um bombardeio maior dos íons. Deste modo a temperatura atingida foi maior que 700°C. Verificou-se também a descarga em frequência de 2 kHz e a máxima temperatura obtida foi de 682°C.

2ª tentativa: Tentou-se aumentar a pressão na câmara a fim de se verificar se a descarga iria preencher os dois tubos como havia ocorrido na tentativa anterior sem a tampa. As condições adotadas estão listadas na Tabela A.5.

Tabela A.5 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (2ª parte/ 2ª tentativa).

	ETAPA: N ₂
Ptrab (mbar)	1,2x10 ⁻²
T (min)	15
t(µs)	30
f (kHz)	3
I total (A)	100
Tensão (kV)	5
Corrente (A)	5

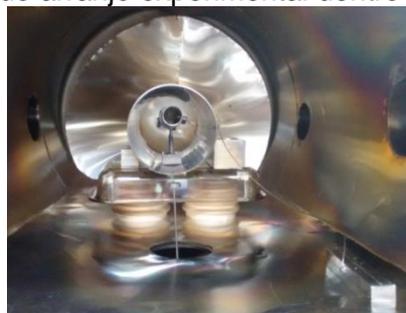


Fonte: Produção do autor.

A temperatura obtida no tubo interno após 15 minutos foi de 360°C. Não foi possível continuar o experimento por mais tempo, pois a parte da frente da câmara estava esquentando muito e poderia causar derretimento do O-ring ou quebra do visor frontal.

- 3ª Parte: Neste experimento o objetivo era de se aterrar o tubo maior, visando um aumento da temperatura, pois ao se aterrar o tubo externo, devido a uma configuração de campo elétrico resultante mais definida, a descarga seria supostamente mais fácil de ocorrer. A configuração adotada neste caso está mostrada na foto abaixo.

Figura A.1 - Foto do arranjo experimental dentro da câmara 3IP-CE

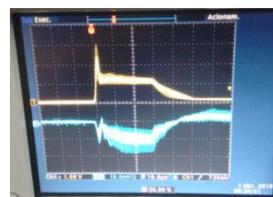


Fonte: Produção do autor.

1ª tentativa: Aumentou-se a corrente total do sistema a fim de se obter um tratamento mais efetivo, visando um aumento rápido da temperatura. As condições adotadas estão listadas na Tabela A.6.

Tabela A.6 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª parte/ 1ª tentativa).

	ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	4,0x10 ⁻²
T (min)	45
t(μs)	30
f (kHz)	3
I total (A)	100
Tensão (kV)	1,2
Corrente (A)	1,7



Fonte: Produção do autor.

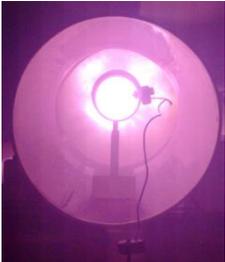
A tensão obtida e a corrente foram aumentando ao decorrer do experimento, chegando até 2-3 kV e 2 A. Embora não tenha ocorrido uma grande mudança no aumento da temperatura, nesta configuração com tampa numa das pontas do tubo e com o tubo externo aterrado, pode ser que a disposição das linhas de campo elétrico tenha de fato melhorado. Pois agora elas partem do tubo externo até atingirem as paredes do tubo menor, o que é muito mais definido que o caso sem o uso de tubo externo aterrado. Como parece não estar afetando tanto a descarga, nem a temperatura, podemos dispensar o tubo externo. Para tratamentos de amostras ou peças, é recomendável que usemos a tampa traseira e um anteparo na parte frontal do tubo, o que iria fechar a visão do tubo em tratamento. Deste modo, deve-se rodar o tubo e colocá-lo

diagonalmente na câmara, o que permitirá uma visão do interior do tubo para fins de medida correta da temperatura do tubo.

2ª tentativa: Repetiu-se a condição anterior a fim de se mapear o aumento da temperatura ao passar do tempo e também o resfriamento após desligar o plasma. Apenas havia fluxo de gás passando na câmara na fase com o plasma desligado. As condições adotadas estão listadas na Tabela A.7.

Tabela A.7 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª parte/ 2ª tentativa).

	ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	4,0x10 ⁻²
T (min)	45
t(μs)	30
f (kHz)	3
I total (A)	100

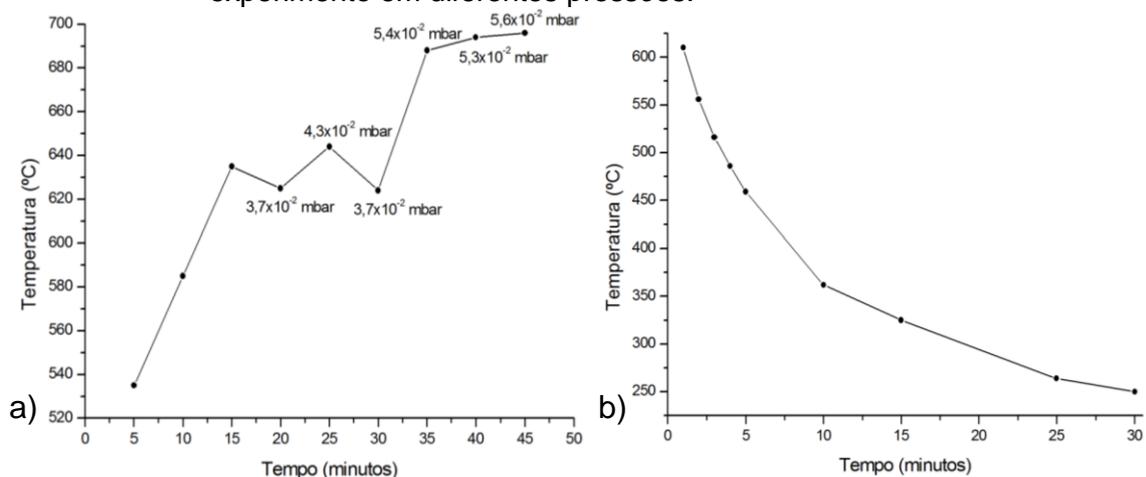


Fonte: Produção do autor.

Ao começar a realizar o mapeamento da temperatura, notou-se que esta variável é altamente influenciada pela pressão, então, decidiu-se variar a pressão a fim de verificar a mudança de temperatura ao alterar tal variável. O pirômetro ficou fixo no pedestal, em frente ao visor. Buscou-se uma linha de visada olhando o interior do tubo, evitando-se também o fio de alimentação do pulso. Assim, foi-se anotando os valores de temperatura em determinados tempos de tratamento 3IP. Obs.: Pressões acima de 6,4x10⁻² mbar faz com que a temperatura diminua.

O gráfico da temperatura em função do tempo está mostrado abaixo (Figura A.2). No início, o aumento da temperatura foi muito rápido e não pode ser medido corretamente. O pirômetro óptico utilizado detecta temperaturas a partir de 250°C, sendo assim, o primeiro valor foi obtido em 5 minutos. Para pressões acima de aproximadamente 4x10⁻² mbar, atinge-se temperaturas acima de 650°C, tendo sido obtido cerca de 700°C para pressões de 5,5x10⁻² mbar, nesta rodada.

Figura A.2 - Mapeamento da temperatura de: a) aquecimento e b) resfriamento do experimento em diferentes pressões.



Fonte: Produção do autor.

O resfriamento também foi mapeado (Fig. A.2 b), porém após 30 minutos não foi possível mais medir o decréscimo da temperatura, pois como foi ressaltado acima, o pirômetro óptico utilizado mede temperaturas somente acima de 250°C. O decaimento da temperatura é do tipo exponencial. Atinge-se 250°C em 30 minutos. Depois disso, a temperatura supostamente é reduzida suavemente.

3ª tentativa: Mudou-se a pressão e mantiveram-se as outras condições visando que o plasma se espalhasse entre os dois tubos. O plasma se espalhou dentro do tubo maior e dentro do tubo menor, como esperado. As condições adotadas estão listadas na Tabela A.8.

Tabela A.8 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª parte/ 3ª tentativa).

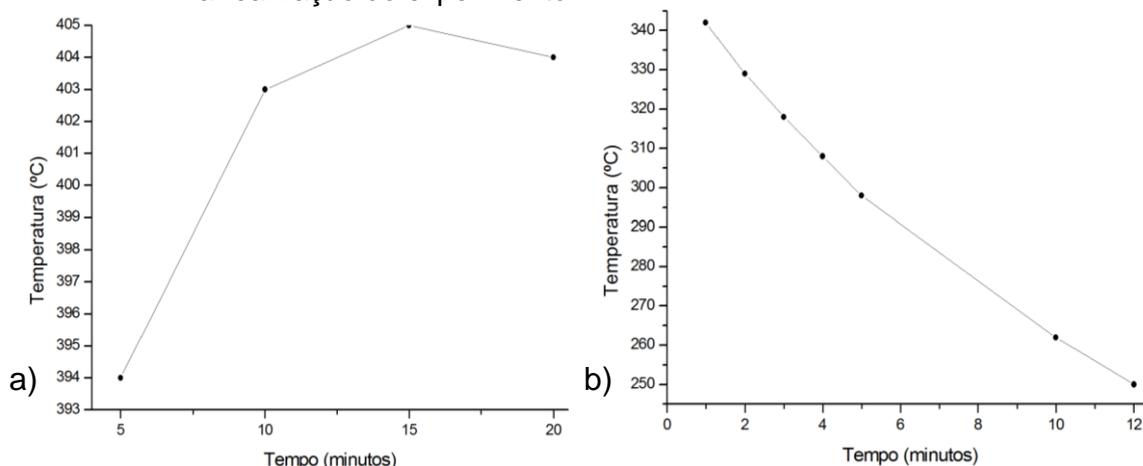
3ª ETAPA: N ₂	
P _{trab} (mbar)	$1,9 \times 10^{-2}$
T (min)	45
t(μs)	30
f (kHz)	3
I total (A)	100
Tensão (kV)	4
Corrente (A)	2,3

Fonte: Produção do autor.

O mapeamento da temperatura (Fig. A.3 a) foi realizado até 20 minutos, pois verificamos que o tubo maior começou a se mexer dentro da câmara e também a temperatura na parte da frente da câmara estava muito alta, sendo assim não foi possível continuar a medida nessas condições. O aumento da temperatura foi bem menor neste caso, atingindo-se somente 405°C, no máximo. Provavelmente, a densidade do plasma no interior do tubo menor é mais baixa que no caso anterior, e, além disso, o plasma do lado de fora não é tão eficiente para o aumento da temperatura do tubo menor.

O resfriamento também foi mapeado (Fig. A.3 b), após 12 minutos não foi possível mais medir o decréscimo da temperatura. Porém, pode-se notar que desta vez a redução da temperatura foi bem mais rápida, cerca de metade do tempo, isto ocorre por que o pico de temperatura para este caso foi menor do que para o caso anterior, e conseqüentemente o resfriamento será mais rápido.

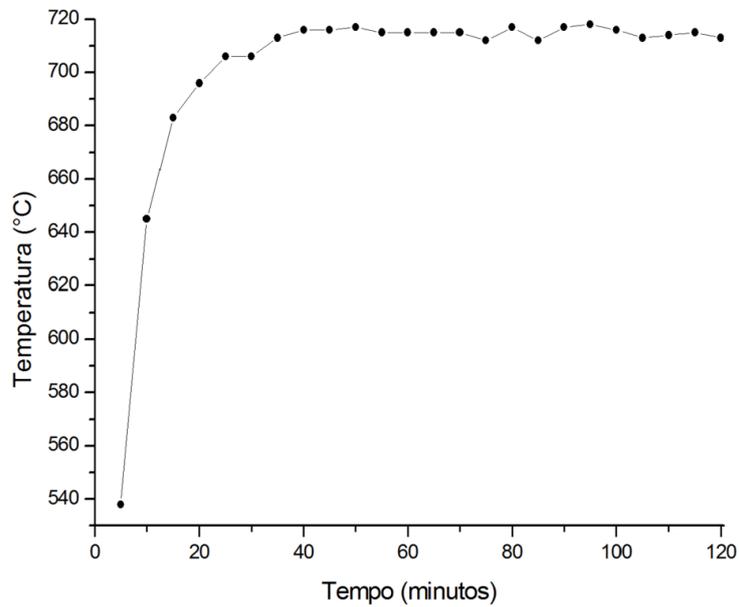
Figura A.3- Mapeamento da temperatura de: a) aquecimento e b) resfriamento durante a realização do experimento.



Fonte: Produção do autor.

Foi realizado também o mapeamento da temperatura durante o experimento descrito, no capítulo 5.2.2 (tubo de 4 cm com tampa). Verificamos que após 20 minutos a temperatura é praticamente constante (em 715°C), tendo poucas oscilações. Pode-se observar tal fenômeno na Figura A.6.

Figura A.4 - Mapeamento da temperatura do sistema durante a realização do experimento.

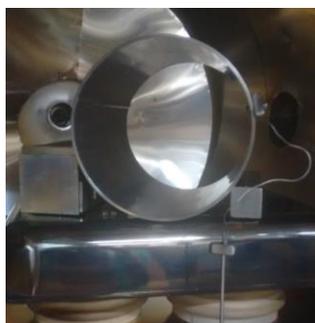


Estes tipos de gráficos dos comportamentos de temperatura nos tubos poderão ser úteis para análises termodinâmicas dos tubos em aquecimentos ou resfriamento.

APÊNDICE B: OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA COM TUBO DE 16 CM DE DIÂMETRO

Objetivo: Otimizar um tratamento 3IP de nitrogênio (maior corrente, maior temperatura, plasma dentro do tubo com emissão intensa, melhor estabilidade, sem arcos) no sistema 3IP-CE, num tubo metálico de aço inoxidável com as seguintes dimensões: $\varnothing = 16$ cm e $l = 20$ cm

Figura B.1 - Foto do arranjo experimental dentro da câmara 3IP-CE



Fonte: Produção do autor.

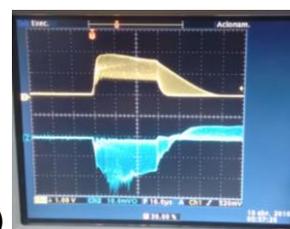
Neste experimento pretende-se verificar a variação da temperatura em tal tubo para assim podermos tratar várias amostras dentro dele, incluindo as ligas de aço inoxidável 304. Pretende-se também avaliar a possibilidade de se realizar tratamentos na superfície externa do tubo ao diminuir a pressão. Verificou-se anteriormente a produção de plasma no lado de fora do tubo com diferentes dimensões. Além disso, avaliar as diferentes condições e parâmetros de operação obtidos, verificar a descarga, corrente e tensão, buscando condições ótimas de plasma a fim de se obter melhores tratamentos do interior do tubo e nas amostras carregadas.

1ª tentativa: Foi realizado o mapeamento dos valores da pressão no sistema, para verificação e avaliação da descarga. As condições de operação do pulsador e das descargas obtidas estão mostradas na tabela abaixo. Ao lado, a foto da descarga de nitrogênio (a) está mostrada indicando a presença de um plasma com emissão de alta intensidade, principalmente no interior do tubo de

grande área. Também estão mostradas as funções de onda V e I das descargas obtidas (b). Nota-se que ocorrem diferentes tipos de pulsos, resultando em imagens de osciloscópio com comportamento de envelope, ambos na tensão e na corrente. Isto significa que estão presentes descargas glow de alta tensão (altas tensões e baixa corrente) e de catodo oco (baixa tensão e alta corrente).

Tabela B.1 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (1ª tentativa).

	ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	3,2x10 ⁻²
T (min)	15
t(μs)	30
f (kHz)	1
I total (A)	50
Tensão (kV)	2
Corrente (A)	2,5



Fonte: Produção do autor.

A seguir, foram realizadas as variações na pressão, como mostrado na tabela abaixo. Dependendo da pressão, obtêm-se descargas apropriadas para tratamento do interior do tubo e nos materiais colocados no interior dele. Abaixo de 1,2x10⁻² mbar, as descargas ficam instáveis e inadequadas para tratamentos de materiais. Para pressões acima de 8x10⁻² mbar, ocorrem arcos e, portanto também inadequadas para nosso objetivo. Este tipo de comportamento já foi discutido na seção sobre curva de Paschen, nesta dissertação. Houve pressões em que apareceram descargas de catodo oco nos suportes que usamos para fixar o tubo sobre a bandeja de vidro isolante. Isto roubava a corrente de implantação no interior do tubo e assim sendo deve-se evitar esta configuração se uma alta corrente de implantação for necessária. Esta questão deverá ser resolvida buscando-se alternativas de fixação do tubo.

Tabela B.2 - Efeito da pressão na descarga.

P_{trab} (mbar)	Tensão (kV)	Corrente (A)	Observação
$4,3 \times 10^{-2}$	1,5	2,5	-
$5,0 \times 10^{-2}$	1,5	2,5	Formação de catodo oco entre os suportes
$6,4 \times 10^{-2}$	1,5	2,5	Quase nada de catodo oco nos suportes
$1,8 \times 10^{-2}$	2-1	2,5	Não tem catodo oco nos suportes
$1,2 \times 10^{-2}$	2,2-1,1	2	Não tem catodo oco nos suportes
$8,0 \times 10^{-2}$	Começou a dar arco		Arco
$2,0 \times 10^{-2}$	2,5-1,3	2	Não tem catodo oco nos suportes

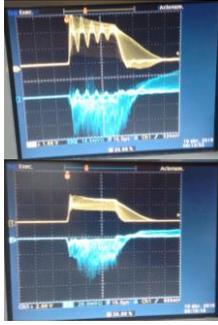
Fonte: Produção do autor.

Obs.: Há uma grande instabilidade ao se trabalhar com pressões muito baixas, ou seja, para tubos maiores não é possível realizar tratamentos da parte externa do tubo, pelo menos para potências aqui utilizadas.

2ª tentativa: Foi aumentada a corrente total do sistema com objetivo de avaliar a descarga.

Tabela B.3 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (2ª tentativa).

		ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)		$2,6 \times 10^{-2}$
T (min)		5
t(μs)		30
f (kHz)		1
I total (A)		80
Tensão (kV)		3-1,6
Corrente (A)		4

Fonte: Produção do autor.

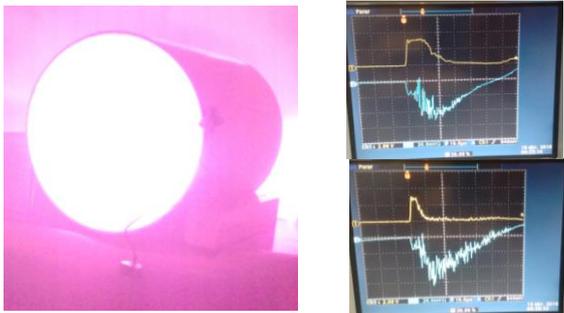
Aumentou-se consideravelmente a corrente total no tubo (para 4 A), assim como da tensão (para 6 kV), quando aumentamos a corrente do primário para 80 A. O sinal de corrente no tubo ficou bastante instável.

3ª tentativa: Esta configuração foi rodada durante 15 minutos e observou-se uma descarga muito instável, devido ao fato de existirem dois tipos de descargas (glow e catodo oco). Esta condição de máxima corrente total (de 100 A), resultou em alta corrente de implantação (de 5 A), o que poderia influenciar no aumento da temperatura. Depois de certo tempo, a corrente caiu para 4 A enquanto a tensão subia para 4 kV.

Conseguiu-se capturar (modo *single sweep*) funções de onda para tensão e corrente, de casos de descarga de catodo oco, mas estas descargas se alternam com as descargas *glow* de alta tensão.

Tabela B.4 - Condições adotadas para a realização da otimização do sistema (3ª tentativa).

	ETAPA: N ₂
P _{trab} (mbar)	2,65x10 ⁻²
T (min)	15
t(μs)	30
f (kHz)	1
I total (A)	100
Tensão (kV)	3
Corrente (A)	5



Fonte: Produção do autor.

Tabela B.5 - Dados da temperatura do sistema.

Tempo	Temperatura	Observação
10 min	< 250°C	Ao desligar o pulsador a temperatura cai rapidamente (antes do desligamento estava em 325°C junto com o plasma)
15 min	<250°C	A tensão e corrente ficaram em 4 kV e 4 A.

Fonte: Produção do autor.

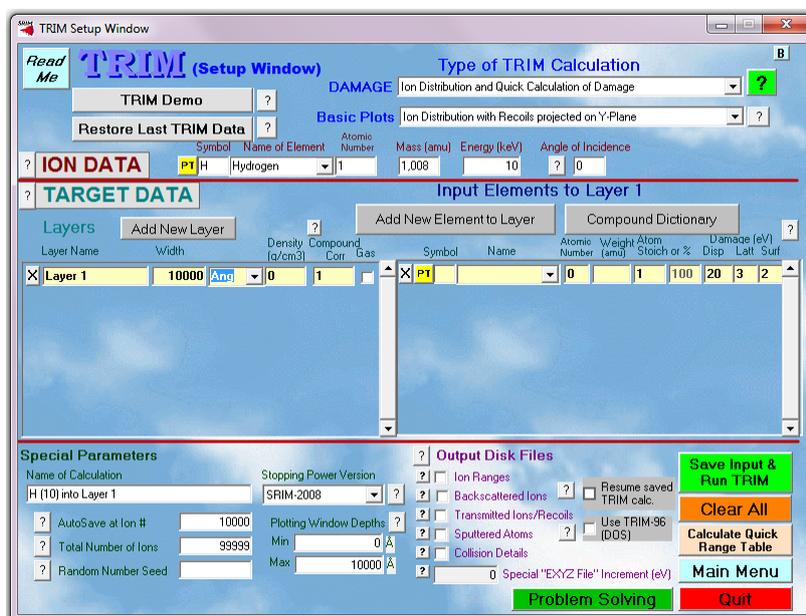
Portanto, a temperatura não subiu neste caso, como ocorreu para tubo menor, pelo menos em 15 minutos. Porém, a seguir ocorreu algo que fez o pulsador parar de funcionar. Sendo assim, os experimentos posteriores neste sistema tiveram que ser descontinuados.

APÊNDICE C: SIMULAÇÕES POR TRIM

O programa foi desenvolvido por J.F. Ziegler e J. P. Biersack em 1985 e a versão utilizada é 2009. É utilizado o *TRIM calculation (the Transport of Ions in Mater)*, onde se é permitido calcular as distribuições finais dos íons em três dimensões e também todos os fenômenos cinéticos associados com a perda de energia dos íons: *sputtering*, ionização e a produção de fótons. Todas as cascatas de colisões no alvo são dadas em detalhes.

Serão utilizadas simulações por TRIM para comparação com os tratamentos superficiais realizados. Apesar de sabermos que esta simulação adota as condições de tratamento por feixe de íons ela nos permitirá admitir que tal comportamento seja parecido para tratamentos por implantação iônica por imersão em plasma. Poderemos então simular como o fenômeno do *sputtering* ocorre nas amostras, considerando uma camada de contaminantes do material do catodo oco cilíndrico com o material a ser tratado.

Figura C.1 - Interface do programa TRIM.

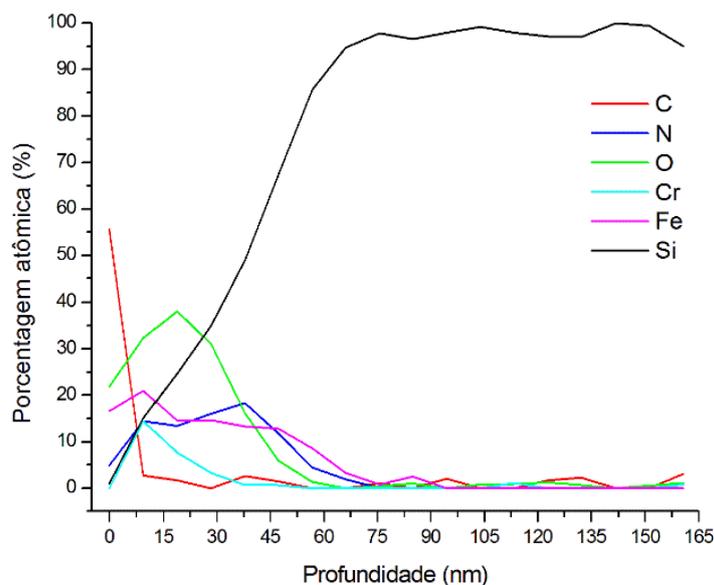


Fonte: Produção do autor.

Simulações a partir do código TRIM, adotando condições de tratamento por feixe de íons, foram utilizadas para a validação dos resultados obtidos experimentalmente. Variáveis como tempo, temperatura e pressão não fazem parte de tal código de simulação. Sendo assim, a simulação foi realizada levando em consideração um substrato de aço inoxidável 304, com a sua devida composição química. O gás adotado na simulação foi o mesmo utilizado para a realização da maioria dos tratamentos, nitrogênio. Sabendo-se que a energia obtida não foi a real, uma vez que o TRIM não leva em consideração as colisões que ocorreram durante o experimento, realizou-se o cálculo da energia média para uma simulação mais perto da condição real.

O *sputtering* para cada elemento é fornecido após o término da simulação. Verificamos que a taxa de *sputtering* para o ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni) são respectivamente: 1,59, 0,43 e 0,18 átomos/íons. Estes valores são condizentes com os dados obtidos através das análises por espectroscopia Auger (Fig. 5.80), para o tubo de 11 cm de diâmetro (configuração A2).

Figura C.2 - Perfil de profundidade elemental da amostra de silício exposto ao plasma durante 2 horas (configuração A2).



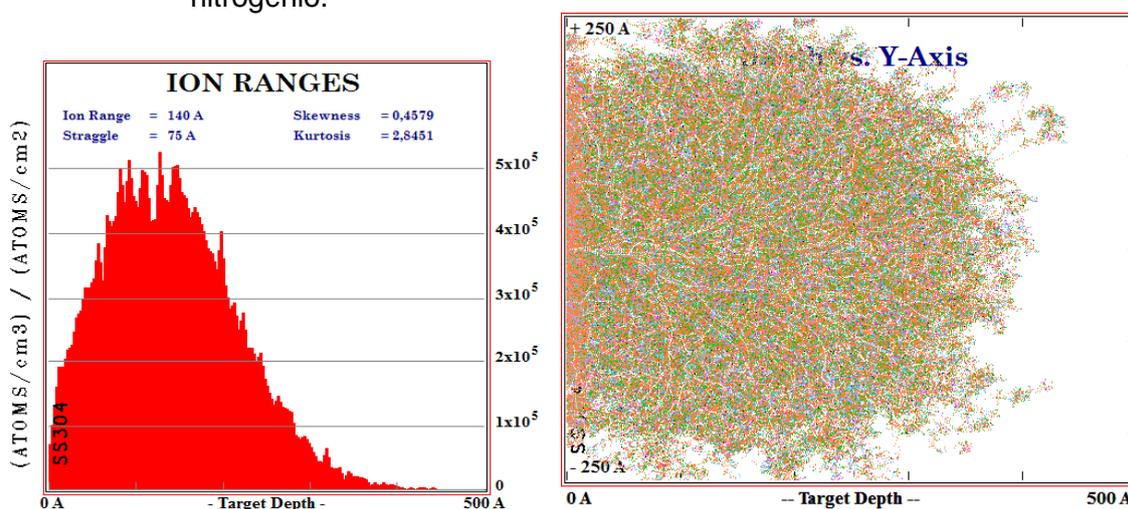
Fonte: Produção do autor.

Onde verificamos que a porcentagem atômica do Fe é bem maior do que do Cr. Já o níquel não foi detectado, ou seja, o *sputtering* favoreceu a deposição destes elementos seguindo a mesma estequiometria.

Além disso, quando o nitrogênio é implantado na presença muito grande de oxigênio ocorre o fenômeno da segregação do níquel, como verificado nos nossos resultados apresentados.

A distribuição e o comportamento dos íons de N_2^{+1} quando acelerados com energia média de -1,1 keV são mostrados na Figura 5.81. Cada átomo da liga de aço inoxidável 304 é representado com uma cor característica. A profundidade foi de 450 Å, com um alcance de distribuição dos íons implantados de 140 Å. O que acontece no tratamento 3IP de nitrogênio é o aumento de temperatura a níveis em que ocorre difusão de nitrogênio em grande escala em aço inoxidável 304. Portanto, uma pequena penetração inicial de nitrogênio de uns 45 nm possibilita um “*uptake*” de nitrogênio considerável (por difusão).

Figura C.3 – Representação gráfica da distribuição e do comportamento dos íons de nitrogênio.



Fonte: Produção do autor.

A mesma simulação foi realizada para o gás argônio que foi utilizado como gás de trabalho para o estudo do *sputtering*. Como o argônio tem maior peso

atômico que o nitrogênio, as colisões destes íons são mais efetivas na ejeção de átomos da superfície. Sendo assim, verificamos que a taxa de sputtering, adotando uma energia média de -1,1 keV, para o ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni) são respectivamente: 1,79, 0,48 e 0,20 átomos/íons.

Há uma limitação em tal código, pois não é possível simular o formato do substrato (tubo metálico de aço inoxidável 304), assim como algumas condições, por exemplo, temperatura, distribuição de energia dos íons, a adição de uma tampa para a realização dos experimentos, impossibilitando a simulação para outras configurações utilizadas.

Então, a simulação TRIM é muito limitada para os casos reais de tratamento de tubos embora algumas estimativas grosseiras de taxa de *sputtering* sejam possíveis de serem obtidos através dela.

APÊNDICE D: TRABALHOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

Neste apêndice serão indicados os trabalhos apresentados em congressos e os artigos submetidos para revistas que foram desenvolvidos durante este mestrado. Os trabalhos marcados com * foram apresentados pela estudante.

C.1. Revistas

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

UEDA, M.; **SILVA, C.**; SANTOS, N. M.; SOUZA, G. B. Plasma immersion ion implantation (and deposition) inside metallic tubes of different dimensions and configurations. Em: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, aceito para publicação, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.073583X>

C.2. Congresso Internacional

20th IBMM - International Conference on Ion Beam Modification of Materials

SILVA, C.; UEDA, M.; MELLO, C.B. Effects of three-dimensional ion implantation, sputtering and deposition inside metal tubes. Em: 20th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 2016, Wellington, New Zealand.

UEDA, M.; **SILVA, C.**; SANTOS, N. M. Plasma immersion ion implantation (and deposition) inside metallic tubes of different dimensions and configurations. Em: 20th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 2016, Wellington, New Zealand.

C.3. Congresso Nacional

22º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

* **SILVA, C.**; UEDA, M.; MELLO, C.B. Estudo da influência da temperatura nas propriedades do aço inoxidável ABNT 304 em tratamentos de implantação iônica por imersão em plasma (IIIP) no interior de catodo oco. Em: CBECIMat, 2016, Natal, Brasil.

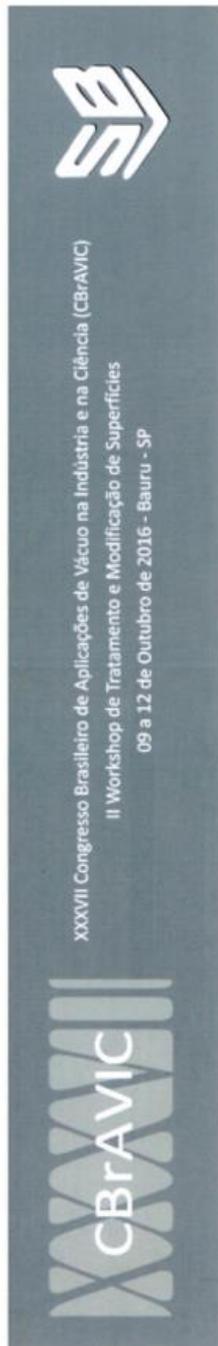
XXXVII CBrAVIC - Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência

* **SILVA, C.**; UEDA, M.; MELLO, C. B. EVALUATION OF TEMPERATURE BEHAVIOR IN DIFFERENT CONFIGURATIONS OF HOLLOW CATHODES TO BE USED IN PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION. Em: XXXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBrAVIC), 2016, Bauru, SP.

UEDA, M.; **SILVA, C.** PRODUCTION AND CONTROL OF HOLLOW CATHODE AND HIGH VOLTAGE GLOW DISCHARGE PLASMAS FOR ION IMPLANTATION AND DEPOSITION INSIDE METALLIC TUBES. Em: XXXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBrAVIC), 2016, Bauru, SP,

ANEXO A: MENÇÃO HONROSA

A mestranda recebeu uma menção honrosa de pôster da Sociedade Brasileira de Vácuo (SBV) durante o XXXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBrAVIC).



A Sociedade Brasileira de Vácuo (SBV)

confere ao trabalho

**EVALUATION OF TEMPERATURE BEHAVIOR IN DIFFERENT CONFIGURATIONS OF
HOLLOW CATHODES TO BE USED IN PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION.**

Apresentado por

Carla Silva

Menção Honrosa de Poster

no XXXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência
(CBrAVIC)

09 a 12 de outubro de 2016, em Bauru (SP).

CERTIFICADO




Carlos Roberto Guedes
Presidente da Comissão Organizadora


Rogério Prieto Mota
Presidente da SBV