



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

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/08.19.19.41-TDI

IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE AÇO INOX, PZT E POLÍMEROS PARA APLICAÇÃO ESPACIAL

Ataíde Ribeiro da Silva Junior

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e José Osvaldo Rossi, aprovada em 01 de setembro de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3MA734E>>

INPE
São José dos Campos
2016

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@inpe.br

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

Presidente:

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

Membros:

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

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

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

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

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

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

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

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

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

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

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

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



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

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/08.19.19.41-TDI

IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE AÇO INOX, PZT E POLÍMEROS PARA APLICAÇÃO ESPACIAL

Ataíde Ribeiro da Silva Junior

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e José Osvaldo Rossi, aprovada em 01 de setembro de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3MA734E>>

INPE
São José dos Campos
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva Junior, Ataíde Ribeiro da.

Si38i Implantação iônica por imersão em plasma de aço inox, PZT e polímeros para aplicação espacial / Ataíde Ribeiro da Silva Junior. – São José dos Campos : INPE, 2016.
xxviii + 164 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/08.19.19.41-TDI)

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

Orientadores : Drs. Mario Ueda, e José Osvaldo Rossi.

1. 3IP no modo lote. 2. Pulsador Blumlein. 3. Pulsador de alta voltagem. 4. Implantação iônica por imersão em plasma. 5. Dielétricos. I.Título.

CDU 533.9:620.197.5



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): *Ataide Ribeiro da Silva Júnior*

"IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE AÇO INOX, PZT E POLÍMEROS PARA APLICAÇÃO ESPACIAL"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de *Doutor(a)* em

ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Dr. Mario Ueda



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

Dr. José Osvaldo Rossi



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

Dr. Luiz Angelo Berni



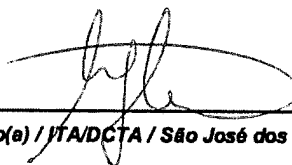
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



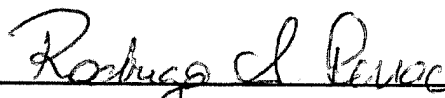
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Maria Margareth da Silva



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

Dr. Rodrigo Savio Pessoa



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

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 01 de setembro de 2016

“O homem que move montanhas começa carregando pequenas pedras.”

Provérbio chinês

AGRADECIMENTOS

A Deus. A todos os colegas do INPE. A todos os amigos que de alguma maneira colaboraram para que este trabalho fosse concluído. Em especial, aos professores e orientadores, Dr. Mario Ueda e Dr. José Osvaldo Rossi, pela paciência e ajuda que além da parte acadêmica acaba se estendendo aos entraves da vida particular. Ao INPE e às agências CAPES e CNPq, pelo apoio material e financeiro.

RESUMO

O processamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) no modo de lote foi testado com sucesso utilizando um pulsador fabricado no Brasil. Este tipo de tratamento de várias peças ao mesmo tempo ou em lote já foi usado em outras técnicas de tratamento de superfícies semelhantes como a nitretação. O tratamento 3IP em lote com área e massa significativas mostrou que a uniformidade do tratamento pode ser um complicador e este tipo de tratamento tem sido necessário para que se possa qualificar peças com aplicação espacial. A potência requerida do pulsador ou da fonte de plasma pode ser muito alta para se manter uma boa uniformidade no tratamento em lote. Para minimizar tal requerimento de potência, foi implementado um cinturão de filamento quente como fonte de elétrons próximo das peças no processo 3IP por descarga luminescente, melhorando a uniformidade do tratamento das peças de forma satisfatória. Outra técnica usando um suporte tubular como fonte de plasma também foi testada e implementada com sucesso. Esta técnica concentra o plasma, usando efeito semelhante ao do catodo oco, reduzindo o efeito da potência limitada e permitindo excelentes resultados de 3IP de nitrogênio em peças de aço inox. A nova técnica desenvolvida, permite ainda tratar somente a parte que requer a modificação por 3IP, otimizando o processo. Em paralelo, peças que não podem sofrer grandes aquecimentos e por isso precisam de alta energia de implantação, pois não dispõem de difusão térmica no processo devido à baixa temperatura alcançada, foram testadas usando um pulsador do tipo Blumlein. Para isso, uma reformulação do pulsador Blumlein já existente foi realizada para alterar a tensão de 120 kV (nominal) de saída para menos de 30 kV, permitindo deste modo aumentar a duração do pulso de 1,0 μ s para cerca de 5,0 μ s. A duração do pulso maior que 1 μ s possibilita que uma maior fração dos íons alcancem o mais alto potencial energético possível de implantação, aumentando a eficiência da implantação nas superfícies dos materiais e reduzindo o tempo de tratamento total necessário. Neste sistema, foram tratados componentes eletrônicos do tipo PZT no modo lote para uso em linhas de transmissão não linear (LTNL). O PZT foi tratado para corrigir um problema de adesão do filme de prata usado como eletrodo em suas faces e que delaminava durante o processo de soldagem. O tratamento 3IP melhorou a ancoragem do filme ao substrato e reduziu o efeito do choque térmico, permitindo a soldagem correta do componente na placa de circuito da LTNL. Dielétricos poliméricos (UHMPE e PMMA) também foram tratados por 3IP no modo lote para melhorar a resistência superficial à descarga elétrica. As alterações provocadas nas cadeias dos polímeros aumentaram a rugosidade e alteraram as características de energia superficial e molhabilidade do material. Como consequência, as propriedades elétricas superficiais também foram alteradas de maneira positiva.

Palavras-chave: 3IP, 3IP no modo lote, pulsador Blumlein, pulsador de alta voltagem, implantação iônica por imersão em plasma, dielétricos.

PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION IN STAINLESS STEEL, PZT AND POLYMERS TO SPATIAL APPLICATION

ABSTRACT

Plasma immersion ion implantation (PIII) in batch processing mode has been successfully tested using a pulser manufactured in Brazil. This type of treatment of several parts at the same time or batch processing is already used in other similar techniques of surface treatments as nitriding. PIII treatment of larger areas and on several pieces of significant mass showed that the uniformity of the treated parts can be a complicating factor. The power requirement for the pulser may be too high to maintain good uniformity in batch processing. To minimize the effect of the limited power of the pulser, a hot filament belt is implemented as a source of electrons next to the parts during PIII glow discharge process, improving reasonably the uniformity of the treated parts. Another technique using a tubular support as a plasma source was also tested and successfully implemented. This technique allows to confine the plasma, using effect similar to the hollow cathode plasma and to increase the density, hence enabling excellent results of nitrogen PIII on stainless steel parts. Furthermore, this new technique developed allows treating only the part that requires modification by PIII, optimizing the process. In parallel, parts that cannot undergo much heating therefore need higher energy implantation, as no thermal diffusion occurs in the process, and were tested using a Blumlein pulser type. For this, a redesign of a Blumlein pulser was performed to change its output voltage from 120 kV (nominal) to less than 30 kV. On the other hand, there was an increasing in the pulse duration from 1.0 μs to about 5.0 μs . The pulse duration greater than 1 μs allows a greater fraction of the ions to reach the highest energetic potential possible, increasing the efficiency of the implantation on surfaces of materials and reducing the total time required by the process. In this system, electronic components were treated to use in nonlinear transmission lines (LTNL). PZT was treated to improve adhesion of the silver film used as electrode during the welding process. The PIII treatment improved anchoring of the film to the substrate and reduced the thermal shock effect, allowing soldering of the component in the LTNL circuit board. Polymeric dielectric samples (UHMWPE and PMMA) have been treated by PIII in batch mode to improve the surface resistance to the electrical discharges. The changes on the polymer chains after treatment increased the surface roughness and modified the characteristics of surface energy and wettability of the material. As a result, the surface electrical properties of the polymer were also improved.

Keywords: PIII, PIII in batch mode, HV Blumlein pulser, Plasma Immersion Ion Implantation, Batch Processing, AISI304, UHMWPE, PMMA, dielectrics.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1. Sonda Galileo com antena de alto ganho totalmente aberta antes do lançamento.....	1
Figura 1.2. Antena de alto ganho da sonda Galileo, fechada 1.2a (esquerda) durante a viagem e aberta 1.2b (direita) após já estar em órbita, no projeto original.....	2
Figura 1.3. Antena apresentada de forma artística (ilustrada), orbitando a lua de Júpiter. Devido a falha, a antena de alto ganho permaneceu parcialmente fechada comprometendo seu empenho e obrigando que a comunicação fosse feita apenas pela antena de baixo ganho.	3
Figura 1.4. Após a viagem, a antena também apresentou anomalia durante acionamento, não abrindo completamente. A abertura parcial assimétrica se repetiu em testes de solo após a falha, levando ao prognóstico de soldagem a frio por atrito.	3
Figura 1.5. Câmera MUX Free da Opto Eletrônica para o CBERS 3.	4
Figura 1.6. Pinos da trava de segurança da objetiva da câmera MUX.....	4
Figura 1.7. Satélite da família CBERS em testes no Laboratório de Integração e Testes (LIT) no INPE.....	5
Figura 1.8. Peças sendo tratadas simultaneamente por plasma de forma 3D. ...	6
Figura 1.9. Os formatos das peças geralmente não afetam o tratamento a plasma e permite o tratamento em sua forma final.	7
Figura 1.10. Esquema do efeito de carregamento de carga na superfície de um material dielétrico polimérico [24].	9
Figura 1.11. Curvas de Paschen mostram a relação entre pressão e distância e a tensão necessária para o rompimento dielétrico. A distância [3 mm] é fixa e a pressão reduz com o aumento da altitude [25].	11
Figura 3.1. Estrutura do UHMWPE, à esquerda uma unidade de molécula ou mero de etileno e à direita, uma cadeia de vários ou n meros	

interligados (poli-meros ou polímeros), podendo chegar a ter mais de 100.000 meros em uma mesma cadeia.	21
Figura 3.2. Polietileno aplicado em medicina como parte de um fêmur, como acetábulo da cabeça femoral.	23
Figura 3.3. Monômero típico do PMMA.	24
Figura 3.4. Figura moderna 3D Lichtenberg ou "electrical treeing" em um bloco de acrílico transparente, criado por irradiação do bloco por um feixe de elétrons. Tamanho real: 3" x 3" x 2" (76 mm x 76 mm x 51 mm).	25
Figura 3.5. Esquema ilustrado do plasma, com partículas carregadas positiva e negativamente, e também partículas neutras.	27
Figura 3.6. Representação esquemática da Implantação Iônica por Feixe [47,48].	31
Figura 3.7. Representação esquemática da Implantação Iônica por Imersão em Plasma.	32
Figura 4.1. Raio-X Philips PW1880.	35
Figura 4.2. (a) Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B'), (b) região ampliada.	37
Figura 4.3. Difração de pó de alumínio [51].	38
Figura 4.4. Estes grãos de pólen vistos em um MEV mostra a característica de profundidade de campo da micrografia MEV [52].	39
Figura 4.5. Desenho esquemático comparando os princípios de funcionamento de um microscópio ótico e de um MEV [53].	41
Figura 4.6. Em baixíssima temperatura, foi realizada uma série de ampliações MEV para um cristal de neve. Os cristais são capturados, armazenados, e revestidos com platina por borrifamento a temperaturas criogénicas para a captura da imagem [52].	42
Figura 4.7. Esquema demonstrativo do volume de interação do feixe de elétrons incidentes e as análises possíveis resultantes [53].	43
Figura 4.8. Esquema de um detector de raios-X usado em EDS [54].	45

Figura 4.9. Primeiro microscópio de força atômica, museu da ciência, em Londres [55].	46
Figura 4.10. Esquema da varredura de um microscópio de força atômica [56].	47
Figura 4.11. Desenho esquemático de estágios no processo de emissão de elétrons Auger.	49
Figura 4.12. Esquema do princípio e fenômenos ocorridos durante a espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente [63].	51
Figura 4.13. Esquema do funcionamento da medida de um espectrômetro de infravermelho.	53
Figura 4.14. Exemplos de ligações comumente detectadas em polímeros por espectroscopia de infravermelho.	54
Figura 4.15. Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_s e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.	55
Figura 4.16. Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.	56
Figura 4.17. Esquema simplificado do funcionamento de um espectrômetro Raman computadorizado [67].	57
Figura 4.18. Representação esquemática de uma seção da depressão produzida pela nanoindentação.	59
Figura 4.19. Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada para realização dos testes de corrosão por potencial eletrodinâmico.	61
Figura 4.20. Esquema do sistema pino-sobre-disco [72].	63
Figura 4.21. Coesão faz com que se formem gotas d'água, e a tensão superficial faz com que sejam quase esféricas, e a adesão as mantém no lugar.	66

Figura 4.22. As gotas de água são mais planas em uma flor de Hibiscos que mostra uma melhor aderência.....	67
Figura 4.23. Esquema de um teste de riscamento dinâmico.....	68
Figura 4.24. Circuito equivalente do sistema utilizado para gerar os pulsos de alta voltagem e realizar os testes de rigidez dielétrica em amostras de dielétricos cerâmicos e poliméricos.....	69
Figura 4.25. Arranjo experimental montado no laboratório de eletrônica dos laboratórios associados de plasma, INPE, para testes de rigidez dielétrica.....	70
Figura 5.1. Desenho esquemático usado para o experimento 3IP em modo lote (batch mode).	72
Figura 5.2. Amostras planas de alumínio 2024 e 6061 sendo tratadas por argônio e/ou nitrogênio na câmara de vácuo. As amostras foram dispostas ao longo da câmara de vácuo e presas pela borda.	73
Figura 5.3. Amostras planas de alumínio 2024 tratadas por 3IP de nitrogênio em nova configuração. Aqui elas foram presas e suspensas, onde o tratamento visava alcançar uma melhoria na resistência à corrosão para aplicação no sistema espacial e aeronáutico.	74
Figura 5.4. Manta de fibra de carbono exposta ao plasma e/ou 3IP de nitrogênio e/ou argônio para aumentar a aderência da superfície da fibra.	74
Figura 5.5. Montagem inicial com uma torre e várias amostras no novo sistema de vácuo e pulsador, operando com 3IP de nitrogênio.	76
Figura 5.6. Montagem de três suportes de aço inox em linha, eletricamente ligados entre si, tratados por 3IP de nitrogênio.	76
Figura 5.7. Montagem com 5 suportes de aço inox para tratamento 3IP em lote, operado com plasma de nitrogênio por descarga luminescente. Os suportes, ligados eletricamente entre si, recebem o pulso diretamente atraindo e implantando na superfície os íons de nitrogênio.....	78

Figura 5.8. Estrutura do fixador com componentes tridimensionais: a) Vista em perspectiva. b) Vista superior.	79
Figura 5.9. Peças reais utilizadas no sistema de travamento e fixação da objetiva da câmera MUX, utilizada no satélite da família CBERS. As duas partes funcionam como um sistema de trava com uma ponta e uma contra-ponta, que deve permitir sua remoção remotamente após lançamento e quando o satélite já estiver em órbita.....	81
Figura 5.10. Esquema elétrico do sistema Blumlein de 100 kV/1 μ s	83
Figura 5.11. Desenho esquemático do sistema de 3IP de alta tensão e baixa repetição de pulsos.	84
Figura 5.12. Desenho esquemático do vaporizador por feixe de elétrons (<i>electron beam</i>).	86
Figura 5.13. Amostras de dielétricos recobertas por filme de prata depositado por vaporizador de feixe de elétrons. As amostras são feitas de UHMWPE, Macor, Titanato de Bário e PZT, nesta ordem.	87
Figura 5.14. Sistema carregador de tensão do tipo Blumlein. As bobinas são carregadas em paralelo e descarregadas em série, com tensão nominal máxima de 120 kV.	88
Figura 5.15. Pirâmide de representação das ligações de carbono-carbono e carbono-hidrogênio.	89
Figura 5.16. Amostras de PEAD com 20mm de diâmetro e 3 mm de espessura. O suporte e a grade são de aço inox. Os pulsos são aplicados no suporte e grade.	90
Figura 5.17. Pulsador Blumlein modificado com pulso estendido (30 kV/ 5 μ s).	91
Figura. 5.18. Amostras de dielétricos sobre uma grade metálica (malha) usada para o tratamento 3IP em lote: a) amostras PZT sobre o porta-amostras, b) amostras virgem (esquerda) e após o tratamento por 3IP (direita).....	92

Figura 5.19. a) A duração do pulso com a configuração de bobinas paralelas (esquerda) e b) A duração do pulso após a modificação de usar bobinas de configuração de série (direita).	93
Figura 6.1. Esquema de funcionamento do sistema pulsador desenvolvido pela empresa LIITS de Campinas.....	96
Figura 6.2. Difratoograma do raios-X em aço inox 304. A análise mostrada é comparativa e indica os principais picos de difração do ferro e os da deformação causada pelos íons de nitrogênio implantados por 3IP.....	97
Figura 6.3. Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES). Resultados de amostras do suportes na posição A e B.	98
Figura 6.4. Curvas de polarização potenciodinâmicas.	99
Figura 6.5. Medidas de coeficiente de atrito usando pino-sobre-disco.....	99
Figura 6.6. Distribuição das torres ao longo da câmara de vácuo em relação a posição do filamento quente.....	100
Figura 6.7. Difração de raios-X das amostras das torres distribuídas na câmara, com a posição B sendo a mais próxima do filamento quente.....	101
Figura 6.8. Coeficiente de atrito apresentou redução e melhora no efeito adesivo, mostrado na comparação entre o tratado (vermelho) e o não tratado (preto). As amostras medidas foram do suporte B...	101
Figura 6.9. Resultados de dureza superficial medidas por nanoindentação em função da profundidade de penetração para o suporte B, único suporte que apresentou a fase austenita expandida.....	102
Figura 6.10. Representação esquemática da montagem de um cinturão de filamento quente de tungstênio.	103
Figura 6.11. Foto real do experimento em andamento após a implementação do cinturão de filamento.	104
Figura 6.12. Difratoograma de raios-X, após o tratamento 3IP em lote usando o cinturão de filamentos quente como fontes de elétrons adicionais,	

todos os suportes (A, B, C, D e E) apresentaram resultados satisfatórios com a presença da fase austenita expandida.	105
Figura 6.13. Espectroscopia de elétrons Auger (AES). O resultado de medida de profundidade foi realizada na mostra do topo do suporte B na montagem com o cinturão de filamentos e atingiu implantação de cerca de 250 nm de profundidade.	106
Figura 6.14. Resultados da medida de coeficiente de atrito obtido pelo ensaio pino-sobre-disco das amostras após o uso da técnica do cinturão de filamento quente.	107
Figura 6.15. Esquema do acionamento do plasma no interior do tubo. O tubo funciona como suporte das amostras e como fonte de plasma...	108
Figura 6.16. Peças reais do sistema de travamento da objetiva da câmera MUX do satélite CBERS.	108
Figura 6.17. Parafusos em aço inox fazem a simulação das peças reais da trava de segurança da câmera MUX.	109
Figura 6.18. Vista lateral do suporte tubular com amostras durante o tratamento 3IP.	109
Figura 6.19. DRX das amostras de aço inox 304 colocadas em diferentes posições axiais no interior do tubo (distancia de 3,5 cm entre as amostras).	110
Figura 6.20. Desenho esquemático das montagens e arranjos do suporte tubular para testes no tratamento por 3IP.	112
Figura 6.21. Resultados de análise por difração raios-X das amostras de processo no arranjo A com indicação da respectiva posição de cada uma das amostras no interior do suporte tubular.	113
Figura 6.22. Resultados de análise por difração raios-X das amostras de processo no arranjo A com indicação da respectiva posição de cada uma das amostras no interior do suporte tubular.	115
Figura 6.23. A análise por raios-X das amostras de arranjo C, e a posição respectiva de cada uma das amostras no interior do suporte tubular.	116

Figura 6.24. A análise de raios-X das amostras de arranjo D. São apresentados os espectros de difração e a posição respectiva de cada uma das amostras no interior do suporte tubular.	117
Figura 6.25. Comparação das temperaturas entre os arranjos A, B, C e D. ..	119
Figura 6.26. Comparação dos resultados de raios-X entre os arranjos no tubo.	119
Figura 6.27. Medidas da espessura da camada de nitrogênio implantada usando a técnica GDOES. A profundidade alcançada foi maior que o mínimo esperado para todos os casos (mais de 200 nm).	120
Figura 6.28. Resultados das medidas de coeficiente de atrito para cada arranjo estudado. Apenas o caso B manteve semelhança com o padrão.	121
Figura 6.29. Imagens da trilha de desgaste após o teste de atrito.	123
Figura 6.30. Na imagem, é mostrada a trilha do teste de riscamento na superfície, e abaixo os resultados do teste de ruído e fricção, mostrando a força normal em N (curva superior), a saída do sensor acústico em V (curva média e coeficiente de atrito não-dimensional μ (curva inferior).	125
Figura 6.31. Filme desprendido durante o processo de soldagem.	126
Figura 6.32. Forma de onda do pulso de alta voltagem com cerca de 55 kV.	126
Figura 6.33. Forma de onda do pulso de corrente com cerca de 11A.	127
Figura 6.34. Ilustração do fenômeno de <i>recoil</i> durante o processo 3IP.	128
Figura 6.35. EDX do filme de prata tratado por 3IP de nitrogênio.	129
Figura 6.36. Espectroscopia por EDX em linha da seção transversal do componente não tratado.	130
Figura 6.37. Espectroscopia por EDX em linha da seção transversal do componente tratado.	130
Figura 6.38. Espectroscopia por EDX da matrix do PZT.	132
Figura 6.39. Terminal de cobre firmemente soldado ao eletrodo metálico do componente a base de PZT, sem rachaduras ou descolamento do filme.	132

Figura 6.40. Processo de recozimento e tratamento térmico utilizado para reduzir os defeitos típicos na junção da superfície.....	133
Figura 6.41. Imagem MEV com 300 µm de resolução da superfície metálica da amostra PZT recozido.	134
Figura 6.42. Imagem MEV com mesma resolução obtida para a superfície metálica da amostra PZT não tratada.	134
Figura 6.43. Esquema de medida de ângulo de contato segundo Wenzel e mais tarde melhorada pelos pesquisadores Cassie e Baxter.	136
Figura 6.44. A análise por espectroscopia Raman na superfície tratada indica a formação de estrutura do tipo DLC.	137
Figura 6.45. ATR-FTIR nas amostras padrão (preto) e tratadas (vermelho) de UHMWPE.....	138
Figura 6.46. ATR-FTIR em amostras padrão (preto) e tratadas (vermelho) de PMMA.	139
Figura 6.47. Superfície do UHMWPE comercial não tratada, vista por análise AFM.....	140
Figura 6.48. Superfície de UHMWPE tratada, vista por análise de AFM.	141
Figura 6.49. Superfície de PMMA comercial não tratada, vista por análise de AFM.....	141
Figura 6.50. A superfície de PMMA tratada foi analisada por AFM.....	142
Figura 6.51. Amostras imaculadas UHMWPE (direita) e tratada (esquerda) durante medidas de ângulo de contato.	143
Figura 6.52. Testes de descarga disruptiva em amostras de UHMWPE.....	143
Figura 6.53. Amostras de PMMA padrão (à esquerda) e amostras de PMMA após o tratamento de 3IP (direita) em medidas de ângulo de contato.	144
Figura 6.54. Testes de BD superficial em amostras de PMMA.	144

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 6.1 – Condições e temperaturas atingidas no tubo, para o caso A. ...	113
Tabela 6.2 – Condições do tratamento 3IP e as temperaturas medidas no tubo, para o caso B.	114
Tabela 6.3 - Condições do tratamento 3IP e as temperaturas medidas no tubo, para o caso C.	116
Tabela 6.4 – Condições do tratamento 3IP e as temperaturas medidas no tubo, para o caso D.	117
Tabela 6.5 – Composição química do filme dada por EDX.	128
Tabela 6.6 - Composição química do substrato identificada por EDX.	131
Tabela 6.7. Descrição dos picos de ATR-FTIR para o UHMWPE.	138
Tabela 6.8. Descrição dos picos principais de ATR-FTIR para o PMMA.	139

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ATR	<i>Atenued transduced Refractance</i>
BD	<i>Breakdown</i>
EDX	Energia Dispersiva por Raios-X
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared</i>
GDOES	<i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy</i>
IIIP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAP	Laboratório Associado de Plasmas
LTNL	Linhas de Transmissão não Lineares
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PMMA	<i>Polimetylmetacrilate</i>
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo
SID	Serviço de Informação e Documentação
SPG	Serviço de Pós-Graduação
TDI	Teses e Dissertações Internas
UHMWPE	<i>Ultra Hight Molecular weight Polyethylene</i>

SUMÁRIO

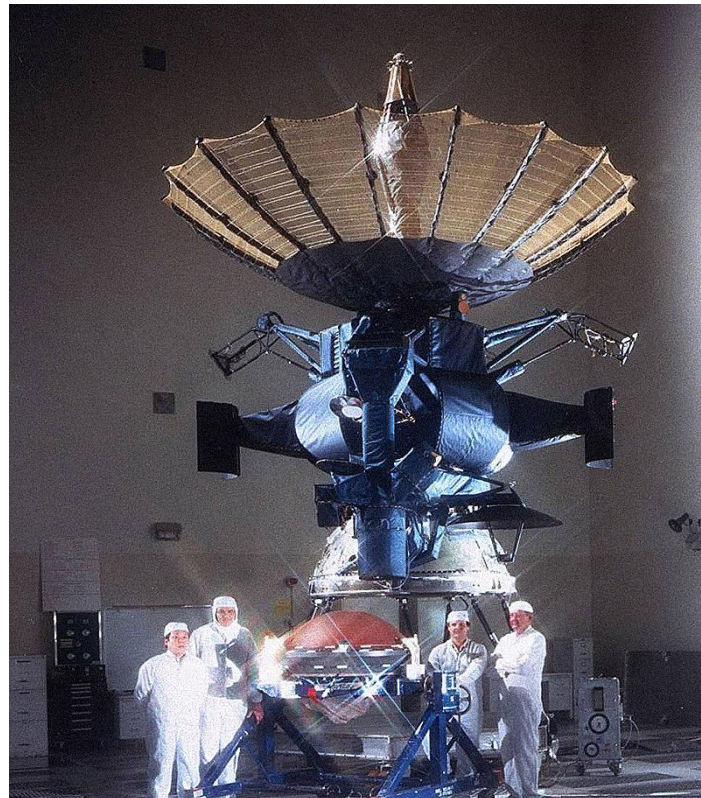
	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	13
3 REVISÃO METODOLÓGICA E FUNDAMENTOS	17
3.1. Materiais utilizados	17
3.1.1. Aço inox	17
3.1.2. Pzt.....	20
3.1.3. Polietileno de alta densidade molecular	21
3.1.4. Pmma.....	23
3.2. Fundamentos do plasma	26
3.2.1. Processo de implantação iônica e aplicações	30
3.2.2. 3IP no modo lote	32
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS.....	35
4.1. Difração de raios-X	35
4.2. Microscopia eletrônica de varredura	39
4.3. Espectroscopia de dispersão de raios-X.....	43
4.4. Microscopia de força atômica	45
4.5. Espectroscopia de elétrons auger.....	48
4.6. Espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente.....	50
4.7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier.....	52
4.8. Medidas de ângulo de contato	54
4.9. Espectroscopia raman	56
4.10. Nano indentação.....	58
4.11. Teste de corrosão	60
4.12. Medidas de atrito e desgaste	62
4.13. Tipos de desgaste.....	64
4.14. Testes de aderência	65
4.15. Teste de resistência a descarga superficial	69
5 METODOLOGIA.....	71

5.1. Sistema 3IP com grande volume e alta taxa de repetição de pulsos.....	71
5.1.1. Montagem de tratamento no modo lote em suportes planos convencionais.....	72
5.1.2. Montagem de tratamento em lote em suporte tubular.....	78
5.2. Sistema 3IP usando pulsador blumlein com baixa taxa de repetição de pulsos.....	82
5.2.1. Tratamento de filme de prata sobre PZT com pulsos de 1 μ s.....	83
5.2.2. Tratamento de uhmwpe com pulsos de 1 μ s.....	88
5.2.3. Tratamento de uhmwpe e pmma com pulsos de 5 μ s.....	90
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
6.1. Resultados usando o sistema 3IP com grande volume e alta taxa de repetição de pulsos	95
6.2. Resultados usando o sistema 3IP usando pulsador blumlein com baixa taxa de repetição de pulsos.....	124
7 CONCLUSÃO.....	145
8 TRABALHOS FUTUROS	149
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E ARTIGOS PUBLICADOS.....	159

1 INTRODUÇÃO

A deformação plástica e a soldagem a frio podem ocorrer em componentes de ligas metálicas [1-3], incluindo peças feitas de aço inoxidável austenítico (AISI304) usadas em aplicações aeroespaciais. A antena de alto ganho, da sonda Galileo mostrada na Figura 1.1, que foi lançada para orbitar Júpiter em 1991, apresentou uma falha na abertura atribuída pela NASA ao efeito de soldagem a frio [4-5]. A antena que durante o lançamento e viagem permanecera fechada, como vista na Figura 1.2a, deveria abrir completamente no estilo guarda-chuva, mostrada na Figura 1.2b, mas uma falha no acionamento emperrou uma parte e comprometeu a abertura da antena de alto ganho, como mostrada na Figura 1.3.

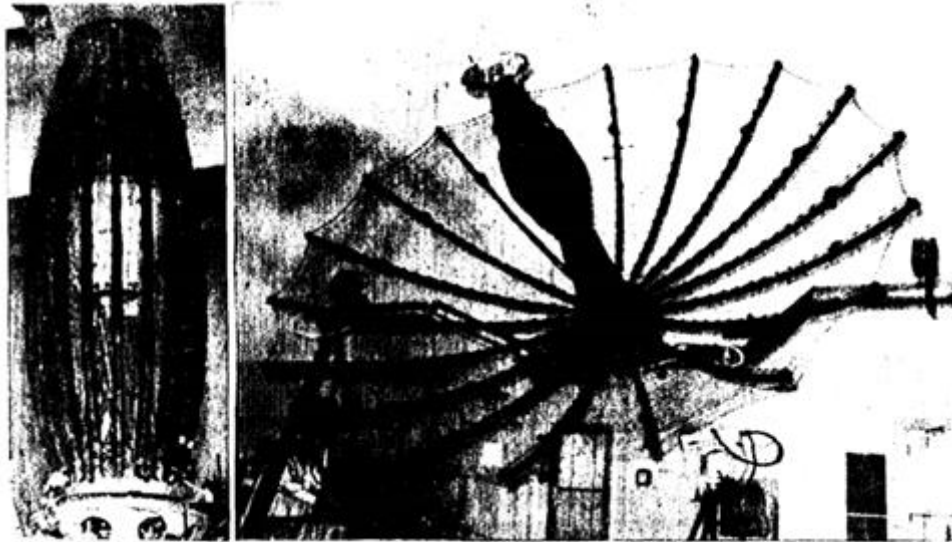
Figura 1.1. Sonda Galileo com antena de alto ganho totalmente aberta antes do lançamento.



Após a falha, testes em solo foram feitos em antena semelhante. Em seguida ao teste de simulação vibracional de lançamento da sonda, o problema se repetiu quando acionado a abertura da antena de forma

remota, como mostrado na Figura 1.4. A abertura assimétrica nos testes em solo levou ao prognóstico de soldagem a frio por atrito.

Figura 1.2. Antena de alto ganho da sonda Galileo, fechada 1.2a (esquerda) durante a viagem e aberta 1.2b (direita) após já estar em órbita, no projeto original.

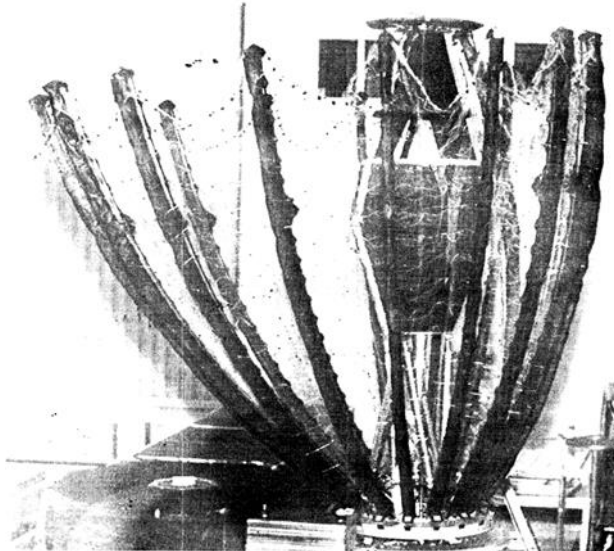


Desde esta descoberta, o problema da solda a frio, passou a ser um assunto de extrema relevância nos procedimentos de integração e estes das missões espaciais. Este tipo de deformação também foi detectado durante os testes de vibração de alguns componentes de fixação e trava do sistema imageador da câmera multiespectral (câmera MUX, mostrada na Figura 1.5) de satélites da série CBERS do INPE. Esses componentes de aço inox são usados na câmara de imagem (MUX) do satélite, no sistema anti-vibração da tampa do sistema de focagem de imagem. O satélite CBERS 4 foi lançado no dia 07 de dezembro de 2014, em parceria com a China, da base chinesa de Taiyuan e já opera com sucesso desde então. O satélite é equipado com 4 câmeras, sendo duas brasileiras (MUX e WFI) e outras duas chinesas (PAN e IRS). As câmeras MUX e WFI são as primeiras totalmente projetadas e construídas para satélites aqui no Brasil. Com aplicações na área de preservação ambiental, desenvolvimentos agrícola e urbano, as imagens da câmera MUX possuem resolução de 20 m e faixa de 120 km. Algumas das imagens já estão sendo disponibilizadas desde dezembro de 2014.

Figura 1.3. Antena apresentada de forma artística (ilustrada), orbitando a lua de Júpiter. Devido a falha, a antena de alto ganho permaneceu parcialmente fechada comprometendo seu empenho e obrigando que a comunicação fosse feita apenas pela antena de baixo ganho.



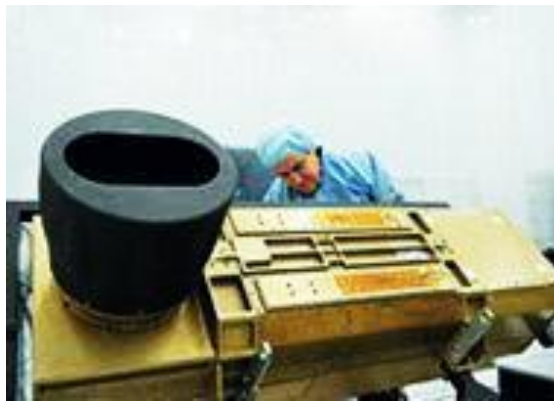
Figura 1.4. Após a viagem, a antena também apresentou anomalia durante acionamento, não abrindo completamente. A abertura parcial assimétrica se repetiu em testes de solo após a falha, levando ao prognóstico de soldagem a frio por atrito.



O processamento de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) [6] foi utilizado para alterar as propriedades mecânicas e tribológicas superficiais e assim mitigar este efeito em tais componentes, mostrados na Figura 1.6, pela formação de uma nova fase na superfície [7-9]. Testes

adicionais foram feitos por empresas comerciais e pelo próprio INPE para validar as peças submetidas em testes vibracionais no processo de integração e teste do satélite, como mostrado na Figura 1.7. Entre eles, foram testados lubrificantes sólidos como DLC e camada de óxidos por conversão química, assim como a técnica de modificação da superfície por 3IP.

Figura 1.5. Câmera MUX Free da Opto Eletrônica para o CBERS 3.

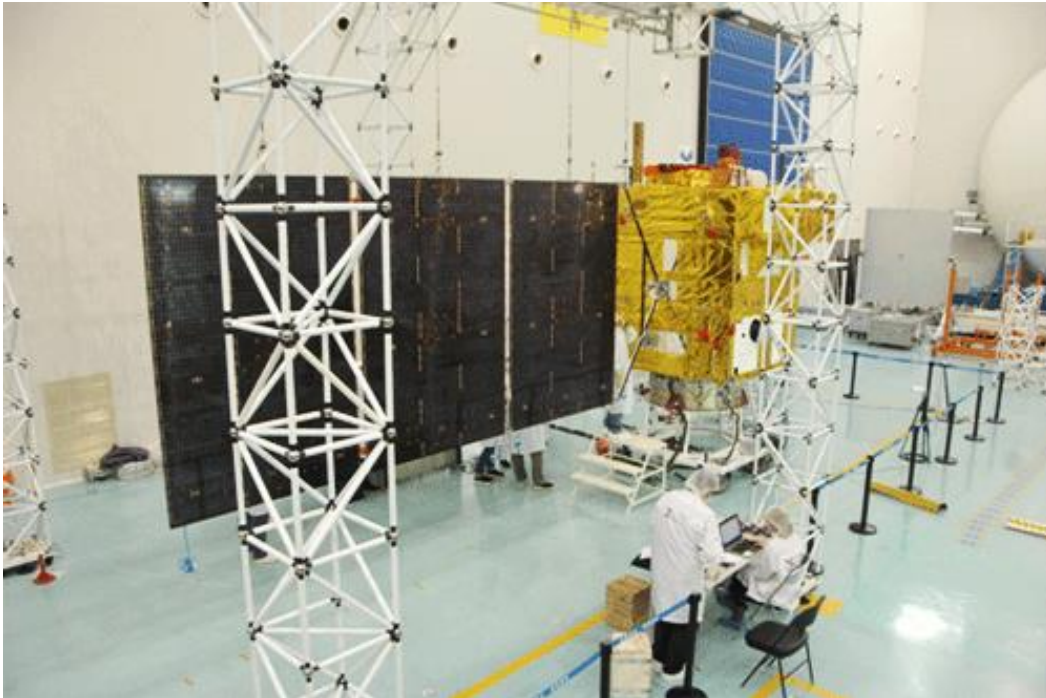


Por se tratar de implantação iônica, a geometria e a dimensão dos componentes após o processo de 3IP não sofre alterações significativas [10]. O método de tratamento por 3IP de nitrogênio foi o que apresentou melhores resultados nos testes práticos, sendo as peças tratadas por 3IP foram lançadas no último satélite (CBERS4).

Figura 1.6. Pinos da trava de segurança da objetiva da câmera MUX.



Figura 1.7. Satélite da família CBERS em testes no Laboratório de Integração e Testes (LIT) no INPE.



Um modo de processamento em lote, muito utilizado na indústria [11,12], entre outras técnicas que também utilizam plasma, como a nitretação a plasma, por exemplo, está mostrado nas Figuras 1.8 e 1.9. Para a qualificação das peças tratadas, foi proposto aplicar o tratamento 3IP em muitas peças ao mesmo tempo. Neste trabalho todas as peças tratadas são caracterizadas e qualificadas, ainda que por ensaio não destrutivo. As peças tratadas a serem usadas no satélite também podem ser analisadas de forma total, o que difere um pouco do sistema industrial padrão que por terem lotes muito grandes de peças (podem passar de 1000 peças por lote de tratamento), geralmente se caracteriza uma pequena porcentagem do lote tratado (amostragem) e se considera que todas as peças tratadas no mesmo lote são semelhantes. A utilização de tratamento em lote por 3IP não é comum pela dificuldade de se manter a homogeneidade do tratamento em todas as peças. Outra barreira é a maior potência que é exigida quando se aumenta o número de peças ou a área a ser tratada. Mas no caso do tratamento das peças para o satélite, este tipo de tratamento foi necessário quando usado o sistema 3IP. Isto porque a qualificação do tratamento como um todo é praticamente

impossível, uma vez que o sistema é facilmente alterado por parâmetros que não são facilmente controláveis, como controle das condições físicas do ambiente e das substâncias residuais das peças no momento do tratamento. Os parâmetros do plasma também não são totalmente estáveis, dificultando uma reprodutibilidade entre um tratamento e outro, impossibilitando a qualificação do processo de acordo com as normas para aplicação espacial. Assim, desenvolver esta aplicação do modo 3IP em lote foi um desafio necessário.

Os testes iniciais das peças originais foram feitos com sucesso através de uma parceria com uma empresa privada, a METROLAB Calibrações. Porém, para este estudo foram usadas amostras sobre suportes maciços, ambos de aço inox, mesmo material das peças do satélite, para verificar a eficiência e a melhor maneira de se obter o tratamento em lote. Assim, uma nova unidade de processamento 3IP, que inclui uma grande câmara de vácuo (600 litros), foi projetada e construída no INPE. Além disso, foi adquirido um gerador de pulsos de alta tensão de estado sólido de alta potência média (10 kW). O custo de capital relativamente alto e operação não tão simples do implantador de íons são algumas das razões pelas quais o tratamento 3IP não tem sido tão popular em pequenos laboratórios de plasma ou indústrias em todo o mundo, quando se compara com outros tratamentos de superfície assistidos por plasma [13].

Figura 1.8. Peças sendo tratadas simultaneamente por plasma de forma 3D.

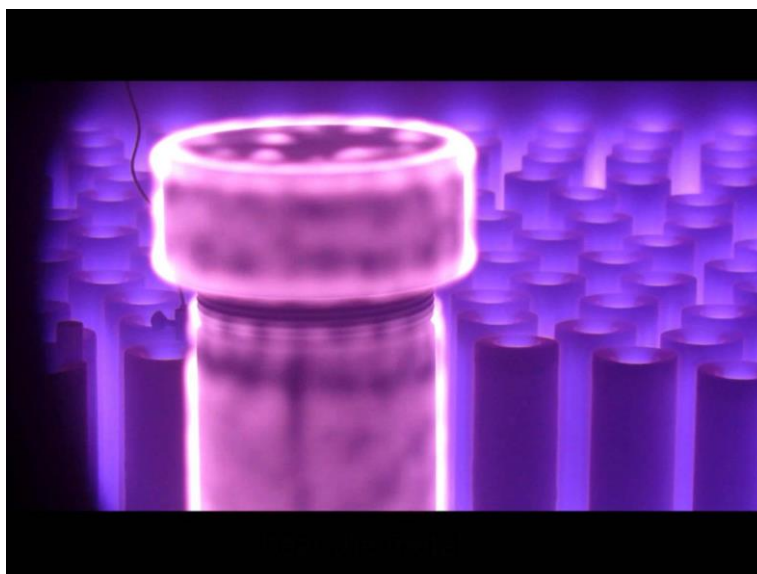
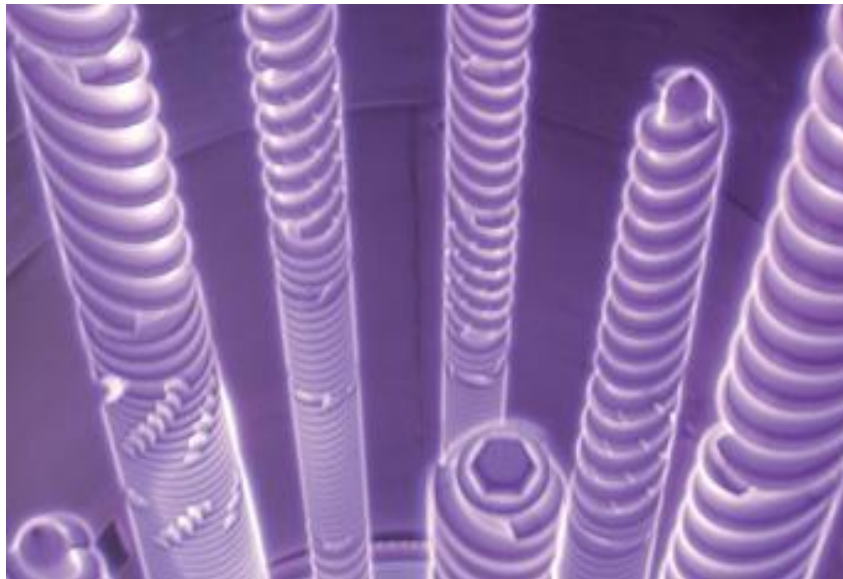


Figura 1.9. Os formatos das peças geralmente não afetam o tratamento a plasma e permite o tratamento em sua forma final.



Os tratamentos 3IP dos suportes maciços foram realizados com montagem de forma que os suportes ficassem separados para verificar a eficiência do tratamento e caracterizar a distribuição e homogeneidade das peças tratadas, assim como foram tratadas as peças originais utilizadas no sistema da câmera do satélite. Entretanto, devido às peças possuírem tamanho relativamente grande (comprimento maior que uma caneta comum), a quantidade de peças é limitada de acordo com a potência do pulsador usado. Pode ser considerado que apesar do tamanho das peças serem grandes, e que possuem formato de pino, apenas uma das extremidades fica em contato direto e submetido ao atrito intenso durante o lançamento do satélite. Atrito esse que é a provável causa da soldagem a frio das partes, causando a falha permanente do sistema que pode inutilizar a objetiva da câmera MUX e comprometer a missão.

Assim, um método mais eficaz do tratamento 3IP em partes específicas de cada peça de trabalho para melhor aproveitamento do plasma foi proposto. Combinando duas ideias, o uso de um suporte circular e plasma do tipo catodo oco, no interior do tubo, plasmas de alta densidade ($10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) [14] podem ser gerados aplicando-se pulsos de alta voltagem diretamente no tubo onde são fixados os componentes a serem tratados.

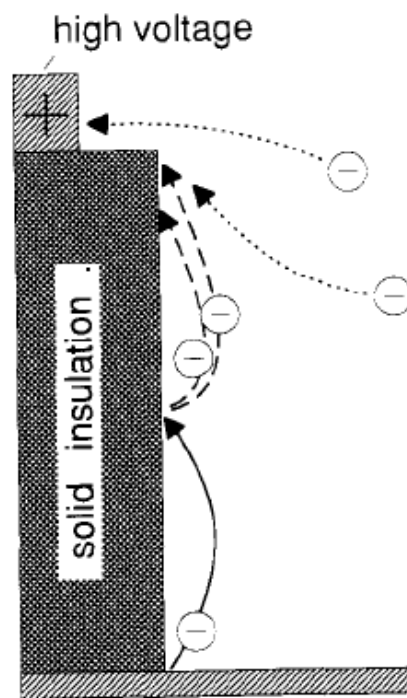
Desta maneira, é possível tratar vários componentes simultaneamente (modo em lote) com melhor aproveitamento do plasma, gerando maiores densidades de corrente de implantação (pelo efeito do catodo oco) com redução de custos, pois a operação requer menor potência total do sistema. Com esse método, consegue-se alcançar temperaturas acima de 300° C, temperatura já conhecida por resultar em camadas tratadas com boa espessura devido à difusão térmica em aço [15].

Além do tratamento de aços para mitigação de efeito de soldagem a frio, foi utilizado ainda um sistema de alta energia para tratamento de superfícies de materiais, permitindo abranger materiais que não podem ser submetidos à moderada ou alta temperatura (acima de 100 graus Celsius) [16-18] durante o processamento por 3IP. Para isto, foram feitas modificações em um sistema já existente de pulsador do tipo Blumlein [19]. O Blumlein é um tipo de pulsador de altíssima tensão (dezenas de kV) com pulso de curta duração (ns) aplicado principalmente no tratamento de poluentes e em testes de rigidez dielétrica [20-21]. Apesar de ser empregado comumente para operação na faixa de nano-segundos, é possível também operar o sistema Blumlein com microssegundos de duração dos pulsos, desde que o projeto seja escolhido convenientemente. Essa mudança foi realizada e a duração dos pulsos de saída foi estendida para ser aplicada no processo 3IP como tratamento de materiais usados em componentes no setor aeroespacial [22]. Esse pulsador foi testado para aplicações em aço inox 304, em prata (filme) para modificar a ancoragem [23] sobre substratos cerâmicos e para dielétricos, em especial poliméricos, que sofrem variações da rigidez superficial com a redução da pressão como mostrado na Figura 1.10. Note-se que no espaço a pressão é muito reduzida levando a situações críticas no caso de polímeros [24].

No caso do PZT, o intuito foi tentar inibir a dilatação térmica fortemente presente no filme de prata. Isto porque o filme de prata foi depositado sobre um dielétrico cerâmico na função de eletrodo. Esse componente eletrônico deve ser soldado em uma linha elétrica de uma placa de circuito eletrônico e durante o processo de soldagem ocorria uma

delaminação do filme de prata devido a dilatação térmica. Isto porque o filme de prata tende a dilatar fortemente na presença do aumento de temperatura causado pela soldagem, o que não ocorre com o substrato cerâmico, causando a delaminação do filme e o comprometimento do componente. O tratamento por 3IP de nitrogênio foi proposto para reduzir a dilatação térmica da prata e ao mesmo tempo aumentar a adesão do filme sobre o substrato, evitando a delaminação e permitindo soldagem de um terminal elétrico para a utilização do componente.

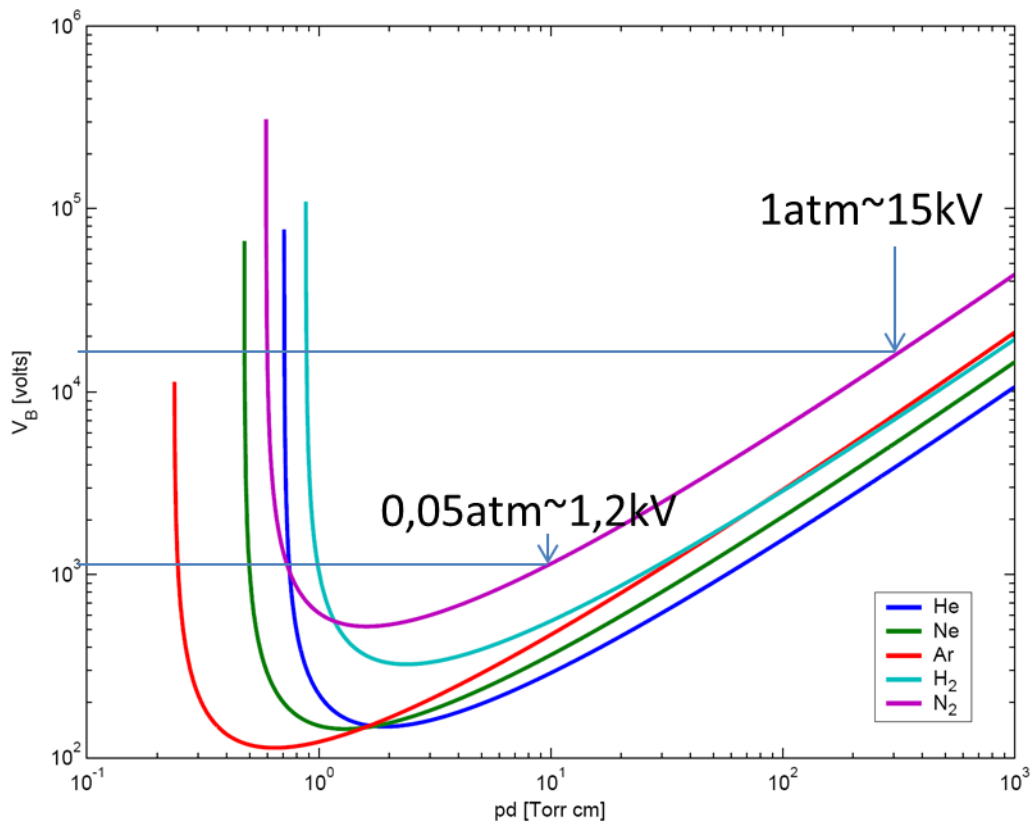
Figura 1.10. Esquema do efeito de carregamento de carga na superfície de um material dielétrico polimérico [24].



No caso do aço inox, o teste no sistema Blumlein foi realizado para verificar a possibilidade de operação do 3IP em baixa frequência e pulsos de curta duração e se o efeito da implantação já seria suficiente contra o efeito de solda a frio por atrito nos componentes estruturais. Já no caso dos componentes dielétricos, existe o efeito de pressão também sobre componentes eletrônicos que pode facilitar uma descarga elétrica que ocasione o colapso de seu funcionamento. Uma descarga elétrica ocorre quando a intensidade do campo elétrico supera a resistência encontrada na trajetória a ser percorrida pelo elétron, entre o anodo e catodo. Por

isso é importante ter um caminho maior, ou seja, uma maior resistência à corrente elétrica em superfícies de dielétricos. Em aplicações espaciais, onde a pressão atmosférica é reduzida, a probabilidade de acontecer uma descarga elétrica superficial aumenta, como mostrado nas curvas de Paschen [25] na Figura 1.11. A distância é fixa e a pressão reduz com o aumento da altitude. Nos estudos das curvas de Paschen da Figura 1.11, está apresentado o comportamento da ruptura dielétrica de gases, incluindo o nitrogênio (N_2), quando variada a pressão, espessura do dielétrico e a diferença de potencial. Considerando, de uma forma simplificada, a pressão atmosférica é de 760 Torr e que a pressão diminua a uma altitude de 20.000 m para 0,05 atm ou 38 Torr, e a distancia entre os eletrodos de 3 mm, a tensão necessária para acontecer a descarga elétrica cairia de cerca de 3 kV para pouco mais de 1 kV. Claro que na altitude do satélite que é de 778 km, a pressão é muito reduzida e a presença de gases é tão rarefeito que a probabilidade maior é que ocorra a descarga pela superfície do dielétrico.

Figura 1.11. Curvas de Paschen mostram a relação entre pressão e distância e a tensão necessária para o rompimento dielétrico. A distância [3 mm] é fixa e a pressão reduz com o aumento da altitude [25].



2 OBJETIVOS

Esta dissertação de tese tem como objetivo principal mostrar que foi possível realizar tratamentos 3IP em lotes, utilizando a infraestrutura do laboratório de implantação iônica do LAP/INPE. Assim, pôde-se garantir uma autonomia na preparação e fabricação de peças de alta tecnologia como componentes espaciais, necessários na montagem e construção de satélites. Para isso, foi necessário adquirir um novo sistema de vácuo de grande capacidade volumétrica (câmara de 600 litros) e um novo pulsador (25 kV/10 A/50 μ s) para viabilizar o sistema em tratamentos de peças com grandes áreas e em lotes. O novo sistema foi instalado e operado em modo de teste com sucesso. Com o sistema em funcionamento, teve-se como meta obter um tratamento eficiente por 3IP em diversas peças simultaneamente, caracterizando como tratamento em lote. Ainda, esperou-se obter resultados conclusivos do novo método proposto para realizar o 3IP em determinadas partes de peças e em componentes na sua forma final, geralmente fabricados em aço inoxidável. Na linha de produção industrial, é comum a utilização de um modo de processamento em lote para resolver o problema da reprodutibilidade e tratamento de grandes quantidades de peças de trabalho [26-27]. É importante ressaltar a importância de se empregar este modo de tratamento no processamento por 3IP. A operação dos diversos equipamentos de monitoramento e operação do sistema de vácuo, geração de plasma e realização de 3IP é muito instável e extremamente susceptível ao grande número de variáveis elétricas e ambientais (umidade do ar, por exemplo), além de estar sujeita a interferências eletromagnéticas causadas por sua operação em alta tensão. Assim, se torna quase impossível qualificar todo o sistema e sua operação em um nível reprodutível e de qualidade esperados para o setor aeroespacial. Assim, o método de tratamento em lote e sua qualificação por amostragem pode ser uma boa solução para driblar esta barreira.

Da mesma maneira, usando 3IP de nitrogênio, deseja-se tratar polímeros e outros dielétricos de modo a aumentar sua resistência a descargas elétricas superficiais (flashover). Normalmente, a técnica DBD tem sido usada para este tipo de tratamento [28]. Este problema é bastante agravado quando em ambiente espacial (vácuo ou baixa pressão). Como o sistema de alta repetição de pulsos pode gerar muito calor, que seria desastroso para um material como o polímero, optou-se por utilizar um pulsador de baixa repetição com pulsos de maiores tensões. Para realizar esse tratamento, foi necessário realizar uma alteração de um sistema pulsador do tipo Blumlein já existente de 150 kV/300 A/1 μ s. A alteração permitiu um modo de tratamento com maior duração de pulsos (5 μ s), porém com menor tensão aplicada (30 kV), para viabilizar tratamento de peças por 3IP em baixa temperatura. Tratamentos testes com 3IP usando o sistema ainda em 1 μ s apresentaram bons resultados, mas como o ciclo de trabalho (*duty cycle*) era muito reduzido, era necessário um tempo de tratamento prolongado. Com o aumento de largura de pulso e o conseqüente aumento do ciclo de trabalho, o tempo de tratamento pode ser reduzido, evitando o tempo de exposição do material ao plasma, que pode causar deterioração e erosão da camada tratada (*sputtering*). Polímeros são facilmente deteriorados pela exposição ao plasma e o tempo de bombardeamento do plasma enquanto o pulso está desligado é muito maior que o de tratamento efetivo por 3IP, quando o pulso está ativo. O filme de prata do PZT também é bastante macio (prata pura) e facilmente deteriorado quando exposto ao plasma, e como o sistema Blumlein tem por características pulsos curtos, a maior parte do tempo o pulso está desligado e a superfície do filme sendo atacado por íons do plasma. Portanto, esta redução no tempo de tratamento é de extrema importância, principalmente quando usado o sistema Blumlein para o tratamento 3IP. Após o tratamento, foram feitas caracterizações das peças tratadas, utilizando-se métodos e técnicas de diagnósticos existentes nos laboratórios LAP e LAS do INPE, bem com outros em laboratórios parceiros (Poitiers, França e Helmholtz-Rosendorf Dresden, Alemanha). Os resultados alcançados foram submetidos para publicação em revistas científicas indexadas bem como em anais de conferências,

ilustrando os novos métodos e equipamentos construídos nas dependências do LAP/INPE. As modificações do sistema Blumlein e os resultados obtidos com o equipamento na nova configuração foram publicados em periódico indexado do IEEE (Transactions on Plasma Science).

3 REVISÃO METODOLÓGICA E FUNDAMENTOS

Neste capítulo serão revisados os fundamentos, técnicas e métodos usados para entender e estudar o processo 3IP no modo lote e se obter os resultados e caracterizações das peças tratadas.

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Aço inox

Em metalurgia, aço inoxidável também conhecido como o aço inox ou somente inox, é uma liga de aço com um conteúdo mínimo de 10,5% de cromo em massa.

O aço inoxidável não é susceptível à corrosão, ferrugem ou mancha com água como ocorre no aço comum. No entanto, não é totalmente à prova de oxidação em ambiente de baixo oxigênio, alta salinidade, ou ambientes de circulação pobre de ar [29]. Existem diferentes graus e acabamentos de superfície de aço inoxidável para se adequar ao ambiente que a liga deve suportar. O aço inoxidável é utilizado quando ambas as propriedades do aço e da resistência à corrosão são necessárias.

Aço inoxidável difere de aço carbono pela quantidade de cromo presente. O aço carbono sem proteção oxida rapidamente quando exposto ao ar e umidade. O filme de óxido de ferro (a ferrugem) no aço carbono fica ativo e acelera a corrosão através da formação de mais óxido de ferro e, por causa do maior volume do óxido de ferro, isto tende a descamar e soltar. Os aços inoxidáveis contêm cromo suficiente para formar um filme passivo de óxido de cromo, sem o avanço contínuo da oxidação pela característica de passivação do óxido de cromo, o que impede ainda mais a corrosão da superfície, pois gera um bloqueio de difusão de oxigênio necessário para a corrosão da superfície do aço e bloqueia assim a sua propagação na estrutura interna do metal. A passivação ocorre apenas se a proporção de cromo é alta o suficiente e quando o oxigênio está presente.

Esta elevada resistência à oxidação no ar em temperatura ambiente é normalmente alcançada com adições de um mínimo de 13% (em peso) de cromo, e pode chegar até 26% para ambientes agressivos [30]. O cromo forma uma passivação por uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) quando exposto a oxigênio. A camada é demasiada fina para ser visível, e o metal permanece brilhante e liso. Apesar de fina, a camada de óxido de cromo é impermeável à água e ao ar, protegendo o metal que está logo abaixo e esta camada se refaz rapidamente quando a superfície é arranhada ou sofre impacto que pode remover o filme de óxido. Este fenômeno, onde o filme de óxido se regenera instantaneamente, é chamado de passivação e pode ser visto em outros metais, como alumínio e titânio. A resistência à corrosão pode ser afetada adversamente se o componente é usado em um ambiente não oxigenado, um exemplo típico é do parafuso de quilha subaquática enterrados em madeira (geralmente).

A resistência do aço inoxidável à corrosão e manchas, baixa manutenção e brilho característico tornam o material ideal para muitas aplicações. Existem mais de 150 tipos de aço inoxidável, dos quais quinze são mais comumente usados. A liga é transformada em bobinas, chapas, placas, barras, arames e tubos para aplicação da fabricação de painéis, talheres, utensílios domésticos, instrumentos cirúrgicos, máquinas e aparelhos pessoais, equipamentos industriais (por exemplo, em refinarias de açúcar) assim como em partes de automóveis e liga estrutural aeroespacial, além do uso como material de construção em grandes edifícios.

Existem diferentes tipos de aços inoxidáveis. Quando o níquel é adicionado, por exemplo, a estrutura austenítica do ferro é estabilizada. Esta estrutura cristalina torna tais aços virtualmente não-magnéticos e menos frágil a baixas temperaturas. Para uma maior dureza e resistência, mais carbono é adicionado. Com um tratamento térmico apropriado, estes aços são usados para produtos como lâminas de barbear, talheres e ferramentas.

Quantidades significativas de manganês têm sido usadas em muitas composições de aço inoxidável. Manganês preserva uma estrutura austenítica no aço, semelhante ao níquel, mas com um menor custo.

Aços inoxidáveis também são classificados por sua estrutura cristalina:

Austenítico, ou séries 200 e 300*, os aços inoxidáveis têm uma estrutura cristalina austenítica, que é uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. Aços austeníticos constituem mais de 70% da produção total de aço inoxidável. Eles contêm um máximo de 0,15% de carbono, um mínimo de 16% de cromo e níquel e/ou manganês suficiente para reter uma estrutura austenítica a todas as temperaturas desde a região criogênica até o ponto de fusão da liga.

* Série 200 - ligas austeníticas de cromo-níquel-manganês. Tipo 201 é endurecível por meio de trabalho a frio, Tipo 202 é um aço inoxidável de uso geral. Diminuindo teor de níquel e aumentando o de manganês resulta em uma fraca resistência à corrosão.

* Série 300 - O aço mais amplamente utilizado é o austenítico 304, também conhecido como 18/8 para a sua composição de 18% de cromo e 8% de níquel [30]. O aço 304 pode ser referido como inox A2 (não ser confundido com AISI grau A2 de endurecimento no ar, liga de aço-ferramenta contendo cerca de 5% de cromo). A segunda liga de aço austenítica mais comum é a 316, também referida como inox A4 e chamado inox tipo naval, utilizado principalmente pela sua aumentada resistência à corrosão. Possui composição típica de 18% de cromo e 10% de níquel, popularmente conhecido como inox 18/10, é frequentemente usado em talheres e painéis de alta qualidade [29].

Neste trabalho, escolhemos o aço inox 304 para estudo devido ao seu custo mais baixo comparado ao 316, suas propriedades austeníticas superiores ao aço comum e suas já conhecidas aplicações em componentes espaciais.

3.1.2. PZT

A cerâmica piezoelétrica tratada foi a base de titanato zirconato de chumbo, que é um intermetálico composto inorgânico com a fórmula química $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Também chamado de PZT, é um material cerâmico tipo Perovskita que mostra um acentuado efeito piezoelétrico, o que significa que o composto é utilizado num certo número de aplicações práticas na área de cerâmica elétrica. PZT é um sólido branco que é insolúvel em todos os solventes.

Sendo piezoelétrico, PZT desenvolve uma tensão (ou diferença de potencial) em duas de suas faces quando comprimido (útil para aplicações de sensores), ou fisicamente muda de forma quando um campo elétrico externo é aplicado (útil para aplicações de atuadores). A constante dielétrica do PZT pode variar de 300 a 3850, dependendo da orientação e da dopagem [30].

Materiais à base de PZT são componentes de transdutores ultrassom e capacitores cerâmicos, atuadores STM / AFM (tubos).

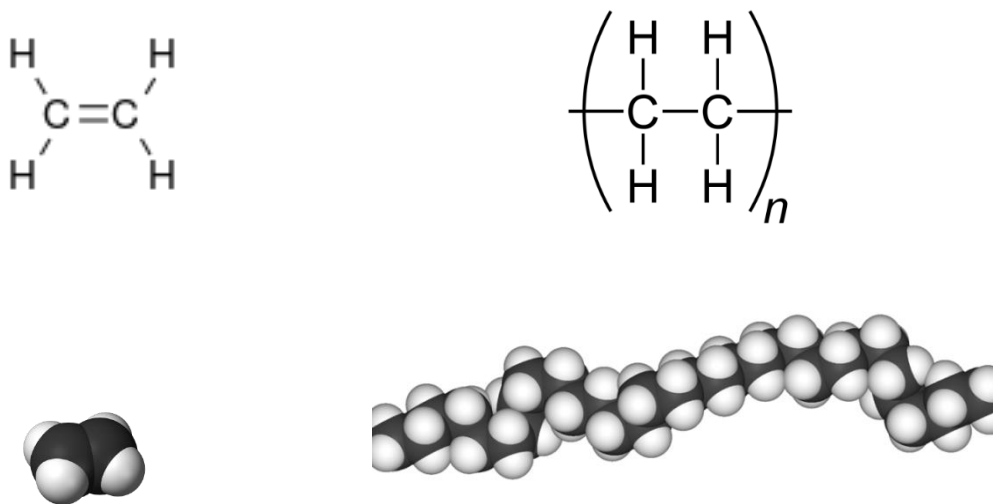
PZT é usado para fazer transdutores de ultrassom e sensores e atuadores, bem como em condensadores de alta capacitância e tensão. PZT também é utilizado na fabricação de ressonadores cerâmicos para temporização de referência em circuitos eletrônicos.

Comercialmente, o PZT não é utilizado na sua forma pura, em vez disso, é dopado com algum aceitador (substituto). Em geral, o PZT com dopagem geralmente difere em suas constantes piezoelétricas. Constantes piezoelétricas são proporcionais à polarização ou a um campo elétrico gerado por unidade de estresse mecânico ou, alternativamente, é a tensão mecânica produzida por unidade de campo elétrico aplicado. Em geral, PZT mole tem uma constante piezoelétrica alta, mas maiores perdas no material devido ao atrito interno [30].

3.1.3. Polietileno de alta densidade molecular

O polietileno de alta densidade molecular UHMWPE (do inglês *Ultra High Molecular Weight Polyethylene*) é um subconjunto do termoplástico de polietileno (PE). Também conhecido como polietileno de elevado módulo (*HMPE*), ou polietileno de alta performance (*HPPE*), este polímero tem cadeias extremamente longas, como mostrada na Figura 3.1, com uma massa molecular geralmente entre 2 a 6 milhões de unidades ou meros (n) . A cadeia já não serve para transferir a carga de forma mais eficaz ao esqueleto do polímero através do reforço de interações intermoleculares. Isso resulta em um material muito duro, com a mais alta resistência ao impacto que qualquer termoplástico presentemente feito [31].

Figura 3.1. Estrutura do UHMWPE, à esquerda uma unidade de molécula ou mero de etileno e à direita, uma cadeia de vários ou n meros interligados (poli-meros ou polímeros), podendo chegar a ter mais de 100.000 meros em uma mesma cadeia.



UHMWPE é inodoro, insípido, e não tóxico. É altamente resistente aos produtos químicos corrosivos, exceto ácidos oxidantes e tem baixa absorção de umidade e um baixo coeficiente de atrito. É também autolubrificante, altamente resistente à abrasão e em algumas formas, é 15 vezes mais resistente à abrasão do que o aço carbono. O seu coeficiente de atrito é significativamente menor do que a do Nylon e Acetal, sendo comparável à do Politetrafluoroetileno (PTFE, Teflon).

Entretanto, o UHMWPE tem melhor resistência à abrasão do que o PTFE [32, 33, 34].

UHMWPE é um tipo de poliolefina. Ele é constituído por cadeias extremamente longas de polietileno, os quais todos se alinham na mesma direção. Ele retira a sua força em grande parte do comprimento de cada molécula individual (corrente). As ligações Van der Waals entre as moléculas são relativamente fracas para cada átomo de sobreposição entre as moléculas, porque as moléculas são muito longas, podendo existir grandes sobreposições, que se somam a capacidade de transportar forças de corte maiores de molécula para molécula. Cada cadeia é ligada às outras com tantas ligações de Van der Waals que a totalidade da força intermolecular é alta. Desta forma, uma grande carga de tração não está tão limitada pela fraqueza comparativa de cada ligação de Van der Waals.

Quando formada com as fibras, as cadeias de polímero podem atingir uma orientação paralela superior a 95% e um grau de cristalinidade de 39% a 75%. Em contraste, Kevlar retira a sua força de ligação forte entre as moléculas relativamente curtas.

A fraca ligação entre as moléculas de olefinas permite excitações térmicas locais para romper a ordem cristalina de peça por peça da cadeia, sendo de pobre resistência ao calor do que as outras fibras de alta resistência. O seu ponto de fusão é de cerca de 130 a 136 °C (266-277 °F) e de acordo com o DSM, não é aconselhável a utilização de fibras de UHMWPE, a temperaturas superiores a 80 a 100 °C (176 a 212 °F) por longos períodos de tempo. Torna-se frágil a temperaturas inferiores a -150 °C (-240 °F) [35].

A estrutura simples da molécula também dá origem a propriedades de superfície e químicas que são raras, em polímeros de alto desempenho. Por exemplo, os grupos polares na maior parte dos polímeros ligam-se facilmente à água. Porque olefinas não têm tais grupos polares, UHMWPE não absorve água facilmente, nem molha facilmente, o que faz

a ligação para outros polímeros difíceis. Pelas mesmas razões, a pele não interage com ele fortemente, ficando a superfície da cadeia de UHMWPE escorregadia. De um modo semelhante, polímeros aromáticos são muitas vezes sensíveis a solventes aromáticos devido a interações de empilhamento aromáticos. Uma vez que o UHMWPE não contém grupos químicos (tais como ésteres, amidas ou grupos hidroxílicos) que são susceptíveis ao ataque por agentes agressivos. É muito resistente à água ou umidade, à maioria dos produtos químicos, a radiação UV e a microorganismos. Por isso, é bastante aplicado na fabricação de componentes de próteses [36], como mostrado na Figura 3.2, além de material dielétrico na área de eletrônica.

Figura 3.2. Polietileno aplicado em medicina como parte de um fêmur, como acetábulo da cabeça femoral.



3.1.4. PMMA

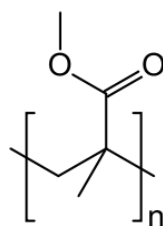
Polimetacrilato de metila (PMMA), também conhecido como acrílico ou vidro acrílico, bem como pelos nomes comerciais de Plexiglas, Acrylite, Lucite e Perspex entre vários outros, é um termoplástico transparente muitas vezes utilizados na forma de folha como uma alternativa leve e impacto-resistente no lugar do vidro. O mesmo material pode ser utilizado como uma resina de moldação, em tintas e revestimentos, e tem muitas outras aplicações [37].

Embora não seja um tipo familiar de sílica de vidro, essa substância como muitos termoplásticos, é muitas vezes classificada tecnicamente como um tipo de vidro (na medida em que é uma substância vítrea não cristalina) daí a sua eventual designação histórica como acrílico "vidro". Quimicamente, é o polímero sintético de metacrilato de metila. O material foi desenvolvido em 1928 em vários laboratórios diferentes por muitos químicos, tais como William Chalmers, Otto Röhm e Walter Bauer e foi levado primeiro ao mercado em 1933 pela Rohm and Haas Company sob a marca Plexiglas.

PMMA é uma alternativa econômica para policarbonato (PC), quando a resistência extrema não é necessária. Além disso, o PMMA não contém as potencialmente prejudiciais subunidades bisfenol-A encontradas no policarbonato. Ele é muitas vezes preferido devido às suas propriedades moderadas, de fácil manuseio e processamento, e baixo custo. O PMMA ainda virgem se comporta de maneira frágil quando sob carga, especialmente sob uma força de impacto, e é mais propenso a riscos do que o vidro inorgânico convencional, mas quando modificado o PMMA às vezes é capaz de atingir uma alta resistência a riscos e ao impacto.

PMMA é rotineiramente produzido por polimerização em emulsão, polimerização em solução e a polimerização em massa. De um modo geral, uma iniciação por radicais é usada (incluindo métodos de polimerização viva), mas a polimerização aniônica de PMMA também pode ser realizada. Para produzir 1 kg (2,2 lb) de PMMA, cerca de 2 kg (4,4 lb) de petróleo é necessário. PMMA produzido por polimerização de radical (todo o PMMA comercial) é atáctico e completamente amorfo. A representação da molécula do PMMA está apresentada na Figura 3.3.

Figura 3.3. Monômero típico do PMMA.



PMMA é um material forte e leve. Tem uma densidade de 1,17-1,20 g/cm³ [38,39], que é menos da metade do que a do vidro. No entanto, a resistência ao impacto do PMMA é ainda significativamente menor do que o policarbonato e alguns polímeros de engenharia. PMMA inflama a 460 °C (860 °F) e queima, formando dióxido de carbono, água, monóxido de carbono e compostos de baixo peso molecular, incluindo formaldeído [40].

O PMMA é bastante transparente, como mostrado na Figura 3.4, transmitindo até 92% de luz visível e tem uma reflexão de cerca de 4% a partir de cada uma das suas superfícies, devido ao seu índice de refração (1,4905 a 589,3 nm) [41]. Filtra ultravioleta (UV) em comprimentos de onda inferiores a cerca de 300 nm (semelhantes a janela de vidro comum). Alguns fabricantes [42] adicionam revestimentos ou aditivos ao PMMA para melhorar a absorção na faixa de 300-400 nm. PMMA é transparente a luz infravermelha até 2.800 nm e faixas de infravermelhos longos com comprimentos de até 25.000 nm. Variedades coloridas de PMMA permitem passar comprimentos de onda infravermelhos específicos, bloqueando a luz visível (para aplicações em controle remoto ou sensores de calor, por exemplo).

O PMMA tem uma razão máxima de absorção de água de 0,3-0,4% em peso [39]. A resistência à tração diminui com o aumento da absorção de água [43]. O seu coeficiente de expansão térmica é relativamente alta em $(5-10) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [44].

Figura 3.4. Figura moderna 3D Lichtenberg ou "electrical treeing" em um bloco de acrílico transparente, criado por irradiação do bloco por um feixe de elétrons. Tamanho real: 3" x 3" x 2" (76 mm x 76 mm x 51 mm).



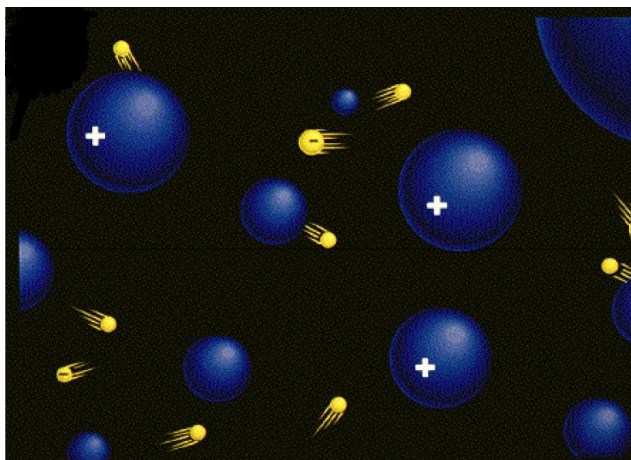
3.2. Fundamentos do plasma

Plasmas são chamados popularmente de o quarto estado da matéria. Uma substância no estado sólido e em equilíbrio térmico geralmente passa para o estado líquido quando sua temperatura aumenta, mantendo-se a pressão constante. Do estado líquido, a substância passa para o estado gasoso quando a temperatura aumenta ainda mais. A uma temperatura suficientemente alta, e dependendo da pressão, as moléculas do gás se decompõem para formar um gás de átomos que se movem de maneira livre e aleatória, exceto por algumas raras colisões entre os mesmos. Quando a temperatura aumenta ainda mais, os átomos são ionizados e perdem elétrons e a substância ou matéria passa para o chamado estado de plasma.

O termo plasma é usado para descrever uma grande variedade de espécies macroscopicamente neutras, contendo muitos elétrons livres e átomos ou moléculas ionizadas que interagem entre si e que exibem um comportamento coletivo devido às forças Coulombianas de longo alcance. Entretanto, nem todos os meios contendo partículas carregadas podem ser classificados como plasma [46].

Para que um conjunto formado por partículas carregadas e partículas neutras (Figura 3.5), que interagem entre si exiba um comportamento de plasma, ele deve satisfazer certas condições ou critérios para a sua existência como plasma [22,47].

Figura 3.5. Esquema ilustrado do plasma, com partículas carregadas positiva e negativamente, e também partículas neutras.



Na ausência de distúrbios externos, um plasma é macroscopicamente neutro. Isso significa que, em condições de equilíbrio, sem a ação de forças externas e num volume de plasma suficientemente grande para conter um grande número de partículas e ainda suficientemente pequeno quando comparado com os comprimentos característicos para a variação macroscópica de parâmetros como densidade e temperatura, a carga elétrica líquida resultante é nula. Este é o primeiro critério para a definição de plasma. A perda da neutralidade elétrica macroscópica pode naturalmente ocorrer apenas até distâncias nas quais é possível um balanço entre a energia térmica das partículas, as quais tendem a perturbar o equilíbrio elétrico, e a energia potencial eletrostática resultante da separação, a qual tende a restabelecer a neutralidade elétrica. Essa distância, que é um parâmetro de comprimento característico do plasma, é chamada de Comprimento de Debye (λ_D). O comprimento de Debye é um importante parâmetro para a descrição de um plasma já que ele provê uma medida da distância até a qual a influência do campo elétrico de uma carga individual é sentida pelas outras partículas carregadas do plasma. As partículas carregadas se arranjam de modo a efetivamente “blindar” qualquer campo eletrostático dentro de uma distância da ordem do comprimento de Debye, λ_D (equação 3.1). Quando uma superfície é introduzida num plasma, a perturbação produzida se estende somente até

uma distância da ordem de λ_D a partir dessa superfície. Na vizinhança de qualquer superfície dentro de um plasma sempre se forma uma camada com espessura da ordem de λ_D , conhecida como bainha de plasma, dentro da qual a condição de neutralidade elétrica macroscópica não é satisfeita.

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.1)$$

onde λ_D é o comprimento de Debye, k é a constante de Boltzman, T é temperatura do elétron, n_e é a densidade de elétrons e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo.

Consequentemente, podemos dizer que cada carga carregada dentro do plasma, interage coletivamente apenas com as cargas que estão próximas daquela por uma distância menor ou igual a λ_D , ou seja, dentro da esfera de Debye. Assim, um requisito obviamente necessário para a existência de um plasma é que as dimensões físicas do sistema sejam grandes quando comparadas com λ_D . De outro modo não haveria espaço suficiente para a ocorrência do efeito de blindagem e o conjunto de cargas carregadas não se comportaria como um plasma. Chamando de L_p a dimensão característica do plasma, o segundo critério para a definição de plasma é, portanto: $L_p \gg \lambda_D$. Desde que o efeito de blindagem é o resultado de um comportamento coletivo das partículas carregadas dentro da esfera de Debye, então, será também necessário que o número de elétrons dentro da esfera de Debye seja muito grande. E chegamos assim ao terceiro critério para a definição de plasma: $n_e \lambda_D^3 \gg 1$, onde n_e é a densidade volumétrica de elétrons. Isso significa que a distância média entre elétrons, a qual é grosseiramente dada por $n_e^{-1/3}$, deve ser muito pequena quando comparada com λ_D . A quantidade definida por $g = 1/(n_e \lambda_D^3)$ é conhecida como parâmetro de plasma, e a condição $g \ll 1$ é chamada de aproximação de plasma. Esse parâmetro é também uma medida da razão entre a energia potencial média entre partículas e a energia cinética média do plasma.

Uma importante propriedade do plasma é a estabilidade de sua neutralidade macroscópica espacial de cargas. Quando um plasma numa condição de equilíbrio é instantaneamente perturbado, os campos resultantes do desequilíbrio das cargas espaciais internas dão origem a movimentos coletivos de partículas, movimentos que tendem a restabelecer a neutralidade de cargas inicial. Esses movimentos coletivos são caracterizados por uma frequência natural de oscilação conhecida como frequência de plasma. Uma vez que tais oscilações são de alta frequência, os íons, devido à sua massa elevada, ficam até certo ponto impossibilitados de acompanhar o movimento dos elétrons que possuem massa muito inferior à massa dos íons. Os elétrons oscilam então, coletivamente, em torno dos íons mais pesados e a força necessária ao restabelecimento da neutralidade é fornecida pela atração Coulombiana elétron-íon através do movimento harmônico que os elétrons desenvolvem em torno dos íons. A frequência com que os elétrons oscilam em torno dos íons é conhecida como frequência de plasma (ω_{pe}) e é definido pela equação 3.2. As colisões entre os elétrons oscilantes e as partículas neutras tendem a amortecer a oscilação dos elétrons, diminuindo gradualmente a sua amplitude.

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

$$\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / m \epsilon_0} \quad , \quad (3.2)$$

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

De outro modo, os elétrons não poderiam ter um comportamento independente, mas seriam forçados, através das sucessivas colisões, a estar em completo equilíbrio com as partículas neutras e o meio poderia ser tratado como um gás neutro. O critério acima pode ser escrito

alternativamente como: $\omega_{pe}\tau > 1$, onde, $\tau = 1 / v_{en}$, representa o tempo médio de viagem de um elétron entre duas colisões sucessivas com partículas neutras e ω_{pe} representa a frequência angular da oscilação típica de plasma. Isso implica que o tempo médio entre duas colisões sucessivas com partículas neutras deve ser grande quando comparado com o tempo característico durante o qual os parâmetros físicos do plasma estão mudando. Aplicando-se os conceitos acima, podemos definir agora o conceito de plasma de uma maneira mais rigorosa: plasma é uma coleção de partículas carregadas e neutras que satisfaz às seguintes condições [23]:

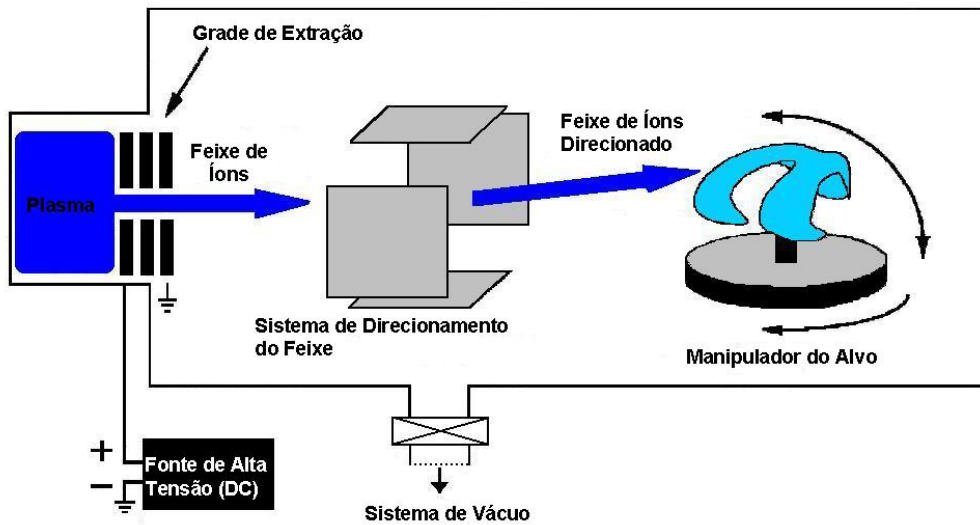
- $L_p \gg \lambda_D$ (quase-neutralidade, onde L_p é o comprimento característico do plasma, como o raio ou o comprimento do volume ocupado pelo mesmo)
- $g \ll 1$ (comportamento coletivo)
- $\omega_{pe}\tau > 1$ (baixa frequência de colisões).

3.2.1. Processo de implantação iônica e aplicações

A implantação iônica por feixe de íons é o método dito convencional de implantação de íons na superfície de substratos. Ela consiste em um processo com linha-de-visada, onde os íons são extraídos do plasma por um sistema de extração e então acelerados e direcionados em forma de feixe de alta energia em direção ao substrato. Os íons bombardeiam o substrato e são implantados. A Figura 3.6 mostra esquematicamente o processo de implantação por feixe de íons.

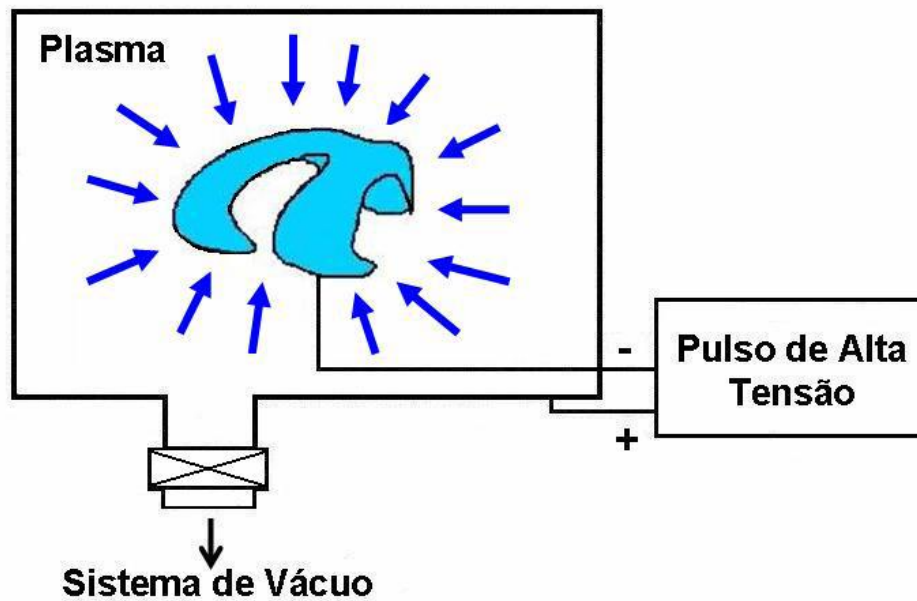
Esta técnica tem seu uso mais comum e imprescindível na microeletrônica, e tem a vantagem do feixe ser formado por íons mono-iônicos e monoenergéticos, e da possibilidade da alta seletividade da espécie a ser implantada. A sua maior desvantagem é a necessidade do alvo ser manipulado em vácuo para que o tratamento ocorra em superfícies tridimensionais [26].

Figura 3.6. Representação esquemática da Implantação Iônica por Feixe [47,48].



Uma outra técnica de implantação permite a implantação de forma tridimensional, chamada de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) [48]. No processo 3IP o substrato é imerso em um plasma (Figura 3.7) e polarizado negativamente com um pulso de alta tensão. É criada uma bainha de plasma em torno da amostra, conforme os elétrons são expulsos de sua proximidade. Os íons são acelerados na direção normal à superfície do substrato com energias que dependem da tensão de polarização aplicada, sendo então implantados.

Figura 3.7. Representação esquemática da Implantação Iônica por Imersão em Plasma.



A intensidade dos pulsos aplicados ao substrato varia tipicamente entre 5-100 kV. Sua duração é cerca de 5 -100 μ s, com frequência da ordem de 10 a 1000 Hz.

A tensão aplicada deve ser pulsada por quatro motivos. Primeiro, para evitar a formação de arcos elétricos entre o substrato e o plasma e entre o plasma e as paredes internas da câmara do equipamento do 3IP. Segundo, para limitar o tamanho da bainha, principalmente quando o equipamento estiver operando com tensões muito altas. Terceiro, para que a bainha se “recicle” com novos íons provenientes do plasma. Por último, para variar parâmetros de operação, tais como comprimento de pulso e ciclo de trabalho do experimento [26,48].

3.2.2. 3IP no modo lote

A produção em massa é a produção de grandes quantidades de produtos padronizados, incluindo e especialmente em linhas de montagem. Produção em lotes é mais comum em padarias e na fabricação de calçados esportivos, ingredientes farmacêuticos (APIs), purificação da água, tintas e adesivos. Existem várias vantagens de produção em lotes; ele pode reduzir o capital inicial desembolsado (o custo da criação de máquinas), porque uma única linha de produção pode ser usada para

produzir vários produtos. Como mostrado no exemplo, a produção em lotes pode ser útil para as pequenas empresas que não podem pagar para executar linhas de produção contínuas. Se o varejista compra um lote de um produto que não vende, em seguida, o produtor pode cessar a produção sem ter de sustentar enormes perdas. Produção em lotes também é útil para uma fábrica que produz itens sazonais, produtos para as quais é difícil prever a demanda, um ensaio para a produção, ou produtos que têm uma margem de lucro alta. Produção em lotes também tem algumas desvantagens. Existem ineficiências associadas com a produção em lotes como quando o equipamento tem de ser parado, reconfigurado, e sua saída testada antes do próximo lote poder ser produzido. Tempo ocioso entre os lotes é conhecido como o tempo de inatividade. O tempo entre lotes consecutivos é conhecido como o tempo de ciclo [49]. No 3IP acreditamos ser de extrema importância também utilizar o modo lote devido à dificuldade de se obter todos os parâmetros do tratamento 3IP e repetir esses parâmetros entre um tratamento e outro, dificultando a qualificação de processos para aplicação espacial. Assim, tratando várias peças e componentes em ao mesmo tempo, pode-se qualificar todas as peças uma a uma para as análises não destrutivas e por amostragem para as destrutivas.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

4.1. Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) ocorre quando determinada onda encontra uma série de obstáculos separados de maneira regular. Esses obstáculos são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda [50]. Uma imagem de um aparelho de análises de raios-X é mostrada na Figura 4.1.

Figura 4.1. Raio-X Philips PW1880.



Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda (da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos). Quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Considerando

os dois planos paralelos de átomos A-A' e B-B', mostrado na Figura 4.2, que possuem os índices de Miller h , k e l , os mesmos estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} . Supondo que um feixe de raios-X paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda λ esteja incidindo sobre esses dois planos com um ângulo θ . Dois raios nesse feixe, chamados de 1 e 2, são dispersados pelos átomos P e Q. Caso a diferença entre os comprimentos das trajetórias entre 1-P-1' e 2-Q-2' ($\overline{SQ} + \overline{QT}$) seja igual a um número inteiro, n , de comprimentos de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' também irá ocorrer em um ângulo θ em relação aos planos. Isto é, a condição para difração construtiva é dada pela equação (4.1) e (4.2):

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (4.1)$$

ou

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (4.2)$$

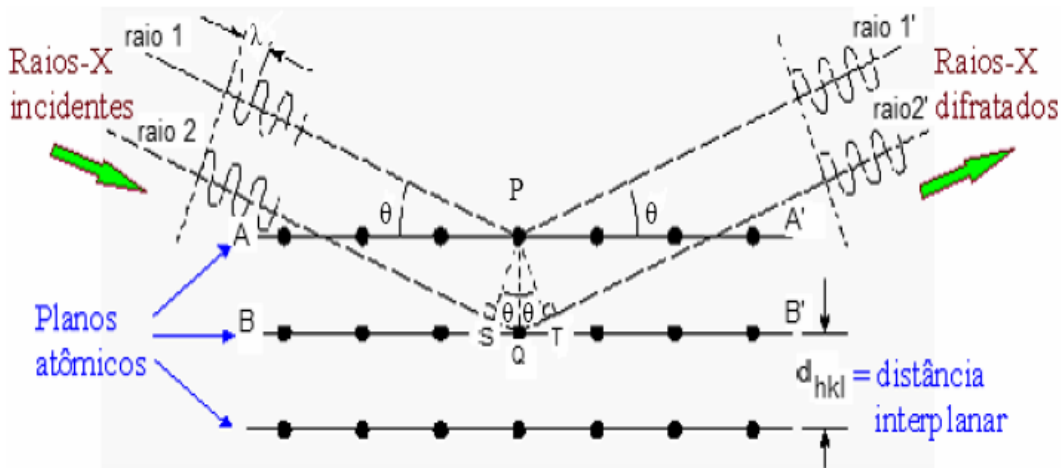
A equação (4.2) é conhecida como lei de Bragg, onde n é a ordem de reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1, 2, 3,...) que seja consistente com o fato de que $\sin\theta$ não pode exceder a unidade.

A magnitude da distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos (d_{hkl}) é uma função dos índices de Miller (h , k e l), assim como dos parâmetros de rede. Para estruturas cristalinas que possuem uma simetria cúbica, essa distância é calculada pela equação (4.3),

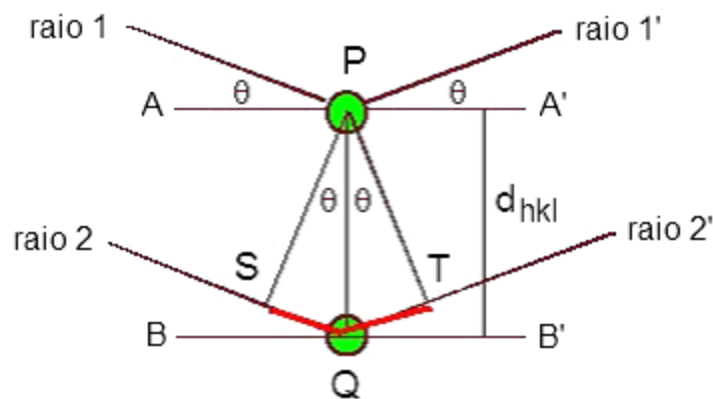
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad , \quad (4.3)$$

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

Figura 4.2. (a) Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B'), (b) região ampliada.



(a)

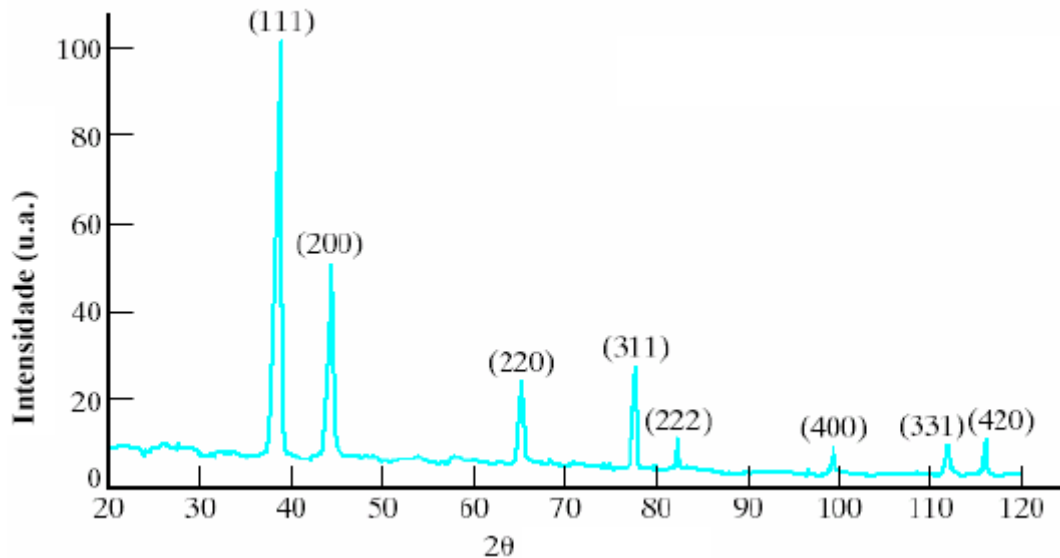


(b)

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

A Figura 4.3 mostra um padrão de difração de pó de alumínio. Cada pico representa difração do feixe de raios-X por um conjunto de planos paralelos (hkl) das partículas de pó.

Figura 4.3. Difração de pó de alumínio [51].



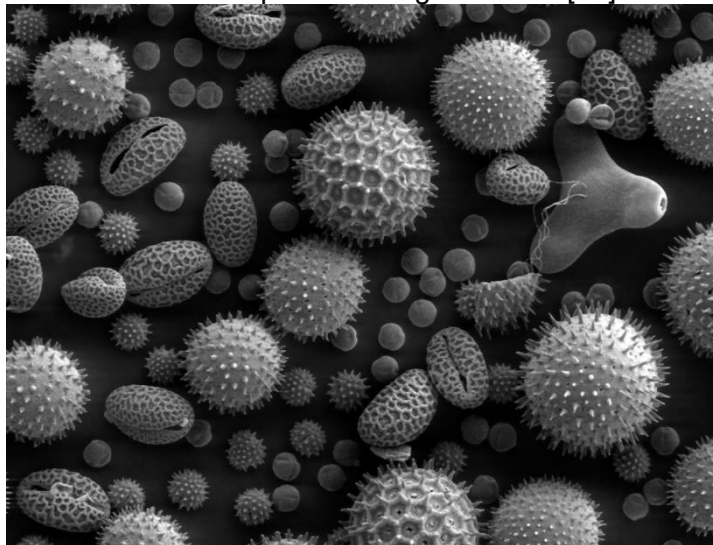
Hoje é comum o uso de difratômetros automáticos, como já mostrado na Figura 4.1, que utilizam um sistema automatizado que faz uma varredura do ângulo 2θ . Uma interface computadorizada permite o controle de forma fácil e rápida, através de programas matemáticos específicos que fazem usos de soluções analíticas, calculadas rapidamente. Através dos dados experimentais, as energias e comprimentos de ligação a nível atômico, é possível traçar a estrutura do composto. Com picos em ângulos específicos, a comparação por dados tabelados indica os possíveis materiais presentes. Os difratômetros mais comuns possuem goniômetros que permitem o movimento angular da amostra, possibilitando uma varredura praticamente de 0 a 180 graus, segundo a geometria de Bragg Brentano (incidência direta na superfície com variação espelhada dos ângulos de incidência e reflexão). Em alguns casos, também se utilizam outras técnicas para uma leitura mais específica, como em filmes superficiais, usando incidência em ângulo

rasante, ou ainda de materiais monocristalinos, com difração em um único ângulo já conhecido, como técnica de “*rocking curve*”.

4.2. Microscopia eletrônica de varredura

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico que produz imagens de uma amostra, usando a digitalização com um feixe focalizado de elétrons. Os elétrons interagem com átomos da amostra, produzindo vários sinais que podem ser detectados e que contêm informações sobre a topografia da superfície da amostra e sua composição. O feixe de elétrons é geralmente digitalizado em uma pesquisa de rastreamento padrão, e a posição do feixe é combinado com o sinal detectado para produzir uma imagem. No MEV pode-se obter uma resolução melhor do que 1 nanômetro, como mostrado na Figura 4.4.

Figura 4.4. Estes grãos de pólen vistos em um MEV mostra a característica de profundidade de campo da micrografia MEV [52].



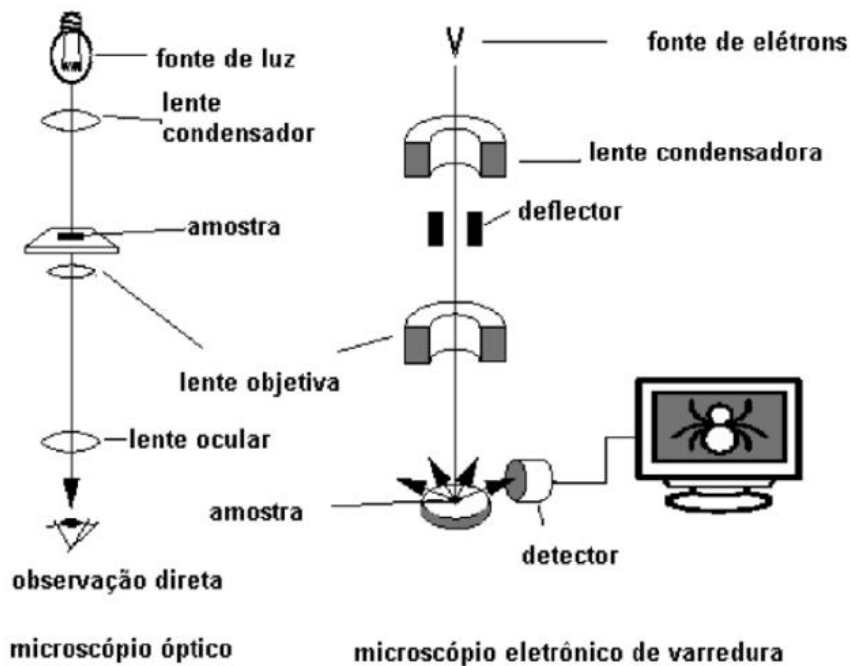
O modo MEV mais comum é a detecção de elétrons secundários emitidos pelos átomos excitados pelo feixe de elétrons. O número de elétrons secundários que podem ser detectados depende, entre outras coisas, do ângulo no qual o feixe incide na superfície da amostra, ou seja, da topografia da amostra. Ao varrer a amostra e recolher os elétrons secundários com um detector especial, é criada uma imagem mostrando a topografia da superfície.

Em uma imagem MEV típica, um feixe de elétrons é termiõnicamente emitido por um canhão de elétrons equipado com um filamento cátodo de tungstênio. Tungstênio é normalmente usado em canhões de elétrons termiõnicos porque tem o mais alto ponto de fusão e pressão de vapor mais baixa de todos os metais, permitindo assim a ser aquecido para emissão de elétrons, e por causa do seu baixo custo. Outro tipo de emissor de elétrons pode ser um filamento quente de tungstênio padrão, para MEV, ou ainda um canhão de emissão de campo (FEG), que pode ser um do tipo catodo frio.

O feixe de elétrons, que tipicamente tem uma energia que varia de 0,2 keV a 40 keV, é focalizado por uma ou duas lentes do condensador a um ponto de cerca de 0,4 nm a 5 nm de diâmetro. O feixe passa através de pares de digitalização de bobinas ou pares de placas defletoras na coluna de elétrons, tipicamente no final da lente, para desviar o feixe nos eixos x e y para que ele verifique em uma varredura sobre uma área retangular da superfície da amostra. O desenho esquemático do princípio de funcionamento de um MEV é apresentado na Figura 4.5.

Quando o feixe de elétrons primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por espalhamento aleatório repetido e absorção dentro de um volume em forma de gota de espécimes conhecidos como o volume de interação, que se estende a partir de menos de 100 nm a cerca de 5 um para a superfície. O tamanho do volume de interação depende da energia de pouso do elétron, do número atômico e da densidade do espécime. A troca de energia entre o feixe de elétrons e os resultados das amostras da reflexão de elétrons de alta energia por espalhamento elástico, a emissão de elétrons secundários de dispersão não elástica e a emissão de radiação eletromagnética, podem ser detectados por detectores específicos.

Figura 4.5. Desenho esquemático comparando os princípios de funcionamento de um microscópio óptico e de um MEV [53].

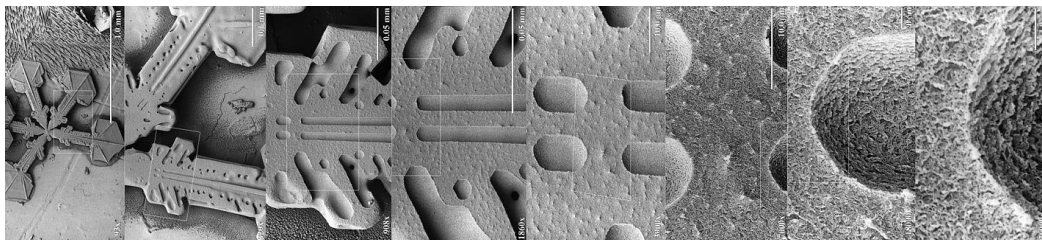


A corrente do feixe absorvida pela amostra também pode ser detectada e utilizada para criar imagens de distribuição de corrente de espécimes. Amplificadores eletrônicos de vários tipos são utilizados para amplificar os sinais, os quais são apresentados como variações no brilho no monitor do computador (ou, para modelos antigos, em um tubo de raios catódicos). Cada pixel da memória de vídeo do computador é sincronizado com a posição do feixe no espécime no microscópio, e a imagem resultante é, portanto, um mapa da distribuição da intensidade do sinal a ser emitido a partir da área digitalizada do espécime. Em microscópios mais antigos, as imagens podem ser capturadas por fotografia de um tubo de raios catódicos de alta resolução, mas em máquinas modernas eles são digitalizados e guardados como imagens digitais.

A ampliação de um MEV pode ser controlada ao longo de um intervalo de cerca de seis ordens de grandeza a partir de cerca de 10 a 500.000 vezes. Ao contrário dos microscópios eletrônicos de transmissão ótica, uma ampliação de imagem MEV não é uma função do poder da lente objetiva. Um MEV pode ter condensador, lentes de objetivas, mas a sua função é a de focalizar o feixe para um local, e não a imagem do material

da superfície. Desde que o canhão de elétrons gere um feixe com um diâmetro suficientemente pequeno, um MEV poderia fazer, em princípio, o trabalho inteiramente sem condensador ou lentes objetivas, embora possa não ser muito versátil ou conseguir uma resolução muito alta. Em um MEV, como em microscopia de sonda, os resultados de ampliação a partir da razão das dimensões do foco sobre o espécime e a varredura no dispositivo de visualização. Partindo do princípio de que a tela de exibição tem um tamanho fixo, maior ampliação resulta da redução do tamanho do mapa de pontos (foco) sobre o espécime, e vice-versa, como exemplo pode ser visto mostrado na Figura 4.6. A ampliação é, portanto, controlada por uma corrente fornecida para as bobinas x e y, ou pela tensão fornecida para as placas defletoras x e y, e não pelo poder da lente objetiva [53].

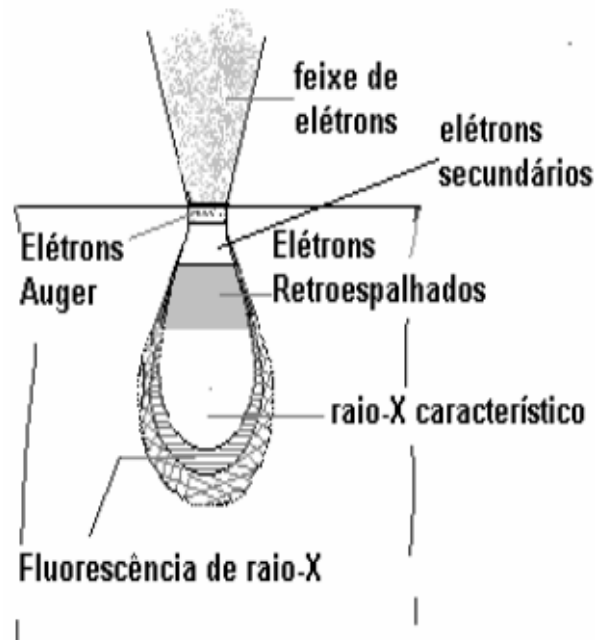
Figura 4.6. Em baixíssima temperatura, foi realizada uma série de ampliações MEV para um cristal de neve. Os cristais são capturados, armazenados, e revestidos com platina por borrfamento a temperaturas criogénicas para a captura da imagem [52].



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 mostrado na Figura 4.7. 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 retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons

secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor. 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 retroespalhados.

Figura 4.7. Esquema demonstrativo do volume de interação do feixe de elétrons incidentes e as análises possíveis resultantes [53].



4.3. Espectroscopia de Dispersão de Raios-X

Os raios-X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, Silício dopado com Lítio. O detector de raios-X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como os

elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia do raio-X detectado e da natureza do material. A Figura 4.8 mostra, de forma esquematizada, o processo de excitação de elétrons para produção de raios-X. Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra, porém, tendo o cuidado de observar se há o aparecimento do pico de ionização do Silício (quando se utiliza o detector de estado sólido). Dois tipos de detectores que captam raios-X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS). Será discutida neste estudo somente a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), por ser largamente utilizada.

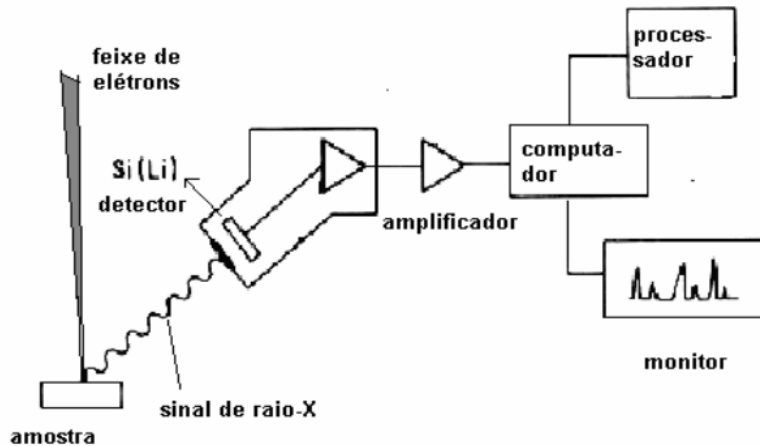
A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E = h\nu$, onde “ h ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo, como mostrado no esquema da Figura 4.8.

A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem.

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos. A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma

raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer um espectro com um diagrama de barras representando a posição e as energias das raias deste elemento.

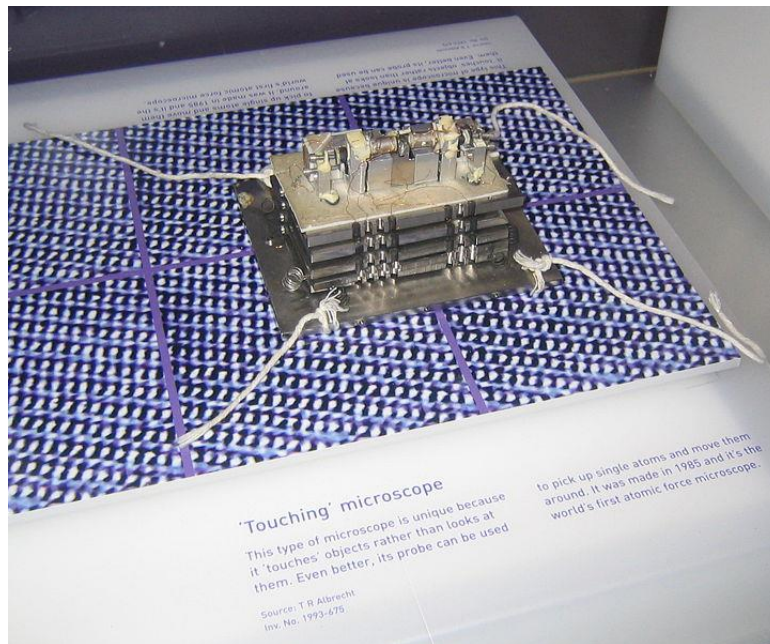
Figura 4.8. Esquema de um detector de raios-X usado em EDS [54].



4.4. Microscopia de força atômica

O microscópio de tunelamento foi desenvolvido por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer no início de 1980, um desenvolvimento que lhes valeu o Prêmio Nobel de Física em 1986. Binnig, Calvin Quate e Gerber inventaram o primeiro microscópio de força atômica, muito conhecido por AFM (do inglês *Atomic Force Microscopy*), mostrado na Figura 4.9. Desde a invenção do microscópio de força atômica ou AFM, ele se tornou o mais usado microscópio de varredura por sonda (MVS). Esses microscópios (MVS) são compostos basicamente por uma pequena ponta delgada, que pode ser de silício (SiO_2 ou Si_3N_4), diamante, etc, que varre a superfície de interesse nas direções planas x, y e z, movendo-se uma sonda através de um “*raster scan*” ou varredura linear.

Figura 4.9. Primeiro microscópio de força atômica, museu da ciência, em Londres [55].

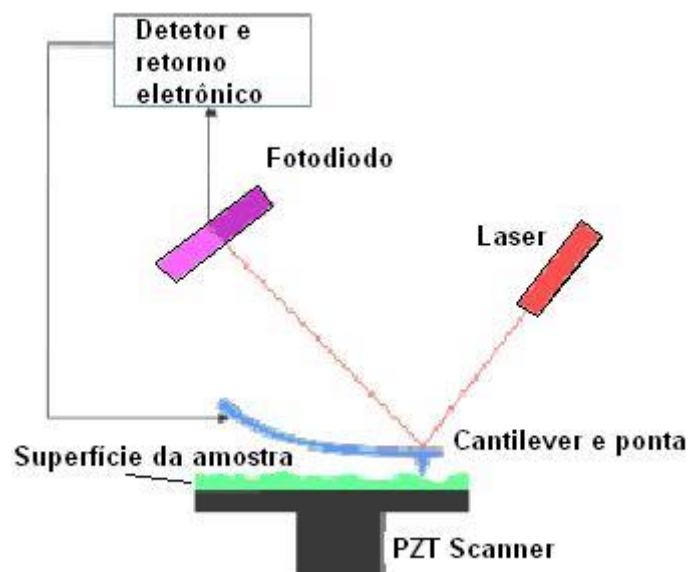


Essa pequena ponta é acoplada a um cantilever (ponteira) que está fixo a um suporte. Entre a ponta e os átomos da superfície da amostra existem interações que podem ser atrativas ou repulsivas. Em grandes distâncias, as interações são predominantemente atrativas, devido às forças de Van der Waals. E se aproximarmos ainda mais a ponta com a superfície, as interações são repulsivas devido à repulsão entre os orbitais eletrônicos do átomo da superfície e a ponta do microscópio de força atômica. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms (da ordem da distância característica de uma união química).

A força resultante destas interações faz com que o cantilever (de 100 a 200 μm de comprimento) se aproxime ou se afaste gerando deflexões. No cantilever é fixado um pequeno elemento piezoelétrico (modulador piezo) para conduzir o feixe de laser na sua frequência de ressonância. Desta forma, conecta-se a amostra ao piezoelétrico tridimensional, o scanner x,y,z. Na parte superior da haste existe uma superfície espelhada, que reflete a luz de um feixe de laser, que em seguida passa através de uma lente e incide sobre um fotodetector (matriz de fotodiodos)

cujo sinal de saída é recolhido por um amplificador diferencial, que mede as variações de posição e da intensidade da luz produzidas pelas deflexões do cantilever (Figura 4.10). Assim os movimentos nanométricos podem ser detectados, gerando sinais elétricos que são armazenados e processados por um computador e convertidos em imagens topográficas, bidimensionais ou tridimensionais da superfície do material com resolução atômica.

Figura 4.10. Esquema da varredura de um microscópio de força atômica [56].



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

As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à

distância mantida entre a sonda (ponteira) e a amostra, no momento da varredura, e as formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. Há um contínuo de modos possíveis de se fazer imagens, devido às diferentes interações em função da distância entre a ponteira e a amostra, assim como ao esquema de detecção utilizado. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer [57].

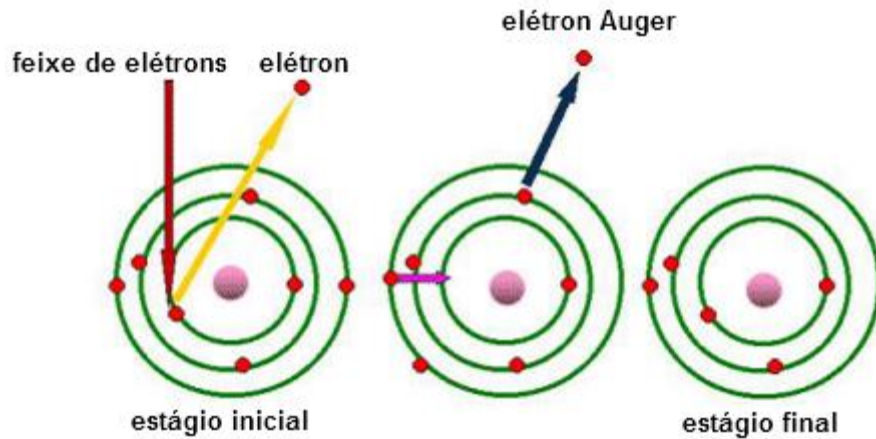
4.5. Espectroscopia de elétrons Auger

A técnica de espectroscopia de elétrons Auger (AES) deve o seu nome a Pierre Victor Auger, um físico francês que descobriu o efeito Auger em 1923. Pierre Auger reportou seu descobrimento no “Journal Radium” em 1925 [64]. No entanto, foi apenas no final dos anos 60 que a técnica se desenvolveu no sentido de ser utilizada como técnica de análise de superfícies, sendo uma ferramenta muito poderosa na engenharia de superfícies [58].

O processo Auger ocorre seguindo quatro passos, como mostrado na Figura 4.11:

- Ionização do átomo com uma radiação de energia elevada (feixe de elétrons, prótons ou raios-X) que permite a remoção de um elétron do interior do átomo.
- Rearranjo eletrônico de modo que a lacuna inicialmente formada seja preenchida com um segundo elétron de um dos níveis mais externos.
- Para compensar o balanço energético dos processos acima referidos pode libertar-se um terceiro elétron, o elétron Auger, ou ocorrer a emissão de fótons, Figura 4.11.
- A energia cinética dos elétrons Auger emitidos permite a identificação dos elementos presentes na superfície.
-

Figura 4.11. Desenho esquemático de estágios no processo de emissão de elétrons Auger.



Na prática, a espectroscopia Auger permite quantificar o teor de diferentes elementos presentes na amostra em análise, por meio de calibrações elementares individuais feitas com o uso de padrões conhecidos para determinar os fatores de sensibilidade da técnica, isto é, intensidade do espectro em função da concentração de um elemento específico. Utilizando-se uma corrente conhecida de feixe de elétrons, o sinal Auger é medido em relação à curva-padrão de intensidade de emissão, tendo-se previamente determinado o fator sensibilidade relacionado a cada elemento, obtendo-se então a composição química do material desconhecido. Os picos de emissão Auger são identificados em termos de intensidade do pico da energia, característica associada a cada elemento, e o fator de sensibilidade aplicado permite calcular a concentração, X_x do elemento pela equação (4.1) [59]:

$$X_x = \frac{I_x / I_x^\infty}{\sum_{a=A,B} I_a / I_a^\infty}, \quad (4.1)$$

onde I_x e I_x^∞ são as intensidades de um determinado elemento constituinte do material desconhecido e a intensidade da espécie pura daquele material, respectivamente, e I_a e I_a^∞ são a soma das intensidades de todos os elementos detectados e a intensidade daqueles elementos em estado

puro, respectivamente. Fatores de sensibilidade de elementos podem ser obtidos de dados publicados, o que reduz a necessidade de se obter dados da espécime pura [60].

Apenas os elétrons originados nas camadas atômicas mais superficiais chegam a ser emitidos. Podemos perceber então, que os cuidados necessários com a amostra antes e durante a análise são requisitos básicos para que não se cometa o erro de estudar camadas de impurezas depositadas sobre a amostra [61].

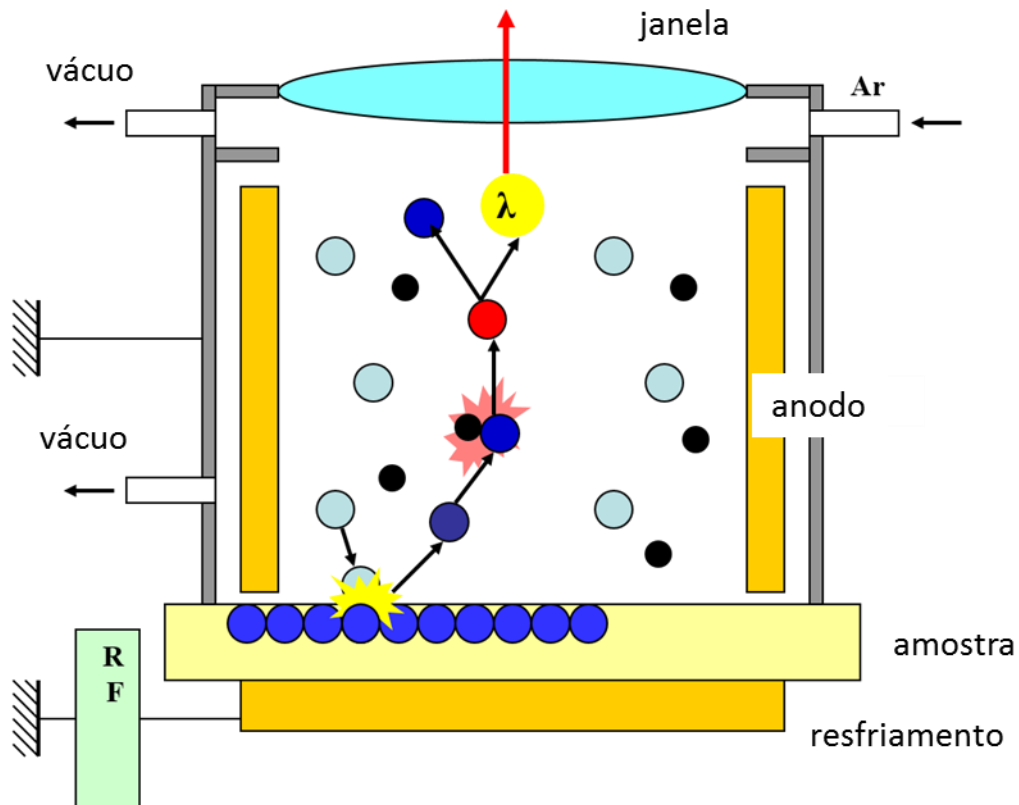
4.6. Espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente

A espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente, GDOES (ou também conhecida como GDS) propicia uma análise direta e rápida da composição de um material e também do perfil de profundidade de camadas em materiais sólidos como metais, polímeros e cerâmicos [62].

A espectroscopia por GDOES compreende de uma fonte de descarga luminescente (descarga *glow*) e um ou mais espectrômetros óticos. O princípio de sua operação pode ser considerado simples e um esquema do fenômeno está mostrado na Figura 4.12. Em uma descarga luminescente, um *sputtering* catódico é utilizado para remover camada por camada da superfície do material. Os átomos são removidos da amostra e vão para o plasma onde são excitados através de colisões entre elétrons ou átomos dos gases metaestáveis [62].

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

Figura 4.12. Esquema do princípio e fenômenos ocorridos durante a espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente [63].



O uso de detectores sólidos e equipamento de fotodiodo têm se tornado uma alternativa comum para tubos PM (tubos fotomultiplicadores). Esses detectores permitem a aquisição do espectro inteiro, ou pelo menos uma grande parte dele, mas são normalmente mais lentos (ou requerem um tempo de integração maior) que os tubos PM, assim não são adequados para aquisição de tempos muito pequenos utilizados para a análise de filmes finos [64].

Depois da calibração do equipamento, a emissão de uma descarga luminescente pode fornecer um perfil quantitativo de profundidade ou o perfil da composição de camadas em materiais.

O campo de aplicação da espectroscopia por emissão ótica de descarga luminescente é bastante extenso para a análise da composição de vários materiais, assim como análise de composição de camadas orgânicas,

tratamentos termoquímico (cimentação, nitretação, carbonitretação), tratamentos eletroquímicos e outros [65].

4.7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida, desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que ocorra a vibração da ligação química e esta apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar devido a essa vibração. Em particular, na aproximação de Born-Oppenheimer e aproximações harmônicas, isto é, quando o hamiltoniano molecular correspondente ao estado padrão eletrônico, ele pode ser aproximado por um oscilador harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio, e as frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação relacionada ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada ponta dela. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag) e rotação.

A fim de se fazer medidas em uma amostra, um feixe de radiação infravermelha passa pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada, conforme mostrado na Figura 4.13. Pode-se registrar a quantidade de energia absorvida ou até mesmo espalhada, mas na espectroscopia IV é mais comum utilizar a energia transmitida, ou seja, a energia que sobra após a amostra absorver a radiação incidente. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente $4000-400\text{ cm}^{-1}$) um gráfico pode ser construído, sendo a abscissa o valor da energia (lembrando que a equação de Planck relaciona comprimento de onda com energia), em que comumente utiliza-se "número de onda" (unidade cm^{-1}) e transmitância em % no eixo vertical. Quando olhando para o gráfico de uma substância, um usuário experiente pode identificar informações dessa substância nele como mostrado nos exemplos da Figura 4.14.

Figura 4.13. Esquema do funcionamento da medida de um espectrômetro de infravermelho.

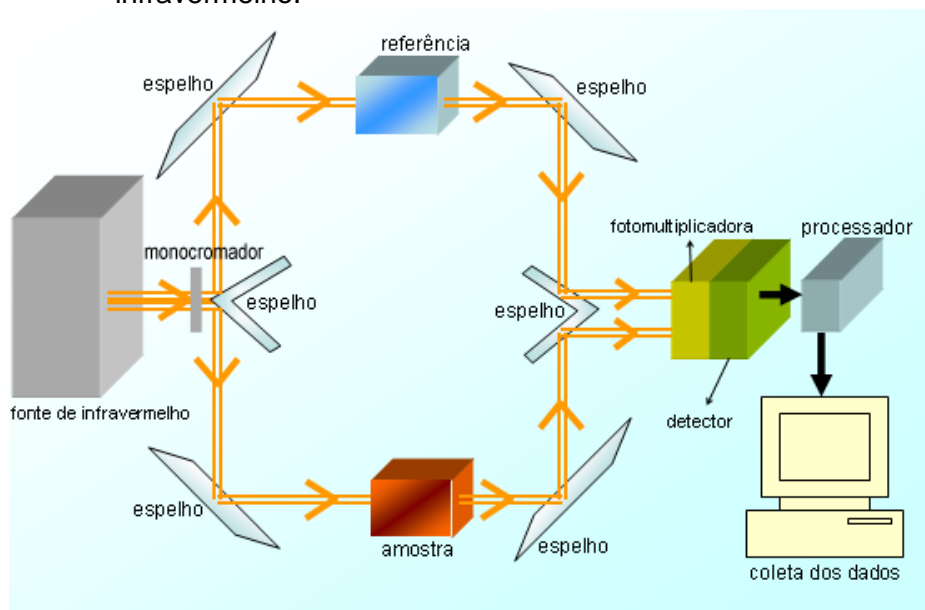
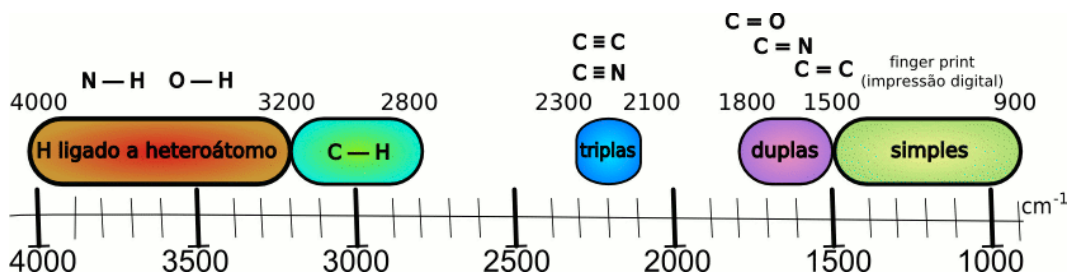


Figura 4.14. Exemplos de ligações comumente detectadas em polímeros por espectroscopia de infravermelho.



A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da radiação infravermelha, a radiação IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

Os espectrofotômetros FTIR são mais baratos do que os convencionais porque é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. Em adição, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica porque as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se façam múltiplas leituras de uma mesma amostra e se tire a média delas, aumentando assim a sensibilidade da análise. Devido às suas várias vantagens, virtualmente todos os espectrofotômetros de infravermelho modernos são de FTIR.

4.8. Medidas de ângulo de contato

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato Θ . Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 4.15.

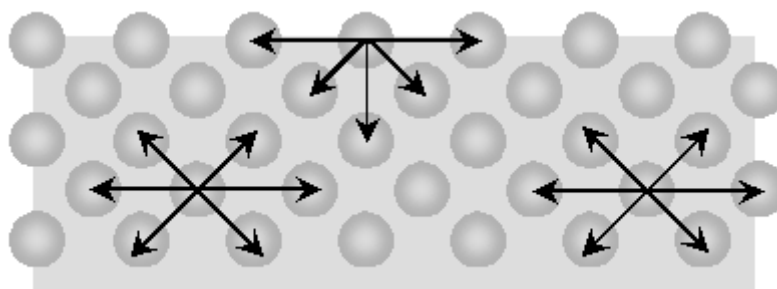
Figura 4.15. Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.



O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) agindo em todas as direções estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido (Figura 4.16). Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial.

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas.

Figura 4.16. Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.



Nos trabalhos realizados por este grupo, o ângulo de contato é determinado por um goniômetro automatizado que, através de uma câmera CCD, captura a imagem da gota depositada sobre o material. Um programa de tratamento de imagens determina o perfil desta gota e então calcula o ângulo de contato. Mediu-se θ com um líquido polar (água deionizada).

4.9. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar, em poucos segundos, informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação.

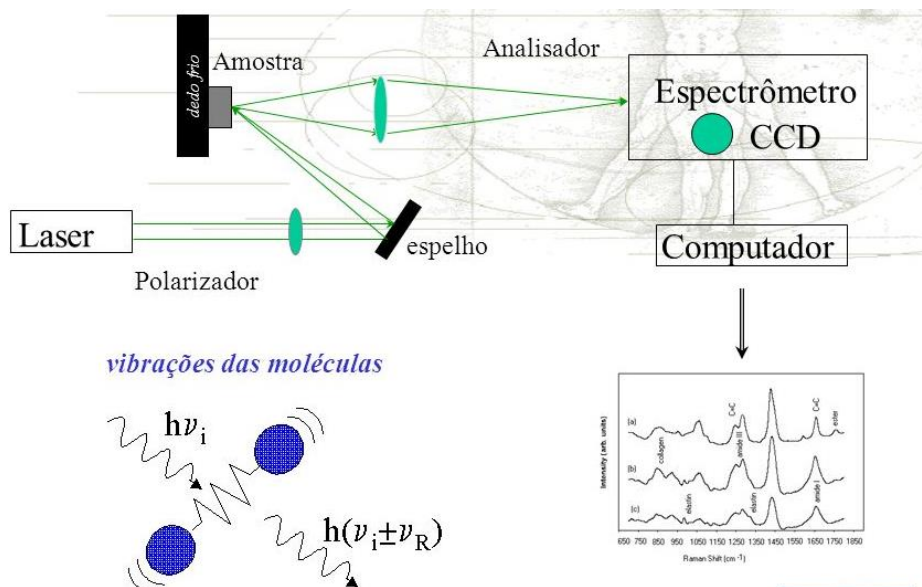
Sua análise se baseia na luz, monocromática, colimada, coerente e de determinada frequência, espalhada ao incidir sobre o material a ser estudado, cuja maior parte da luz espalhada também apresenta a mesma frequência daquela incidente. Somente uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente frente às rápidas mudanças de frequência, devido à interação da luz com a matéria, e é uma característica intrínseca do material analisado e independe da frequência da luz incidente.

A luz que manteve a mesma frequência da incidente não revela qualquer informação sobre o material e é chamada de espalhamento Rayleigh, mas aquela que mudou revela a composição molecular deste mesmo e é conhecido como espalhamento Raman. Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra em questão, não sendo necessário fazer

uma preparação especial no material. Além do mais, não há alteração na superfície que se faz a análise. O esquema do funcionamento de um espectrômetro Raman moderno é mostrado na Figura 4.17.

Na prática, um feixe de radiação laser de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ($E = h\nu$ ou $E = h.c.\lambda^{-1}$). Isto gera uma assinatura da composição química de cada material irradiado. O espalhamento inelástico pode ser subdividido em dois tipos: Stokes e anti-Stokes. O efeito Stokes ocorre quando as moléculas recebem a energia no seu estado fundamental, e o anti-Stokes a molécula já está em estado excitado [66]. Efeito Raman também gera três modelos vibracionais nas moléculas: *bend*, *symmetric or asymmetric stretch* [68]. Sendo o número de modelos vibracionais traduzidos pelas seguintes fórmulas matemáticas: $3n-6$ para moléculas não lineares, por exemplo: água (H_2O) e $3n-5$ para moléculas lineares, por exemplo gás carbônico (CO_2), sendo que n representa número de átomos da molécula.

Figura 4.17. Esquema simplificado do funcionamento de um espectrômetro Raman computadorizado [67].



A banda de deslocamento Raman, a diferença de energia entre a incidida e a espalhada, é tipicamente descrita como número de onda (*wavenumber*). A unidade mais usada é cm^{-1} , onde isso é equivalente a joule dividido pelo fator de conversão (hc), onde h é constante de Planck e c é a velocidade da luz [68].

4.10. Nano indentação

O ensaio de penetração em escala nanométrica, ou nanoindentação, é uma técnica utilizada para medir propriedades mecânicas de filmes finos, de materiais com superfícies modificadas e de revestimentos. O penetrador mais utilizado nos ensaios de nanoindentação é o de ponta de diamante, tipo Berkovich, que possui a geometria de uma pirâmide regular de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de $65,3^\circ$ com a normal à base, de tal forma que se tem a mesma relação profundidade-área apresentada pela ponta tipo Vickers [69].

As duas propriedades mecânicas mais frequentemente medidas utilizando-se a técnica de nanoindentação são o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H). No método utilizado, essas grandezas são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas (carregamento e descarregamento) [69].

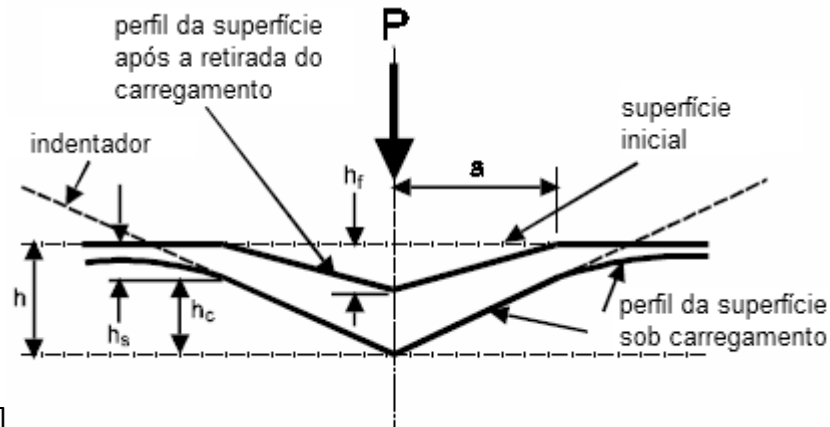
A Figura 4.18 mostra uma representação esquemática de uma seção da depressão durante uma indentação. Em qualquer instante durante a carga, o deslocamento total do penetrador (h) é dado pela equação 4.2:

$$h = h_c + h_s, \quad (4.2)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. A carga máxima e o deslocamento são dados por $P_{\text{máx}}$ e $h_{\text{máx}}$, respectivamente. Durante o descarregamento, as deformações elásticas h_e são recuperadas e, quando o penetrador está totalmente fora da amostra, a profundidade da impressão residual é h_f , equação 4.3. Portanto, tem-se:

$$h_{\text{máx}} = h_c + h_s = h_f + h_e. \quad (4.3)$$

Figura 4.18. Representação esquemática de uma seção da depressão produzida pela nanoindentação.



Fonte [64]

Para punções de geometria simples, as relações entre carga e deslocamento durante uma operação de descarregamento podem ser dadas pela equação 4.4 [69]:

$$P = \alpha h_e^m, \quad (4.4)$$

nde α e m são constantes que dependem do material.

Neste tipo de ensaio, a dureza (H) é definida como a pressão média que o material suporta sob a ação da carga máxima, dada pela equação 4.5:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A}, \quad (4.5)$$

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

A área de contato projetada para a carga máxima, admitindo-se que o penetrador não se deforma significativamente, é descrita pela equação 4.6:

$$A = F(h_c) , \quad (4.6)$$

onde $F(h_c)$ é uma função matemática obtida durante a calibragem da ponta. Para um penetrador Berkovich, utilizado nestes ensaios, tem-se a equação 4.7:

$$A = 24,5h_c^2 \quad (4.7)$$

A profundidade de contato é dada pela equação 4.8:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - h_s \quad (4.8)$$

O deslocamento do perímetro de contato, por sua vez, é dado pela equação 4.9:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} , \quad (4.9)$$

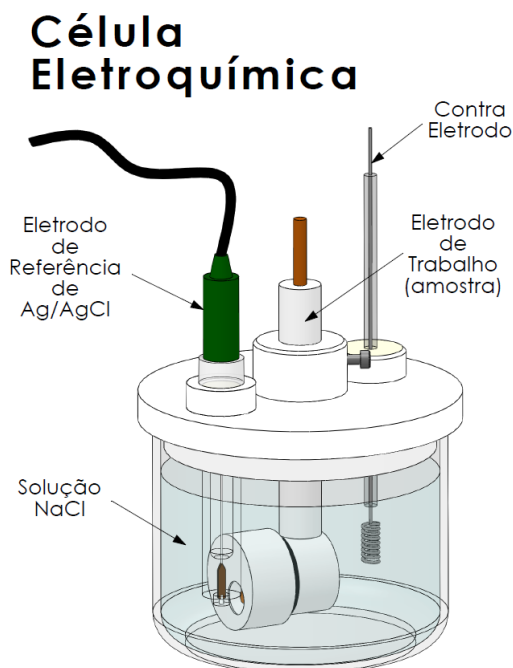
onde ε assume valores iguais a 1.0, 0.75 ou 0.72, de acordo com a geometria da ponta do penetrador, sendo, respectivamente, plana, parabolóide e cônica.

A unidade de dureza Vickers é dada por kgf/mm². A dureza do material pode ser representada em unidade do SI [Pascal (Pa)] [69].

4.11. Teste de corrosão

O levantamento de curvas potenciodinâmicas realiza-se através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, mergulhados em um eletrólito. Fechando-se o circuito externo, observa-se uma diminuição dessa diferença de potencial com o tempo. O potencial do anodo aproxima-se ao do catodo, e do catodo aproxima-se do anodo. Tem-se então o que se chama de polarização dos eletrodos. Na Figura 4.19 está mostrada uma ilustração da célula eletroquímica usada para realização dos testes no LAP.

Figura 4.19. Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada para realização dos testes de corrosão por potencial eletrodinâmico.



A polarização de um metal pode ser feita de três modos: polarização por concentração, por ativação e ôhmica [70]. A polarização que se utilizou neste trabalho foi a por ativação.

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

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

Os dados dos ensaios foram obtidos em um potenciostato PGSTAT 302N da AUTOLAB interfaceado com o programa GPES. Este sistema pertencente ao LAP permite varreduras de potencial ou corrente com velocidades pré-estabelecidas. Em princípio, quanto menor a corrente, menor a taxa de corrosão.

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

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

Quanto mais positivo for o potencial apresentado, menor será a tendência deste material ao processo corrosivo [70].

4.12. Medidas de atrito e desgaste

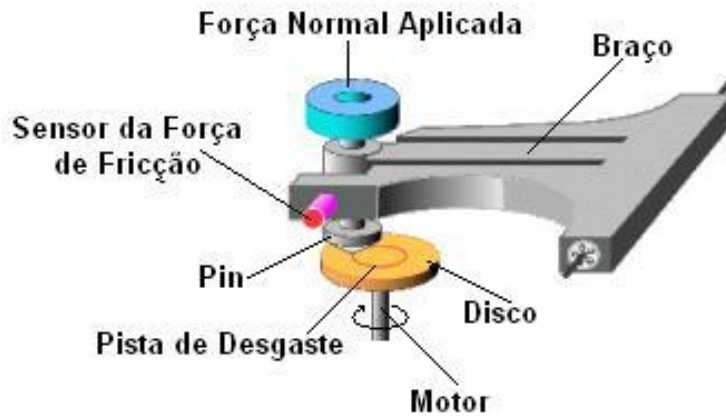
A análise de atrito e desgaste da liga neste trabalho é feita através do método pino sobre disco ("pin-on-disc"), cujo esquema experimental está apresentado na Figura 4.20. O equipamento "CSM-Instruments Pin-on-disk Tribometer", SN 18-313, pertence ao LAP (Laboratório Associado de Plasma), do INPE.

Segundo a norma ASTM G99-95a [71], esse método descreve o procedimento laboratorial para determinar o desgaste de materiais durante deslizamento em equipamento do tipo pino-sobre-disco. O coeficiente de atrito também pode ser determinado. Materiais são testados aos pares: um pino (cujo formato da ponta pode variar) e um disco plano. O material a ser analisado pode compor tanto o pino como o disco e a máquina de ensaio pode fazer girar um ou outro. Nos dois casos a trilha de desgaste é um círculo na superfície do disco.

O pino é pressionado contra o disco com uma carga específica, normalmente por um braço ou alavanca ligado a pesos, como mostra o esquema na Figura 4.20.

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

Figura 4.20. Esquema do sistema pino-sobre-disco [72].



O desgaste é determinado através da medida da espessura da trilha de desgaste, que deve ser convertida para volume de desgaste em milímetros cúbicos. O volume de desgaste nesse caso (quando não há desgaste significativo do pino) deve ser calculado pela expressão (4.10):

$$\text{volume perdido do disco} = 2\pi R \left[r^2 \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad (4.10)$$

onde: R = raio da trilha de desgaste

d = largura da trilha de desgaste

r = raio do pino

O coeficiente de desgaste K pode ser calculado através da expressão (4.11):

$$K = \frac{V}{N.L} \quad (4.11)$$

onde: V = volume perdido

N = distância percorrida em metros

L = carga aplicada em Newtons

O coeficiente de atrito (COF), muitas vezes simbolizados pela letra grega μ , é um valor escalar adimensional que descreve a relação entre a força de atrito entre dois corpos e a força de pressão entre os dois juntos. O coeficiente de atrito depende dos materiais usados; por exemplo, aço em gelo tem um baixo coeficiente de atrito, enquanto a borracha no pavimento tem um elevado coeficiente de atrito. Coeficientes de atrito partem perto de zero para maior do que um.

Atrito estático é o atrito entre duas ou mais objetos sólidos que não estão em movimento relativamente um ao outro. Por exemplo, a fricção estática pode impedir que um objeto deslize para baixo numa superfície inclinada. O coeficiente de atrito estático, normalmente indicada como μ_s , é normalmente mais elevado do que o coeficiente de atrito cinético μ_c .

Fricção cinética (ou dinâmico) ocorre quando dois objetos se movem relativamente um ao outro ao se esfregarem juntos (como um tremó no chão). O coeficiente de atrito cinético é normalmente indicado como μ_c , e é usualmente menor do que o coeficiente de atrito estático para os mesmos materiais [71].

4.13. Tipos de desgaste

Desgaste é a perda progressiva de material devida ao movimento relativo entre a superfície e a substância com a qual entra em contato. Estão relacionados com interações entre as superfícies e, mais especificamente, a remoção e a deformação do material sobre uma superfície como resultado da ação mecânica da superfície oposta. A necessidade de movimento relativo entre as duas superfícies de contato e mecânica inicial entre asperezas é uma importante distinção entre desgaste mecânico em comparação com outros processos com resultados semelhantes.

Os principais tipos de desgaste incluem abrasão, atrito (adesão e coesão), erosão e corrosão. Desgaste pode ser minimizado através da modificação das propriedades de superfície de sólidos em um ou mais processos de engenharia de "superfície" (também chamada de

acabamento de superfície), ou por utilização de lubrificantes (por desgaste por fricção ou adesiva).

4.14. Testes de aderência

A adesão é a tendência das partículas ou superfícies desiguais de agarrar-se uma ao outra (similarmente, coesão refere-se à tendência das partículas ou superfícies semelhantes ou idênticas de se agarrar umas as outras). As forças que causam adesão e coesão podem ser divididas em vários tipos. As forças intermoleculares são responsáveis pela função de vários tipos de adesivos e de fita adesiva nas categorias de aderência química, adesão dispersiva, e adesão difusora.

Materiais adesivos preenchem os vazios e poros das superfícies e mantem as superfícies em conjunto pelo encaixe. Outros fenômenos interligados são observados em diferentes escalas de comprimento. A costura é um exemplo de dois materiais que formam uma ligação mecânica em larga escala, constituindo um velcro numa escala média, bem como alguns adesivos têxteis (cola) que se formam em pequena escala.

Adesão química ocorre quando os átomos da superfície de duas superfícies separadas formam ligações iônicas, covalentes ou de hidrogênio. O princípio de engenharia por trás da adesão química, nesse sentido, é bastante simples: moléculas de superfície podem se ligar e em seguida as superfícies serão ligadas por uma rede deste tipo de ligação citada. E vale a pena mencionar que essas forças iônicas e covalentes atraentes são eficazes somente em distâncias muito pequenas - menos de um nanômetro. Isto significa, em geral, que não só as superfícies com o potencial de ligação química precisam ser levadas muito próximas entre si, mas também que essas ligações são bastante frágeis, uma vez que as superfícies em seguida, precisam ser mantidas juntas.

Na adesão de dispersão, também conhecida como fisiossorção, dois materiais são mantidos juntos por forças de Van der Waals: a atração entre duas moléculas acontece porque cada uma delas tem uma região

de cargas opostas, uma ligeiramente positiva e outra ligeiramente negativa. Este exemplo é mostrado nas Figuras 4.21 e 4.22. No caso simples, tais moléculas são, por conseguinte, polares com respeito à densidade de carga média, embora em moléculas maiores ou mais complexas, pode haver múltiplos "polos" ou regiões de maior carga positiva ou negativa. Estes polos positivos e negativos podem ser um estabelecimento permanente de uma molécula (forças de Keesom) ou um efeito transitório que pode ocorrer em qualquer molécula, como o movimento aleatório dos elétrons dentro das moléculas, o que pode resultar numa concentração temporária de elétrons em uma região (forças de London) [73].

Figura 4.21. Coesão faz com que se formem gotas d'água, e a tensão superficial faz com que sejam quase esféricas, e a adesão as mantém no lugar.



Figura 4.22. As gotas de água são mais planas em uma flor de Hibiscos que mostra uma melhor aderência.



A força da adesão entre dois materiais depende de qual dos mecanismos acima ocorrem entre os dois materiais e a área da superfície sobre a qual ocorre o contato de dois materiais. Materiais que são molháveis tendem a ter uma área de contato maior do que aqueles que não o fazem. Isto depende da energia de superfície dos materiais.

Materiais de reduzida energia superficial tais como polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno e polioxietileno são difíceis de formar ligação sem preparação especial da superfície.

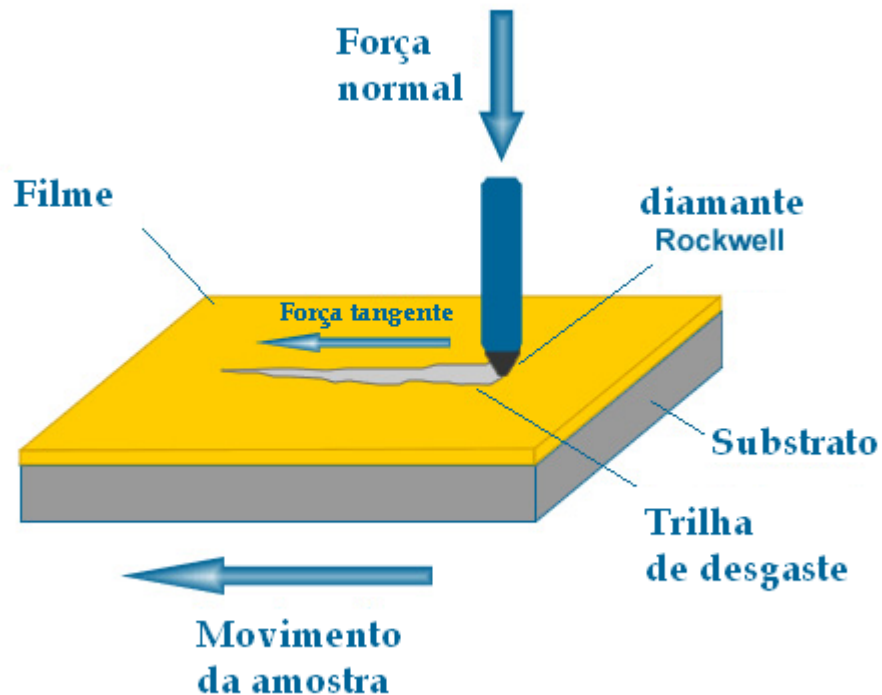
A tensão interfacial de um líquido e um sólido estão diretamente relacionados com a capacidade de umedecimentos líquidos (em relação ao sólido), e assim, pode-se extrapolar que a coesão aumenta em líquidos não molhantes e diminui em líquidos molhantes.

Segundo a norma (ABNT 11003 [74]), o chamado teste da fita é aplicável à avaliação de aderência sobre substratos sólidos (metálicos) de uma ou mais camadas de cobertura (tintas ou filmes). Em caso de sistemas de pintura, o ensaio deve ser executado acompanhando a aderência de cada demão sobre a anterior. Risca-se a superfície do material com riscos

cruzados e aplica-se uma fita 3M sobre os riscos. O material não pode sair junto com a fita quando esta for retirada da superfície.

Quando o filme está bem aderido e a fita não é forte o suficiente para se romper o filme, utiliza-se o teste de riscamento. O teste de riscamento linear é feito em um tribômetro onde, uma ponta de elevada dureza, geralmente diamante, é aplicada sobre a superfície com movimento linear constante, e ao longo do tempo, a força é aumentada de forma linear. O teste é acompanhado por sensores de atrito e acústico, além das imagens, até o rompimento do filme ou até a ponta atingir o substrato, como mostrado na Figura 4.23. No momento da ruptura do filme, os sensores acústicos e de atrito, assim como o da força, respondem indicando a falha na adesão do filme. A força no momento da falha é chamada de força crítica de ruptura.

Figura 4.23. Esquema de um teste de riscamento dinâmico.



4.15. Teste de resistência a descarga superficial

Para os ensaios de descarga elétrica em alta tensão (HV), foi utilizado um circuito oscilador de meia onda senoidal LC, construído em nosso laboratório de eletrônica do LAP-INPE para essa finalidade, como mostrado na Figura 4.24. Este circuito é composto por dois capacitores de $1\mu\text{F} / 600\text{ V}$ e por duas bobinas de ignição de carro conectados em paralelo [75, 76]. A fim de gerar pulsos de alta tensão nos enrolamentos secundários de ambas as bobinas são ligadas positivamente e negativamente, como mostrado na Figura 4.25, que dá uma visão geral do circuito. Com a tensão total de carga DC, um pico de pulso diferencial de cerca de 60 kV é aplicado entre os terminais positivo e negativo. A duração do impulso é da ordem de $100\ \mu\text{s}$ e a ruptura do dielétrico testado ocorre normalmente perto do pico da descarga. A voltagem máxima atingida é chamada de voltagem de ruptura ou BD (breakdown). Para os testes tendo o ar como dielétrico, obteve-se 10 kV para o pico de voltagem diferencial. Dividindo-se pela distância de 3 mm entre os eletrodos, calculou-se uma rigidez dielétrica para o ar da ordem de 3 kV/mm (ver Fig. 4.25) [77].

Figura 4.24. Circuito equivalente do sistema utilizado para gerar os pulsos de alta voltagem e realizar os testes de rigidez dielétrica em amostras de dielétricos cerâmicos e poliméricos.

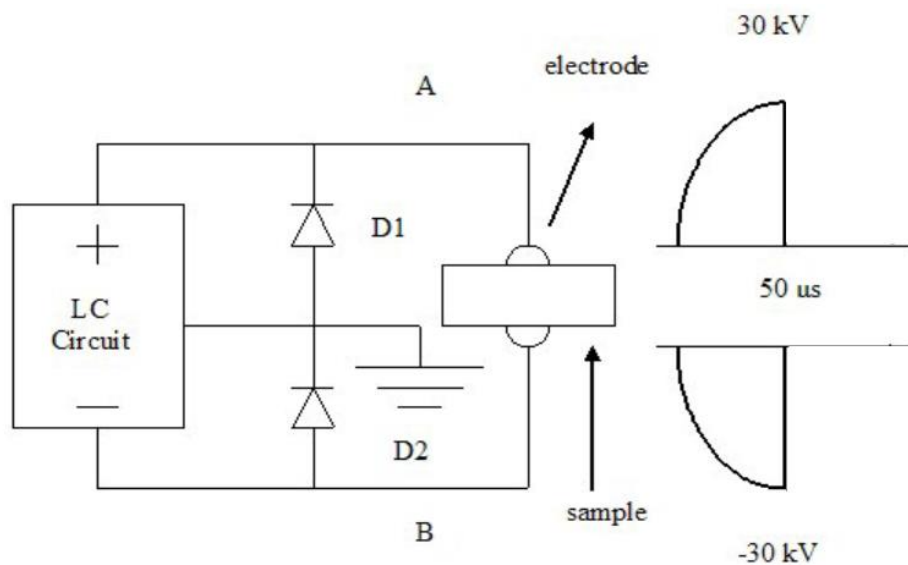


Figura 4.25. Arranjo experimental montado no laboratório de eletrônica dos laboratórios associados de plasma, INPE, para testes de rigidez dielétrica.



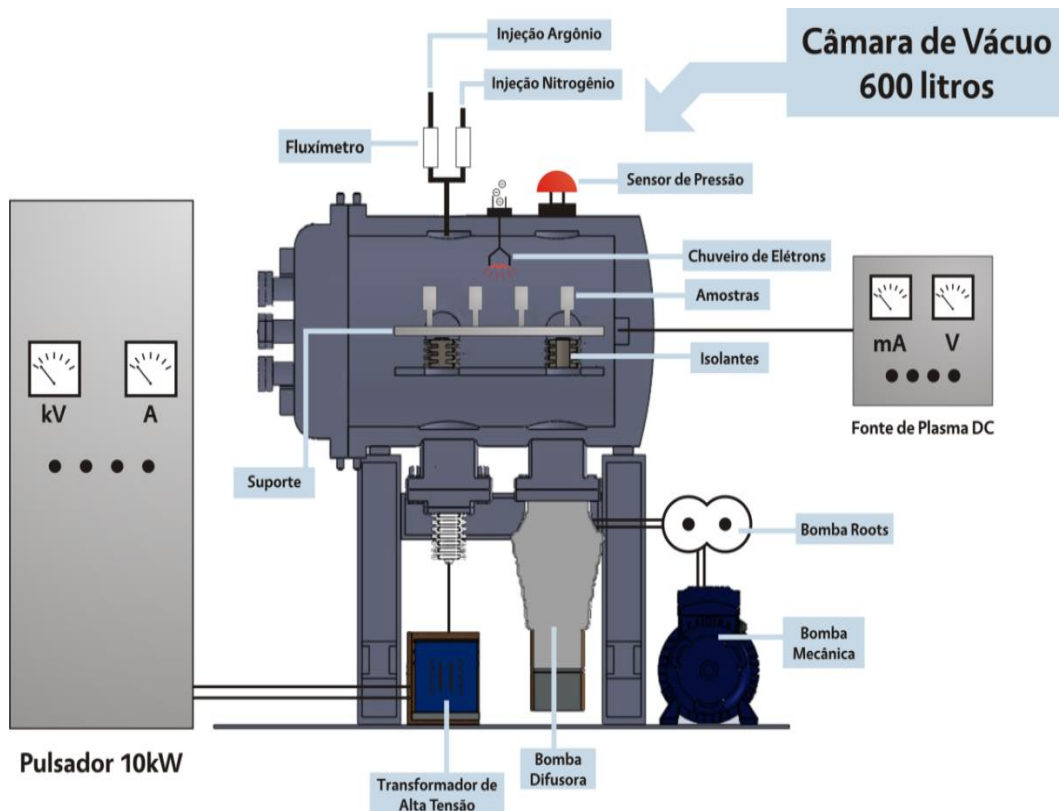
5 METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado utilizando dois sistemas distintos de pulsadores, um com alta taxa de repetição de pulsos (LIITS) e tensões menores (1 kHz e 5 kV) e outro com baixa taxa de repetição de pulsos (Blumlein) e altas tensões (100 Hz e 30 kV).

5.1. Sistema 3IP com grande volume e alta taxa de repetição de pulsos

Os dispositivos utilizados para o funcionamento do sistema 3IP estão representados na Figura 5.1. O sistema gerador de pulsos de alta tensão utilizado é alimentado por um pulsador adquirido da empresa Plasma-LIITS (Campinas-SP) com tensão nominal máxima e uma corrente de 1,0 kV/ 250 A. Ele encontra-se conectado a um transformador de pulso de alta tensão (STANGENES) com potência média máxima nominal de 10 kW (25 kV/10A nominal). O sistema de vácuo é composto por uma câmara de aço inoxidável de 600 litros adquirida da empresa FCA e bombas de vácuo da empresa Edwards, sendo uma bomba mecânica E2M80 (de 1 atm até 1 Pa), uma bomba roots EH250 (de 10 até 1 Pa), e uma bomba difusora (de 0,1 Pa até 1×10^{-5} Pa), como mostra a Figura 5.1.

Figura 5.1. Desenho esquemático usado para o experimento 3IP em modo lote (batch mode).

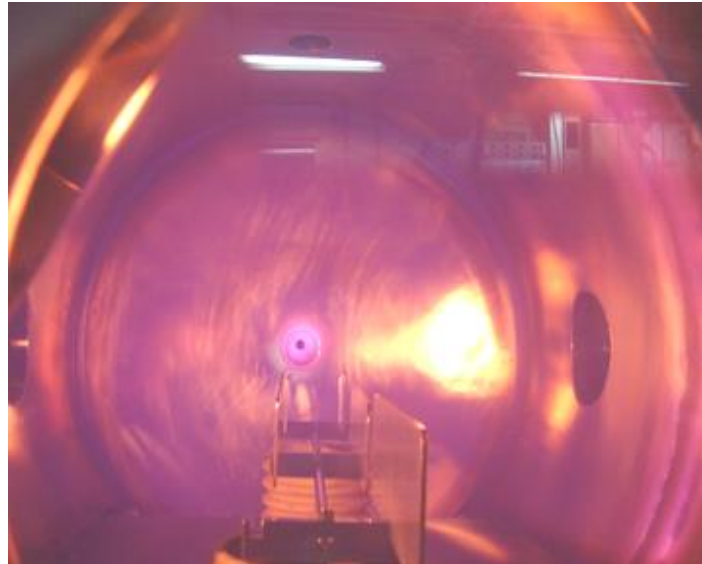


5.1.1. Montagem de tratamento no modo lote em suportes planos convencionais

O novo gerador de pulsos AT foi preparado para atingir alta potência média (10 kW nominal) utilizando-se tecnologia de estado sólido e um transformador de pulso, em vez de se usar um pulsador convencional baseado em tetrodos (tubos rígidos) com capacitores de armazenamento de AT. No geral nesta fase foram utilizados plasma de nitrogênio e pulsos de 10 kV, 30 μ s de largura e 1 kHz. Uma grande câmara de vácuo é muito importante para o tratamento de componentes com grandes áreas e para processamento de várias peças simultaneamente, em modo lote. Isso é necessário em aplicações industriais e em casos que requerem processamento de alta qualidade como em componentes espaciais ou de área médica. Em trabalhos paralelos ao nosso, foram testados neste sistema tratamentos com diferentes peças e montagens, com várias peças de alumínio sendo tratadas ao mesmo tempo como mostrado nas

Figura 5.2 e Figura 5.3, além do tratamento de uma manta de fibra de carbono entrelaçada de grande área (20 cm²), mostradas na Figura 5.4.

Figura 5.2. Amostras planas de alumínio 2024 e 6061 sendo tratadas por argônio e/ou nitrogênio na câmara de vácuo. As amostras foram dispostas ao longo da câmara de vácuo e presas pela borda.



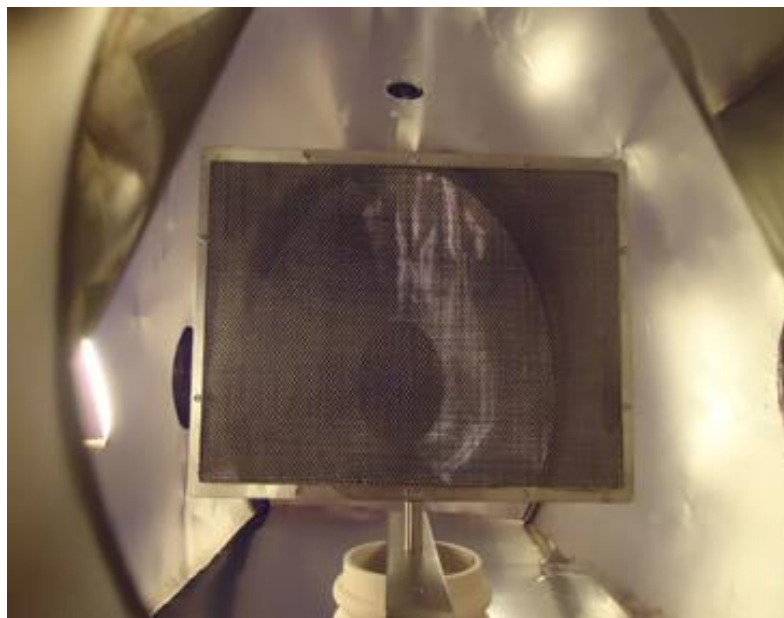
O tratamento no alumínio foi empregado para testar uma melhoria na adesão de tintas e filmes como pré-tratamento na conversão anodizante (Halodine) aplicado em peças espaciais. O tratamento em alumínio também foi testado na melhoria de proteção contra corrosão em ambientes agressivos.

Uma fibra de carbono foi tratada por plasma de argônio e por 3IP de nitrogênio ou argônio para aplicação na construção de compósitos aeronáuticos. O ataque por plasma e 3IP tem por objetivo aumentar a adesão da fibra em uma matriz epóxi. Ainda, suportes de aço inoxidável maciços foram usados para testar o uso de 3IP de nitrogênio na inibição do efeito de soldagem a frio por atrito, simulando as peças usadas no sistema de imageamento do satélite CBERS que apresentaram este problema.

Figura 5.3. Amostras planas de alumínio 2024 tratadas por 3IP de nitrogênio em nova configuração. Aqui elas foram presas e suspensas, onde o tratamento visava alcançar uma melhoria na resistência à corrosão para aplicação no sistema espacial e aeronáutico.



Figura 5.4. Manta de fibra de carbono exposta ao plasma e/ou 3IP de nitrogênio e/ou argônio para aumentar a aderência da superfície da fibra.



Todos estes testes foram realizados por alunos e pesquisadores participantes do grupo LAP-INPE somado a alguns colaboradores parceiros, pertencentes a outras instituições como a Universidade Estadual Paulista de Guaratinguetá (UNESP-FEG) e o Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA). Estes testes não estão ligados diretamente a este trabalho, porém foram importantes na familiarização e otimização do novo sistema que seria usado para aplicação direta em tratamentos por 3IP no modo em lote.

Inicialmente, portanto, este novo sistema de pulsador com controle por corrente (em comparação com o sistema Blumlein controlado pela tensão) foi direcionado especialmente para tratamentos 3IP de nitrogênio em peças de aço inoxidável 304 (AISI 304) em que se simulam as peças usadas no satélite, já descritas anteriormente na introdução. Para facilitar os testes, além dos suportes maciços, mantendo a proporção de área e massa das peças reais, amostras de aço inox presas nestes suportes foram tratadas e caracterizadas. O objetivo principal foi estudar o efeito tribológico e as propriedades de resistência mecânica das peças do satélite (aqui representadas pelo suporte e amostras a eles fixadas) quando tratadas no modo lote. Utilizando a câmara de vácuo de grande volume, foram testados os efeitos e resultados dos tratamentos com apenas um suporte no novo sistema, seguida da montagem com três suportes em linha. Por último, foram colocados cinco suportes simulando o tratamento em lote (*batch processing*).

Para os testes iniciais do processo de 3IP no sistema, utilizaram-se diversas amostras de aço inox AISI 304 com 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura colocadas em um único suporte, também de aço inox, como mostrado na Figura 5.5.

E então, como um teste preliminar para processamento em lote de componentes, três suportes foram dispostos no interior da câmara de vácuo, espaçados entre si em mais de 20 cm e isolados das paredes da câmara de vácuo, como mostrado na Figura 5.6. Os suportes de amostras

foram ligados eletricamente entre si e submetidos ao tratamento 3IP recebendo os pulsos diretamente ao mesmo tempo.

Figura 5.5. Montagem inicial com uma torre e várias amostras no novo sistema de vácuo e pulsador, operando com 3IP de nitrogênio.

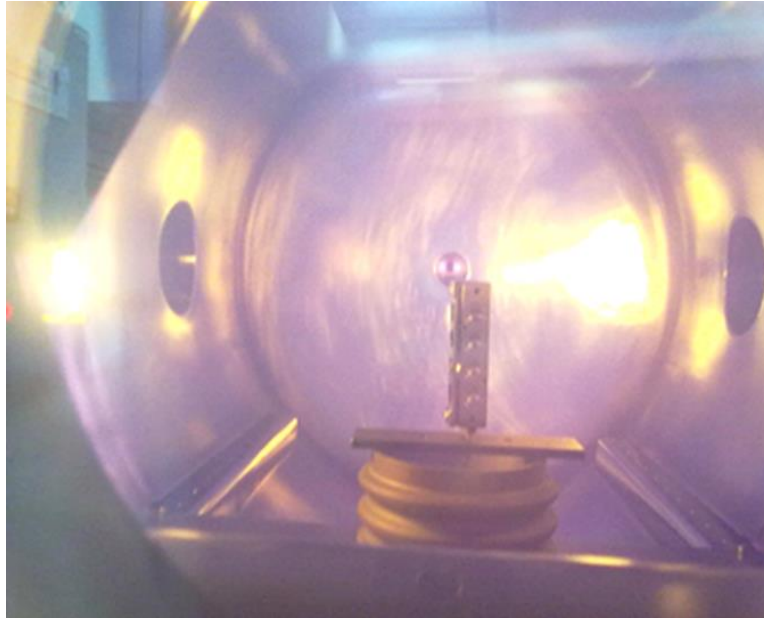
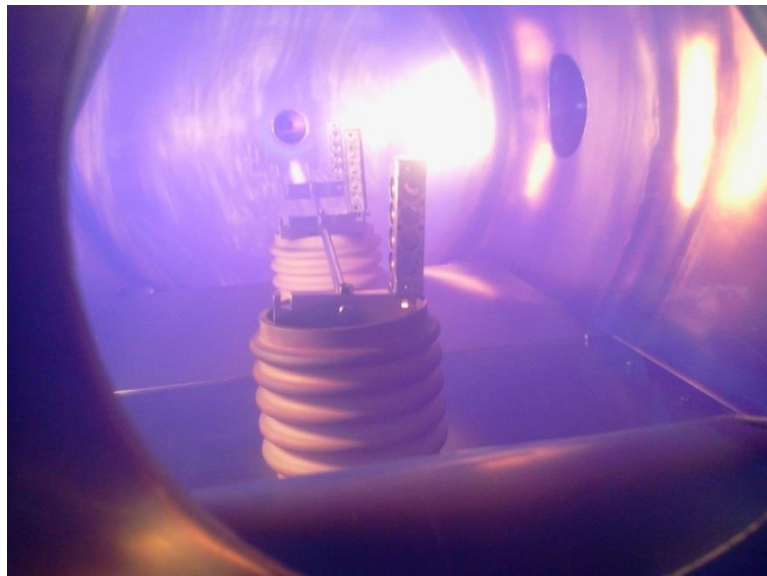


Figura 5.6. Montagem de três suportes de aço inox em linha, eletricamente ligados entre si, tratados por 3IP de nitrogênio.



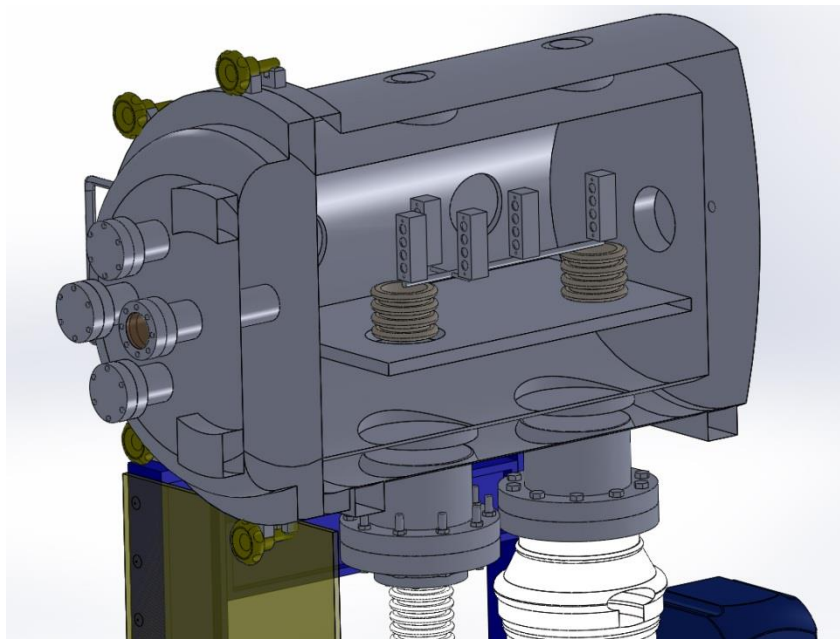
Um modo de processamento por 3IP em lote é uma demanda importante do projeto CBERS em que foi usada para tratar várias peças de trabalho ao mesmo tempo para se qualificar com sucesso as peças tratadas. A

nova unidade, incluindo a câmara de vácuo de 600 litros, foi adquirida pelo INPE. O gás precursor utilizado para a produção do plasma foi o nitrogênio. O processo 3IP foi aplicado utilizando 10 kV / 1 kHz / 40 μ s por pulsos durante 2 horas de tratamento, onde a temperatura mais alta foi de aproximadamente 400 °C. A temperatura pode ser acompanhada com ajuda de um pirômetro ótico. A medida é verificada acima de 250 °C, faixa em que o pirômetro (da marca Mikron) utilizado começa a medir. O formato e amplitude de pulso assim como a taxa de repetição foram medidas em um osciloscópio, utilizando-se uma ponta de prova de 1000:1 para as medidas de tensão e uma bobina de Rogowski com sensibilidade de 100 mV/A.

No terceiro e último cenário para suportes planos, foram utilizados 5 suportes. A pressão de tratamento foi em torno de 2 a 4 Pa e o tempo total de tratamento foi de 120 min. Pulsos de 7,5 kV / 40 μ s foram aplicados com taxa de repetição de 1 kHz. A pequena variação de pressão se fez necessária para manter uma boa estabilidade elétrica durante as descargas, evitando arcos elétricos que ocorreram sistematicamente em pressões menores. A redução na tensão de pulso ocorreu pelo fato do pulsador ser regulado pela corrente e com o incremento do número de peças e, portanto da área exposta ao plasma, uma maior corrente é drenada do sistema durante o tratamento, provocando uma redução na tensão máxima dos pulsos, causada pela limitação da potência do sistema. As amostras foram submetidas a um processo de limpeza de superfícies (remoção de óxidos ou impurezas) antes do tratamento por um bombardeamento de íons de argônio para os três cenários descritos acima. Cinco suportes de amostras (suportes com seção retangular) com múltiplas amostras de aço inox AISI 304, com 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, foram distribuídas no interior da câmara de vácuo. O 3IP de nitrogênio foi aplicado usando-se descarga luminescente com uma fonte de plasma operada a 250 mA e 300 V. Para facilitar a ruptura da descarga luminescente, um filamento de tungstênio de 0,5 mm de diâmetro e cerca de 15 cm de comprimento foi alimentado com uma tensão de 14 V. O filamento ainda tem a função de baixar o

potencial flutuante do plasma (de cerca de 300 V para cerca de 100 V) o que reduz o efeito de sputtering durante o período entre os pulsos (pulsos desligados) do tratamento. Os cinco suportes de amostras foram posicionados na geometria em forma de cruz, com distâncias de mais de 20 cm um do outro, como é mostrado na Figura 5.7. As temperaturas dos suportes de amostra foram monitoradas por um pirômetro óptico, com um limite inferior de 250 °C. Esta temperatura mínima para medição com o pirômetro ocorreu após cerca de 30 minutos decorridos do início do tratamento por 3IP. A temperatura mais alta alcançada foi cerca de 330 °C para este cenário com 5 suportes. Não foram utilizados aquecedores externos.

Figura 5.7. Montagem com 5 suportes de aço inox para tratamento 3IP em lote, operado com plasma de nitrogênio por descarga luminescente. Os suportes, ligados eletricamente entre si, recebem o pulso diretamente atraindo e implantando na superfície os íons de nitrogênio.

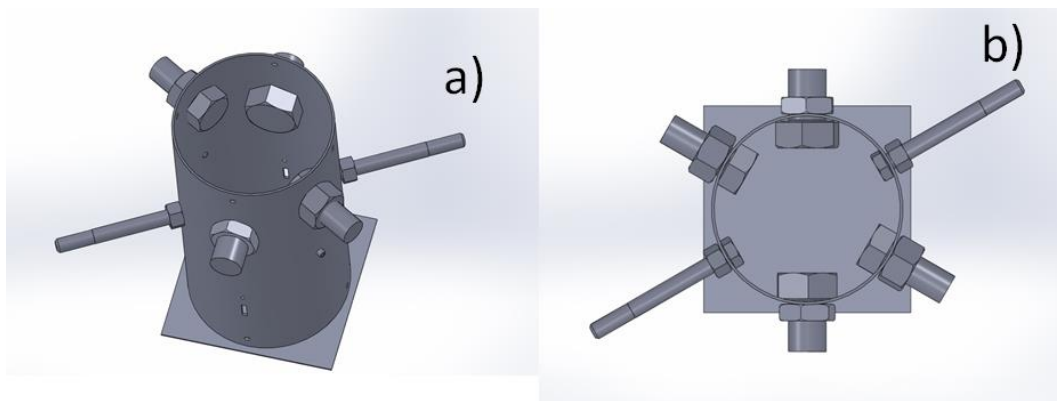


5.1.2. Montagem de tratamento em lote em suporte tubular

Combinando duas configurações, fixador tubular no lugar dos suportes planos (tipo torres) e um plasma de alta densidade do tipo catodo oco produzido dentro do tubo pelos pulsos negativos de alta tensão aplicados

diretamente ao tubo metálico (descarga luminescente de alta tensão em tubos metálicos), foi possível tratar vários componentes simultaneamente (modo em lote). Este novo método de operação do 3IP em desenvolvimento é retratado na Figura 5.8(a) e Figura 5.8(b). Um fixador para amostras e componentes foi montado utilizando um tubo de aço inox (diâmetro de 110 mm, comprimento de 200 mm e espessura de 2 mm). Tubos de tamanhos diferentes podem ser usados de acordo com a aplicação e capacidade do sistema.

Figura 5.8. Estrutura do fixador com componentes tridimensionais: a) Vista em perspectiva. b) Vista superior.



Componentes e peças com forma geométrica simples ou de tamanho reduzido podem ser montados dentro do tubo sem grande dificuldade. Componentes que possuem formas complexas e cantos vivos, como parafusos, facas e dispositivos de corte, podem ser tratados como todo ou apenas em uma área específica. Em dispositivos de cortes, por exemplo, a área de interesse a ser tratada será apenas no fio do corte. Montando adequadamente esses dispositivos, é possível expor apenas a área desejada dentro do tubo, tratando assim apenas o local desejado com boa precisão. Formas muito complexas e tridimensionais podem exigir manipulação e/ou tratamento mais longos.

Na maioria das vezes, no entanto, as peças requerem tratamentos de apenas uma pequena porção de todo o corpo [88]. Assim, é possível montá-las ao longo da parte interna do suporte tubular, conforme ilustrado

nas Figuras 5.8 (a) e (b), ficando exposto ao plasma somente a área da peça em que se deseja o tratamento. Como o plasma fica concentrado no interior do tubo, não existe preocupação com as partes externas ao tubo já que o plasma naquelas regiões possui densidade muito mais baixa e o tratamento 3IP na superfície exterior do tubo não é eficiente. Ao contrário da forma convencional de processamento por lote com muitas ligações elétricas necessárias para manter todas as peças no mesmo potencial [89, 90], a montagem dos componentes sobre a superfície interna do tubo simplifica as conexões e apresenta pouca complexidade. Desta forma, problemas com o vácuo também são evitados, pois não existe risco de vazamentos entre o suporte e os componentes (vazamento virtual). Além disto, ligações em série entre diversos suportes tubulares podem ser realizadas, desde que se tenha volume e potência necessária para se produzir o plasma de cátodo oco.

Segundo Sheridan [78], o comprimento de sobreposição da matriz de íons D é dada por:

$$D = \sqrt{\frac{-4\epsilon_0\phi_l}{en_0}} \quad (5.1)$$

onde ϕ_l é o potencial do tubo fixador e n_0 a densidade do plasma. Se o raio do tubo R_t é maior do que D , então a máxima energia de impacto dos íons na parede interior do tubo é quase igual à energia total aplicada pelo gerador de pulsos. No nosso caso, $D = 0,24$ cm, enquanto que $R_t = 5,5$ cm para $n_0 = 10^{11}$ cm⁻³. Então a condição de $D < R_t$ é obedecida no nosso caso e a descarga apresenta densidades elevadas por efeito de cátodo oco do tubo de suporte das amostras. Essa alta densidade pode ser facilmente alcançada em cátodos ocos [79], mas no presente experimento ela ainda não foi medida.

Os componentes reais do satélite, mostrados na Figura 5.9, são simulados por parafusos grandes conforme já mostrado na Figura 5.8 (a) e (b). Portanto, também foram utilizadas amostras de 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura para facilitar as caracterizações após o tratamento.

Não ocorreu arco elétrico ou instabilidades na parte de fora do tubo durante os testes, apesar dos parafusos utilizados possuírem formato pontiagudo e cantos vivos como nas roscas.

Figura 5.9. Peças reais utilizadas no sistema de travamento e fixação da objetiva da câmera MUX, utilizada no satélite da família CBERS. As duas partes funcionam como um sistema de trava com uma ponta e uma contra-ponta, que deve permitir sua remoção remotamente após lançamento e quando o satélite já estiver em órbita.



A pressão de tratamento medida neste caso foi em torno de 3 Pa e a duração máxima de tratamento da ordem de 120 min. Os pulsos de 3 kV/ 40 μ s foram aplicados numa taxa de repetição de 1 kHz. As amostras utilizadas foram polidas com lixas 350, 500, 600 e 1200 até ficarem espelhadas, com acabamento final dada por pasta de diamante de granulação de 1 μ m, 0,3 μ m e 0,1 μ m respectivamente. Para eliminar os resíduos do processo de polimento e possível gordura oriunda da manipulação, as amostras foram lavadas com água e detergente neutro, imersas em álcool isopropílico e submetidas a banho com ultrassom, durante 15 min. A secagem das amostras após a retirada do banho em álcool isopropílico é feita por jato de gás nitrogênio. A câmara de vácuo foi submetida a um processo de limpeza superficial antes do tratamento 3IP

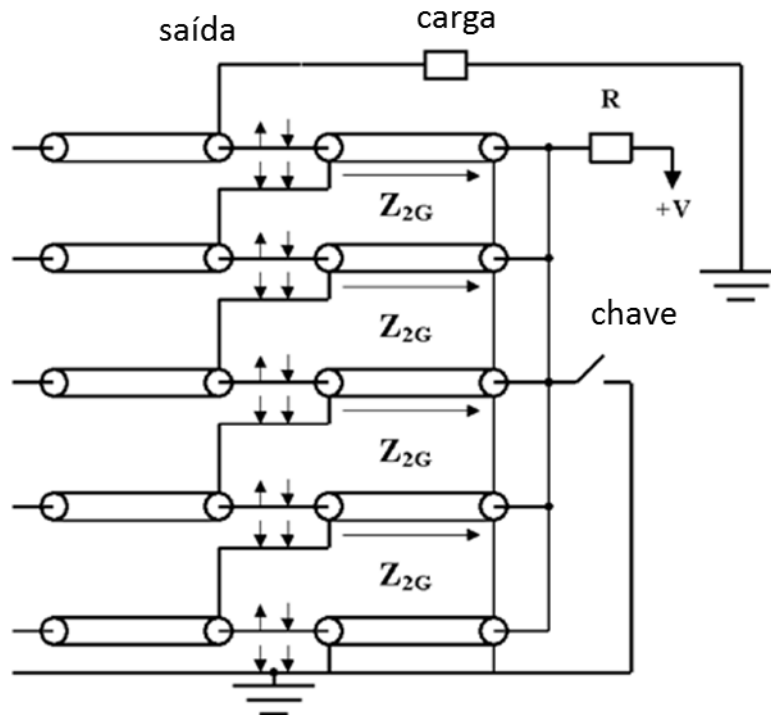
por meio de um bombardeamento de plasma de argônio, incluindo as amostras e suporte.

5.2. Sistema 3IP usando pulsador Blumlein com baixa taxa de repetição de pulsos

No grupo 3IP do LAP/INPE, uma linha Blumlein com pulsador de alta tensão de 100 kV /1 μ s foi utilizado com grande sucesso para melhorar as propriedades de superfície de vários materiais (aço inoxidável, polímeros, cerâmicas de PZT, etc.) por técnica 3IP [80, 81]. Na Figura 5.10 é mostrado o esquema elétrico da linha do pulsador original com empilhamento de cabos coaxial tipo bobina, antes da extensão de pulso. Dez linhas coaxiais de 100 m cada foram enroladas em torno de tubos cilíndricos de PVC com 400 mm de diâmetro para compactação, melhorando desta forma o ganho de eficiência do pulsador. Os tubos de PVC foram apoiados por uma estrutura metálica grande com dimensões 3 m \times 2 m \times 1,2 m. Dois cabos coaxiais URM67/50 Ω com carga máxima de 40 kV de 100 m ligados em série pelos seus condutores internos formam um estágio da Blumlein. A pilha completa é construída ligando-se os estágios adjacentes pelas blindagens do cabo coaxial (ver Figura 5.10). Sem perdas, o princípio de funcionamento da Blumlein empilhada é muito simples: uma fonte DC positiva carrega em paralelo os cabos com tensão V e uma chave os descarrega em série em uma carga casada, produzindo um pulso com amplitude negativa de -50 kV para uma carga de 10 kV com duração de 1 μ s (dada pelo tempo de atraso duplo da linha de 10 ns /m vezes o comprimento da mesma de 100 m). Para carregar os cabos coaxiais foi utilizada uma fonte de alimentação compacta com capacidade máxima de 30 kV, polaridade positiva e taxa de carga máxima de 2,0 kJ /s. O chaveamento de um tubo thyatron com tensão/corrente de 35 kV / 5 kA produz a descarga de saída. Na prática, o sistema Blumlein pode ser operado com segurança em ar, com taxas de repetição de pulsos da ordem de 100 Hz sem que ocorram descargas do tipo corona até 60/70 kV. O dispositivo Blumlein foi construído com as seguintes capacidades máximas: 100 kV / 200 A para uma carga casada de 500 Ω com duração de pulso de 1,0 μ s. Trabalhos anteriores relatados na

literatura [75, 76, 82] podem dar mais detalhes do sistema Blumlein mostrada na Figura 5.10.

Figura 5.10. Esquema elétrico do sistema Blumlein de 100 kV/1 μ s .

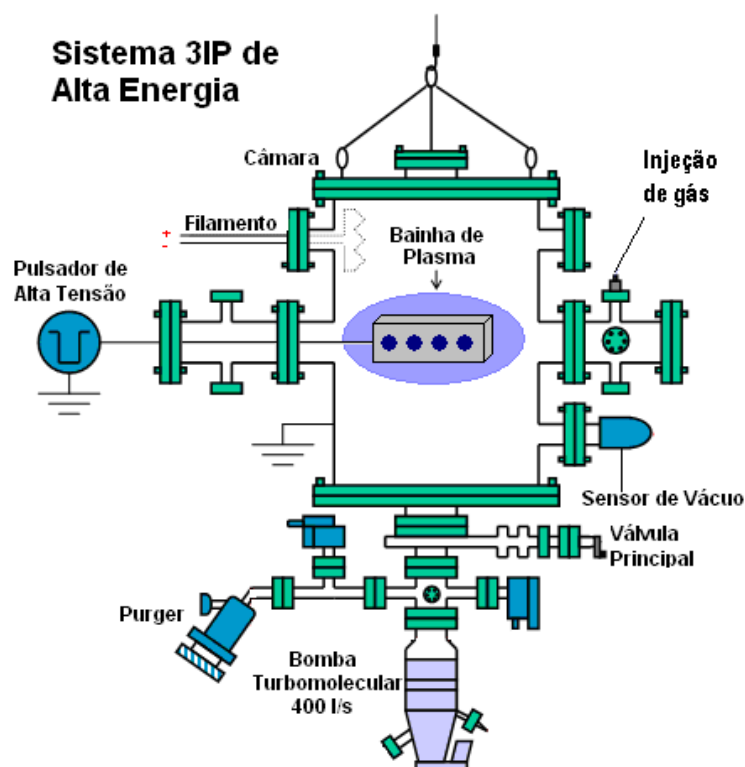


5.2.1. Tratamento de filme de prata sobre PZT com pulsos de 1 μ s

Os avanços tecnológicos têm permitido o uso de materiais cerâmicos com interface de metal em vários sistemas híbridos, como em componentes eletrônicos, lâmpadas, isolamento elétrica para dispositivos de monitoramento de vácuo e outras aplicações na indústria mecânica de precisão. A prata é um dos melhores materiais condutores e muitas vezes é usada em eletrodos para sensores e componentes eletrônicos de alta qualidade. Os filmes depositados tem uma tendência a crescer de forma descontínua nas primeiras camadas. O tratamento térmico é uma boa técnica para aliviar o estresse térmico em filmes finos e diminuir a descontinuidade do filme. Implantação iônica por imersão em plasma (IIIP ou 3IP), um método para melhorar as propriedades mecânicas da superfície, também é empregado neste trabalho para melhorar a adesão do filme.

Amostras comerciais de PZT cobertas com filmes metálicos de prata apresentam falhas de aderência na junção metal/cerâmica quando aquecidas. Para aplicação em linhas de transmissão, são necessárias soldas sobre a placa de circuito eletrônico. Com o calor de máquina de solda (ou ferro de solda), ocorre a delaminação do filme metálico e a desativação do componente. Para resolver este problema prático encontrado, a técnica de implantação iônica por imersão em plasma foi usada. Como demonstrado na literatura [80], o processamento por 3IP usando sistemas de alta tensão de pulsos curtos, também é perfeitamente adequado para o tratamento de diferentes tipos de materiais para melhorar as suas propriedades mecânicas, físicas, propriedades tribológicas e química de superfície, sem alterar significativamente o volume e as dimensões do substrato. Na Figura 5.11 é mostrado um diagrama esquemático do sistema de alta tensão usado neste trabalho, o qual inclui uma câmara de vácuo com uma pressão de trabalho de 0,9 Pa em que o plasma de nitrogênio é formado anteriormente por uma descarga luminescente de plasma usando uma fonte de 600 V DC.

Figura 5.11. Desenho esquemático do sistema de 3IP de alta tensão e baixa repetição de pulsos.

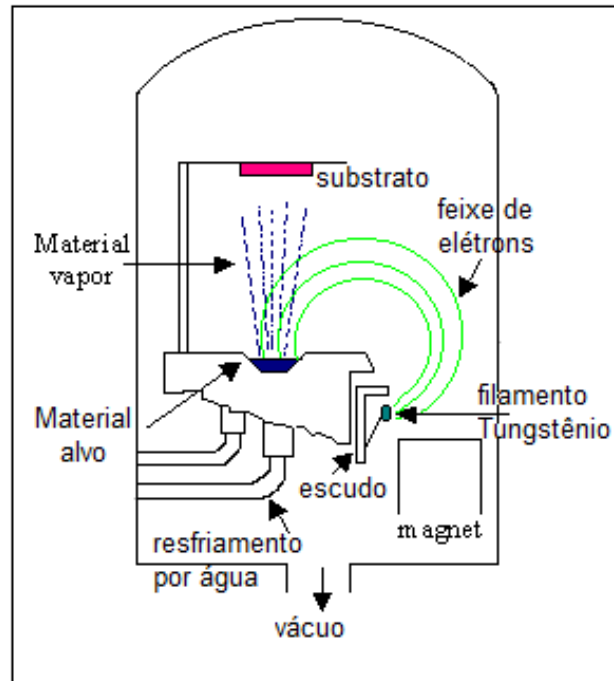


Os íons de nitrogênio implantados na superfície de materiais metálicos geram uma tensão na rede cristalina da estrutura do material, aumentando a rigidez do sistema a nível atômico proporcionando um aumento da dureza e resistência mecânica superficial. Isto é conhecido para diversos materiais metálicos. O objetivo, portanto, foi tentar gerar no filme de prata este aumento de rigidez mecânica para inibir a dilatação térmica ou, pelo menos, reduzi-lo o suficiente para evitar o rompimento do filme ou o desprendimento do substrato cerâmico.

Os componentes eletrônicos comerciais já vêm prontos para a aplicação na placa, ou seja, o filme metálico de prata já está cobrindo a face do substrato cerâmico, como um eletrodo. Foram realizados testes para tentar reproduzir os filmes metálicos sobre a cerâmica e a aderência dos filmes. Os filmes foram cobertos por prata usando a técnica de condensação direta, usando um feixe de elétrons em ambiente de baixa pressão para vaporizar o metal e o material cerâmico é posicionado na frente do metal que está sendo vaporizado. Ao entrar em contato com a superfície de temperatura bem mais baixa, o metal vaporizado condensa na superfície formando o filme. O esquema de funcionamento do vaporizador por feixe de elétrons está mostrado na Figura 5.12. Foram utilizados diversos materiais cerâmicos para o teste de deposição do filme de prata utilizando o vaporizador de feixe de elétrons (*electron beam*). Além do titanato zirconato de chumbo, o PZT (PbZrTiO_3), foram testados com este mesmo esquema o titanato de bário (TiBaO_3), Macor e um polímero (o polietileno de alta densidade molecular (PEAD) mais conhecido como UHMWPE). Para isto foram feitas amostras e presas por mascarar no vaporizador, assim o eletrodo já fica pronto após a deposição do filme, com cobertura da face exceto na região da borda, com espessura de 1 mm para evitar contato e se obter o efeito de dielétrico. As amostras recobertas pelo filme de prata são mostradas na Figura 5.13. O material a ser vaporizado ou alvo é colocado em um cadinho. Um feixe de elétrons de grande intensidade é gerado e direcionado para o alvo por linhas de campo magnético. O material

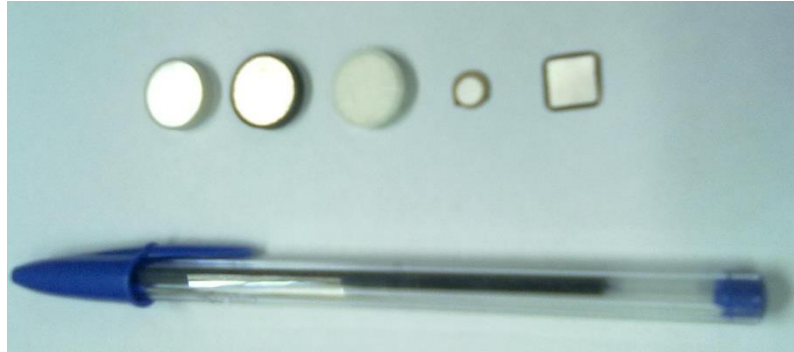
vaporizado condensa na superfície do substrato formando o filme desejado de forma homogênea.

Figura 5.12. Desenho esquemático do vaporizador por feixe de elétrons (*electron beam*).



As amostras de PZT foram fixadas no interior de uma grade metálica para o tratamento 3IP. Um plasma de nitrogênio por descarga luminescente foi gerado e, pulsos negativos de alta tensão foram aplicados na grade metálica. Como a grade está imersa no plasma (com gás precursor de nitrogênio), os elétrons repelidos pelo potencial de alta tensão negativa deixam para trás uma região de íons de nitrogênio em torno da gaiola chamada de bainha de plasma. Uma vez que esta região expande para as paredes da câmara durante a aplicação de pulsos, os íons são acelerados e implantados na superfície das amostras. O sistema pulsador e elevador de tensão (tipo Blumlein) que usa bobinas que se carregam em paralelo e se descarregam em série, está mostrado na Figura 5.14.

Figura 5.13. Amostras de dielétricos recobertas por filme de prata depositado por vaporizador de feixe de elétrons. As amostras são feitas de UHMWPE, Macor, Titanato de Bário e PZT, nesta ordem.



Antes da implantação de nitrogênio, a câmara de vácuo, o suporte e a amostra foram submetidos a uma limpeza por plasma utilizando gás argônio com 99,999% de pureza. O 3IP realizado em seguida foi efetuado utilizando gás de nitrogênio, com 99,996% de pureza. A caracterização da amostra tratada incluiu diagnósticos, como espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e teste de choque térmico (processo de solda) do filme na superfície. Para a análise EDS, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Figura 5.14. Sistema carregador de tensão do tipo Blumlein. As bobinas são carregadas em paralelo e descarregadas em série, com tensão nominal máxima de 120 kV.



Como uma alternativa à técnica de 3IP, um tratamento de recozimento também foi testado. Neste caso, as amostras de PZT comerciais foram aquecidas durante 80-90 min, utilizando um forno da Marshall, modelo 1027, com temperatura constante controlada de cerca de 150 ° C para eliminar as tensões térmicas na interface metal-cerâmica.

5.2.2. Tratamento de UHMWPE com pulsos de 1 μ s

O tratamento de UHMWPE com 3IP de nitrogênio foi realizado com sucesso. Foram aplicados pulsos de 55 kV/100Hz/1 μ s. Uma grade (tela) de aço inox foi colocada por sobre o polímero para acelerar e direcionar os íons mais eficientemente e evitar o carregamento de carga na superfície do alvo, típico em polímeros e materiais não condutores. Para evitar o sombreamento da grade, um espaçador foi colocado, mantendo a

grade a uma distância de cerca de 10 mm da superfície do substrato. Após o tratamento por 3IP, especula-se que cadeias de carbono com ligações cruzadas foram formadas na superfície, semelhante a filmes de carbono tipo diamante (DLC). Os radicais de hidrogênio são removidos a partir de cadeias de carbono e, conseqüentemente, as ligações de carbono-carbono e cadeias reticuladas são formadas. A representação das ligações está bem representada na pirâmide da Figura 5.15, que mostra as ligações características do tipo grafite, tipo diamante e hidrogenada.

Figura 5.15. Pirâmide de representação das ligações de carbono-carbono e carbono-hidrogênio.



A quebra das cadeias de moléculas permite alterar as características da superfície de PEAD. As alterações estruturais são obtidas pelo rearranjo natural das cadeias quebradas e esperava-se que as modificações fossem favoráveis para reduzir a incidência da descarga disruptiva na superfície. O DLC normalmente é hidrofóbico, embora o polietileno já tenha uma baixa molhabilidade. As amostras de PEAD e o suporte com grade metálica usados para o tratamento 3IP são mostrados na Figura 5.16.

Figura 5.16. Amostras de PEAD com 20mm de diâmetro e 3 mm de espessura. O suporte e a grade são de aço inox. Os pulsos são aplicados no suporte e grade.



A reformulação e implementação do pulsador Blumlein com duração de pulso estendido 1-5 μs foi feito com sucesso. Devido à duração aumentada do pulso, o ciclo de trabalho foi estendido sendo que a taxa de repetição foi mantida em 100 Hz. Esta nova configuração permite a utilização deste sistema para vários materiais diferentes, tais como aço inoxidável, que necessitam de tratamento com a duração de pulsos acima de 1 μs .

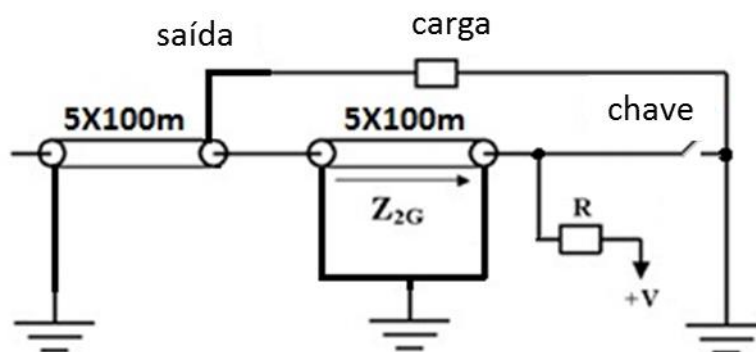
5.2.3. Tratamento de UHMWPE e PMMA com pulsos de 5 μs

Para obter duração de pulso mais longo (5 μs) uma modificação de baixo custo no pulsador Blumlein de alta tensão da Figura 5.10 foi implementada. A Blumlein com bobinas empilhadas de cinco estágios foi convertida para um dispositivo de apenas um estágio. Foram utilizadas as mesmas 10 linhas coaxiais (100 m cada) e o mesmo apoio estrutural do pulsador. Assim, cada linha estendida de um estágio da Blumlein nesta configuração tem 500 m de comprimento (isto é, 5 cabos de 100 m conectados em série) com 10 ns/m de tempo de atraso duplo, atingindo uma duração total de pulso da ordem de 5 μs . Isso produz idealmente uma tensão máxima no pulso de saída da ordem de -30 kV em uma carga

casada de 100Ω . A Figura 5.17 mostra o novo esquema elétrico do sistema Blumlein com pulso estendido. Para reduzir o efeito de corona, a frequência de operação do gerador de pulsos também foi limitada a 100 Hz como anteriormente. Desta forma, o sistema de Blumlein modificado tem permitido o tratamento 3IP de peças no processamento em lote (batch mode) com pulsos mais longos. Foram testados materiais dielétricos cerâmicos (titanato de bário) e poliméricos (UHMWPE e PMMA).

Como demonstrado na literatura [17,21,23,26], a utilização de sistemas de processamento de 3IP com HV Blumlein é bastante adequado para o tratamento de diferentes tipos de materiais para melhorar as propriedades de superfícies, mecânicas, físicas, químicas e tribológicas sem alterar o volume e as dimensões do substrato.

Figura 5.17. Pulsador Blumlein modificado com pulso estendido (30 kV/ 5 μ s).

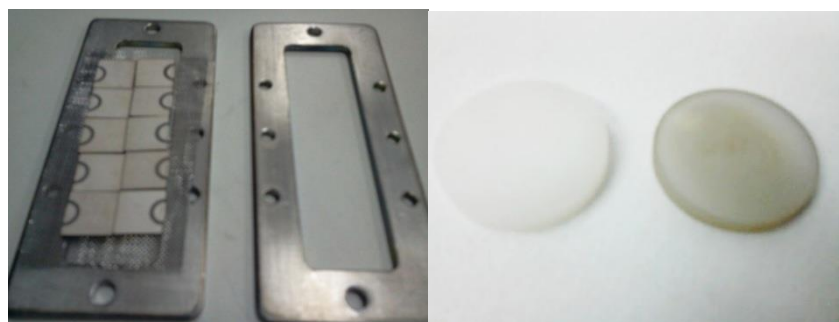


Para o processamento 3IP em lote, os principais parâmetros dos pulsos de alta tensão aplicados foram: amplitude máxima de -20 kV, taxa de repetição de 100 Hz e 5 μ s de duração. Inicialmente foram tratadas amostras unitárias até se obter resultados satisfatórios de implantação. As amostras possuem 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura e foram lixadas e polidas antes do tratamento por 3IP. Para o tratamento em polímeros, que já havia apresentado bons resultados utilizando largura de pulsos de 1 μ s, foi usado novamente com sucesso esta nova configuração em 5 μ s. As amostras tratadas são mostradas na Figura 5.18a. Com a nova configuração, o tempo de tratamento foi reduzido para apenas 20

minutos. Como o polietileno (UHMWPE) e o acrílico (PMMA) utilizado nos testes não são condutores, uma grade metálica (tipo malha) foi usada para direcionar os íons em direção à superfície do material e aumentar a eficiência da implantação. A grade fica ligada eletricamente e assim pulsada juntamente com o suporte. Como a grade está imersa no plasma, os elétrons são repelidos pelo potencial de alta tensão negativo formando uma camada de íons de nitrogênio em torno da tela, chamada de bainha de plasma. Uma vez que esta região se expande no sentido das paredes da câmara durante a aplicação dos pulsos, os íons são acelerados e implantados na superfície das amostras. Mais detalhes do processo de 3IP são discutidos em trabalhos anteriores [17, 80].

Em seguida, já usando o tratamento em lote, dez amostras de cerâmicas dielétricas (PZT- titanato zirconato de chumbo) com eletrodos de prata metálica foram fixadas no interior de um porta-amostra metálico, como mostrado na Figura 5.18b. Após a produção de descarga luminescente de alta tensão, pulsos de alta voltagem são aplicados na amostra recoberta com filme metálico e no suporte de metal.

Figura. 5.18. Amostras de dielétricos sobre uma grade metálica (malha) usada para o tratamento 3IP em lote: a) amostras PZT sobre o porta-amostras, b) amostras virgem (esquerda) e após o tratamento por 3IP (direita).



(a)

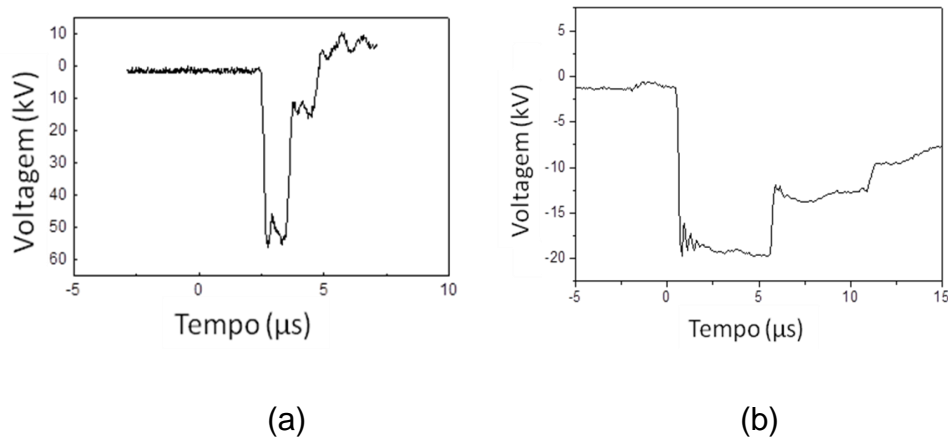
(b)

Finalmente, para as medições de parâmetros importantes, tais como a tensão de pulso e corrente de implantação foi utilizada, respectivamente, uma ponta de alta tensão e uma bobina Rogoswki (medidor de corrente) acoplada à entrada do canal 50 Ω de um osciloscópio digital. As formas

de onda do pulso de voltagem são mostradas nas Figura 5.19a (antes da modificação) e Figura 5.19b (depois da modificação) com as respectivas durações dos pulsos.

Em trabalhos anteriores também tem se mostrado uma grande influência da hidrofobicidade superficial de dielétricos com a tensão de ruptura de descarga elétrica na superfície de alguns dielétricos [83, 84]. Partículas energéticas para modificar superfície de polímeros são amplamente utilizadas, geralmente por DBD [85, 86], mas já existem trabalhos citando 3IP (também PIII, PBII ou PSII) em tratamento de polímeros [83, 84].

Figura 5.19. a) A duração do pulso com a configuração de bobinas paralelas (esquerda) e b) A duração do pulso após a modificação de usar bobinas de configuração de série (direita).



O processo 3IP está sendo aplicado aqui como novo método alternativo usando-se o pulsador Blumlein. O polietileno de alta densidade molecular (UHMWPE) e polimetilmetacrilato (PMMA) foram escolhidos para o estudo do efeito do tratamento por 3IP em sua tensão de ruptura por descarga elétrica superficial. Um trabalho anterior mostrou que também se obtém grandes mudanças superficiais em polímeros utilizando-se a técnica 3IP para produção de DLC superficial em UHMWPE [80]. Estes polímeros apresentam alta constante dielétrica e dependendo do valor da alta tensão aplicada pode ocorrer uma descarga superficial. Com a mudança nas propriedades superficial por 3IP, acreditamos ser possível melhorar suas características de resistência à ruptura de descargas por alta tensão.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

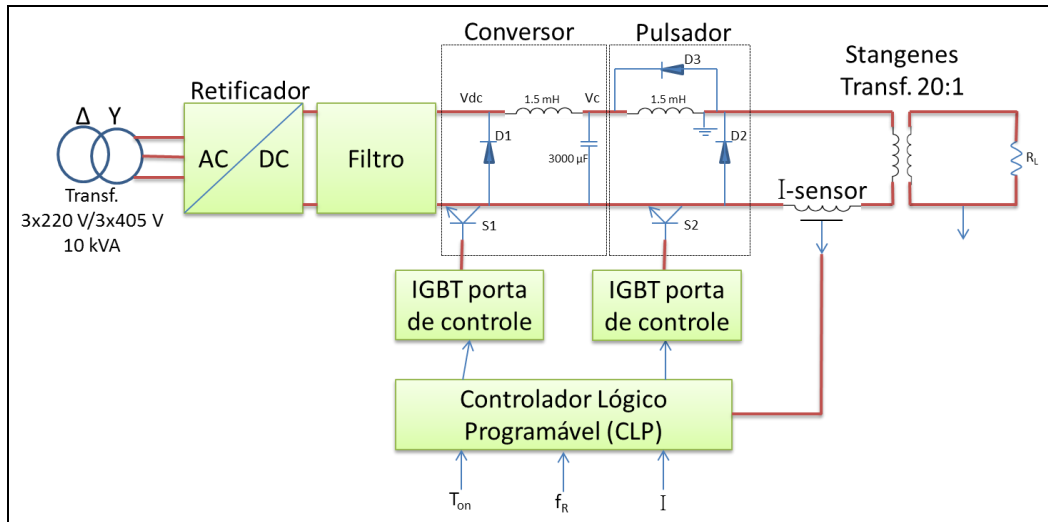
Os resultados serão apresentados a seguir, separados pelo tipo de sistema pulsador utilizado, alta e baixa repetição de pulsos.

6.1. Resultados usando o sistema 3IP com grande volume e alta taxa de repetição de pulsos

Usando apenas um suporte plano no teste inicial, várias amostras foram colocadas presas ao suporte e a temperatura foi acompanhada por um pirômetro ótico que opera acima de 250 °C. A temperatura no caso do aço é importante, pois gera o processo de difusão térmica, facilitando o 3IP na superfície, evitando a saturação dos íons de nitrogênio já implantados no aço e permite uma maior profundidade da camada implantada. Por experiências anteriores, uma temperatura acima de 300 °C torna o processo de 3IP mais eficiente, com um limite de temperatura máxima de 500 °C, pois é conhecido que acima desta temperatura começa a ocorrer o fenômeno de migração do cromo para os contornos de grãos do material, comprometendo a nobre e famosa resistência à oxidação do aço inox. O pulsador adquirido possui um sistema baseado em tecnologia de estado sólido, usando transistores que são mais rápidos e eficientes que válvulas, de maior volume e tamanho, e ainda assim podem assegurar potência final. O esquema simplificado de como trabalha o sistema adquirido está mostrado na Figura 6.1. Nos testes, entretanto, encontramos certa dificuldade em regular os parâmetros para serem reproduzíveis entre os tratamentos, pois, a princípio, o modelo do pulsador foi desenhado para procedimentos de nitretação e não específico para 3IP segundo a própria empresa. Assim, os controladores do sistema pulsador estão priorizados para o controle de corrente e não para tensão, que é o principal parâmetro no processo 3IP. Para manter a maior tensão na saída, foi usado um transformador de núcleo de ferrite. Assim, a implantação foi regulada e controlada usando-se pontas de prova (1000:1) para as medidas dos pulsos aplicados e acompanhadas com a ajuda de osciloscópios Tektronix de 4 canais, com a captação da

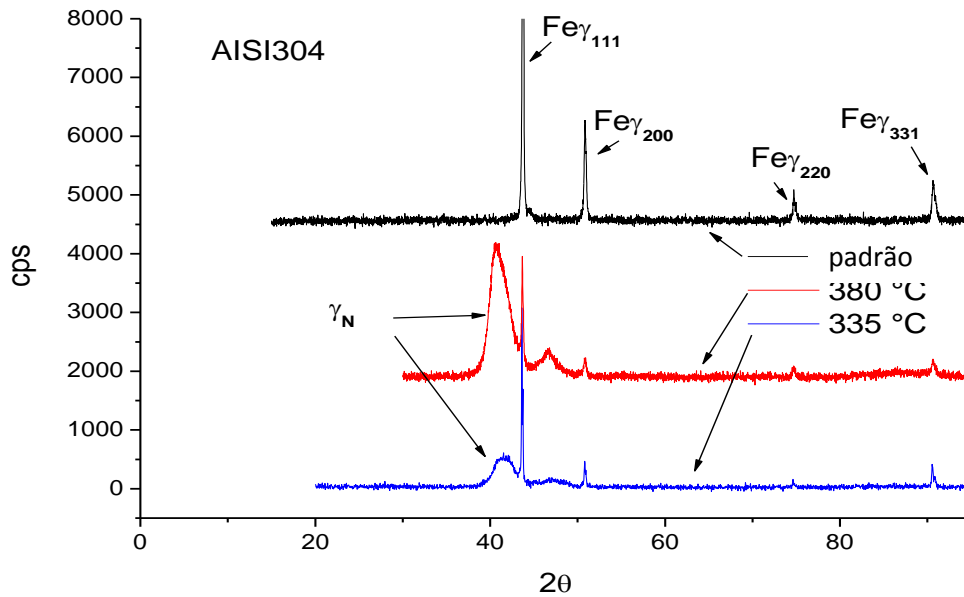
voltagem aplicada diretamente nas peças, torres e substratos a serem tratados.

Figura 6.1. Esquema de funcionamento do sistema pulsador desenvolvido pela empresa LIITS de Campinas.



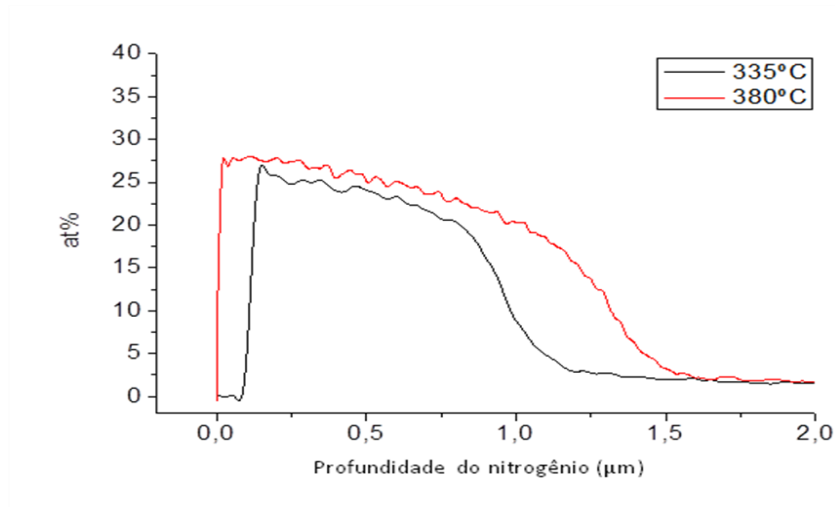
Para verificação inicial do resultado do tratamento, utilizou-se a difração de raios-X por ser uma análise simples, confiável e de fácil acesso. Como os íons de nitrogênio implantados, na sua maioria, não reagem com o ferro e permanecem como solução sólida intersticial, seu raio atômico muito grande comparável aos interstícios do aço geram uma grande tensão e deformação na rede cristalina que é facilmente detectada por análises dos padrões de difração de raios-X comparativos. Uma pequena quantidade do nitrogênio pode formar nitreto de ferro, mais facilmente observado na superfície. As respostas da difração de raios-X mostram a deformação da austenita, conhecida como austenita expandida (γ_N), em torno do pico mais intenso, prioritariamente, o pico (111) no aço austenítico. Esta deformação pode ser facilmente percebida quando comparada com a difração do material não tratado (padrão), como mostrado no difratograma da Figura 6.2.

Figura 6.2. Difratoograma do raios-X em aço inox 304. A análise mostrada é comparativa e indica os principais picos de difração do ferro e os da deformação causada pelos íons de nitrogênio implantados por 3IP.



As análises de medições da camada implantada com a profundidade de penetração dos íons de nitrogênio e a quantidade relativa foram realizadas usando a técnica GDOES. Os resultados obtidos foram satisfatórios para ambas as temperaturas de tratamento de 335 e 380 °C. Em ambos os casos, as amostras foram tratadas com pulsos de 10 kV, 30 μ s e 1 kHz, variando-se apenas a posição do suporte na câmara de vácuo. A localização mais próxima do filamento quente atinge maior temperatura final de tratamento no período total de 2 horas. A concentração de pico relativa de nitrogênio foi de cerca de 28% em ambos os casos, mas, para a 380°C e 120 minutos, o perfil de profundidade do nitrogênio estende-se para aproximadamente 50% a mais do que para 335°C, como pode ser visto na Figura 6.3. Isto é devido ao aumento do efeito de difusão dos íons com a temperatura e tempo de tratamento. Este efeito também é perceptível para tratamento de tempo curto. Os resultados das análises dos resultados mostram uma profundidade de íons de nitrogênio em pouco mais de 1 μ m para a temperatura de 335 °C. Para a temperatura de 380 °C a profundidade da camada implantada atingiu 1,5 μ m.

Figura 6.3. Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GDOES). Resultados de amostras dos suportes na posição A e B.



Os resultados dos testes de corrosão para as amostras não tratadas apresentaram potencial de corrosão de -90 mV e de potencial anódico de 240 mV. Após o processamento 3IP o potencial de corrosão permanece o mesmo, com potencial anódico tornando-se mais positivo (310 mV). Este comportamento passivo de AISI304 após o tratamento 3IP pode ser atribuído à formação de nitretos devido ao nitrogênio implantado na matriz da amostra. As curvas de polarização são mostradas na Figura 66.

As amostras após o tratamento 3IP mostraram também melhorias nos coeficientes de atrito. O coeficiente de atrito medido foi de até três vezes mais baixo quando comparado a amostras não tratadas. As curvas de coeficiente de atrito são mostradas na Figura 6.5.

Figura 6.4. Curvas de polarização potenciodinâmicas.

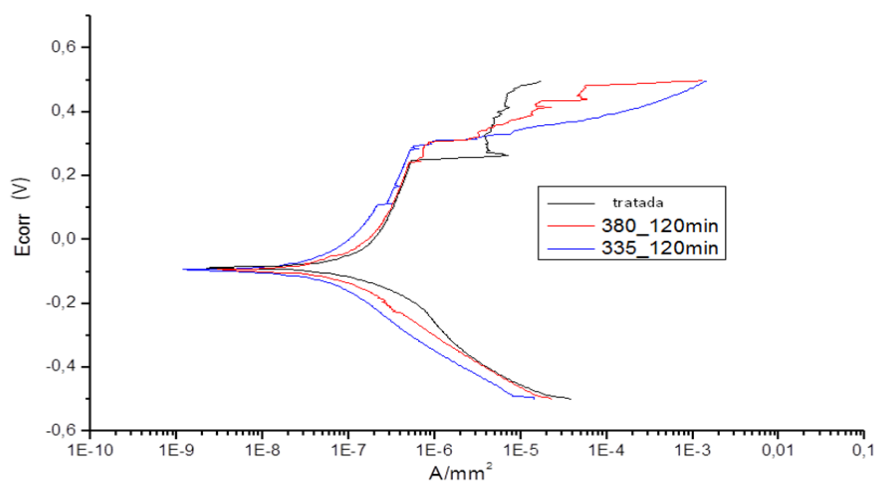
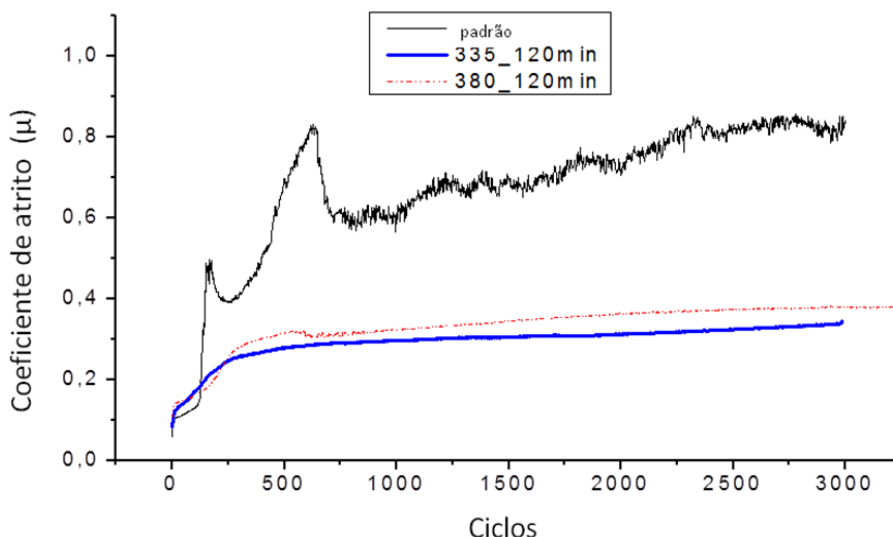


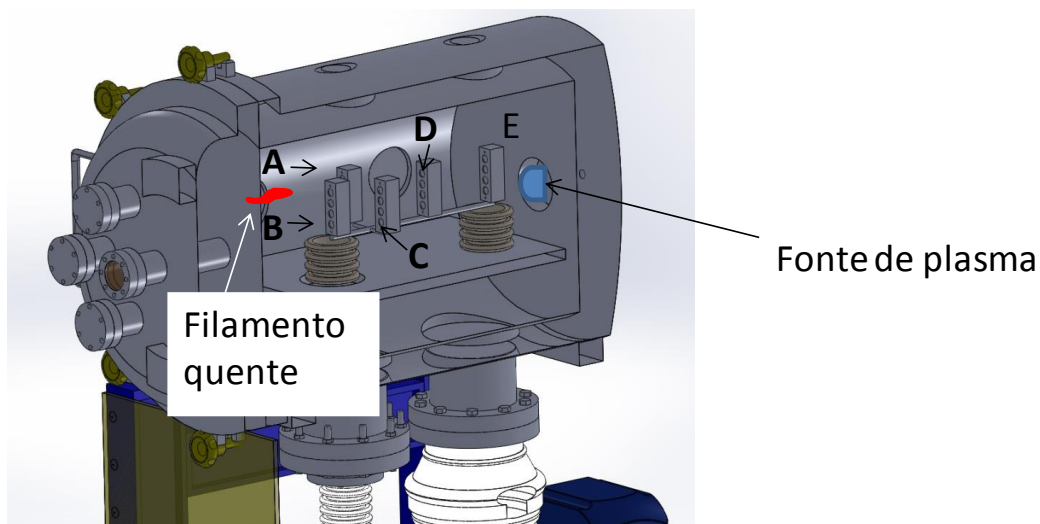
Figura 6.5. Medidas de coeficiente de atrito usando pino-sobre-disco.



Um segundo cenário foi montado com 5 suportes ao longo da câmara de vácuo (também chamada de reator), mostrado na Figura 6.6. Cada suporte estava separado entre si em cerca de 25 cm e continha 5 amostras cada. As temperaturas medidas foram diferentes para cada suporte de amostras. A partir da análise de difração de raios-X das amostras mostradas na Figura 6.7, observou-se que havia uma falta de uniformidade na implantação. As amostras nos suportes localizados perto do filamento fonte de elétrons (caso A e B) foram mais influenciadas pela temperatura mais elevada (cerca de 300 ° C), devido a elétrons de aquecimento do que outros (caso C e D). Com a maior presença de

elétrons, acredita-se que uma maior quantidade de íons são atraídos, gerando maior corrente e temperatura. A distribuição de secção transversal de suportes de amostras no que diz respeito à posição do filamento quente pode ser mais bem analisada na Figura 6.6. É provável que o fornecimento de elétrons na região em torno do filamento quente gera uma região de maior densidade de íons, de acordo com o princípio fundamental do balanço energético, o que pode ter contribuído para a implantação iônica mais eficiente.

Figura 6.6. Distribuição das torres ao longo da câmara de vácuo em relação a posição do filamento quente.



A temperatura alcançada foi menor com vários suportes do que usando apenas um suporte (normalmente mais de 350 °C). Isto leva a acreditar que a potência é distribuída pela maior quantidade de área e massa exposta no plasma e que, portanto, requer uma potência maior do sistema para atingir ou manter a mesma quantidade de energia por área de tratamento. Na Figura 6.7 são mostrados os resultados da análise por raios-X da amostra do topo de cada suporte. Estes resultados indicam que a implantação não ocorreu de forma homogênea entre os suportes e a fase da austenita expandida que indica uma boa implantação de nitrogênio não é vista em todas as posições das torres (apenas na posição A). Os resultados dos testes de resistência ao atrito, onde o coeficiente de atrito também apresentou uma redução, com inibição das regiões com picos e vales mais intensos, típicos do efeito de adesão, tipo

de desgaste característico que não é conveniente, pois indica a possibilidade de soldagem a frio por atrito. O coeficiente de atrito típico do aço inox de cerca de 0,8 caiu para pouco menos de 0,7, como mostrado na Figura 6.8. A queda não foi acentuada, mas já apresenta uma melhora significativa nas características de desgaste e comportamento da superfície.

Figura 6.7. Difração de raios-X das amostras das torres distribuídas na câmara, com a posição B sendo a mais próxima do filamento quente.

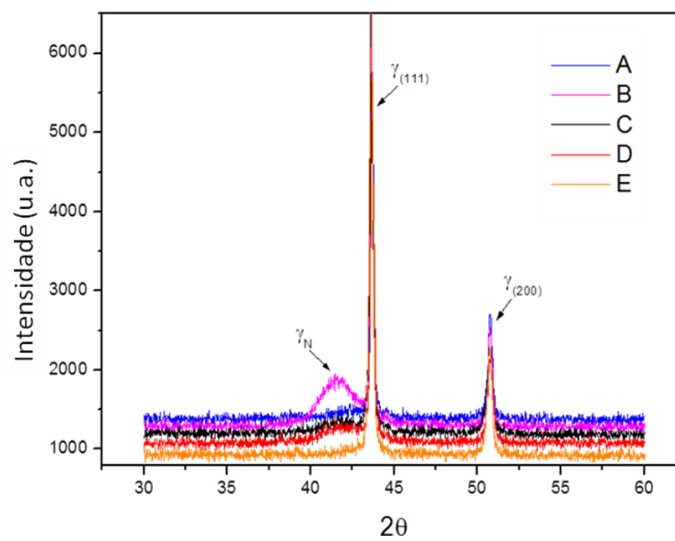
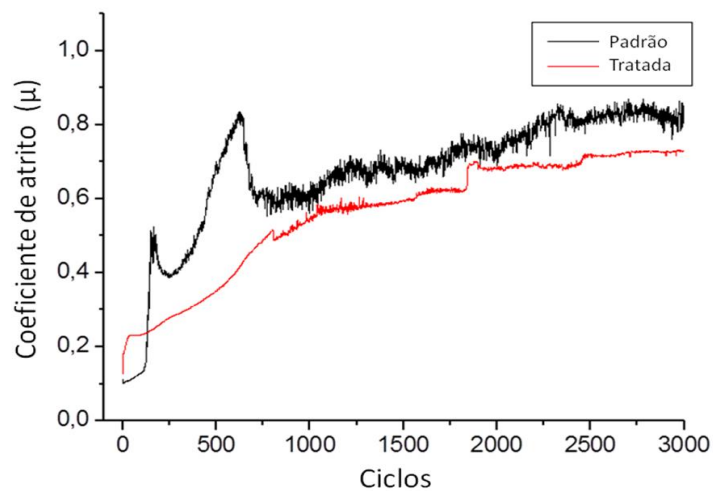
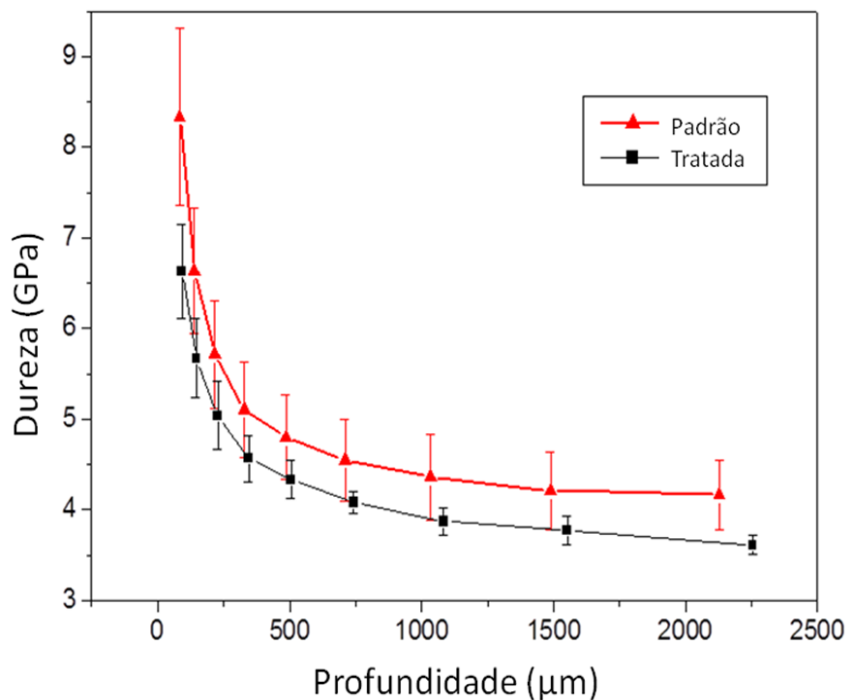


Figura 6.8. Coeficiente de atrito apresentou redução e melhora no efeito adesivo, mostrado na comparação entre o tratado (vermelho) e o não tratado (preto). As amostras medidas foram do suporte B.



A medida de nanoindentação mostra um aumento na dureza superficial, de cerca de 6,7 GPa em amostras virgens para 8,4 GPa em amostras tratadas, o que pode justificar a alteração nas características de desgastes já mencionada acima. Os resultados de dureza obtidos por nanoindentação estão representados graficamente na Figura 6.9. A dureza após o tratamento 3IP de nitrogênio teve um aumento relativo de cerca 125% com as amostras virgens.

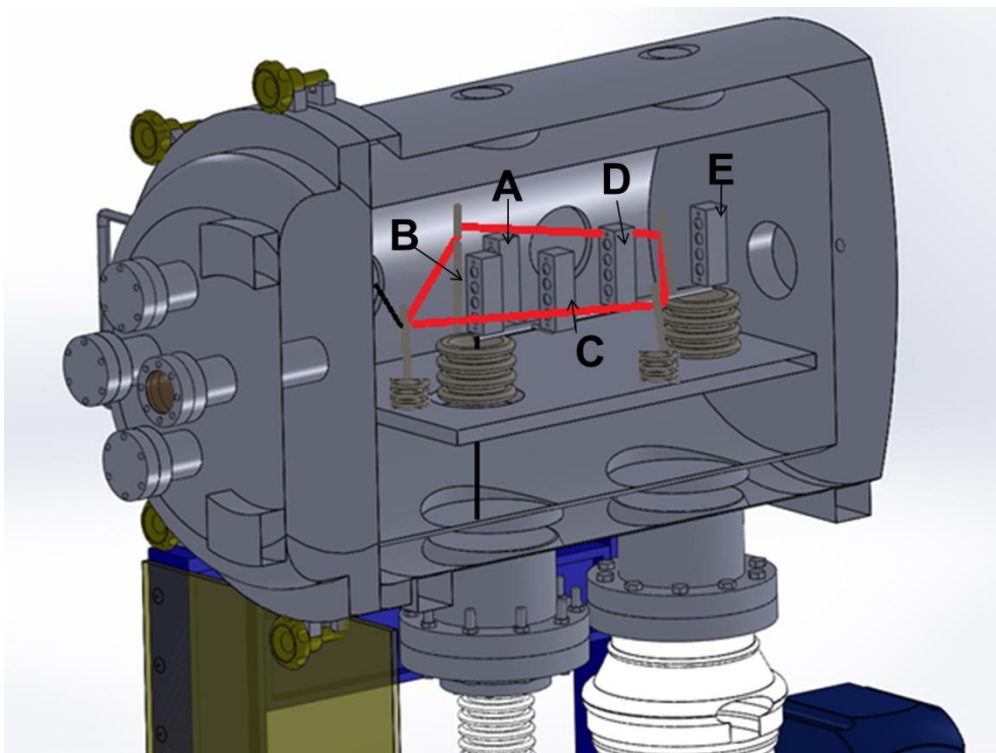
Figura 6.9. Resultados de dureza superficial medidas por nanoindentação em função da profundidade de penetração para o suporte B, único suporte que apresentou a fase austenita expandida.



Um terceiro cenário foi montado. Para corrigir o efeito de não uniformidade dentro da câmara 3IP grande (600 litros). Foi sugerido introduzir-se um fator que gera um melhor resultado. Se a presença do filamento quente como fonte de elétrons aparentemente melhorou a distribuição de cargas ou o aumento da densidade local (perto do filamento quente) do plasma gerando uma implantação mais efetiva e uma temperatura de tratamento maior, a ideia principal foi levar este mesmo efeito para os outros suportes. Assim, o filamento foi expandido,

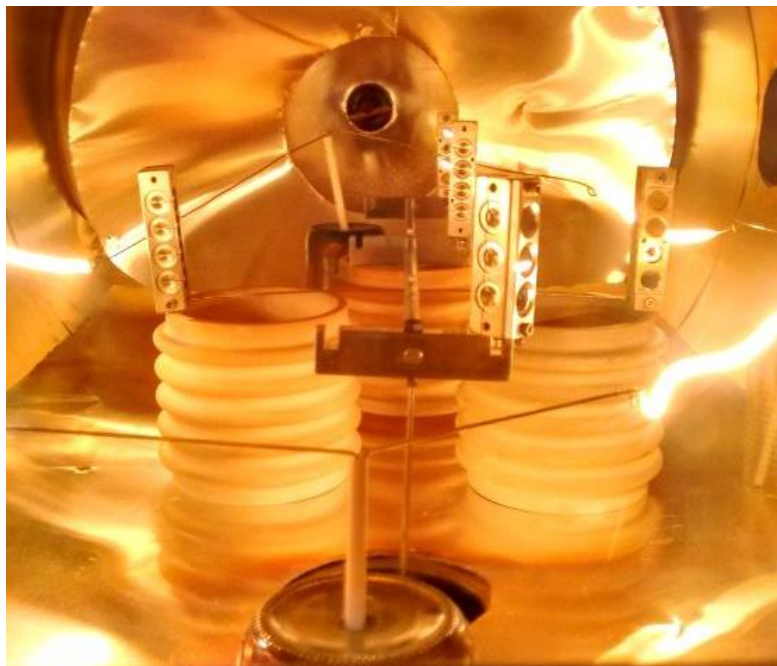
em quatro seções em torno dos suportes, formando um cinturão ao redor de todos os suportes. Várias amostras de aço inox foram distribuídas em cada suporte para facilitar a caracterização posterior dos resultados do processo. Todas as amostras seguem o padrão de 3 mm de espessura e 15 mm de diâmetro, conforme já havia sido usado em experimentos anteriores. Deste modo, todos os suportes A, B, C, D e E estão próximas a um filamento quente. Esta configuração pode ser melhor observada na representação esquemática da Figura 6.10 e conferida em seu funcionamento prático na foto mostrada na Figura 6.11. O filamento funciona como uma fonte de elétrons facilitando a formação do plasma e reduzindo o potencial flutuante do plasma que pode gerar maior *sputtering*. O cinturão de filamento pode ser visto incandescente ao redor dos suportes e por isso o clarão amarelo refletido pelas paredes de inox polido da câmara de vácuo.

Figura 6.10. Representação esquemática da montagem de um cinturão de filamento quente de tungstênio.



A pressão de tratamento, neste caso, foi fixada em cerca de 2 Pa e a duração do tratamento foi de 120 min. Pulsos de 7,5 kV / 40 μ s foram aplicados com taxa de repetição de 1 kHz. Os suportes de seção transversal retangular com várias amostras de aço inoxidável AISI 304 foram distribuídos adequadamente dentro da câmara de vácuo. O 3IP de nitrogênio foi aplicado nas amostras usando-se uma fonte de plasma de descarga luminescente operado a 250 mA e 300 V. Como os íons de nitrogênio são normalmente positivos, e os pulsos de alta tensão negativos, são aplicados diretamente nos suportes e assim os íons são acelerados em direção aos suportes e implantados em sua superfície. Da mesma forma que o caso anterior, os cinco suportes de amostras foram posicionados na geometria em forma de cruz, com um espaçamento superior a 20 cm entre cada um deles, como já mostrado na Figura 6.10.

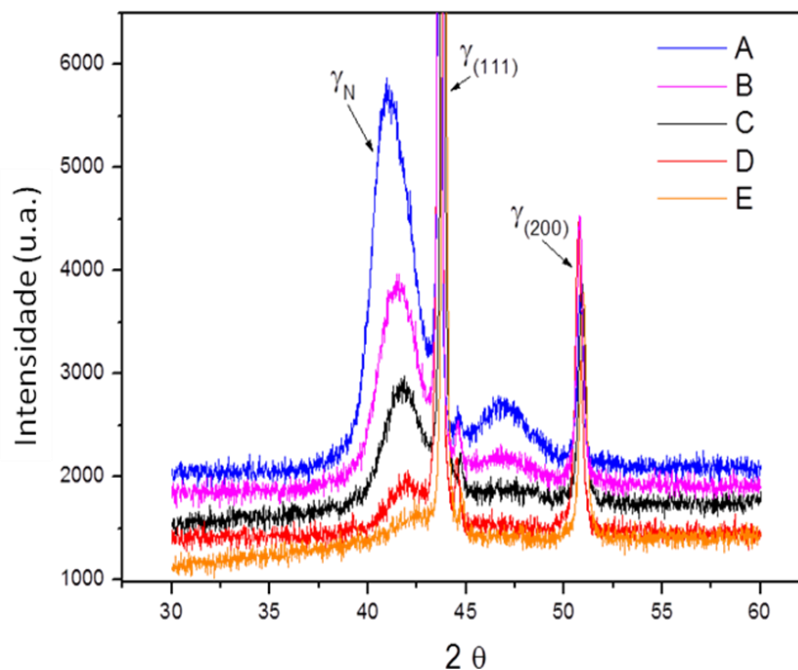
Figura 6.11. Foto real do experimento em andamento após a implementação do cinturão de filamento.



A temperatura mais alta atingida foi de aproximadamente 330 °C no final do experimento (120 minutos). As temperaturas foram relativamente parecidas, com variação menor do que 5% para os suportes A, B, C e D que estavam no centro do cinturão de filamento. Apenas na posição E,

localizada próxima, porém no lado externo ao cinturão, a temperatura foi menor em cerca de 10 %. As caracterizações foram iniciadas com medidas de DRX, mostradas na Figura 6.12. Todos os suportes apresentaram bons resultados com a presença da fase austenita expandida indicando o sucesso do tratamento. Para quantificar os resultados, amostras foram enviadas para laboratórios parceiros a fim de se medir a profundidade alcançada pela implantação de nitrogênio. Os resultados das medidas de profundidade foram realizadas por espectroscopia de elétrons Auger (AES) mostrando uma camada de nitrogênio implantado com cerca de 250 nm de profundidade. A quantidade relativa de nitrogênio na superfície foi de 30%, típica neste processo.

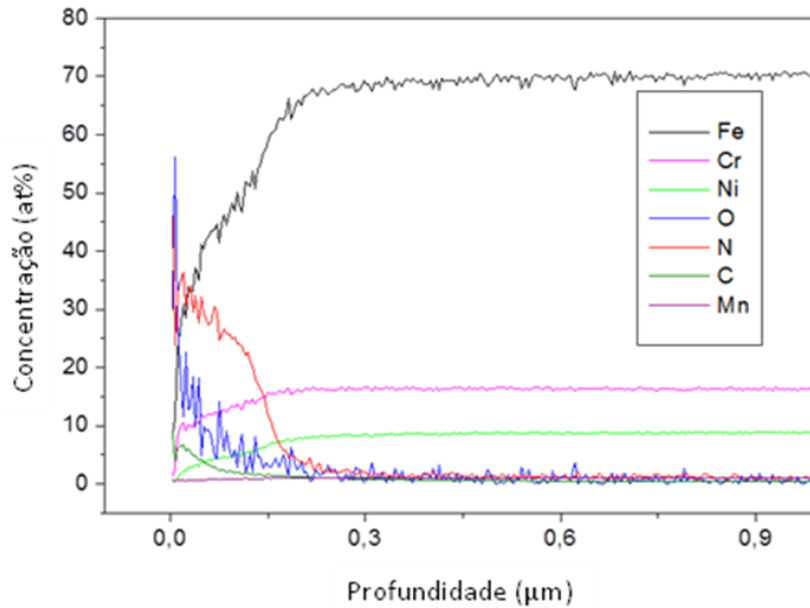
Figura 6.12. Difratoograma de raios-X, após o tratamento 3IP em lote usando o cinturão de filamentos quente como fontes de elétrons adicionais, todos os suportes (A, B, C, D e E) apresentaram resultados satisfatórios com a presença da fase austenita expandida.



O gráfico da medida pode ser visto na Figura 6.13, onde o nitrogênio está representado pela linha vermelha. O resultado de medida de profundidade realizada mostra uma camada de nitrogênio implantada com cerca de 250

nm de profundidade. Esta camada já é suficiente para mitigar o efeito de desgaste adesivo que indica a facilidade de uma soldagem a frio por atrito.

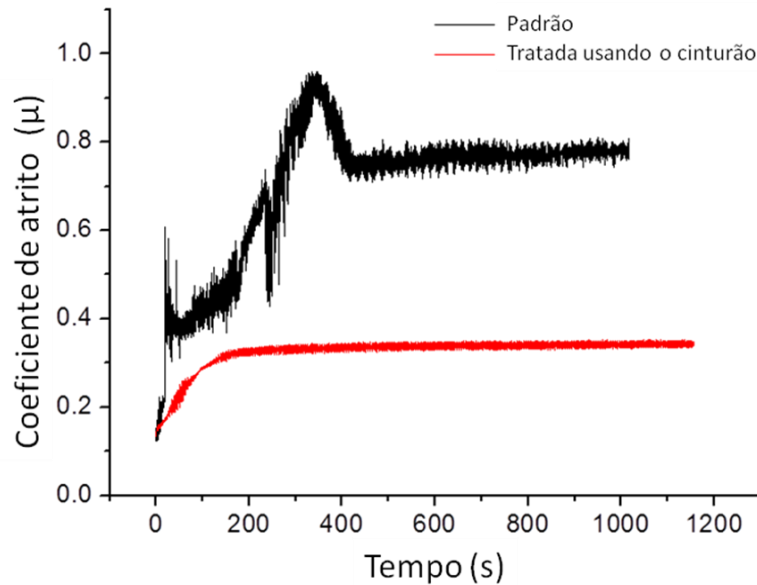
Figura 6.13. Espectroscopia de elétrons Auger (AES). O resultado de medida de profundidade foi realizada na mostra do topo do suporte B na montagem com o cinturão de filamentos e atingiu implantação de cerca de 250 nm de profundidade.



Na Figura 6.14 está mostrado o gráfico dos testes de desgaste pino-sobre-disco a seco. Além do espectro do sensor de atrito representado pela linha vermelha estar muito mais suave e sem picos ou ilhas que representariam o desgaste adesivo, que pode ser visto na linha preta do material virgem, o coeficiente de atrito caiu de 0,8 para 0,3, tendo uma redução de mais de 200%. A posição do suporte mais próximo a fonte de elétrons pareceu influenciar no processo 3IP devido ao filamento quente (chuveiro de elétrons) e, portanto, uma correta distribuição de filamentos ao longo da câmara seria necessária. Esta seria uma boa solução para a melhor distribuição da densidade de plasma e da homogeneidade do tratamento 3IP em lote com baixo custo e fácil montagem. Existem outras fontes de plasma, como a por eletro cíclotron, que permite fazer uma montagem de mais de uma fonte simultaneamente sem que uma

influencie na outra. Mas esse tipo de fonte ainda é muito cara e de difícil acesso.

Figura 6.14. Resultados da medida de coeficiente de atrito obtido pelo ensaio pino-sobre-disco das amostras após o uso da técnica do cinturão de filamento quente.



Utilizando-se o mesmo sistema de alta taxa de repetição e de grande volume, batizado de 3IP-CE (implantação iônica por imersão em plasma para componentes espaciais), foram realizados testes com mais de um cenário, porém com outro tipo de montagem do sistema de tratamento de lote. Foi proposto um método inovador que utiliza um suporte tubular, que além de concentrar o plasma evitando problemas de arco, aumenta sua densidade pelo efeito de catodo oco. O esquema do funcionamento está disposto na Figura 6.15, onde mostra o plasma que fica concentrado no centro do suporte (tubo), de forma mais densa, aproveitando melhor a potência do pulsador além de evitar problemas de arco com outras partes da câmara de vácuo. Como as peças reais da câmara MUX mostradas na Figura 6.16 não estavam disponibilizadas (pinos da trava de segurança da câmara), parafusos de aço inox, mostrados na Figura 6.17, foram colocados no suporte tubular para simular os mesmos e verificar a influência das áreas e massa. Note que a maior parte do parafuso fica para o lado de fora do tubo, isto porque a parte crítica das peças do

satélite consiste apenas em uma das pontas que requer tratamento. Assim, apenas a ponta que sofre contato direto de atrito está exposta ao plasma e recebe o tratamento 3IP de nitrogênio. A maior parte do parafuso fica do lado de fora e não participa do processo, mitigando problemas de arco elétrico durante o tratamento.

Figura 6.15. Esquema do acionamento do plasma no interior do tubo. O tubo funciona como suporte das amostras e como fonte de plasma.

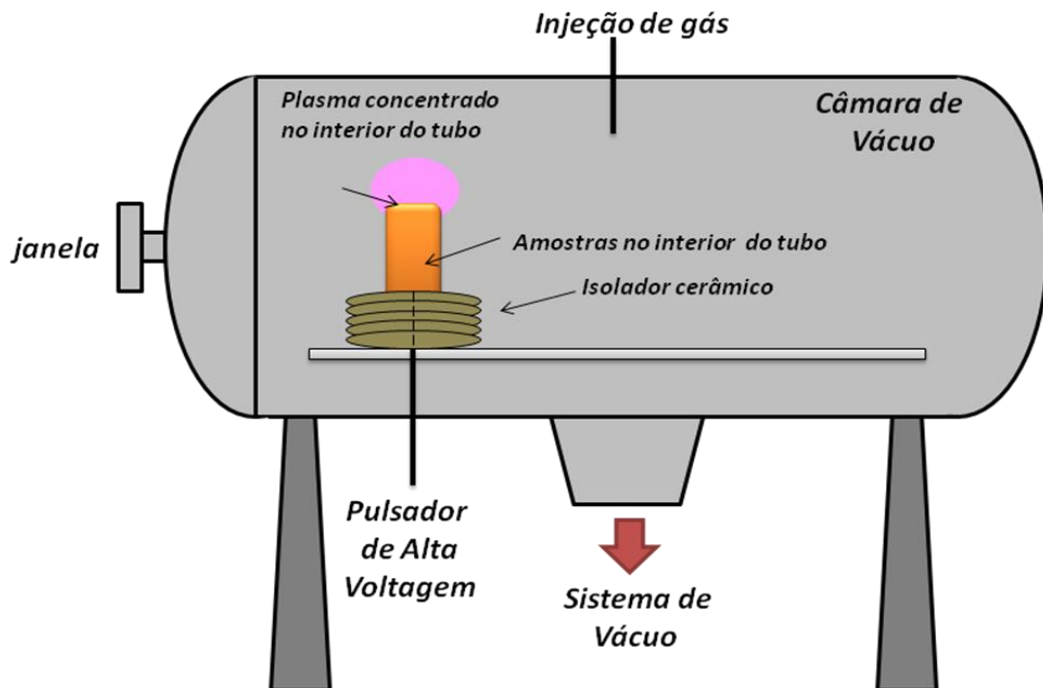


Figura 6.16. Peças reais do sistema de travamento da objetiva da câmera MUX do satélite CBERS.



Figura 6.17. Parafusos em aço inox fazem a simulação das peças reais da trava de segurança da câmera MUX.



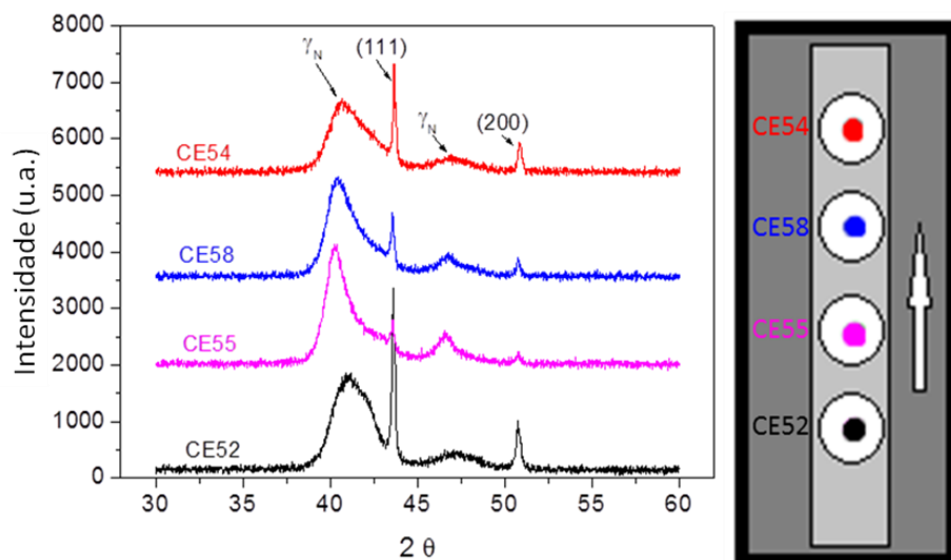
Os testes foram feitos com sucesso, com tratamento em lote, obtendo-se um plasma concentrado dentro do suporte tubular, e que pode ser visto pelo plasma que escapa pelo topo do suporte tubular mostrado na Figura 6.18.

Figura 6.18. Vista lateral do suporte tubular com amostras durante o tratamento 3IP.



Basicamente, este novo método consiste na utilização de um tubo metálico usado para fixar os componentes dentro de um plasma de cátodo oco produzido no interior do tubo, por pulsos de alta voltagem negativa aplicada ao suporte. Isto permite a implantação iônica de muitas peças para tratamento em lote de uma forma muito mais eficaz do que o método convencional, no qual cada componente é exposto ao plasma individualmente. Os resultados preliminares de raios-X foram animadores indicando a eficiência deste processo, como mostrado na Figura 6.19. Neste teste inicial foi possível notar uma boa distribuição do plasma, evitando-se apenas as extremidades do tubo, onde pode haver uma distorção do campo elétrico e um aumento no *sputtering*, conforme mostrado por estudos teóricos do comportamento do plasma no interior de tubos [87, 88].

Figura 6.19. DRX das amostras de aço inox 304 colocadas em diferentes posições axiais no interior do tubo (distância de 3,5 cm entre as amostras).



Além do estudo do sistema de fixação das peças/parafusos mantendo apenas a parte crucial exposta ao tratamento, testes com a disposição das peças ao longo do suporte tubular, da disposição das massas no suporte e da relação da temperatura com a implantação foram realizados.

O suporte foi posicionado na vertical, apoiando uma das extremidades por sobre um suporte cerâmico para manter a isolação elétrica em relação as paredes da câmara de vácuo. O modo vertical foi escolhido para que as laterais ficassem livres para a fixação da peças/parafusos e amostras. Em um primeiro momento houve um problema de arco elétrico entre superfície cerâmica de apoio e o tubo, que estava sendo pulsado por alta tensão negativa. Para evitar este efeito, uma tampa feita de chapa de aço inox foi colocada para que as laterais do tubo não ficassem em contato direto com a cerâmica. Assim, a parte inferior ficou parcialmente coberta, deixando-se uma abertura menor para não atrapalhar o efeito do campo elétrico. As montagens testadas foram planejadas de quatro maneiras, como mostrado na Figura 6.20, aqui chamadas de A, B, C e D, onde:

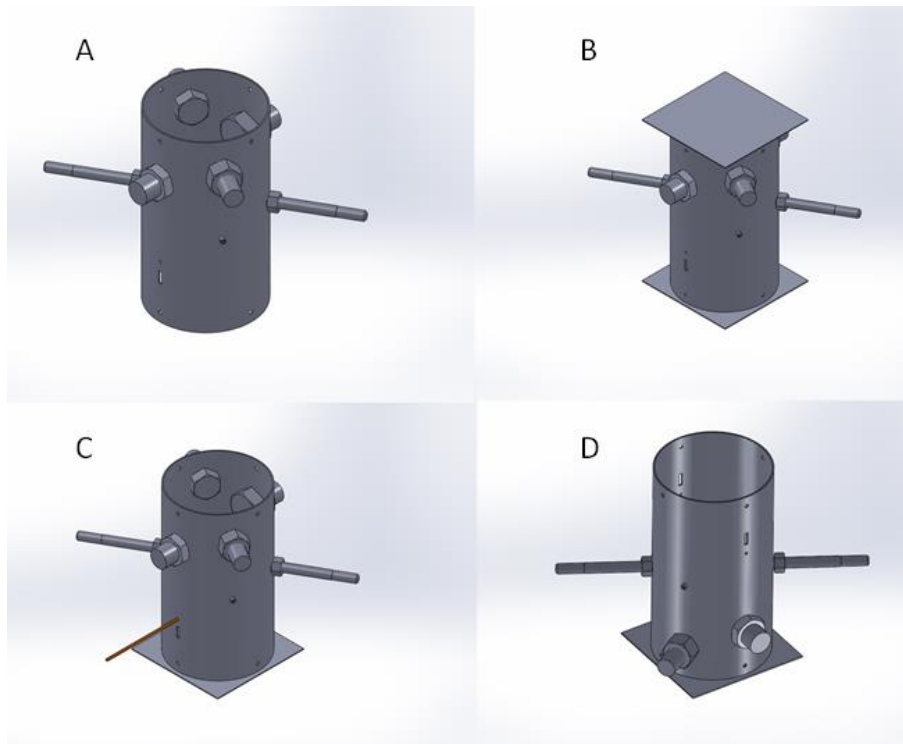
A – as partes com maior massa foram colocadas deslocadas em relação ao centro do tubo em sua longitude, para verificar se teria uma variação significativa na distribuição de temperatura ao longo do tubo e uma possível influência deste fenômeno no processo 3IP. Para isso amostras foram colocadas no interior do tubo nas proximidades das bordas e ao centro.

B – foram colocadas tampas em ambas as extremidades, tampando de forma parcial, para verificar o efeito no processo.

C – um sistema de injeção de gás direta dentro do tubo foi usado para verificar uma possível influência deste, pois a pressão de tratamento (cerca de 4 Pa) está no limiar de transição dos regimes viscoso e gasoso. Neste caso apenas a base foi parcialmente coberta para evitar arcos elétricos.

D – as peças/parafusos com maior massa foram posicionadas deslocadas mais para a base para verificar se de fato aconteceria uma inversão na distribuição térmica durante o tratamento 3IP.

Figura 6.20. Desenho esquemático das montagens e arranjos do suporte tubular para testes no tratamento por 3IP.

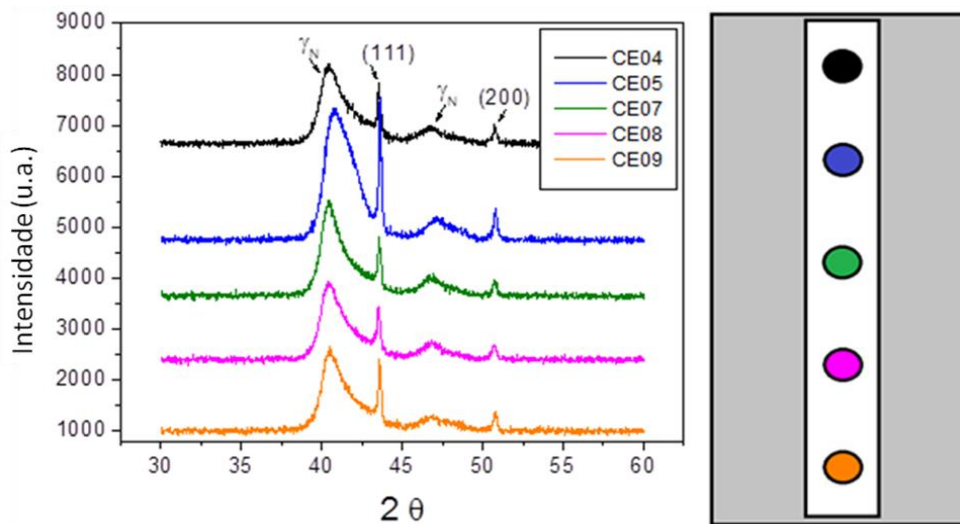


Para o caso A, distribuição de massa parece influenciar a distribuição da temperatura. A temperatura medida por pirômetro óptico está mostrada na Tabela 6.1. Análises por difração de raios-X das amostras tratadas foram realizadas para confirmar a implantação de nitrogênio, mostrado na Figura 6.21. A presença de picos γ_N (austenita expandida) retrata íons de nitrogênio implantados. Neste caso, a respectiva intensidade de pico γ_N em relação ao pico principal do ferro (111) mostrada apresenta uma pequena diferença entre as amostras localizadas nas extremidades do tubo em relação àqueles localizados na região central. O alcance máximo de temperatura foi de 335 °C, indicado na Tabela 6.1. A corrente e tensão se mantém praticamente a mesma ao longo do processo. A diferença de temperatura ao longo do suporte ocorreu devido à diferença de massa, pois os parafusos não foram uniformemente distribuídos no seu comprimento (intencionalmente).

Tabela 6.1 – Condições e temperaturas atingidas no tubo, para o caso A.

Tempo (min)	Corrente total (A)	Tensão total (kV)	Largura de pulso (μ s)	Frequência (kHz)	Temperatura no suporte tubular) °C
30	5.5	2	40	1	topo – 250 meio – 270 base – 260
60	5.5	2.5	40	1	topo – 285 meio – 310 base – 310
90	5.5	2.8	40	1	topo – 310 meio – 330 base – 335
120	5.5	2.8	40	1	topo – 310 meio – 330 base – 335

Figura 6.21. Resultados de análise por difração raios-X das amostras de processo no arranjo A com indicação da respectiva posição de cada uma das amostras no interior do suporte tubular.



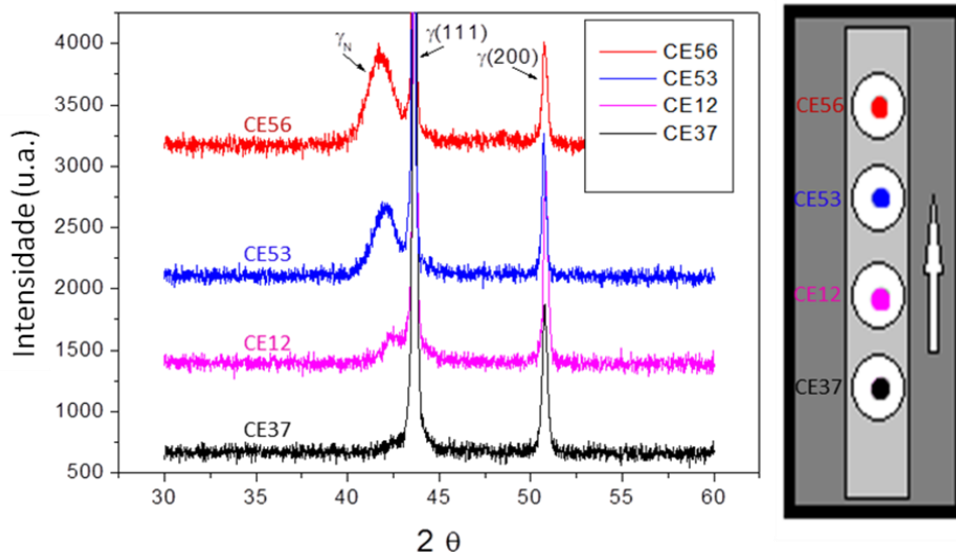
Para o arranjo B, ambas as extremidades do suporte tubular foram 90% cobertas pela tampa de aço inoxidável. Considerando que este intervalo de pressão é utilizado quando se trabalha na região molecular, os gases que inundam facilmente toda a câmara quase instantaneamente, um

pequeno orifício é o suficiente para fornecer o gás para o plasma de nitrogênio no interior do tubo. Portanto, a única preocupação aqui é se o campo elétrico foi impedido pelo cobrimento (tampa) de material metálico, tal como uma gaiola de Faraday. No entanto, a abertura mostrou-se adequada e o plasma foi iniciado e operado com sucesso. A Tabela 6.2 mostra as condições de tratamento e a temperatura máxima neste caso foi de 285 °C. Embora a temperatura máxima atingida tenha sido mais baixa, é possível notar que houve uma maior uniformidade de temperatura do que no caso anterior A. Na Figura 6.22, são mostrados os resultados de DRX. As extremidades foram ambas cobertas parcialmente no arranjo B, resultando em uma maior distribuição de temperatura. Os resultados de DRX, entretanto, permite concluir que não apenas a temperatura máxima foi reduzida, mas a presença da fase austenita expandida também é tímida.

Tabela 6.2 – Condições do tratamento 3IP e as temperaturas medidas no tubo, para o caso B.

Tempo (min)	Corrente Total (A)	Tensão total (kV)	Largura de pulso (μ s)	Frequência (kHz)	Temperatura no suporte tubular) °C
30	6	1	40	1	topo – < 250 meio – < 250 base – < 250
60	6	1	40	1	topo – < 250 meio – < 250 base – 250
90	6	1	40	1	topo – 274 meio – 274 base – 275
120	6	1	40	1	topo – 285 meio – 285 base – 285

Figura 6.22. Resultados de análise por difração raios-X das amostras de processo no arranjo A com indicação da respectiva posição de cada uma das amostras no interior do suporte tubular.



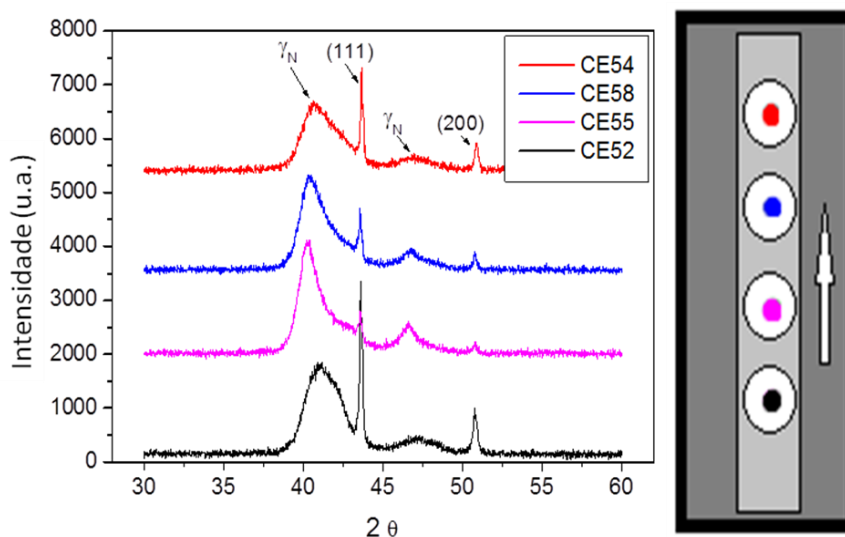
No arranjo C, a pressão do trabalho acima de 3 Pa foi considerada como no regime de transição do regime gasoso para o viscoso. Assim, para garantir que o gás nitrogênio precursor do plasma e do chamado reservatório de plasma que é limitado pelo interior do tubo utilizado, considerou-se que injetando diretamente o gás nitrogênio no interior do tubo, poderia tornar o processo mais eficiente e mitigar o possível problema do reservatório limitado. O tubo de injeção de gás pode ser vista no arranjo C da Figura 6.20. A diferença de potencial total tem uma pequena mudança, mas a corrente total teve modificação significativa, como se mostra na Tabela 6.3. As temperaturas apresentam variações nas medidas ao longo do tubo e a temperatura máxima aferida com a ajuda do pirômetro foi de 356 °C.

Na Figura 6.23 podem ser vistos os difratogramas de DRX para amostras tratadas seguindo o arranjo C. Os picos de γ_N são bem visíveis e maiores relativamente com os picos principais 111, indicando bons resultados de implantação de nitrogênio.

Tabela 6.3 - Condições do tratamento 3IP e as temperaturas medidas no tubo, para o caso C.

Tempo (min)	Corrente total (A)	Tensão total (kV)	Largura de pulso (μ s)	Frequência (kHz)	Temperatura no suporte tubular) °C
30	5.5	2	40	1	cima – 250 meio – 275 baixo – 285
60	5.5	2.5	40	1	cima – 285 meio – 315 baixo – 335
90	5.5	2.8	40	1	cima – 310 meio – 335 baixo – 350
120	5.5	2.8	40	1	cima – 315 meio – 350 baixo – 356 (max)

Figura 6.23. A análise por raios-X das amostras de arranjo C, e a posição respectiva de cada uma das amostras no interior do suporte tubular.



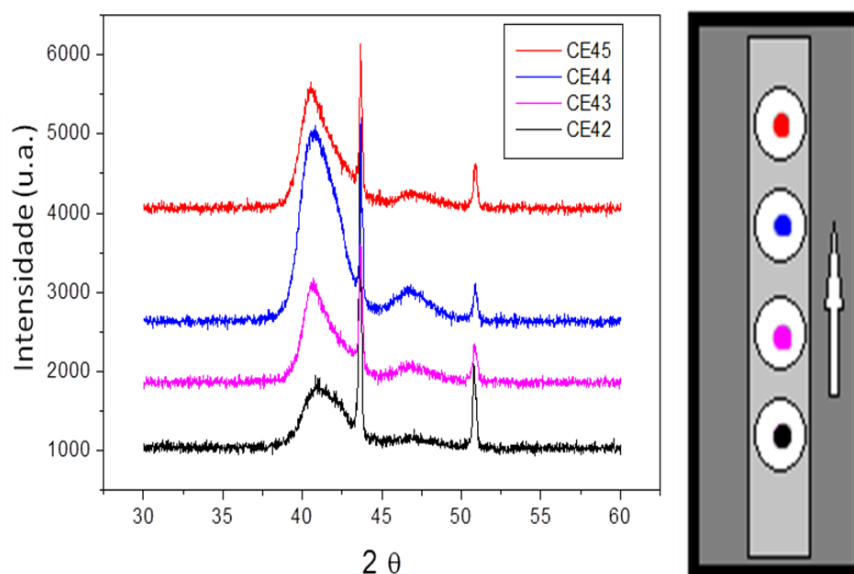
Para verificar a distribuição de temperatura em relação à posição de massa dos componentes, neste caso (D), foi testado com o suporte tubular virado de cabeça para baixo, ou seja, os parafusos foram colocados dispostos perto da base. O regime do presente arranjo foi mostrado na Figura 6.20 D. A temperatura foi medida ao longo do

suporte. Assim, foi possível verificar que a distribuição de temperatura foi diretamente influenciada pela distribuição de massa, como pode ser visto na Tabela 6.4. Dos resultados de DRX apresentados na Figura 6.24, permite-se concluir que a implantação de nitrogênio ocorreu em todas as amostras ao longo do suporte tubular, pois a fase austenita expandida apareceu claramente em todas as amostras.

Tabela 6.4 – Condições do tratamento 3IP e as temperaturas medidas no tubo, para o caso D.

Tempo (min)	Corrente de pico (A)	Tensão de pico (kV)	Largura de pulso (μ s)	Frequência (kHz)	Temperatura (no tubo) °C
30	5.5	1.5	40	1	Topo – 260 Meio – 255 Base – < 250
60	5.5	2	40	1	Topo – 303 Meio – 285 Base – 270
90	5.5	2.3	40	1	Topo – 321 Meio – 320 Base – 302
120	5.5	2.3	40	1	Topo – 325 Meio – 320 Base – 308

Figura 6.24. A análise de raios-X das amostras de arranjo D. São apresentados os espectros de difração e a posição respectiva de cada uma das amostras no interior do suporte tubular.



Para melhor visualização, colocou-se em gráficos para efeito de comparação, todas as temperaturas para todos os casos, conforme mostrado na Figura 6.25. Assim, fica mais fácil a percepção de que o comportamento da implantação/difusão no suporte tubular de fato acompanha a presença das peças e é possível notar a inversão das linhas de temperatura no gráfico do arranjo D em relação os outros. Com a inversão das peças e deixando a maior massa na parte de baixo do suporte, a temperatura claramente é menor do que na parte de cima, ao contrário do que ocorria antes da modificação das partes, como nos arranjos A, B e C. A diferença das temperaturas entre a parte superior do tubo e a parte inferior foi em torno de 10% e talvez não seja muito crítica. Mas vale lembrar que uma montagem com melhor equilíbrio das massas no tubo é mais indicado. No caso B, onde as duas extremidades foram parcialmente cobertas, foi a que mais teve equidade de temperatura ao longo do tubo. Entretanto, a temperatura máxima ficou bem mais baixa que os demais arranjos, menor que 300 °C, o que seria a temperatura mínima a ser atingida, não alcançando um forte efeito de difusão térmica desejado.

Na Figura 6.26 é mostrada a comparação dos resultados de difração de raios-X entres os casos A, B C e D. As amostras em que se realizaram as medidas de raios-X foram de fixação na posição central em relação ao suporte tubular, em todos os arranjos. Todos os casos apresentam a presença da fase γ_N indicando a implantação de nitrogênio com sucesso. Relativamente, pode-se notar um menor pico para o arranjo B (comparado ao pico principal do substrato) que poderia sugerir uma camada implantada menos espessa que as outras, já esperada pela menor temperatura alcançada. Cobrir parcialmente somente uma das bordas, a de apoio, resultou em picos de implantação maiores relativamente.

Figura 6.25. Comparação das temperaturas entre os arranjos A, B, C e D.

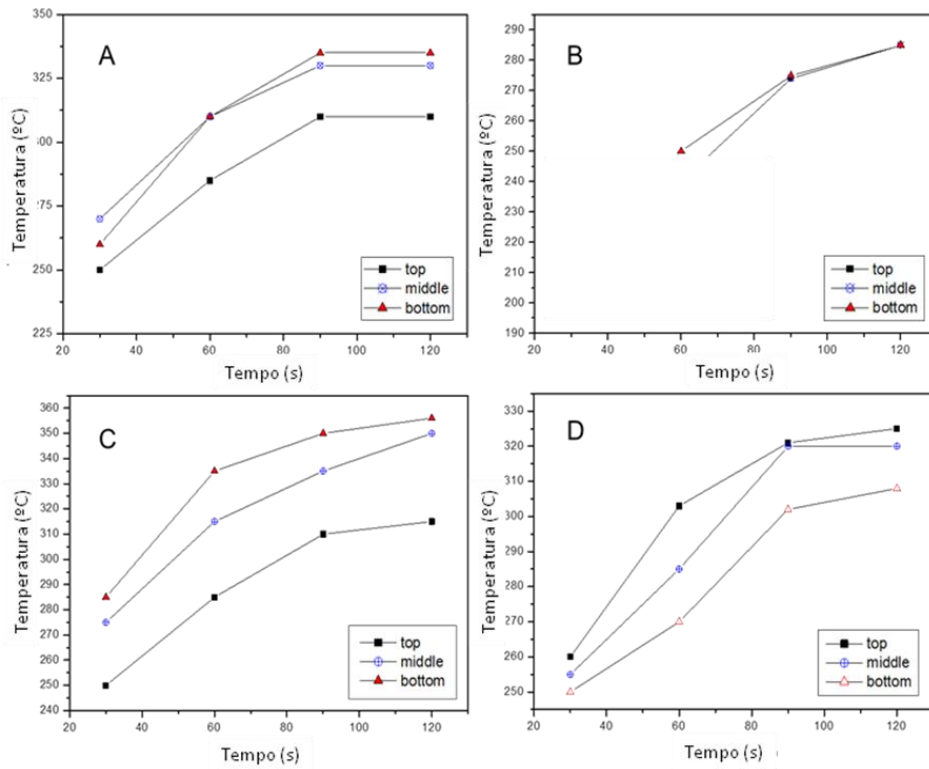
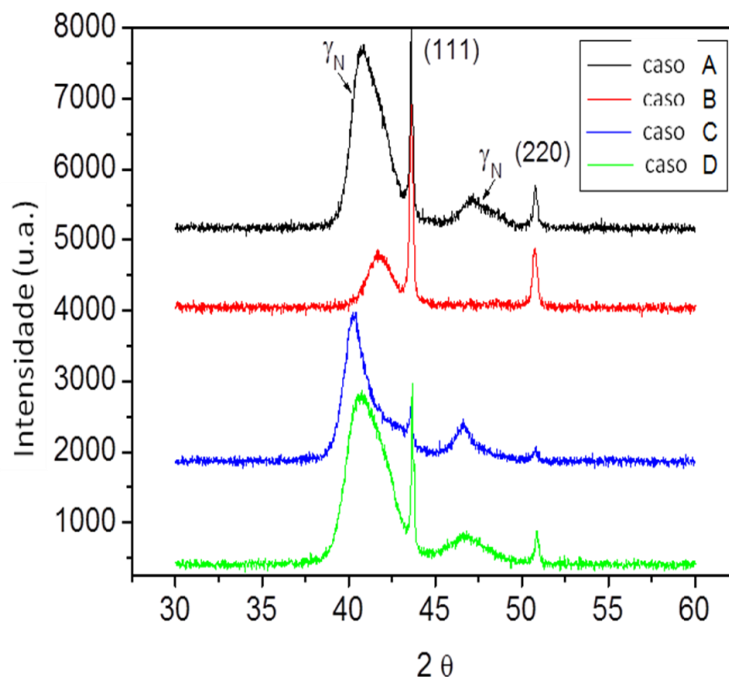


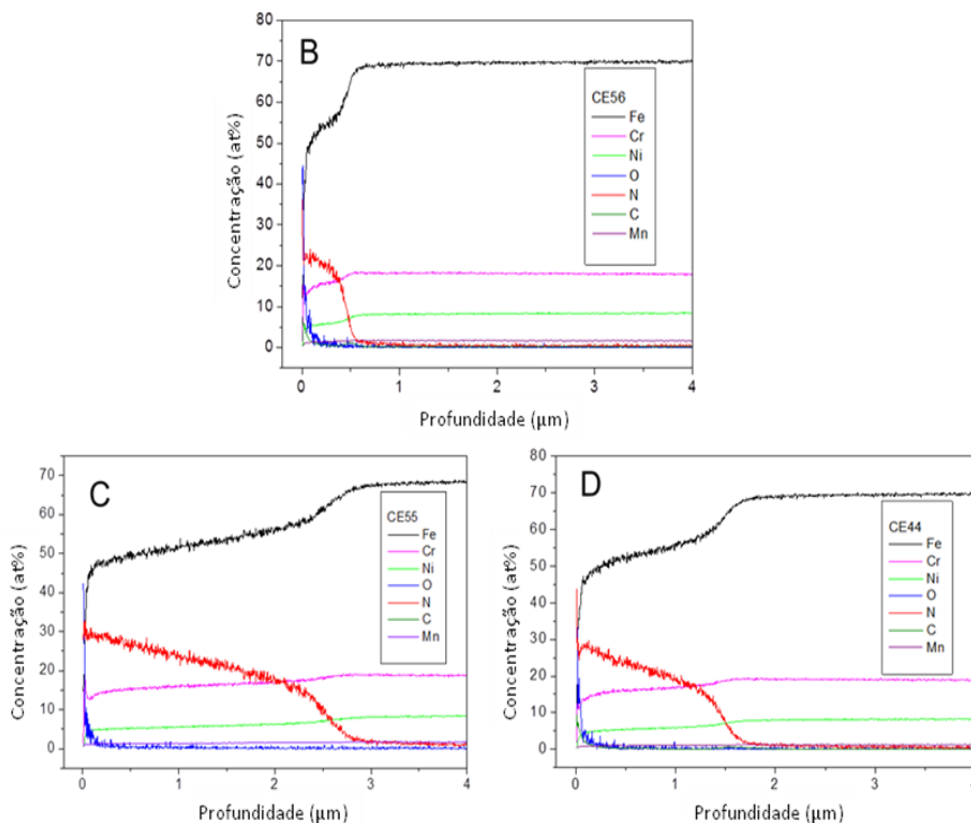
Figura 6.26. Comparação dos resultados de raios-X entre os arranjos no tubo.



Para confirmar estes resultados de DRX, amostras tratadas foram enviadas ao laboratório na Université de Poitiers, na França. De forma

colaborativa, medidas da espessura da camada implantada foram realizadas pela técnica de espectroscopia ótica por descarga luminescente (GDOES). A medida é bastante precisa e seguiu o esperado pelas medidas preliminares de DRX. O resultado da caracterização da profundidade implantada de nitrogênio para o arranjo B é mostrada na Figura 6.27, onde é possível confirmar que o arranjo B realmente apresentou uma camada menos espessa como predito apenas por medidas de raios-X, mas ainda assim satisfatória, com cerca de 500 nm de espessura. Satisfatória, pois em tese seria o suficiente para tornar a camada superficial mais rígida e diluída com a presença dos íons de nitrogênio, mitigando o efeito de soldagem a frio quando friccionada. Acredita-se que uma espessura mínima de 200 nm da camada com nitrogênio seja o suficiente para este efeito. Isto será confirmado pelos testes de atrito e desgaste. Os demais casos apresentaram excelentes resultados com espessura acima do esperado.

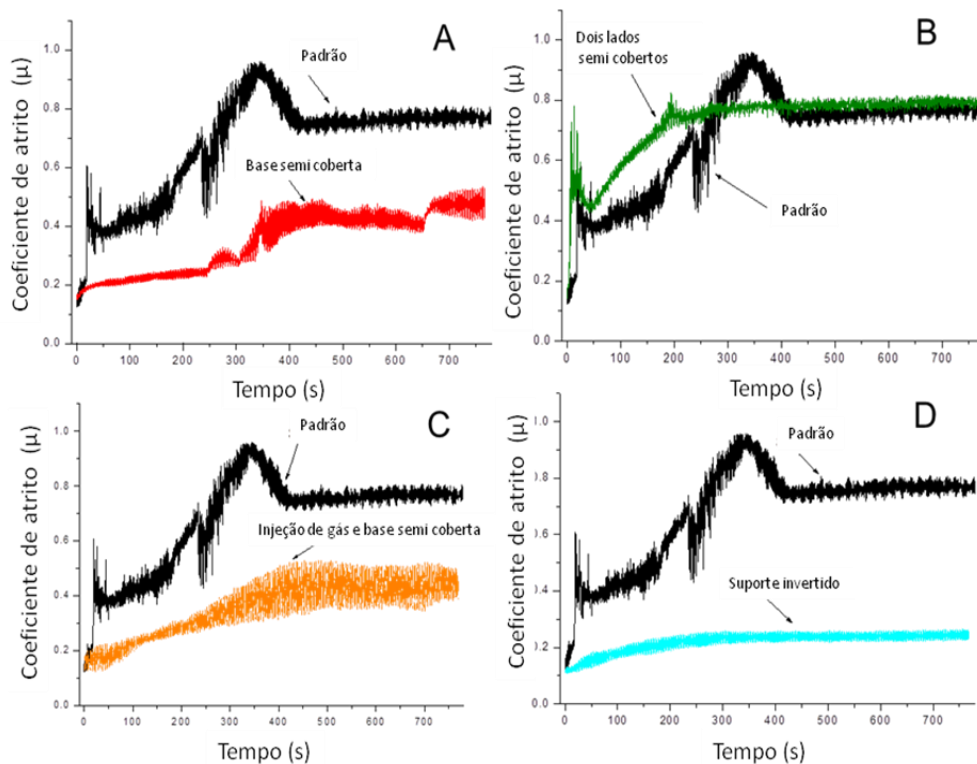
Figura 6.27. Medidas da espessura da camada de nitrogênio implantada usando a técnica GDOES. A profundidade alcançada foi maior que o mínimo esperado para todos os casos (mais de 200 nm).



Os casos C e D alcançaram uma camada de nitrogênio implantado de cerca de 2,8 e 1,8 μm , respectivamente. O GDOES do caso A apresentou problemas nos resultados e os dados foram inviabilizados. Entretanto, considerou-se, mediante as comparações com outros casos pelos resultados de DRX, que uma camada maior que 1 μm seria esperada, que é bastante espessa e suficiente para a aplicação desejada.

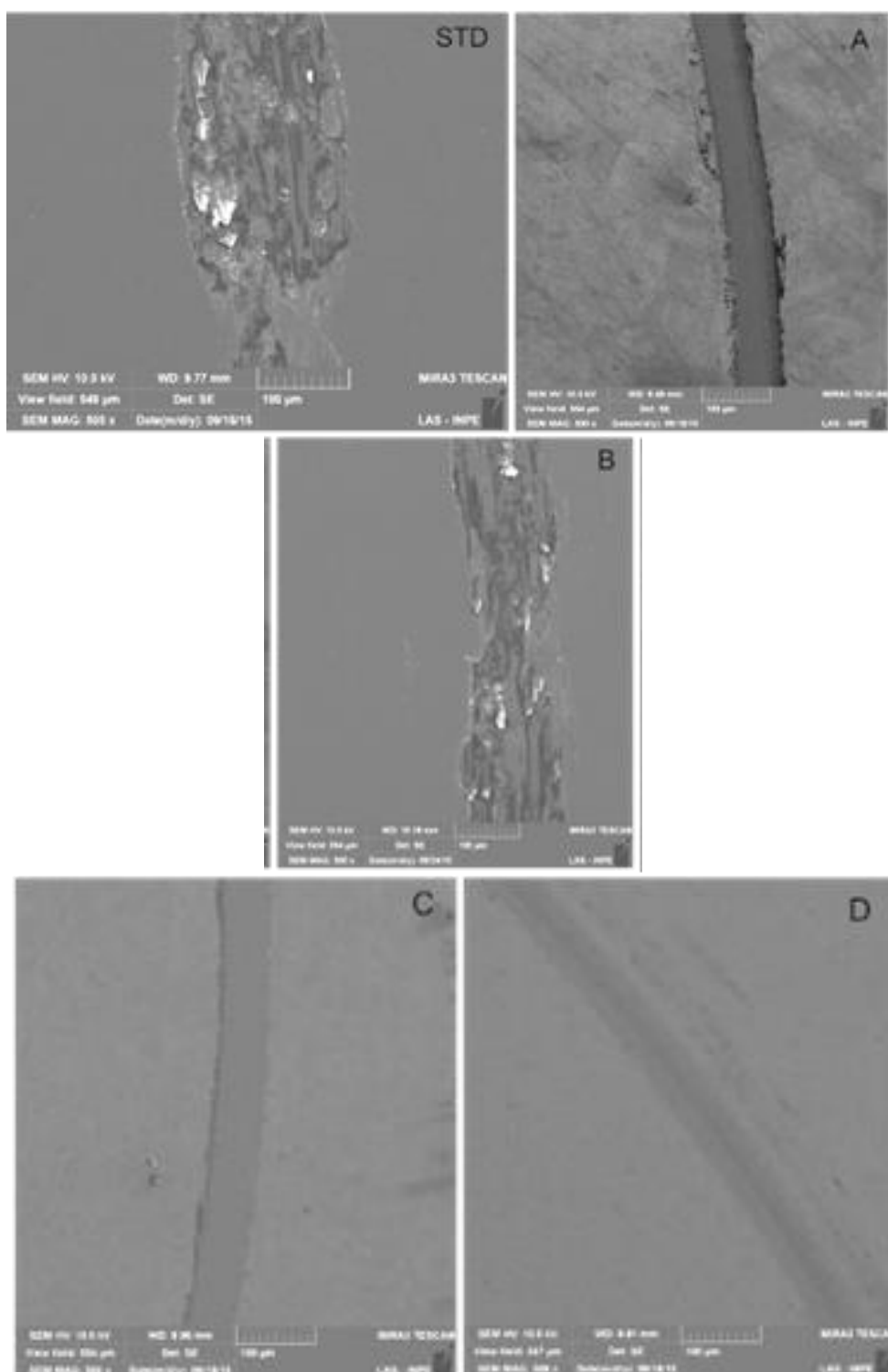
As medidas de coeficiente de atrito mostraram uma redução acentuada em geral, e este é um indicativo importante da redução do efeito adesivo e de uma possível atenuação da soldagem a frio em componentes espaciais. Os resultados podem ser vistos na Figura 6.28 a seguir. A redução do atrito foi um sucesso, com uma variação de 0,8 para 0,2 no melhor caso, o caso D. Nos caso A e C caiu para cerca de 0,3 que também é excelente. Apenas o caso B se manteve no mesmo patamar que o padrão, mas sem o efeito aparente do desgaste adesivo, que são indicados por aqueles picos ou morros, seguidos de vale, na linha de medição do atrito.

Figura 6.28. Resultados das medidas de coeficiente de atrito para cada arranjo estudado. Apenas o caso B manteve semelhança com o padrão.



Este efeito adesivo visto nas amostras padrão é notado também nas imagens da trilha do desgaste do caso B. As imagens foram feitas por microscopia eletrônica de varredura e são mostradas na Figura 6.29. Para a maioria dos casos o desgaste real não aconteceu ou foi desprezível. Da esquerda para a direita, as imagens são da amostra padrão e amostras de casos A, B, C e D analisados por um MEV (FEG). As imagens mostram as faixas de desgaste após teste de pino-sobre-disco. Na amostra padrão, o desgaste tem natureza caracteristicamente adesiva e abrasiva, assim como em B, enquanto que no caso A é notado o desgaste com características somente de desgaste do tipo abrasivo. Nos processos C e D pode ser que não ocorreu o desgaste e, portanto, as marcas de trilhas vistas nas imagens foram provavelmente causadas pela deformação plástica da superfície durante o teste de fricção.

Figura 6.29. Imagens da trilha de desgaste após o teste de atrito.



6.2. Resultados usando o sistema 3IP usando pulsador blumlein com baixa taxa de repetição de pulsos

Nesta seção serão mostrados os resultados obtidos com o tratamento 3IP usando o pulsador Blumlein com baixa repetição de pulsos, para o filme de prata sobre o PZT e os polímeros UHMWPE e PMMA.

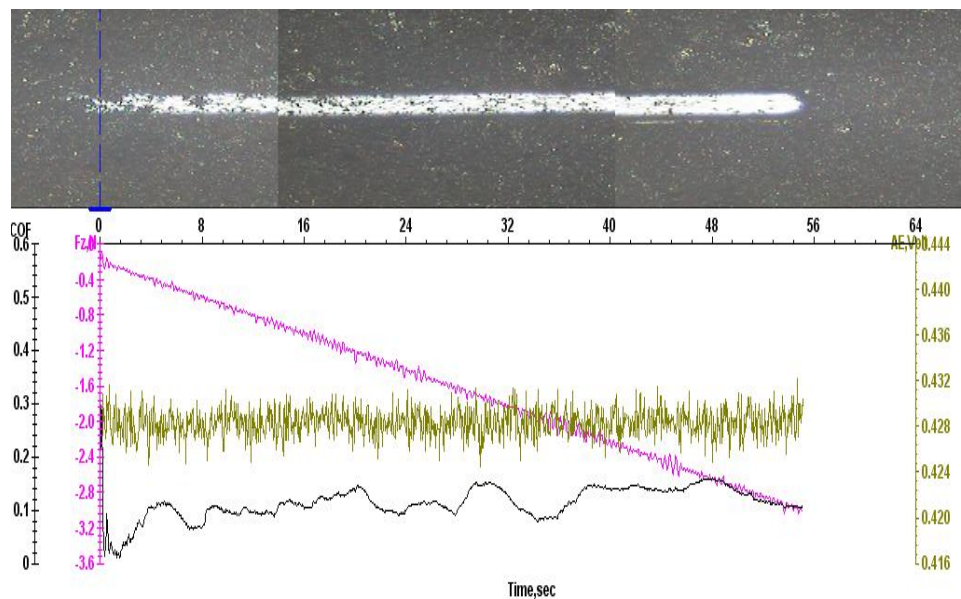
6.2.1. Resultados do 3IP no filme de prata sobre o pzt

Usando o pulsador Blumlein, foram feitos testes iniciais em AT (50 kV) de 3IP de nitrogênio também em aço inox. A implantação ficou muito rasa em aço inox, provavelmente não atingindo mais de algumas dezenas de nanômetros, já que não teve efeito de difusão térmica devido à baixa temperatura durante o processo (menos de 100 °C). A baixa frequência de repetição de pulsos (100 Hz) e a largura de pulso da ordem de 1 μ s não foram consideradas condições propícias para o tratamento das ligas de aço. Isto foi confirmado por trabalhos na literatura [6, 9], onde se sugere a operação com um tempo maior de duração do pulso, por volta de 10 vezes (cerca de 10 μ s), para tratamentos com ligas de aço.

Entretanto, para materiais que não requerem camadas espessas implantadas, esta condição com pulsos curtos poderia ser interessante. Assim, testes com prata depositada como filme metálico sobre um dielétrico cerâmico (sensor PZT) foram realizados. Neste caso o 3IP de nitrogênio foi empregado para inibir a dilatação térmica causada pelo ferro de solda durante a soldagem do componente em trilhas PCB ou em fios do circuito eletrônico. Como o substrato é de material cerâmico, o aumento brusco da temperatura provoca a dilatação térmica somente no filme de prata, causando falha e ruptura do filme. Esta falha foi constatada em testes de PZT durante a construção de linhas de transmissão não linear para serem usadas como fontes de RF. Após a implantação de nitrogênio, a soldagem foi possível e os resultados foram publicados em uma revista indexada (IEEE-TPS) [17] e estes resultados serão discutidos em detalhes posteriormente.

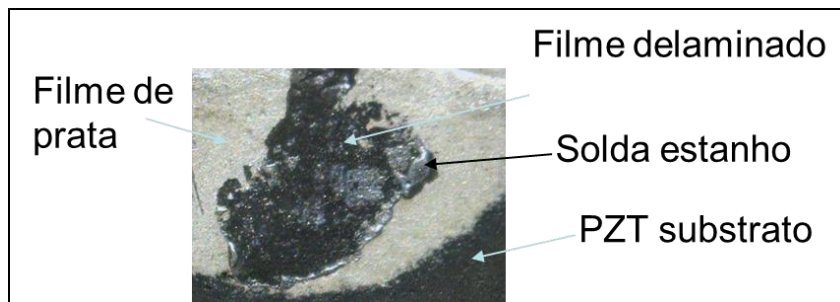
Em primeiro lugar, os experimentos começaram com o teste de riscamento de amostras cristalinas para verificar a ancoragem do filme na superfície do substrato. A Figura 6.30 mostra o teste de riscamento do filme de prata de uma amostra PZT não tratada usando um tribômetro UMT-CETR com sensor acústico. Como pode ser visto na imagem da trilha feito pelo riscamento linear na Figura 6.30, não existem detritos ou delaminação do filme, bem como não há picos visíveis detectados nas formas de onda de teste da força normal, coeficiente de atrito e sensor acústico. Estes resultados confirmaram que o desgaste ocorre somente na área da trilha, tendo-se uma boa aderência do filme de prata no substrato não tratado à temperatura ambiente.

Figura 6.30. Na imagem, é mostrada a trilha do teste de riscamento na superfície, e abaixo os resultados do teste de ruído e fricção, mostrando a força normal em N (curva superior), a saída do sensor acústico em V (curva média e coeficiente de atrito não-dimensional μ (curva inferior).



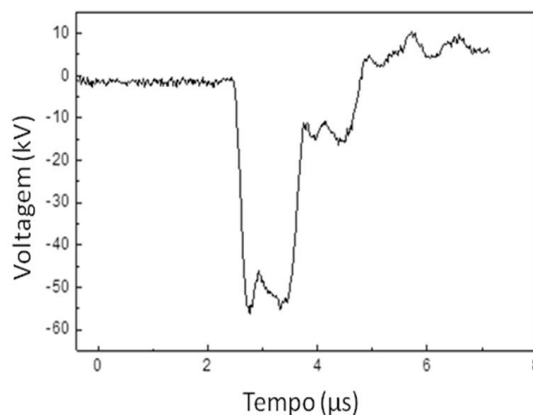
No entanto, quando a amostra não tratada é submetida a estresse térmico durante o processo de soldagem, ocorre dilatação no filme com subsequente rachadura na junção filme/cerâmica, levando à delaminação do filme mostrado na Figura 6.31.

Figura 6.31. Filme desprendido durante o processo de soldagem.



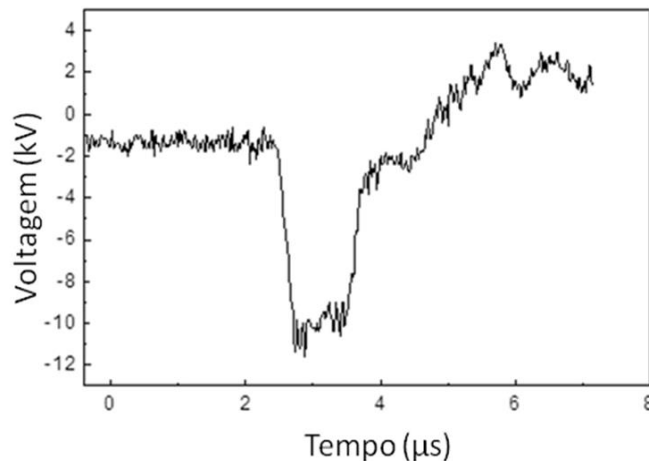
Em seguida, para solucionar este problema, as amostras de PZT foram tratadas pelo processo 3IP usando o Pulsador Blumlein a uma taxa de repetição de pulsos de cerca de 100 Hz e de curta duração (1 μ s). Devido à carga do plasma ser muito instável, os arcos podem ocorrer no interior da câmara de vácuo. Para evitar este problema e proteger o sistema de comutação de elevada capacidade de corrente thyatron, foi colocado um resistor AT de 2,5 k Ω em série com a carga do plasma. As Figuras 6.32 e 6.33 mostram respectivamente, a forma de onda de tensão medida pela sonda de alta tensão na saída do emissor de pulsos e a forma de onda de corrente através do plasma (obtido a partir de uma bobina de Rogowski acoplado à entrada do canal 50 Ω). Tal como observado nas formas de onda de tensão/corrente, o pulso tem a duração de aproximadamente 1 μ s com um pico de tensão de cerca de 55 kV, o que dá uma resistência de carga total de cerca de 5,0 k Ω a uma corrente de pico medido de 11 A.

Figura 6.32. Forma de onda do pulso de alta voltagem com cerca de 55 kV.



Isto significa que as amostras de PZT foram, de fato, submetidas durante o tratamento a um pico de tensão de cerca de 27,5 kV (isto é, $55 \text{ kV} - 2500 \Omega \times 11 \text{ A}$), sendo a impedância de plasma da ordem de $2,5 \text{ k}\Omega$ ($27,5 \text{ kV} / 11 \text{ A}$), nas condições normais durante o processo 3IP .

Figura 6.33. Forma de onda do pulso de corrente com cerca de 11A.



Normalmente, com uma tensão mais elevada ($> 30 \text{ kV}$), mais íons são implantados, assim como a corrente de plasma atinge valores maiores, o que também implica uma maior difusão de íons no substrato levando ao aumento da temperatura. No entanto, os íons de maior energia podem levar à pulverização da superfície, com a remoção do filme de prata e o aumento da temperatura acima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, que pode causar a formação de uma camada de óxido sobre o filme metálico da amostra, comprometendo o contato elétrico do eletrodo do componente.

Este tratamento com íons de alta energia empurra os átomos do filme de prata para a estrutura do PZT que possui grandes quantidades de vazios na cerâmica, tal como descrito na Figura 6.34, levando ao aumento da aderência do filme na superfície do substrato [17]. A implantação de íons de nitrogênio na superfície do eletrodo de prata é confirmada pela análise do espectro de EDX na Figura 6.35 com a composição química correspondente mostrada na Tabela 6.5. Nesta tabela, pode-se observar que o filme é basicamente composto por prata (Ag) com uma camada de óxido na superfície, sendo Al um elemento contaminante originado das

paredes da câmara de vácuo e N o elemento implantado. A implantação dos íons de nitrogênio na estrutura cristalina do filme impede a livre circulação entre os átomos, como no caso da difusão térmica, modificando as propriedades de superfície do material. O efeito mais comum na superfície do material é o aumento de dureza e resistência à tração, que por sua vez reduz o estresse térmico por dilatação da superfície e, assim, a probabilidade de delaminação do filme de prata durante o processo de soldagem também diminui.

Figura 6.34. Ilustração do fenômeno de *recoil* durante o processo 3IP.

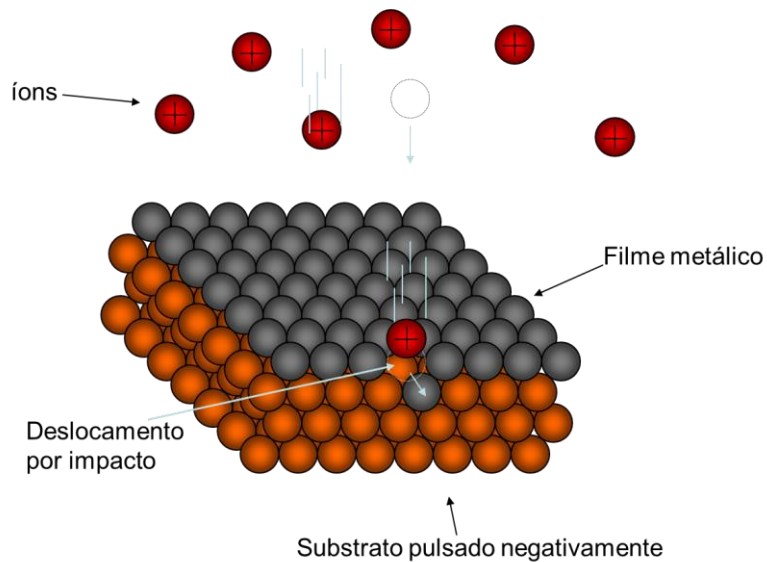
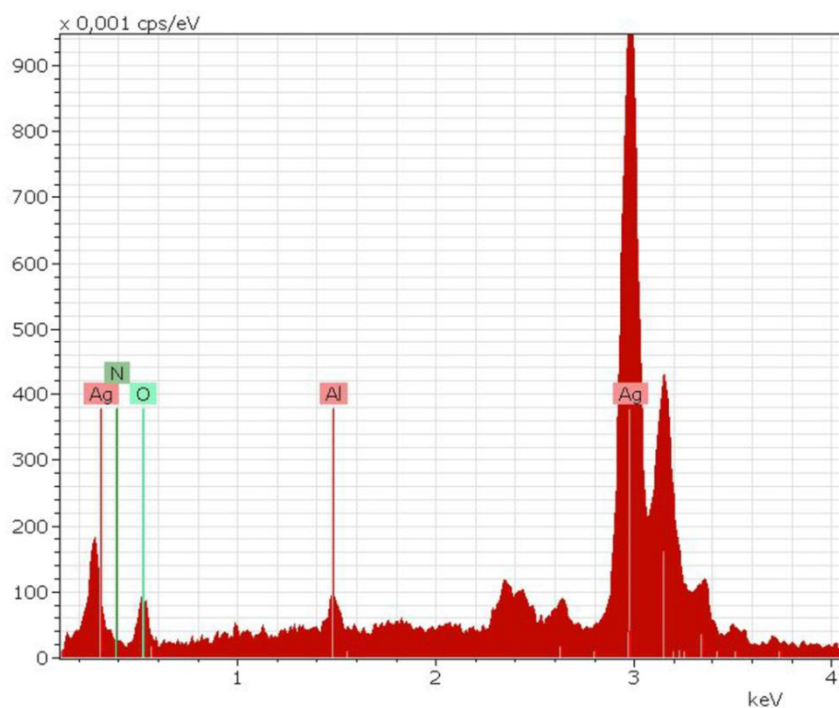


Tabela 6.5 – Composição química do filme dada por EDX.

Elemento	A	Energia	wt%
Ag	47	L	80,87
O	8	K	14,35
N	7	K	2,64
Al	13	K	4,13

Figura 6.35. EDX do filme de prata tratado por 3IP de nitrogênio.



Medindo a espessura do filme metálico de prata sobre o substrato de PZT usando EDX de varredura em linha combinada com a composição elementar ilustra o efeito de recuo, como mostrado na Figura 6.36 e na Figura 6.37. A linha de varredura por EDX foi feita através da secção transversal tendo a referência zero em um ponto no meio da secção. Pode-se observar na Figura 6.36 que a espessura da camada de prata para a amostra não tratada é mais fina do que com o tratamento de 3IP (ver Figura 6.37), mostrando um aumento da camada interdiluída contendo o substrato e o filme de prata de cerca de 6 μm .

Figura 6.36. Espectroscopia por EDX em linha da seção transversal do componente não tratado.

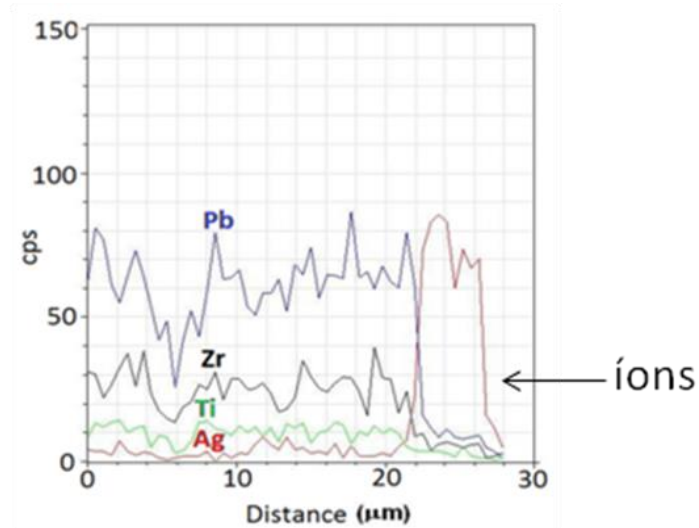
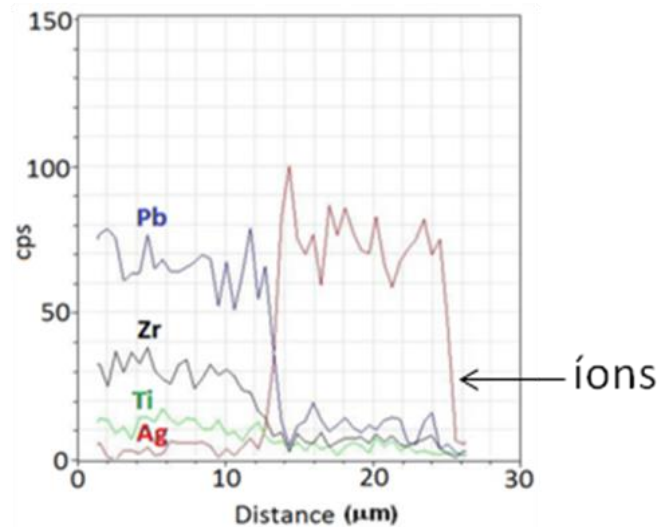


Figura 6.37. Espectroscopia por EDX em linha da seção transversal do componente tratado.



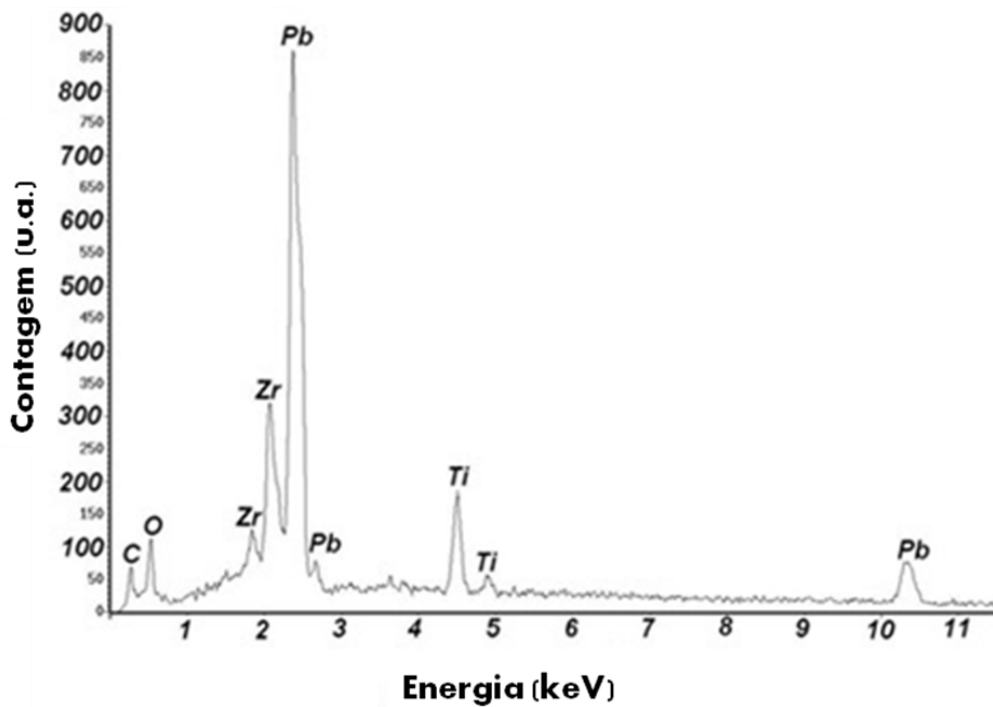
Testes adicionais foram realizados para verificar a variação na espessura dos filmes. Observou-se uma variação natural de espessura total de até 7 µm, devido ao processo de produção comercial. No entanto, a espessura da amostra é muito homogênea quando medido ao longo do mesmo filme de amostra. Assim, testes foram realizados utilizando uma amostra com metade da sua superfície coberta por uma fita de Kapton, de modo que o

tratamento 3IP ocorresse apenas em uma parte de superfície, o que permitiu uma comparação entre as áreas tratadas e não tratadas com a mesma amostra. A parte tratada do filme metálico de várias amostras mostrou um aumento de espessura de cerca de 5-6 μm . Como o substrato é altamente poroso em comparação à prata, provavelmente, o aumento de espessura da camada de prata seja devido ao deslocamento dos átomos de prata para dentro dos poros e imperfeições da superfície do substrato, através do impacto dos íons e pela difusão térmica. Ou seja, houve um deslocamento de partículas de prata em até 6 μm de profundidade para dentro do substrato cerâmico. Como pode ser visto pelos resultados experimentais, ambos os efeitos contribuem para o aumento da ancoragem mecânica do filme e sua adesão. A análise das linhas de EDX mostra apenas os quatro principais elementos químicos selecionados (ou seja, Ag para o filme de prata metálico e Pb, Zr e Ti para o substrato de PZT). Assim os elementos O, N e Al foram descartados para melhorar a visão da figura. Além disso, o espectro de EDX da amostra a granel de cerâmica é mostrado na Figura 6.38, que mostra os picos dos elementos químicos: Pb, Zr, Ti e O, o que indica a presença de óxidos cerâmicos como esperado. Observou-se que a varredura de energia para os principais elementos encontrados no substrato está de acordo com a sua proporção atômica em peso, verificada na composição química pelo EDS, conforme mostrado na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Composição química do substrato identificada por EDX.

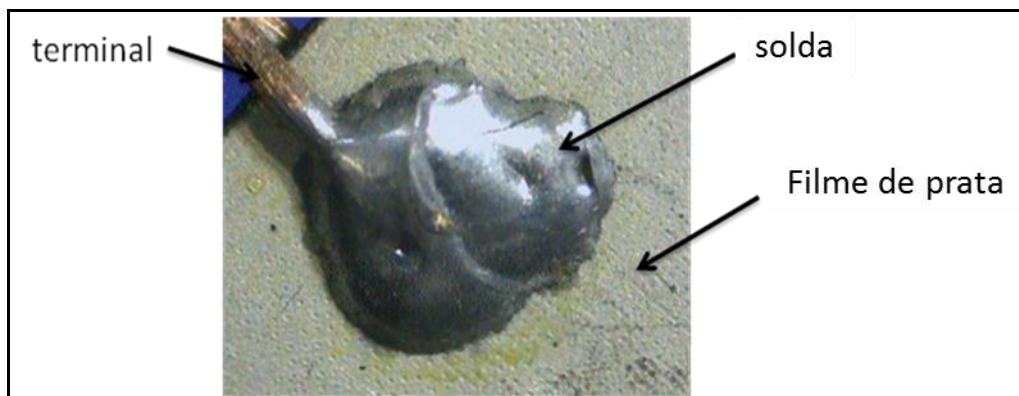
Elemento químico	wt%	Acurácia
Pb	62.99	+/- 1,70
O	20.10	+/- 1,25
Zr	11,24	+/- 0,87
Ti	5,67	+/- 0,25
Total	100	

Figura 6.38. Espectroscopia por EDX da matrix do PZT.



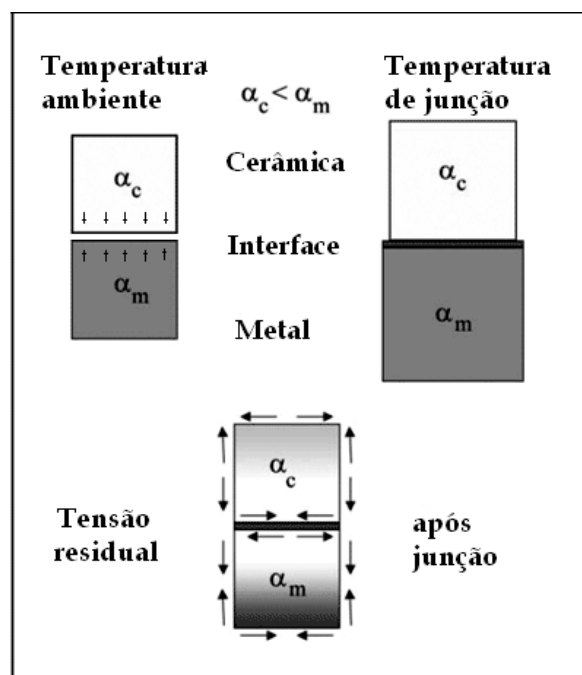
Para verificar a eficiência do tratamento 3IP, na Figura 6.39 é mostrada a imagem de uma superfície de amostra PZT tratada por processo 3IP com o eletrodo de filme metálico firmemente soldado a um terminal, sem a presença de rachaduras ou delaminação do filme na interface metal/cerâmica.

Figura 6.39. Terminal de cobre firmemente soldado ao eletrodo metálico do componente a base de PZT, sem rachaduras ou descolamento do filme.



Além de deposição, as camadas de película metálica podem também ser formadas por evaporação térmica ou pulverização catódica. Em qualquer caso, as películas têm descontinuidades na interface filme/substrato que contribuem com o desprendimento do filme durante o processo de soldagem. Como alternativa à técnica 3IP, o processo de recozimento [86] pode ser utilizado para aliviar o estresse térmico entre duas estruturas cristalinas diferentes. Neste trabalho, como alternativa ao 3IP, as amostras cristalinas de cerâmica PZT comerciais foram colocadas num forno com uma temperatura constante de cerca de 150 ° C durante 80-90 min. Este processo alivia o estresse térmico e dá conformação mecânica para as primeiras camadas de deposição, aumentando a aderência da película no substrato cerâmico e reduz os defeitos na interface metal/cerâmica (ver Figura 6.40), de uma forma semelhante ao processo 3IP.

Figura 6.40. Processo de recozimento e tratamento térmico utilizado para reduzir os defeitos típicos na junção da superfície.



Os resultados para os testes de soldagem com amostras recozidas foram bons como no tratamento anterior utilizando a técnica 3IP, para o caso específico do filme de prata. Em princípio, não há alterações significativas entre superfícies recozidas e a padrão, não visualmente detectáveis na

microestrutura da superfície do filme de prata porque a temperatura de recozimento utilizada é muito baixa para produzir quaisquer modificações morfológicas e químicas. No entanto, utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com 100 vezes de ampliação, pode-se observar um alojamento mecânico do filme de prata por causa da presença dos pequenos poros e deformações na superfície da cerâmica PZT recozida como mostrado na Figura 6.41. Para comparação, ver na Figura 6.42 a imagem MEV de uma amostra padrão, sem tratamento com a mesma ampliação MEV, que mostra uma superfície mais homogênea e mais suave com menos deformações e poros menores.

Figura 6.41. Imagem MEV com 300 μm de resolução da superfície metálica da amostra PZT recozido.

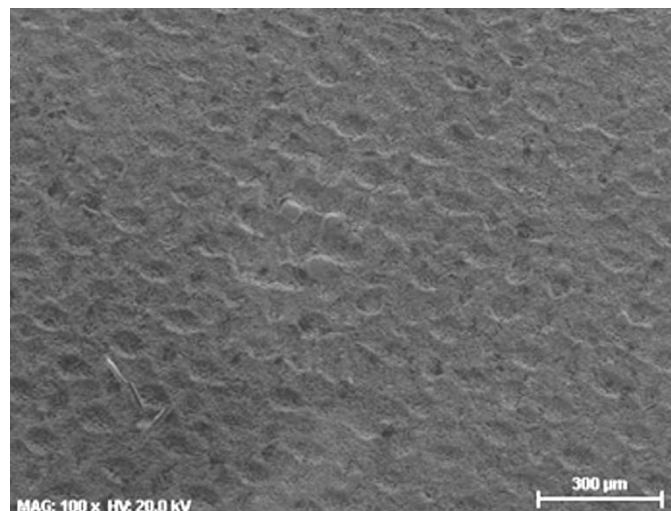
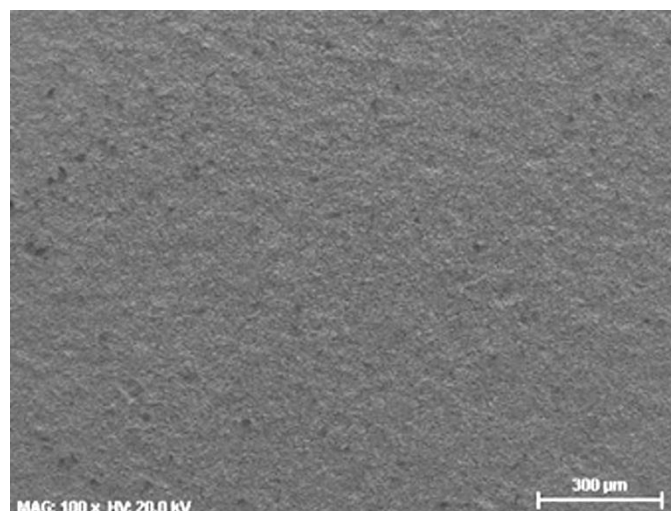


Figura 6.42. Imagem MEV com mesma resolução obtida para a superfície metálica da amostra PZT não tratada.

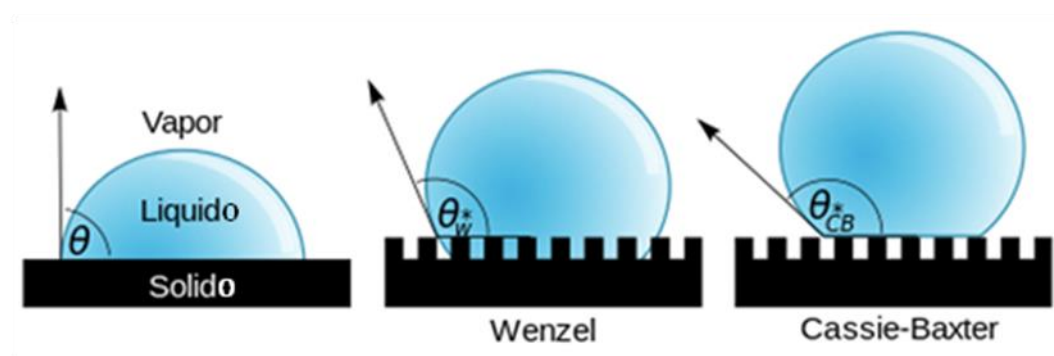


6.2.2. Resultados do 3IP em polímeros

Foram realizados testes em polímeros, baseando-se em trabalho anterior realizado no grupo com UHMWPE [80]. Esta pesquisa teve grande repercussão no meio científico com muitas citações uma vez que há poucos estudos sobre polímeros tratados por implantação iônica por plasmas na área aeroespacial ou industrial. Durante o tratamento 3IP, cadeias de carbono com ligações cruzadas são formadas na superfície, semelhante aos filmes de carbono tipo diamante (DLC). A modificação estrutural superficial com processo de ligação cruzada é gerada pelos impactos dos íons. Os radicais de hidrogênio são removidos a partir das cadeias de carbono e, conseqüentemente, as ligações de carbono-carbono e cadeias de ligação cruzada são formadas.

Polímeros são dielétricos muito usados nas mais diversas áreas de alta tecnologia (industrial, espacial, biomedicina, etc). Trabalhos anteriores mostram uma grande influência da hidrofobicidade com a tensão de ruptura na superfície destes dielétricos. Para estudo da hidrofobicidade, as amostras não tratadas e as tratadas por 3IP serão analisadas por medidas de ângulos de contato. A variação de ângulo de contato tem influência direta da rugosidade e da energia superficial. Assim, é provável que isso também influencie a trajetória e resistência da descarga elétrica superficial, como sugerido na Figura 6.43. A resistência à descarga elétrica na superfície e a rigidez dielétrica superficial do material será testada nas amostras, usando-se um sistema pulsador que provoca uma descarga superficial por alta tensão, disponível em nosso laboratório. Os resultados obtidos até o momento foram submetidos e apresentados em congressos e conferências, e alguns publicados em revistas científicas. Eles são discutidos a seguir.

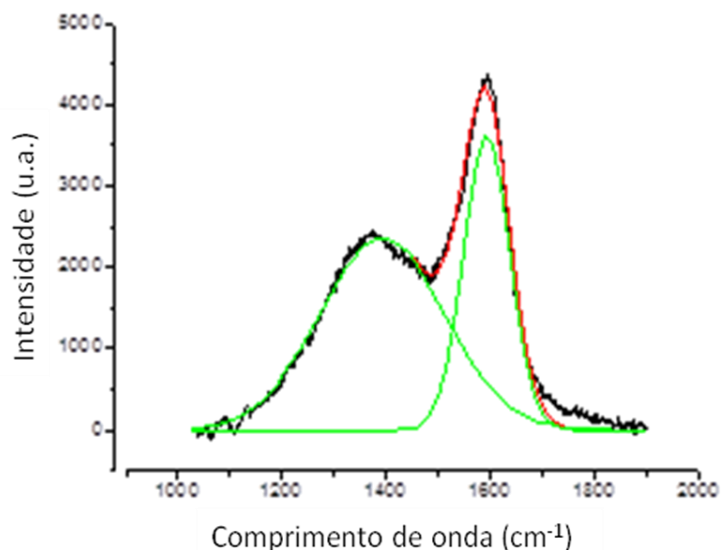
Figura 6.43. Esquema de medida de ângulo de contato segundo Wenzel e mais tarde melhorada pelos pesquisadores Cassie e Baxter.



Uma descarga elétrica superficial ocorre quando a intensidade do campo elétrico supera a resistência encontrada na trajetória a ser percorrida pelo elétron, entre os eletrodos anodo e catodo. Por isso é importante ter um caminho maior, ou seja, uma maior resistência à corrente elétrica superficial em dielétricos. Assim, o tratamento da superfície de polímeros passa por alterações quando submetidos por 3IP e foi sugerido como forma de aumentar a resistência superficial a descargas elétricas.

O tratamento de UHMWPE por 3IP de nitrogênio foi realizada com sucesso neste contexto. Após o tratamento por 3IP, radicais de hidrogênio são removidos a partir de cadeias de carbono e, conseqüentemente, as ligações de carbono-carbono e cadeias reticuladas são formadas. Para explicar isso, a Figura 6.44 ilustra a modificação estrutural do processo de *cross-link* que ocorreu devido ao impacto de íons de nitrogênio. Cadeias de carbono com ligações cruzadas foram formados na superfície, semelhante aos filmes de carbono tipo diamante (DLC).

Figura 6.44. A análise por espectroscopia Raman na superfície tratada indica a formação de estrutura do tipo DLC.



Para confirmar as mudanças das ligações atômicas e a presença de novas fases após o tratamento 3IP, a análise por ATR-FTIR foi usada. As análises foram feitas usando-se um espectrômetro modelo Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier, diretamente sobre a superfície das amostras, sem preparação especial, utilizando o modo de UATR (reflexão total ultra-atenuada). A faixa de varredura foi realizada em $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e média de 16 *scans*. Assim, os resultados da reflectância no UHMPE mostram a presença de novas fases, visto na Figura 6.45, com os principais picos descritos na Tabela 6.7. Após o tratamento 3IP, novas ligações foram formadas, como mostram os picos de O-H em 3300 cm^{-1} , C=C em 1596 cm^{-1} , C-O em 1147 cm^{-1} , sendo que o nitrogênio está presente em $1286\text{ e }829\text{ cm}^{-1}$, como visto anteriormente em trabalhos com polímeros [92, 93].

A presença de ligações C=C pode explicar como a superfície alterada apresenta novas características mecânicas, como o aumento da dureza, tendo sido relatada em trabalhos anteriores de polietileno [80, 94] e porque a superfície obtida apresenta característica que se parece com DLC.

A presença de oxidação na banda de 3000 e 3800 pode ser devido à exposição ao oxigênio residual na câmara de vácuo durante o tratamento ou transporte bem como manuseio das amostras antes e após o tratamento.

Figura 6.45. ATR-FTIR nas amostras padrão (preto) e tratadas (vermelho) de UHMWPE.

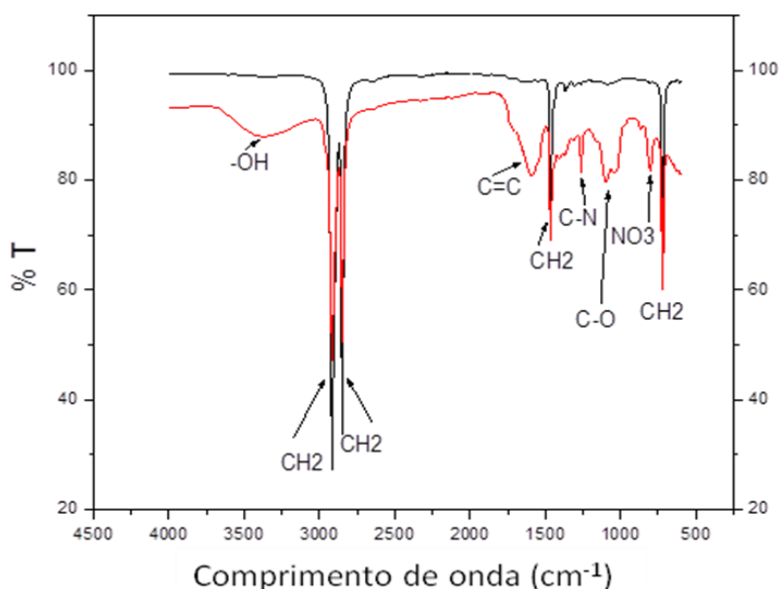


Tabela 6.7. Descrição dos picos de ATR-FTIR para o UHMWPE.

Picos (cm ⁻¹)	Descrição
712	-CH ₂ - no plano de vibração
719	-CH ₂ - no plano de vibração
829	-NO ₃ -
1147	-C-O- vibração de estiramento
1286	-C-N- vibração de estiramento
1463	-CH ₂ - vibração de estiramento não simétrica
1596	-C=C- vibração de estiramento
2846	-CH ₂ - vibração de estiramento simétrica
2914	-CH ₂ - vibração de estiramento não simétrica
3300	-OH- vibração de estiramento

As análises de ATR-FTIR em PMMA após o tratamento 3IP não resultaram em novas fases, como mostrados na Figura 6.46. Os picos médios estão descritos na Tabela 6.8. Basicamente, analisando o espectro de FTIR em amostras tratadas de PMMA, as intensidades de alguns picos tiveram leves alterações em comparação com o espectro da amostra padrão. Isto sugere a quebra de algumas ligações e a presença

de oxidação tal como observado em polietileno. Novas fases não estão sendo observadas, além da oxidação em 3000-3800 cm^{-1} . Esta oxidação é provavelmente por exposição de oxigênio durante ou após o tratamento 3IP.

Figura 6.46. ATR-FTIR em amostras padrão (preto) e tratadas (vermelho) de PMMA.

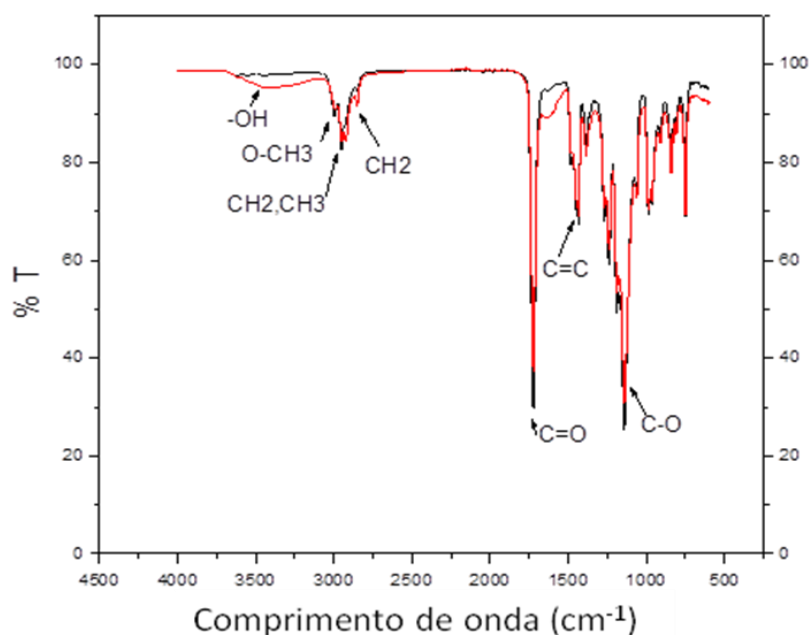


Tabela 6.8. Descrição dos picos principais de ATR-FTIR para o PMMA.

Picos (cm^{-1})	Descrição
712	-CH ₂ - no plano de vibração
719	-CH ₂ - no plano de vibração
1147	-C-O- vibração de estiramento
1596	-C=C- vibração de estiramento
2846	-CH ₂ - vibração de estiramento simétrica
2914	-CH ₂ - vibração de estiramento não simétrica
3300	-OH- vibração de estiramento

A rugosidade da superfície e a capacidade de molhabilidade têm sido amplamente estudados fazendo a relação entre as duas [95] sugerindo que o aumento da rugosidade pode resultar no aumento do ângulo de contato observado. Se o ângulo de contato da gota está acima de 90° em relação à superfície, o material é considerado hidrofóbico e abaixo,

hidrofílico [96]. A medida do ângulo de contato da superfície ficou acima de 86° após o tratamento 3IP, para PMMA e o UHMWPE. Ela é mostrada nos resultados do ângulo de contato. A rugosidade da superfície foi determinada usando um microscópio de força atômica (AFM), modelo Veeco multimodo com Nanoscope V. Os parâmetros considerados foram desvios aritméticos do perfil vertical (Ra). A superfície da amostra de referência de UHMWPE, mostrada na Figura 6.47, foi polida até a granulometria de $1\ \mu\text{m}$ usando pasta de diamantes, e na medição da rugosidade da amostra já polida apresentou média de $R_a = 39\ \text{nm}$. Depois do tratamento 3IP de nitrogênio a superfície de UHMWPE, como mostrado na Figura 6.48, apresentou uma rugosidade aumentada para $R_a=71\ \text{nm}$. O aumento aparente na rugosidade da superfície é devido à modificação estrutural pelo impacto de íons que resultou na ruptura e rearranjo de cadeias moleculares, e também à indução dos defeitos causados durante a exposição ao plasma com os íons incidentes numa orientação oblíqua ou fora da direção normal à superfície.

Figura 6.47. Superfície do UHMWPE comercial não tratada, vista por análise AFM.

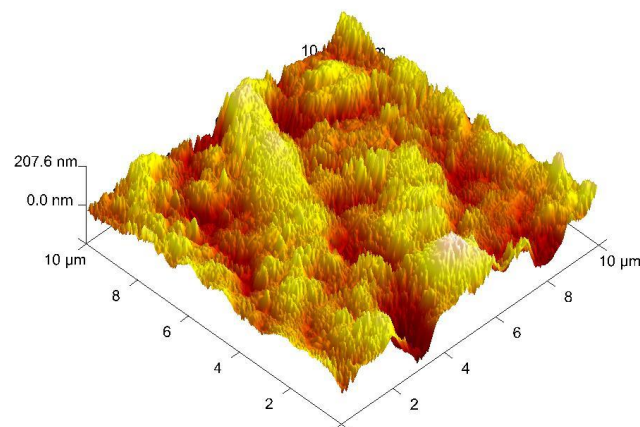
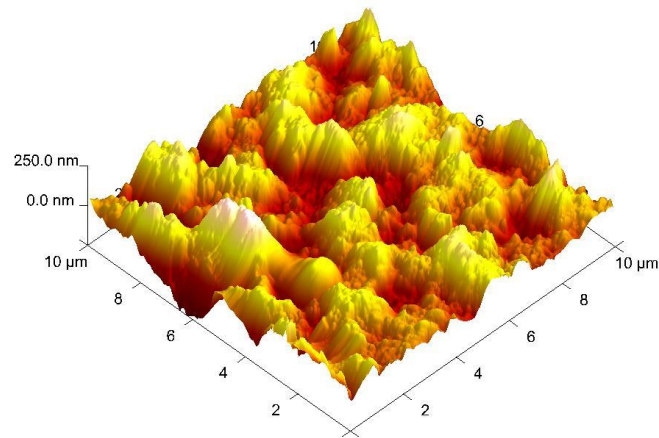


Figura 6.48. Superfície de UHMWPE tratada, vista por análise de AFM.



Da mesma maneira, as medições da rugosidade do PMMA mostradas na Figura 6.49, apresentaram um aumento de Ra. A superfície das amostras de referência, polidas até a granulometria de 1 μm por pasta de diamantes, apresentou rugosidade de $R_a = 10$ nm. Após o tratamento 3IP de nitrogênio, aumentou para $R_a = 95$ nm, com a diferença de topografia claramente mostrada na Figura 6.50.

Figura 6.49. Superfície de PMMA comercial não tratada, vista por análise de AFM.

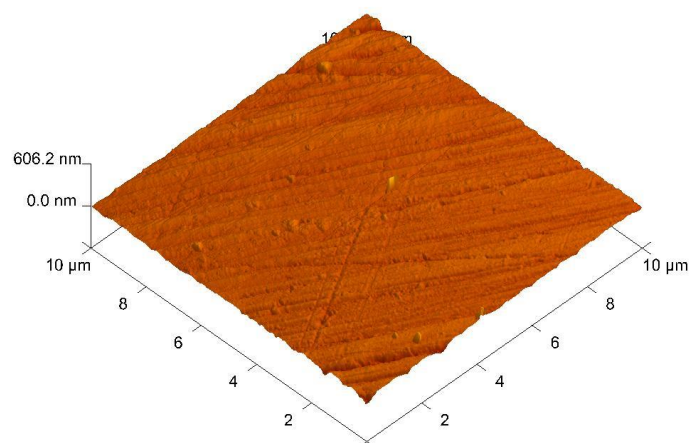
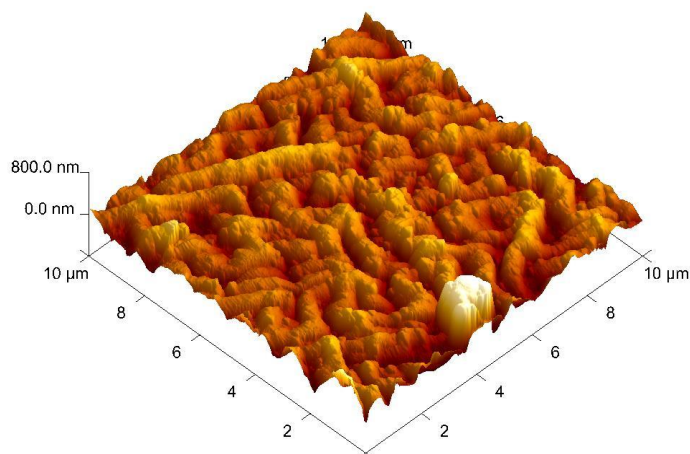


Figura 6.50. A superfície de PMMA tratada foi analisada por AFM.



Hidrofobia é muitas vezes caracterizada por medidas de ângulo de contato, sendo uma medida fácil, bastante útil e versátil com a utilização de equipamentos muito simples [97]. As alterações estruturais foram então obtidas e esperava-se que fossem favoráveis para reduzir a incidência da descarga disruptiva na superfície. O DLC é normalmente hidrofóbico, embora o polietileno já tenha uma molhabilidade baixa naturalmente. A hidrofobicidade foi avaliada pela medição de ângulos de contato. A voltagem e a resistência de flashover por descarga elétrica na superfície foram medidas nas amostras em que foram feitas medidas de ângulo de contato.

Como mostrado na Figura 6.51, a amostra padrão de UHMWPE (à esquerda) apresentou características hidrofóbicas e o ângulo de contato medido após o tratamento 3IP (à direita) mostrando um pequeno aumento, variando de 94.7° a 98.6° . Por outro lado, durante o teste de BD, foi observado um pequeno aumento na tensão de BD da superfície, crescimento de 5% aproximadamente, mudando de 875 V/mm quando virgem para 920 V/mm para a amostra tratada, como mostrado na Figura 6.52. Embora a BD na amostrada tratada apresente uma diferença de apenas 5%, isto pode ser crucial quando a redução de pressão ocorre em uma altitude maior, como no espaço, resultando em diminuição da tensão

necessária para uma ruptura por descarga elétrica (flashover na superfície).

Figura 6.51. Amostras imaculadas UHMWPE (direita) e tratada (esquerda) durante medidas de ângulo de contato.

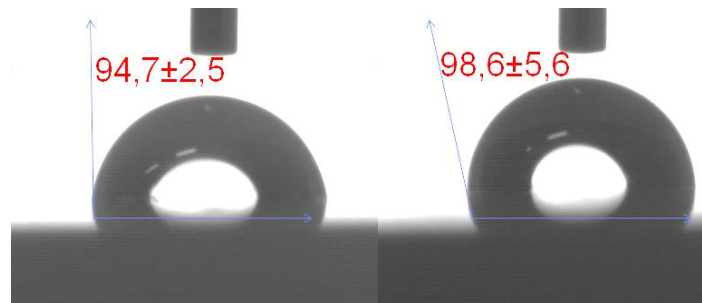
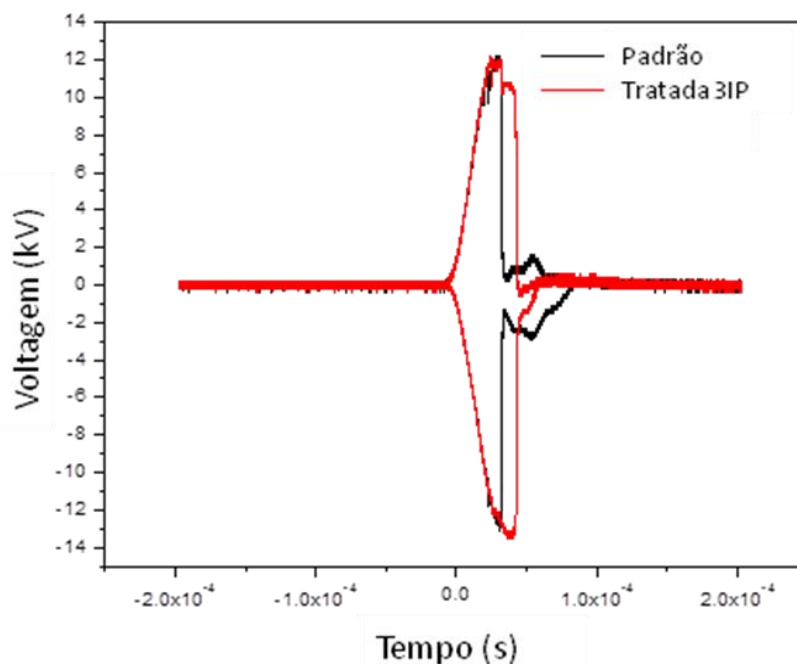


Figura 6.52. Testes de descarga disruptiva em amostras de UHMWPE.



Para o caso do PMMA, cujos ângulos de contatos estão mostrados na Figura 6.53, a amostra padrão (à esquerda) apresentou características não hidrofóbicas e o ângulo de contato medido após o tratamento 3IP (à direita) mostrou um grande aumento, variando de 65° a 90° , passando a ser hidrofóbica. Por outro lado, durante o teste de BD, foi observado um aumento na tensão de BD superficial, que variou de 958 V/mm nas amostras padrão para 1125 V/mm para as amostras tratadas por 3IP,

como mostrado na Figura 6.54. Essa diferença da ordem de 17% representa um significativo aumento na resistência à BD superficial para aplicações de isolamento, principalmente considerando as curvas de Paschen.

Figura 6.53. Amostras de PMMA padrão (à esquerda) e amostras de PMMA após o tratamento de 3IP (direita) em medidas de ângulo de contato.

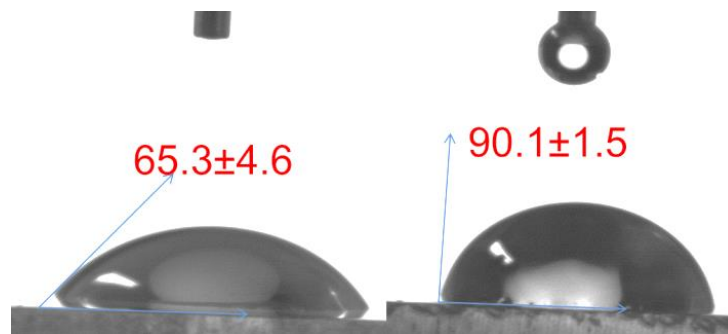
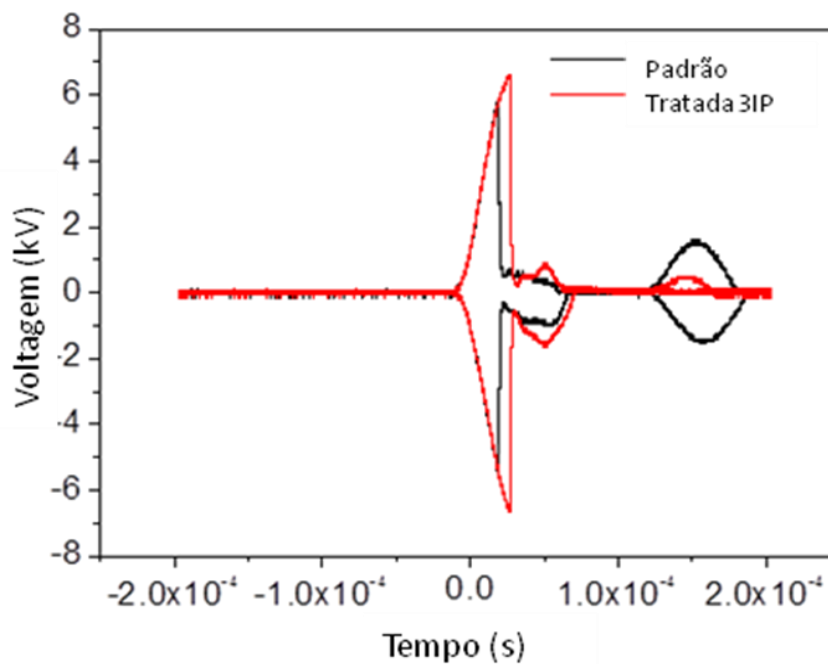


Figura 6.54. Testes de BD superficial em amostras de PMMA.



Finalmente, os resultados obtidos até agora permitem dizer que o uso de tratamento 3IP para aumentar a resistência a BD na superfície do PMMA e reduzir o *flashover* provou ser um sucesso, com 17% de aumento na resistência ao BD.

7 CONCLUSÃO

O tratamento 3IP mostrou-se bastante eficaz quando foram usadas as técnicas discutidas nesta tese. Apesar de algumas dificuldades de homogeneidade, soluções foram propostas e os resultados foram bastante satisfatórios. O novo sistema de pulsador baseado em estado sólido e mostrou-se bastante adequado aos tratamentos 3IP aqui propostos. Uma câmara de vácuo de grande volume, de 600 litros, foi projetada e fabricada para a realização do tratamento em lote no LAP-INPE. O uso de uma câmara grande de vácuo e de várias peças massivas no processo 3IP requer uma reserva grande de plasma e uma potência alta do sistema pulsador e da fonte de plasma. Soluções para contornar estas dificuldades foram propostas e os resultados obtidos foram comprovados por medidas de profundidade dos íons implantados. Os efeitos de solda a frio que se queriam evitar, considerando as análises de atrito onde as características de desgaste adesivo que indica a propensão à soldagem a frio, foram mitigados com sucesso. Por exemplo, o coeficiente de atrito decresceu de até três ordens de grandeza e o desgaste adesivo (que indica a possível soldagem a frio), típica na curva de testes de atrito em amostras não tratadas de aço, não foram observadas após tratamento 3IP. Os resultados de DRX mostraram a presença de austenita expandida, comum após tratamento 3IP realizado com sucesso em ligas austeníticas, tanto para as peças espaçadas entre si, como após a solução proposta do cinturão de filamento como fonte de elétrons, bem como para o suporte tubular usado para concentrar o plasma tratando as partes específicas das peças que requeriam o tratamento 3IP. Desta maneira, o tratamento por 3IP de nitrogênio resulta em um aumento da dureza da superfície e diminuição do efeito de soldagem a frio. Finalmente, vale a pena ressaltar que os componentes reais de satélite tratados por 3IP pela Metrolab foram submetidos a testes de vibração com o sucesso e já estão embarcados no CBERS-4B, como parte do sistema de câmeras de imagem (MUX). O lançamento ocorreu em Dezembro de 2014 e os componentes tratados pela técnica 3IP estão em órbita no satélite desde então.

Em paralelo, usando-se um pulsador do tipo Blumlein, foram tratadas peças com baixa taxa de repetição de pulso (100 Hz) e baixa temperatura (menos de 100 °C). Foi demonstrado neste caso que a adesão do filme de prata no substrato cerâmico (PZT) durante o processo de soldagem pode ser significativamente melhorada tratando as amostras de PZT por meio de duas técnicas diferentes: o 3IP de nitrogênio e recozimento. Ambos os processos testados produziram bons resultados, considerando-se a ausência de delaminação do filme ou rachaduras na superfície dele, quando soldado ao terminal do componente. Para o caso da técnica 3IP, o deslocamento dos átomos de prata para estrutura do substrato, gerado pelo impacto dos íons e do rearranjo do filme com os íons de nitrogênio na forma de solução sólida (pode haver nitretos de ferro mas a quantidade é irrelevante pois não foi detectável nas medidas de DRX) deixando o filme mais resistente à dilatação térmica, foram fatores importantes para aumentar a fixação mecânica do filme sobre o substrato cerâmico, mesmo em temperaturas mais elevadas (cerca de 220°C). O segundo método, o processo de recozimento, reduz os defeitos e lacunas entre o filme e o substrato, além de permitir uma conformação do filme nos poros da superfície cerâmica. A conformação do filme sobre a estrutura da cerâmica reduz o efeito do estresse térmico e aumenta a adesão do filme pela ancoragem mecânica aos poros, o que impede a libertação ou fissuras no filme durante o choque térmico produzido no processo de soldagem. Foi testado ainda filme de cobre (utilizado em componentes como capacitores, por ser mais barato que a prata) que também apresenta problemas de delaminação em processo de soldagens. O 3IP também teve excelentes resultados permitindo a soldagem dos componentes à base de PZT nas trilhas dos circuitos com sucesso. Mas o recozimento não teve o mesmo efeito e falhas continuaram acontecendo, sendo este método considerado falho para o filme de cobre.

Foi ainda demonstrado que o processo 3IP permitiu alterações positivas nas características de superfície de UHMWPE e do PMMA (também com o pulsador Blumlein). Modificações de superfícies estruturais foram

obtidas tanto para a o UHMWPE (formação DLC) quanto para o PMMA (aumento de rugosidade e da área superficial). Para o polietileno UHMWPE, não ocorreram alterações significativas nas características hidrofóbicas, pois apesar do DLC ser normalmente hidrofóbico, o polietileno também já apresenta baixa molhabilidade natural, antes do tratamento 3IP. No entanto, a resistência à voltagem de ruptura por descarga eléctrica (BD) na superfície foi medida com um aumento de 5% para a amostra tratada. O processo 3IP cria mudanças superficiais do PMMA também, mas não acontecem ligações cruzadas como no caso do polietileno. As mudanças de rugosidade, provavelmente em escalas nanométricas, aumentam a área superficial e o ângulo de contato. Em outros trabalhos têm sido demonstrado uma relação direta entre o ângulo de contato e resistência eléctrica da superfície. Desta forma, o tratamento 3IP pode melhorar a resistência à descarga disruptiva superficial de polímeros, tais como o PMMA (poli-metil-metacrilato) utilizado em aplicações espaciais como em satélites em órbita terrestre baixa. Este efeito ocorre quando o potencial de alta tensão é maior do que a rigidez dieléctrica da superfície do componente, que depende da característica do material e da forma da superfície. Após o tratamento 3IP, a superfície do PMMA sofreu alterações nas características de rugosidade, como indicado pelo aumento do ângulo de contato. Devido a este efeito, uma superfície mais hidrofóbica foi obtida e a resistência à descarga disruptiva também foi melhorada em 17%. A rugosidade da superfície foi medida pela microscopia de força atômica. O aumento aparente na rugosidade da superfície é devido à modificação estrutural pelo impacto de íons. O UHMWPE também apresentou maior rugosidade após o tratamento 3IP usando nitrogênio, aumentando a mesma de 39 para 71 nm. No caso do PMMA, a rugosidade Ra aumentou de 10 para 95 nm, após o tratamento 3IP de nitrogênio. Como parte deste trabalho, o sistema do pulsador Blumlein também foi modificado com sucesso permitindo uma maior duração de tempo de pulso (de 1 μ s para 5 μ s). Assim, o tempo real de implantação aumentou substancialmente (tempo do pulso ligado) permitindo reduzir o tempo total do processo 3IP, de 60 minutos para cerca de 15 minutos.

8 TRABALHOS FUTUROS

As medidas de coeficiente de atrito foram medidas intrinsecamente em amostras tratadas representando o material. O ideal seria montar as peças em sua forma real e realizar as medidas diretamente nas peças, testando inclusive o processo de soldagem a frio após simular a frequência de atrito produzida no lançamento do satélite.

Também pretende-se testar a utilização simultânea de vários suportes tubulares para aumentar ainda mais a produção no mesmo tratamento 3IP. Os testes com suportes tubulares de diferentes diâmetros foram iniciados, mas não houve tempo hábil para se obter mais resultados conclusivos.

Para o PZT, deseja-se projetar e construir o componente de forma completa, sinterizando o dielétrico cerâmico de PZT, realizando a deposição do filme de prata e o tratamento por 3IP para melhoria da fixação do filme de prata. Assim, poder-se-ia produzir componentes com formatos e tamanhos mais adequados às necessidades de fabricação, almejando uma patente do processo.

Para os polímeros, não foi possível realizar medidas de energia superficial devido à quebra do equipamento. A realização dessas medidas poderia esclarecer melhor a influência da modificação química do material e da rugosidade sobre a hidrofobicidade e a resistência ao BD.

Seria muito interessante ainda montar as curvas de Paschen de forma experimental, com o material em estudo (UHMWPE e PMMA).

Durante uma apresentação em conferência no EUA (*Pulsed Power Conference 2015*), houve grande interesse nos resultados mostrados. Um material polimérico muito usado como isoladores em vácuo em aplicações de potência pulsada, chamado de Rexolite, também apresenta problemas de BD superficial. Portanto, no futuro outro objetivo seria o tratamento por 3IP de componentes feitos a partir deste material para aumentar a

resistência ao BD superficial da ordem de 10 a 15 %, o que poderia revolucionar a área de isolantes para aplicações espaciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MAURICE D.; COURTNEY T.H. Modeling of mechanical alloying. Part I. deformation, coalescence, and fragmentation mechanisms. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25A, n. 1, p. 147-158, 1994.
- [2] LONG, LI; NAGAI, K.; YIN, F. Progress in cold roll bonding of metals. **Science and Technology of advanced materials**, v. 9, n. 2, 2008.
- [3] BAY, N. Cold welding, part 1: characteristics, bonding mechanisms, bond strength. **Met. Construct.** v.6, p. 369–372, 1986.
- [4] MERSTALLINGER, A.; SALES, M.; SEMERAD, E.; DUNN, B. D. **Assessment of cold welding between separable contact surfaces due to impact and fretting under vacuum**. Seibersdorf, Austria: AIT, 2009. ISBN 978-92-9221-900-0. Retrieved 24 February 2013. (ESA STM-279 November 2009).
- [5] JOHNSON, M. R. **The Galileo high gain antenna deployment anomaly**. NASA Jet Propulsion Laboratory. Retrieved 24 February 2013.
- [6] CONRAD, J. R.; RADTKE, J. L.; DODD, R. A.; WORZALA, F. J.; TRAN, N. C. Plasma source ion-implantation technique for surface modification. **J. Appl. Phys.**, v. 62, p.4591-4596, 1987.
- [7] UEDA, M.; SILVA, A. R.; MELLO, C. B.; SILVA, G.; REUTHER, H.; OLIVEIRA, V. S. Influence of the residual oxygen in the plasma immersion ion implantation (PI3) processing of materials. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B**, v. 269, p. 3246-3250, 2011
- [8] UEDA, M.; BERNI, L. A.; GOMES, G. F.; BELOTO, A. F.; ABRAMOF, E.; REUTHER, H. Application of a dc glow discharge source with controlled plasma potential in plasma immersion ion implantation. **J. Appl. Phys.** v. 86, p. 4821, 1999.
- [9] PELLETIER, J.; ANDERS, A. Plasma-based ion implantation and deposition: a review of physics, technology and applications. **IEEE Trans. Plasma Sci.**, v. 33, n. 6, p. 1944-1959, 2005.
- [10] OLIVEIRA, R.M.; GONÇALVES, J.A.N.; UEDA, M.; SILVA, G.; BABA, K. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROTECTION OF MATERIALS AND STRUCTURES FROM SPACE ENVIRONMENT, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 9., 2009, Toronto. **Proceedings...** Toronto: AIP, 2009. p. 357-367.
- [11] CHU, P.K.; CHEN, J.Y.; WANG, L.P.; HUANG, N. [Plasma-surface modification of biomaterials](#). **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 36, p. 143-206, 2002.

- [12] BECHU, L.S.; MAULAT, O.; ARNAL, Y.; VEMPAIRE, D.; LACOSTE, A.; PELLETIER, J. Multi-dipolar plasmas for plasma-based ion implantation and plasma-based ion implantation and deposition, **Surf. Coat. Technol.**, v. 186, p.170 -176, 2004.
- [13] UEDA, M.; BERNI, L.A.; CASTRO, R.M.; BELOTO, A.F.; ABRAMOF, E.; ROSSI, J.O.; BARROSO, J.J.; LEPIENSKI, C.M. Surface improvements of industrial components treated by plasma immersion ion implantation (PIII): results and prospects. **Surface and Coatings Technology**, v.156, p. 71-76, 2002.
- [14] SHERIDAN, T. E. Ion-matrix sheath in a cylindrical bore. **J. Appl.Phys.** v.74, p. 4903-4906, 1993.
- [15] STAINES, A.M.; BELL, T. Technological importance of plasma-induced nitrided and carburized layers on steel. **Thin Solid Films**, v. 86, p. 201-212, 1981.
- [16] QIAN, X. Y.; CHEUNG, N. W.; LIEBERMAN, M. A.; CURRENT, M. I.; CHU, P. K.; ARRINGTON, W. L. H; MAGEE, C. W.; BOTNIK, E. M. Sub-100 nm p+/n junction formation using plasma immersion ion implantation. **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B**, v. 55, p.821 -825, 1991.
- [17] SILVA, A.R.; ROSSI, J.O.; UEDA, M.; NETO, L.P.S. Adherence enhancement of metallic film on PZT type ceramic using nitrogen plasma implantation. In: IEEE INTERNATIONAL 19TH PULSED POWER CONFERENCE, 2013, San Francisco, CA. **Proceedings...** San Francisco: IEEE, 2013. p. 1-4.
- [18] TAN, I.H.; UEDA, M.; DALLAQUA, R.; ROSSI, J.O.; BELOTO, A.F.; DEMARQUETTE, N.R.; GENGEMBRE, L. Al in kapton for space applications: magnetic field effects on implantation in vacuum arcs. **Jap. J. Appl. Phys.**, v. 44, n. 7A, p. 5211-5215, 2005.
- [19] ROSSI, J. O.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M.; Redesign of a HV blumlein pulser for pulse upgrade in the microsecond range. In: IEEE IPMHV CONFERENCE, 2008, Las Vegas. **Proceedings...** Las Vegas: IEEE, 2008. p. 264-267.
- [20] JIAN-JUN RUAN, WEI LI, YAO SHI, YONG NIE, XIN WANG, TIAN-EN TAN. Decomposition of simulated odors in municipal wastewater treatment plants by a wire-plate pulse corona reactor. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 327-333, 2005. ISSN 0045-6535.
- [21] ROSSI, J. O.; UEDA, M.; SCHAMILOGLU, E. Advances in high-voltage modulators for applications in pulsed power and plasma-based ion implantation. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, n. 11, p. 3033-3044, Nov. 2011.
- [22] BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 3. ed. New York: Springer-Verlag, 2004. 678 p.

- [23] VIEIRA, M. S. **Deposição de filmes de ZnO sobre substrato de Si via implantação iônica por imersão em plasma e deposição.** 2010. 120 p. (sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/04.28.13.10-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37DCRMH>>. Acesso em: 14 out. 2016.
- [24] GOLLOR et al. Vacuum-insulated power supplies for space applications. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 28, n. 4, Aug. 1993 .
- [25] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Paschen_Curves.PNG, acesso em 12/08/2016.
- [26] G. DA SILVA, M. UEDA, J. O. ROSSI, C. B. MELLO. **Ver. Brás. Aplic. de Vácuo**, v. 25, n. 4, 223-225, 2006
- [27] ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition.** [S.l.]: Wiley-Interscience, 2000.
- [28] Tao shao, pmc2014.
- [29] https://en.wikipedia.org/wiki/Stainless_steel, acesso 10/07/.2016.
- [30] https://en.wikipedia.org/wiki/Lead_zirconate_titanate, acesso 10/07/2016
- [31] https://en.wikipedia.org/wiki/Ultra-high-molecular-weight_polyethylene, acessado em 10/07/2016.
- [32] KURTZ, S. M. **The UHMWPE handbook:** ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Academic Press, 2004. ISBN 978-0-12-429851-4.
- [33] STEIN, H. L. Ultrahigh molecular weight polyethylenes (uhmwpe). **Engineered Materials Handbook**, v. 2, p.167–171, 1998.
- [34] BUDINSKI, K. G. Resistance to particle abrasion of selected plastics. **Wear**, v. 302, p. 203–204, 1997. doi:10.1016/S0043-1648(96)07346-2.
- [35] LEWIN, M.; PRESTON, J. **Handbook of fiber science and technology volume 3:** high technology fibers. CRC Press, 1996. ISBN 9780824794705.
- [36] KURTZ, S. M. **The UHMWPE handbook:** ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Academic Press, 2004. ISBN 978-0-12-429851-4.
- [37] [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl_methacrylate\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate)) 10/07/2016.

- [38] Polymethylmethacrylate (PMMA, Acrylic). Makeitfrom.com. Retrieved 2015-03-23.
- [39] DATA TABLE FOR: Polymers: Commodity Polymers: PMMA. Matbase.com. Retrieved 2012-05-09.
- [40] ZENG, W. R.; LI, S. F.; CHOW, W. K. Preliminary Studies on Burning Behavior of Polymethylmethacrylate (PMMA). **Journal of Fire Sciences**, v. 20, n. 4, p. 297–317, 2002.
- [41] Refractive index and related constants – Poly(methyl methacrylate) (PMMA, Acrylic glass). Refractiveindex.info. Retrieved 2014-10-27
- [42] Altuglas International Plexiglas UF-3 UF-4 and UF-5 sheets. Plexiglas.com. Retrieved 2012-05-09.
- [43] ISHIYAMA, C.; YAMAMOTO, Y.; HIGO, Y Effects of humidity history on the tensile deformation behaviour of poly(methyl – methacrylate) (PMMA) films. **Thin Films-Stresses and Mechanical Properties XI**, v. 875, p. 345-350, Jan. 2005.
- [44] Tangram Technology Ltd. – Polymer Data File – PMMA.
- [45] https://en.wikipedia.org/wiki/Lichtenberg_figure.
- [46] MELLO, C. B. **Modificação das propriedades superficiais de materiais através da implantação de cromo por recoil por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio**. 2007. 166 p. (INPE-14796-TDI/1239). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/04.04.12.25>>. Acesso em: 10 set. 2010
- [47] MÖLLER, W.; PARASCANDOLA, S.; KRUSE, O.; GÜNZEL, R.; RICHTER, E. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium. **Surf. Coat. Technol.** v.116–119 (1999), p. 1-10.
- [48] ANDERS, A. From plasma immersion ion implantation to deposition: A historical perspective on principles and trends. **Surface and coatings technology**. v.156, .p. 3-12., 2002.
- [49] KIESER, J.; SELLSCHOPP, M.; GEISLER, M. **Plasma treatment apparatus**. U.S. Patent No. 4,767,641. 30 Aug. 1988.
- [50] KHAN, H. **Difração de raios-X** Disponível em: www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf. Acesso em: 09/08/2010.
- [51] CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science and engineering**. 5. ed. New York: JohnWiley & Sons, Inc., 2000.

- [52] https://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_eletr%C3%B4nico_de_varredura
- [53] Dedavid, B. A.;Gomes, C. I.; Machado, G. **Microscopia eletrônica de varredura microscopia eletrônica de varredura**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [54] KESTENBACH, H.-J.; BOTA FILHO, W. J. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.
- [55] https://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_de_for%C3%A7a_at%C3%B4mica#/media/File:Atomic_Force_Microscope_Science_Museum_London.jpg
- [56] https://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_de_for%C3%A7a_at%C3%B4mica#/media/File:Atomic_force_microscope_block_diagram.svg
- [57] GIESSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of Modern Physics**, v.75, n. 3, p. 949, 2003.
doi:10.1103/RevModPhys.75.949.
- [58] Elétron Auger. Disponível em:
http://pt.wikipedia.org/wiki/El%C3%A9tron_Auger. Acesso em 07.02.2007
- [59] Espectroscopia AUGER/XPS. Disponível em:
<http://gecea.ist.utl.pt/Auger/indexP.html>. Acesso em: 14.03.2007
- [60] FLEWIT P. E. J.; WILD R. K. **Physical methods for materials characterisation**. Oxford: University, 1994
- [61] PEREIRA, M. A. **Espectroscopia Auger**. Campinas: Unicamp, 2000. Curso: IE 607 – medidas para caracterização e análise de materiais. Disponível EM:
<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Auger.pdf> Acesso em 13.03.07
- [62] THE SPECTROSCOPY NET . **Glow discharge**. Disponível em:
<http://www.glow-discharge.com/GlowDischarges.htm>. Acesso em 19.01.2007
- [63] Adaptado de <http://www.moles.washington.edu/maf/research-tools/gdoes>
- [64] LEPIENSKI C. M.; ODO G. Y.; KUROMOTO N. K. **Introdução às modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies**. (Apostila de curso proferido no 13º CBECIMAT – VI SEMEL – Curitiba – PR - 7 a 9 de dezembro, 1998)
- [65] GENTIL V. **Corrosão**. 3. ed. São Paulo: LTC Editora, Brasil, 1996.

- [66] MISRA, A. K.; SHARMA, S. K. ; ACOSTA, T. E .;PORTER, J. N. et al. Single-Pulse Standoff Single-pulse standoff Raman detection of chemicals from 120 m distance during daytime. **Espectroscopia Aplicada**, v. 66, n. 11, p. 1279-85, 2012.
- [67] MARTIN, A. A. **O que é engenharia diomédica?**
<http://slideplayer.com.br/slide/366361/> acesso em 20/07/2016.
- [68] CHOU, K-C.; CHEN, N-Y. As funções biológicas de fônons de baixa frequência. **Scientia Sinica**, v. 20, p. 447-457, 1977.
- [69] GENTIL V. **Corrosão**. 3. ed.São Paulo: LTC Editora, Brasil, 1996.
- [70] FERNANDES, B. B. et al. Surface corrosion of Ti-16Si-4B powder alloy implanted with nitrogen by plasma-based technique. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, n.11, 3061 – 3066, 2011.
- [71] NORMA ASTM G 99 – 95a (Reapproved 2000) – Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.
- [72] UEDA, M.; BERNI, L.A.; CASTRO, R.M. Application of plasma immersion ion implantation for improved performance of tools and industrial components. **Surf. Coat. Technol.**, v. 200, p. 517-520 (2005).
- [73] https://pt.wikipedia.org/wiki/For%C3%A7as_de_Van_der_Waals
- [74] Norma ABNT NBR 11003:2009.
- [75] ROSSI, J.O.; BARROSO, J.J.; UEDA, M. Modeling of wound coaxial Blumlein pulsers. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 34, n. 5, p. 1846-1852, Oct. 2006.
- [76] ROSSI, J.O.; UEDA, M. A 100 kV/200 A Blumlein pulser for High-Energy Plasma Implantation. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 34, n. 5, p. 1766-1770, Oct. 2006.
- [77] WILSON, M.P.; GIVEN, M.J.; TIMOSHKIN, I.V.; MACGREGOR, S.J.; TAO WANG; SINCLAIR, M.A.; THOMAS, K.J.; LEHR, J.M. Impulse-driven surface breakdown data: a weibull statistical analysis. **Transaction on Plasma Science**. v. 40, n. 10, p. 2449–2456, 2012.
- [78] SHERIDAN, T. E.; KWOK, T. K.; CHU, P. K. Kinetic model for plasma-based ion implantation of a short, cylindrical tube with auxiliary electrode. **Applied Physics Letters**, v. 72, n.15, p. 1826-1828, 1998.
- [79] CHEN, J., et al. Development and characterization of micromachined hollow cathode plasma display devices. **Journal of microelectromechanical systems**, v.11, n.5, p. 536-543, 2002.
- [80] MARCONDES, A. R.; UEDA, M.; KOSTOV, K. G.; BELOTO, A. F.; LEITE, N. F.; GOMES, G. F.; LEPIENSKI, C. M. Improvements of ultra-

high molecular weight polyethylene mechanical properties by nitrogen plasma immersion ion implantation. **Braz. J. Phys**, v..34, n.4b, p. 1667-1672, 2004.

- [81] ANDERS, A.; Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, Wiley-Interscience, 2000.
- [82] SILVA NETO, L.P.S.; ROSSI, J.O.; BARROSO, J.J.; SILVA, A.R.; Characterization of Ceramic Dielectrics for Sub-GHz Applications in Nonlinear Transmission Lines. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 42, n. 10, p. 3274- 3282, 2013.
- [83] HAN, S.; LEE, Y.; KIM, H.; LEE, J.; YOON, J.; KIM, G. Polymer surface modification by plasma ion implantation. **Surf. Coat. Technol.**, v. 93, 261-264, 1997.
- [84] LEE, Y.; HAN, S.; LEE, J.; YOON, J.; LIM, H. E.; KIM, K. J. Surface studies of plasma source ion implantation treated polystyrene. **Journal of Vacuum Sc. And Tech.**, v. A16, n. 3, p. 1710-1715, 1998.
- [85] Surface flashover of atmospheric-pressure plasma treated PMMA in transformer oil. IEEE INTERNATIONAL POWER MODULATOR AND HIGH VOLTAGE CONFERENCE (IPMHVC), 2014, Santa Fe, NM, USA. **Proceedings...** Santa Fe: IEEE, 2014.
- [86] Surface modification of polymethyl-methacrylate using atmospheric pressure argon plasma jets to improve surface flashover performance in vacuum -IEEE TDEI **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 22, n. 3, p. 1747-1754, June 2015.
- [87] Baba, K.; Hatada, R. Ion implantation into the interior surface of a steel tube by plasma source ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 148, n.1, p. 69-73, 1999.
- [88] KWOK, DT-K. et al. Effects of tube length and radius for inner surface plasma immersion ion implantation using an auxiliary electrode. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 27, n.1, p. 225-238, 1999.
- [89] PRAWER, S. et al. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp²: sp³ composition. **Diamond and related materials**, v. 5, n. 3, p. 433-438, 1996.
- [90] LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2008.
- [91] OGWU, A. A. et al. Characterisation of thermally annealed diamond like carbon (DLC) and silicon modified DLC films by Raman spectroscopy. **Physica B: Condensed Matter**, v. 269, n. 3 p. 335-344, 1999.

- [92] RAMESH, S.; LEEN, K. H.; KUMUTHA, K.; AROF, A. K. FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 66, n. 4–5, p. 1237-1242, April 2007.
- [93] KAKLAMANI, G.; MEHRBAN, N.; CHEN, J.; BOWEN, J.; DONG, H.; GROVER, L.; STAMBOULIS, A. Effect of plasma surface modification on the biocompatibility of UHMWPE. **IOP Biomed. Mater.**, v. 5, n. 5, 054102, 2010.
- [94] TEODURU, S.; KESANO, Y.; ROZLOSNIK, N.; MICHELSEN, P. K. Continuous plasma treatment of ultra-high-molecularweight polyethylene (UHMWPE) fibres for adhesion improvement. **Plasma Proc. Polym.** v.6, p. 375–81, 2009.
- [95] NAKAE, H.; INUP, R.; HIRAIA, Y.; SAITO, H. Effects of surface roundness on wettability. **Acta Mater.** v. 46, n. 7, p. 2313-2318, 1998.
- [96] BUSSCHER, H. J.; Van PELT, A. W. J.; De BOBR, P.; DE JONO, H. P.; ARENDS, J. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. **Colloids and Surfaces**. v.9, p. 319-331, 1984.
- [97] JOHNSON, R.E.; DETTRE, R. H.; MATIJEVIC, E. Surface and Colloid Science. New York: Wiley–Interscience, 1969. 85p.

ANEXO A - TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E ARTIGOS PUBLICADOS

ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS INTERNACIONAIS

[1] M. UEDA, A.R. SILVA, E.J.D.M. PILLACA, S.F. MARIANO, J.O.ROSSI, R.M. OLIVEIRA, L. PICHON, H. REUTHER, New possibilities of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) in industrial components using metal tubefixtures, Surface & Coatings Technology (2016) (IN PRESS).

[2] L.P. SILVA NETO, J.O. ROSSI, A.R. SILVA, "Applications of PZT Dielectric Ceramics in High-Energy Storage Systems", Materials Science Forum, Vols. 727-728, pp. 505-510, 2012.

[3] UEDA, MARIO ; SILVA, ATAIDE RIBEIRO DA ; PILLACA, ELVER J. D. M. ; MARIANO, SAMANTHA F. M. ; OLIVEIRA, ROGÉRIO DE MORAES ; ROSSI, JOSÉ OSVALDO ; LEPIENSKI, CARLOS MAURICIO ; PICHON, LUC . 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, p. 013902, 2016.

[4] SILVA, ATAIDE R.; ROSSI, JOSE OSVALDO ; NETO, LAURO P. SILVA ; UEDA, MARIO . Adherence Enhancement of Metallic Film on PZT-Type Ceramic Using Nitrogen Plasma Implantation. IEEE Transactions on Plasma Science, v. 42, p. 3173-3179, 2014.

[5] SILVA NETO, L. P.; ROSSI, JOSE OSVALDO ; BARROSO, JOAQUIM J. ; SILVA, ATAIDE R. . Characterization of Ceramic Dielectrics for Sub-GHz Applications in Nonlinear Transmission Lines. IEEE Transactions on Plasma Science, v. 42, p. 3274-3282, 2014.

[6] A. RIBEIRO DA SILVA, M. UEDA, J. O. ROSSI, M. M. N.F. DA SILVA, M. DO SANTOS MACIEL, L. PICHON, "Characterization of the AISI 304

Alloy Treated in a Large Vacuum Chamber PIII System with a New HV Pulser", Materials Science Forum, Vol. 802, pp. 359-364, 2014.

[7] SILVA, ATAIDE R.; ROSSI, JOSE OSVALDO ; NETO, LAURO P. SILVA ; UEDA, MARIO Improvement on Dielectrics UHMWPE and PMMA Surface Breakdown Using Plasma Immersion Ion Implantation, IEEE Transactions on Plasma Science, submitted in revision, 2016.

ANEXO B - TRABALHOS APRESENTADOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

- [1] SILVA, A. R.; ROSSI, J. O. ; NETO, L. P. SILVA ; UEDA, M. .
Improvement on PMMA surface breakdown using plasma immersion ion implantation. In: 2015 IEEE Pulsed Power Conference (PPC), 2015, Austin. 2015 IEEE Pulsed Power Conference (PPC), 2015. p. 1.
- [2] SILVA, A. R.; UEDA, M. ; ROSSI, J.O. . UNIFORMITY IMPROVEMENT OF PIII TREATMENT IN BATCH PROCESSING MODE APLIED TO AISI 304 USING A HOT FILAMENT BELT. CBRAVIC 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- [3] UEDA, M. ; SILVA, A. R. . High time-resolution images of hollow cathode plasmas inside metallic tubes obtained by fast camera. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- [4] SILVA, A. R.; ROSSI, J.O. ; UEDA, M. . Modificação de bobinas em um sistema pulsador de alta voltagem Blumlein para aumento de período dos pulsos. WETE 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- [5] SILVA, A. R.; ROSSI, J.O. ; UEDA, M. . Improvement on polymers PMMA and UHMWPE surface hydrophobicity using plasma immersion ion implantation. WETE 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- [6] SILVA, A. R.; UEDA, M. ; ROSSI, J. O. . PBI treatment of metallic workpieces by using hollow cathode like plasma source. PBI&D 2015. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).
- [7] ZEPKA, S. ; REIS, D. A. P. ; SILVA, M. M. ; UEDA, M. ; PICHON, L. ; OLIVEIRA, R. M. ; SILVA JUNIOR, A. R. . Creep comparative studies of Ti-6Al-4V alloy treated at different temperatures by nitrogen plasma immersion ion implantation. PBI&D 2015. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra)

[8] UEDA, M. ; SILVA, A. R. ; PILLACA, E. J. D. M. ; MARIANO, S. F. M. ; ROSSI, J. O. ; OLIVEIRA, R. M. . New possibilities of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) in industrial components using metal tube. PBII&D 2015. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).

[9] SILVA, ATAIDE R.; ROSSI, JOSE O. ; UEDA, MARIO . PIII in batch processing mode using HV Blumlein pulser with pulse extended to the microsecond range. In: 2014 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference (IPMHVC), 2014, Santa Fe. 2014 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference (IPMHVC), 2014. p. 474.

[10] SILVA, A. R. ; UEDA, M. ; ROSSI, J. O.; Optimization of PIII processing using the batch mode treatment in AISI 304 stainless steel to improve surface mechanical properties in aerospace components applications, 14th PSE international conference, Garmisch-Partenkirtchen, Germany, 2014.

[11] PILLACA, E. J. D M.; UEDA, M.; SILVA, A. R.; REUTHER, H.; Effects of the radius of conducting tube on the implanted ion depth during plasma immersion ion implantation in ExB fields, 14th PSE international conference, Garmisch-Partenkirtchen, Germany, 2014.

[12] SILVA, A. R. ; ROSSI, J. O.; UEDA, M. ; NETO, L.P.S.; PIII in batch processing mode using HV Blumlein pulser with pulse extended to the microsecond range, Power Modulation conference, 2014.

[13] SILVA, A. R. ; ROSSI, J. O.; UEDA, M. ; Study of AISI304 and Silicon Surfaces Treated by PIII Batch Processing Using HV Blumlein Pulser with Pulse Extended to the Microsecond Range, SBPMAT, João Pessoa, Brasil, 2014.

[14] SILVA, A. R. ; UEDA, M. ; ROSSI, J. O.; Study of PIII treatment in batch processing mode applied to AISI 304 using a large vacuum chamber, ICSMVA/XXXV CBRAVIC, Natal, Brasil, 2014.

- [15] SILVA, A. R. ; UEDA, M. ; ROSSI, J. O.; Study of hydrophobicity and the surface flashover dependence in UHMWPE dielectric modified by PIII, ICSMVA/XXXV CBRAVIC, Natal, Brasil, 2014.
- [16] SILVA, A. R. ; ROSSI, J. O.; UEDA, M. ; NETO, L.P.S.; “Adherence Enhancement of Metallic Film on PZT Type Ceramic Using Nitrogen Plasma Implantation,” in Proc. of the IEEE International 19th Pulsed Power Conference, San Francisco, CA, June 2013, pp. 1-4.
- [17] SILVA, A. R. ; ROSSI, J. O.; UEDA, M. ; NETO, L.P.S.,, Characterization of the AISI 304 alloy treated in a large vacuum chamber PIII system with a new HV pulser In: International Latin American Conference on Powder Technology, 2013, Campos do Jordão. SUBMETIDO EM MATERIALS SCIENCE FORUM JOURNAL.
- [18] SILVA NETO, L.P.; ROSSI, J.O. ; BARROSO, J.J. ; SILVA, A.R. ; CASTRO, P.J. ; DIAS, P.A.G.; Characterization of ceramic dielectrics for sub-GHz applications in nonlinear transmission lines. SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC), 2013. p. 1.
- [19] ROSSI, J. O. ; SILVA, A. R. ; NETO, L. P. SILVA ; UEDA, MARIO.; Adherence enhancement of metallic film on PZT type ceramic using nitrogen plasma implantation. In: 2013 IEEE 40th International Conference on Plasma Sciences (ICOPS), 2013, San Francisco. 2013 Abstracts IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS), 2013. p. 1.
- [20] SILVA, A. R. ; ROSSI, J. O. ; UEDA, M. ; SILVA NETO, L. P.; Melhoramento da Aderência em Filme de Prata sobre Cerâmica Tipo PZT Usando Implantação por Plasma de Nitrogênio. In: 4 Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, São Jose dos Campos, 2013.
- [21] UEDA, M. ; SILVA, M. M. N. F. ; OLIVEIRA, R. M. ; SILVA, A. R. ; ROSSI, J. O.; Produção de Plasmas de Grande Volume para Tratamento de Superfícies de Componentes de Grande Porte ou em Fornada Usando o Método 3IP. In: XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2012, Sao Jose dos Campos. 2012.

[22] SILVA, A. R. ; UEDA, M. ; ROSSI, J. O.; Aplicação do processamento 3IP em Materiais Dielétricos ou Isolantes Usando Pulsador Blumlein. XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações na Indústria e na Ciência, 2012.

[23] SILVA NETO, L.P. ; ROSSI, J.O. ; SILVA JUNIOR, A. R. . Characterization of dielectric properties of commercial ceramic capacitors for pulsed power applications. Brazilian Power Electronics Conference (COBEP), Natal, 2011.

[24] SILVA NETO, L. LP.; SILVA, A. R. ; ROSSI, J. O. . Aplicação de Titanato Zirconato de Chumbo no desenvolvimento de capacitores cerâmicos para potência pulsada em alta tensão. XIII Simpósio de Aplicações Operacionais em Sistemas de Defesa, São Jose dos Campos, 2011.

[25] ROSSI, J. O. ; SILVA NETO, L. P. ; SILVA, A. R. . Study of HV dielectric ceramics for applications in compact pulsed power. In: Proceedings of the 18th IEEE International Pulsed Power Conference, ILLINOIS, EUA, 2011.

[26] LAURO PAULO SILVA NETO ; ROSSI, J. O. ; SILVA JUNIOR, A. R. . Applications of PZT Dielectric Ceramics in High-Energy Storage Systems. In: Eight International Latin- American Conference on Powder Technology, Florianópolis, SC,2011.