



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-14796-TDI/1239

**MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE
MATERIAIS ATRAVÉS DA IMPLANTAÇÃO DE CROMO POR
RECOIL POR MEIO DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO
EM PLASMA DE NITROGÊNIO**

Carina Barros Mello

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Antônio Fernando Beloto e Mario Ueda, aprovada em 28 de fevereiro de 2007.

INPE
São José dos Campos
2007

Publicado por:

esta página é responsabilidade do SID

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) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**Solicita-se intercâmbio
We ask for exchange**

Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-14796-TDI/1239

**MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE
MATERIAIS ATRAVÉS DA IMPLANTAÇÃO DE CROMO POR
RECOIL POR MEIO DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO
EM PLASMA DE NITROGÊNIO**

Carina Barros Mello

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Antônio Fernando Beloto e Mario Ueda, aprovada em 28 de fevereiro de 2007.

INPE
São José dos Campos
2007

620.1

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 / Carina Barros Mello. - São José dos Campos: INPE, 2007.

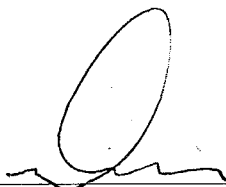
166 p. ; (INPE-14796-TDI/1239)

1. Implantação iônica por imersão em plasma.
2. Implantação por *recoil*. 3. Aço carbono SAE 1020.
4. Silício. 5. Caracterização. 6. Espectroscopia de elétrons Auger. 7. Corrosão. I. Título.

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

ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Chen Ying An



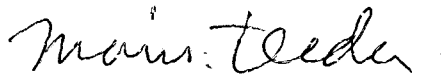
Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dr. Antônio Fernando Beloto



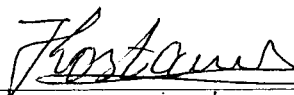
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Mario Ueda

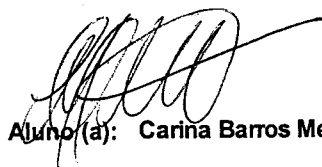


Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Konstatin G. Kostov



Convidado(a) / UNESP/GUARA / Guaratinguetá - SP



Aluno(a): Carina Barros Mello

São José dos Campos, 28 de Fevereiro de 2007

“Não está na natureza das coisas que o homem realize um descobrimento súbito e inesperado; a ciência avança passo-a-passo e cada homem depende do trabalho de seus predecessores.”

Sir Ernest Rutherford

*Dedico este trabalho
ao Marcos,
aos meus pais, Roberto e Arlete,
e aos meus irmãos, Fábio e Rafael.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, sendo minha força, a base e o topo, minha luz e meu guia, o começo e o fim.

Aos meus orientadores, Dr. Antônio Fernando Beloto e Dr. Mario Ueda, pela valiosa orientação e todo apoio oferecido para a realização deste trabalho. Vocês são responsáveis pelo meu crescimento como profissional e pesquisadora.

Aos meus pais, Roberto e Arlete, pelo amor, paciência e apoio para enfrentar desafios e realizar meus sonhos e meus irmãos, Fábio e Rafael, pelo amor e amizade.

Ao Marcos, pelo companheirismo, amor e incentivo demonstrados durante todos os nossos anos. Pela força e apoio que me guiaram para a conclusão de mais esta etapa da minha vida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

A todos os amigos do Grupo 3IP, agradeço pelos momentos alegres, pela ajuda e por compartilhar conhecimentos: Graziela, Lílian, Leide, José Carlos, Waldeir, Rogério, Rossi, Ing e Margareth.

A todos os professores e amigos do LAS e do LAP, agradeço por fazer os bons momentos serem sempre mais enriquecedores.

À MWL Brasil Rodas e Eixos Ltda. por fornecer as amostras de aço utilizadas neste trabalho.

Ao Dr. Helfried Reuther, do Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, de Dresden, Alemanha, pelas análises de Espectroscopia de Elétrons Auger.

Ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski, do Instituto de Física da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, pelas análises de Nanoindentação.

Ao Instituto de Estudos Avançados do Comando-geral de Tecnologia Aeroespacial – IEAv/CTA pela oportunidade da utilização de suas instalações.

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo a modificação das propriedades superficiais de materiais condutores (aço carbono) e semicondutores (silício) utilizando a implantação de átomos de cromo, depositados na superfície dos materiais sob a forma de um filme fino, por meio da implantação iônica por imersão a plasma. O estudo visa entender o processo básico de implantação por *recoil* (usando silício) e melhorar as propriedades mecânicas, tribológicas e anti-corrosivas de materiais amplamente utilizados na indústria e construção civil (usando aço comum ao carbono). Os filmes de cromo foram depositados em evaporadora de feixe de elétrons em diversas espessuras e a implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio foi realizada variando uma série de parâmetros, como a energia dos íons, pressão de trabalho, tempo de tratamento e espessura do filme. Foram realizadas simulações do processo de implantação utilizando o software livre SRIM. Após os tratamentos, as amostras de silício foram caracterizadas por difração de raios-X de alta resolução na configuração de *Rocking Curve* e espectroscopia por elétrons Auger (AES). As amostras de aço foram caracterizadas por micro e nanoindentação, ensaios de tribologia e corrosão, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por elétrons Auger (AES). A análise das *Rocking Curves* mostraram que o aumento da energia, da pressão de trabalho e do tempo de tratamento aumentam o número de íons de nitrogênio implantados no silício, resultados confirmados por AES. Em aço carbono, as análises de micro e nanoindentação mostraram que a dureza superficial aumenta com presença do filme depositado, mas é ainda maior após o tratamento, especialmente para aqueles realizados em alta energia. Os ensaios de tribologia (*pin-on-disk*) mostraram que, após o tratamento, o coeficiente de fricção é reduzido para a maioria das amostras e que há também uma redução da taxa de desgaste. Os ensaios de corrosão mostraram que a presença do filme na superfície torna o material mais nobre, elevando o potencial de corrosão, em relação a uma amostra sem filme e sem tratamento. Após os tratamentos, esse potencial eleva-se ainda mais, mas para os tratamentos em alta energia, a densidade de corrente aumenta em uma ordem de grandeza em relação a uma amostra sem filme e sem tratamento, acelerando o processo de corrosão. As micrografias obtidas por MEV revelaram as estruturas da superfície antes e depois da corrosão, mostrando um aumento da rugosidade e, para algumas amostras, um mecanismo de corrosão semelhante a corrosão por pites. Os perfis de concentração obtidos por AES confirmou a implantação de nitrogênio e de cromo, mesmo com a perda excessiva de cromo por *sputtering* nos tratamentos em energia moderada.

MODIFICATION OF SURFACE PROPERTIES OF MATERIALS BY CHROMIUM RECOIL IMPLANTATION USING NITROGEN PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION

ABSTRACT

The objective of this work is the modification of the surface properties of conductive materials (carbon steel) and semiconductors (silicon) using the implantation of chromium atoms, deposited on the surface of materials as thin films, using plasma immersion ion implantation. In this study we seek to understand the basic process of recoil implantation (using silicon) and improve the mechanical, tribological and anti-corrosive properties of materials commonly used in the industry and building sites such as carbon steel. The chromium films with several thicknesses were deposited by electron beam evaporation and the nitrogen plasma immersion ion implantation was carried out varying a series of parameters, as the energy of the ions, work pressure, time of treatment and film thickness. Implantation process simulations were accomplished using the software SRIM. After treatments, silicon samples were characterized by high resolution ray-X diffraction (in Rocking Curve configuration) and Auger electron spectroscopy (AES). Steel samples were characterized by micro and nanoindentation, tribological and corrosion tests, scanning electron microscopy (SEM) and Auger electron spectroscopy (AES). The analysis of Rocking Curves showed that the increase of the energy, work pressure and treatment time increases the number of nitrogen ions implanted into the silicon, which was confirmed by AES. In carbon steel, micro and nanoindentation analyses showed that the surface hardness increased with presence of the deposited film, and it was still larger after the treatment, especially for those accomplished in high energy. The tribological tests (pin-on-disk type) showed that, after the treatment, the friction coefficient was reduced for most of the samples and there was also a reduction of the wear rate. The corrosion tests showed that the presence of the film in the surface turned the material more noble, elevating the corrosion potential, in relation to a sample without film and treatment. After treatments, that potential further rises, but for the treatments in high energy, the current density increases by one order of magnitude in relation to the sample without film and treatment, accelerating the corrosion process. The micrographics obtained by SEM revealed the structures of the surface before and after the corrosion, showing an increase of the roughness and, for some samples, a mechanism similar to pitting corrosion. The concentration profiles obtained by AES confirmed the implantation of nitrogen and of chromium, even with the excessive loss of chromium by sputtering in the treatments at moderate energy.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO | 29 |
| CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 35 |
| 2.1 Simulação Numérica..... | 35 |
| 2.1.1 Simuladores de implantação iônica em superfícies sólidas..... | 35 |
| 2.1.2 Código SRIM..... | 36 |
| 2.2 Características dos Materiais Utilizados..... | 38 |
| 2.2.1 Silício..... | 40 |
| 2.2.2 Aço Comum ao Carbono | 40 |
| 2.2.2.1 Características e Aplicações | 41 |
| 2.2.2.2 Classificação..... | 42 |
| 2.3 Tratamentos de Superfícies Assistidos por Plasma | 43 |
| 2.3.1 Definição de Plasma | 43 |
| 2.3.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma..... | 48 |
| 2.3.3 <i>Ion Mixing</i> : Deposição de Filmes Finos e Implantação Iônica por Imersão em Plasma..... | 52 |
| CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 57 |
| 3.1 Difratoimetria de Raios-X de Alta Resolução | 57 |
| 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 61 |
| 3.3 Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)..... | 65 |
| 3.4 Ensaios de Dureza | 69 |
| 3.4.1 Microindentação | 69 |
| 3.4.2 Nanoindentação | 70 |
| 3.5 Ensaios de Corrosão | 73 |
| 3.6 Ensaios de Tribologia | 77 |
| 3.6.1 Coeficiente de Fricção | 78 |
| 3.6.2 Desgaste..... | 79 |
| CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 83 |
| 4.1 Preparação das Amostras..... | 83 |
| 4.1.1 Silício..... | 83 |
| 4.1.2 Aço Carbono..... | 84 |
| 4.2 Metodologia..... | 84 |
| 4.2.1 Evaporação por Feixe de Elétrons | 84 |
| 4.2.2 Implantação Iônica por Impersão em Plasma (3IP)..... | 86 |
| 4.2.3 Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Alta Energia (3IPAE) | 88 |
| 4.3 Condições dos Tratamentos..... | 91 |
| 4.4 Caracterização das Amostras | 92 |
| CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES | 95 |

| | |
|--|------------|
| 5.1 Silício..... | 95 |
| 5.1.1 Simulação com SRIM..... | 95 |
| 5.1.2 Difração de Raios-X de Alta Resolução - <i>Rocking Curve</i> | 97 |
| 5.1.3 Espectroscopia de Elétrons Auger..... | 101 |
| 5.2 Aço Carbono SAE 1020 | 102 |
| 5.2.1 Microindentação/Nanoindentação..... | 104 |
| 5.2.2 Tribologia | 113 |
| 5.2.3 Ensaios de Corrosão | 121 |
| 5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 129 |
| 5.2.5 Espectroscopia de Elétrons Auger..... | 140 |
| CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO | 153 |
| 6.1 Silício..... | 153 |
| 6.2 Aço Carbono SAE 1020 | 153 |
| 6.3 Conclusões Gerais | 154 |
| CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 157 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 159 |
| APÊNDICE A - TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E ARTIGOS SUBMETIDOS À PUBLICAÇÃO | 165 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| 2.1 - Janela do programa TRIM onde são inseridos os parâmetros de entrada..... | 39 |
| 2.2 - Janela de simulação do programa TRIM..... | 39 |
| 2.3 - Cascatas de colisões formadas pela implantação de íons N_2^+ (em vermelho) no filme de cromo (em verde) sobre substrato de silício (em azul) | 50 |
| 2.4 - Esquema do processo de <i>ion mixing</i> para uma camada M sobre um substrato S para doses de irradiação sucessivamente mais altas..... | 53 |
| 2.5 - Concentração em função da dose para o <i>ion mixing</i> de uma camada de 20 nm de Au depositados sobre Cu provocado por um feixe de íons Xe (300 keV), e a implantação direta de íons Au (150 keV) em substrato de Cu. FONTE: Anders, (2000). | 55 |
| 3.1 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X de alta resolução na configuração de detector aberto (<i>Rocking Curve</i>) | 60 |
| 3.2 - Difratômetro de Raios-X de Alta Resolução Philips X'Pert MRD do LAS/INPE. 60 | |
| 3.3 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura | 62 |
| 3.4 - Diagrama esquemático do canhão de elétrons do tipo triodo..... | 63 |
| 3.5 - Volume de interação de origem de alguns sinais | 64 |
| 3.6 - Microscópio Eletrônico de Varredura do LAS/INPE | 64 |
| 3.7 - Representação esquemática de um processo Auger, em que o nível K é excitado por um feixe de elétrons de energia E_p | 66 |
| 3.8 - Representação esquemática de um bombardeamento por íons Ar^+ | 68 |
| 3.9 - Perfis de concentração Auger obtidos sobre aço galvanizado tratado com nitrato de cério por (a) 30 minutos e (b) 24 horas. | 68 |
| 3.10 - Microindentador FutureTech FM 700 do IEAv/CTA..... | 70 |
| 3.11 - Representação esquemática de uma seção reta da depressão produzida durante a nanoindentação. | 72 |
| 3.12 - Nanoindenter XP do Departamento de Física da UFPR. | 72 |
| 3.13 - Curvas de polarização potenciodinâmica para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis, (2) pseudo-passiváveis e (3) não passiváveis..... | 75 |
| 3.14 - Curva de polarização esquemática. | 76 |
| 3.15 - Esquema de um sistema de medições com potenciostato: (1) eletrodo de trabalho, (2) eletrodo de referência, (3) contra-eletrodo, (4) fonte de tensão variável, (5) potenciostato, (6) amperímetro. FONTE: Gentil, (1996)..... | 77 |
| 3.16 - Célula eletroquímica de três eletrodos (a) e potenciostato do LAS (b) utilizados neste trabalho. | 77 |
| 3.17 - Esquema simplificado do sistema <i>pin-on-disk</i> | 81 |
| 3.18 - Tribômetro CSM-Instruments Pin-on-Disk existente no LAP/INPE..... | 81 |
| 4.1 - a) Foto da evaporadora por feixe de elétrons Edwards FL 400 Auto 306 Cryo do LAS; b) esquema do suporte do cadinho da evaporadora por feixe de elétrons: (1) cadinho, (2) abertura, (3) feixe de elétrons, (4) abertura, (5) anodo, (6) emissor de elétrons, (7) filamento, (8) magneto permanente | 86 |
| 4.2 - Diagrama esquemático do sistema 3IP..... | 87 |
| 4.3 - Imagem do porta-amostras com capacidade para 12 amostras de 15 mm de diâmetro | 87 |

| | |
|--|-----|
| 4.4 - Fotos do sistema 3IP de energia moderada (a) e do pulsador RUP-4 (b) existente no LAP..... | 88 |
| 4.5 - Diagrama esquemático do sistema 3IP de alta energia (3IPAE)..... | 90 |
| 4.6 - Fotos do sistema 3IP de alta energia: câmara (a) e pulsador Stacked Blumlein (b), existente no LAP. | 90 |
| 5.1 - Imagem das amostras de silício polido antes da deposição do filme e do tratamento (a); após a deposição do filme de cromo (b) e após a deposição e o tratamento 3IPAE (c)..... | 96 |
| 5.2 - Alcance médio dos íons N_2^+ em silício polido coberto por filme de cromo | 96 |
| 5.3 - Distribuição do número de átomos de cromo que sofreram <i>recoil</i> durante a implantação..... | 97 |
| 5.4 - Distribuição do número de átomos de cromo e silício que sofreram <i>recoil</i> durante a implantação..... | 98 |
| 5.5 - Rocking Curve das amostras tratadas com variação da energia de implantação. ... | 98 |
| 5.6 - Rocking Curve das amostras tratadas com variação do tempo de tratamento. | 99 |
| 5.7 - Rocking Curve das amostras tratadas com variação da pressão de trabalho | 100 |
| 5.8 - Rocking Curve das amostras tratadas com variação da espessura do filme de cromo depositados sobre silício..... | 100 |
| 5.9 - Perfil de profundidade das espécies implantadas durante o tratamento com variação do tempo..... | 101 |
| 5.10 - Perfil de profundidade das espécies implantadas durante o tratamento com variação da espessura do filme de cromo. | 102 |
| 5.11 - Amostras de aço carbono SAE 1020 após o tratamento 3IPAE. | 103 |
| 5.12 - Difratoograma de Raios-X normal para a amostra padrão de aço carbono SAE 1020, sem deposição de filme sem tratamento. | 104 |
| 5.13 - Resultados de nanoindentação para amostras tratadas sem filme de cromo | 106 |
| 5.14 - Resultados de nanoindentação para amostras tratadas com filme de 10 nm de cromo | 108 |
| 5.15 - Resultados de nanoindentação para amostras tratadas com filme de 30 nm de cromo | 109 |
| 5.16 - Resultados de nanoindentação para amostras tratadas com filme de 50 nm de cromo | 111 |
| 5.17 - Resultados de nanoindentação para amostras com filme de cromo não tratados. | 112 |
| 5.18 - Resultados de nanoindentação para amostras com filme de cromo tratadas no sistema 3IP..... | 112 |
| 5.19 - Resultados de nanoindentação para amostras com filme de cromo tratadas no sistema 3IPAE | 113 |
| 5.20 - Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas sem filme de cromo. | 115 |
| 5.21 - Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas com filme de 10 nm de cromo. | 115 |
| 5.22 - Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas com filme de 30 nm de cromo. | 116 |
| 5.23 - Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas com filme de 50 nm de cromo. | 116 |
| 5.24 - Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras com filmes de cromo não tratados..... | 117 |
| 5.25 - Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas no sistema 3IP..... | 117 |

| | |
|--|-----|
| 5.26 - Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas no sistema 3IPAE | 118 |
| 5.27 - Perfil das pistas de desgaste para a amostra padrão e amostras tratadas nos experimentos C, F e H. | 121 |
| 5.28 - Eletrodo de trabalho utilizado para alocar as amostras durante o ensaio de corrosão | 122 |
| 5.29 - Curvas de polarização para as amostras tratadas sem filme de cromo..... | 123 |
| 5.30 - Curvas de polarização para as amostras tratadas com filme de cromo de 10 nm de espessura..... | 124 |
| 5.31 - Curvas de polarização para as amostras tratadas com filme de cromo de 30nm de espessura..... | 125 |
| 5.32 - Curvas de polarização para as amostras tratadas com filme de cromo de 50 nm de espessura..... | 126 |
| 5.33 - Curvas de polarização para as amostras com filme de cromo não tratado..... | 127 |
| 5.34 - Curvas de polarização para as amostras tratadas em energia moderada (3IP)... | 128 |
| 5.35 - Curvas de polarização para as amostras tratadas em alta energia (3IPAE) | 129 |
| 5.36 - Micrografia da amostra padrão, sem filme e sem tratamento, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 100x, 500x e 2000x, respectivamente)..... | 130 |
| 5.37 - Micrografia da amostra A - sem filme de Cr, tratada no sistema 3IP, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 100x, 500x e 2000x, respectivamente)..... | 130 |
| 5.38 - Micrografia da amostra B - sem filme de Cr, tratada no sistema 3IPAE, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 100x, 500x e 2000x, respectivamente)..... | 131 |
| 5.39 - Micrografia da amostra com filme de 10 nm Cr, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente) | 132 |
| 5.40 - Micrografia da amostra C - com filme de 10 nm Cr, tratada em sistema 3IP, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente)..... | 133 |
| 5.41 - Micrografia da amostra D - com filme de 10 nm Cr, tratada em sistema 3IPAE, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente)..... | 134 |
| 5.42 - Micrografia da amostra com filme de 30 nm Cr, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente) | 135 |
| 5.43 - Micrografia da amostra E - com filme de 30 nm Cr, tratada em sistema 3IP, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente)..... | 136 |
| 5.44 - Micrografia da amostra F - com filme de 30 nm Cr, tratada em sistema 3IPAE, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente)..... | 137 |
| 5.45 - Micrografia da amostra com filme de 50 nm Cr, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente) | 138 |
| 5.46 - Micrografia da amostra G - com filme de 50 nm Cr, tratada em sistema 3IP, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente)..... | 139 |
| 5.47 - Micrografia da amostra H - com filme de 50 nm Cr, tratada em sistema 3IPAE, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente)..... | 140 |
| 5.48 - Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IP, sem filme de cromo (experimento A)..... | 141 |
| 5.49 - Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IPAE, sem filme de cromo (experimento B)..... | 142 |

| | |
|---|-----|
| 5.50 - Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IP, com filme de cromo de 10 nm de espessura (experimento C)..... | 143 |
| 5.51 - Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IPAE, com filme de cromo de 10 nm de espessura (experimento D)..... | 144 |
| 5.52 - Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IP, com filme de cromo de 30 nm de espessura (experimento E)..... | 145 |
| 5.53 - Perfil de profundidade de (a) amostra tratada em 40 kV, 5 μ s e 400 Hz, com filme de cromo de 50 nm de espessura e (b) amostra com filme de 30 nm de espessura não tratado. FONTE: Gomes <i>et al.</i> , (2005) | 146 |
| 5.54 - Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IPAE, com filme de cromo de 30 nm de espessura (experimento F) | 147 |
| 5.55 - Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IP, com filme de cromo de 50 nm de espessura (experimento G) | 148 |
| 5.56 - Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IPAE, com filme de cromo de 50 nm de espessura (experimento H)..... | 149 |
| 5.57 - Perfil de concentração das espécies implantadas nos tratamentos realizados em sistema de alta energia (3IPAE): ancoramento do filme no substrato obtido por <i>ion mixing</i> | 150 |
| 5.58 - Perfil de concentração das espécies implantadas nos tratamentos realizados em sistema de energia moderada (3IP): implantação por <i>recoil</i> e perda do filme por <i>sputtering</i> | 150 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| 4.1 - Condições de tratamento para as amostras de silício. | 91 |
| 4.2 - Condições de tratamento para as amostras de aço carbono SAE 1020..... | 92 |
| 5.1 - Valores de microindentação para as amostras tratadas sem filme de cromo. | 106 |
| 5.2 - Valores de microindentação para as amostras tratadas com filme de 10 nm de cromo. | 107 |
| 5.3 - Valores de microindentação para as amostras tratadas com filme de 30 nm de cromo. | 109 |
| 5.4 - Valores de microindentação para as amostras tratadas com filme de 50 nm de cromo. | 110 |
| 5.5 - Valores do coeficiente de fricção para todas as amostras tratadas..... | 119 |
| 5.6 - Valores calculados da taxa de desgaste, comparados   microindentação, de todas as amostras | 120 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|-------------|---|
| 3IPAE | - Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Alta Energia |
| 3IP e D | - Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição |
| 3IP ou IIIP | - Implantação Iônica por Imersão em Plasma |
| AES | - <i>Auger Electron Spectroscopy</i> |
| Capes | - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior |
| CTA | - Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial |
| FWHM | - <i>Full width half maximum</i> |
| HRXD | - <i>High resolution x-ray diffraction</i> |
| IEAv | - Instituto de Estudos Avançados |
| INPE | - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |
| ITA | - Instituto Tecnológico de Aeronáutica |
| LAP | - Laboratório Associado de Plasma |
| LAS | - Laboratório Associado de Sensores e Materiais |
| MET | - Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MEV | - Microscopia Eletrônica de Varredura |
| TRIM | - <i>Transport of Ions in Matter</i> |
| SRIM | - <i>Stopping and Range of Ions in Matter</i> |
| u.m.a. | - unidade de massa atômica |
| XPS | - <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> |
| UFPR | - Universidade do Estado do Paraná |
| DLC | - <i>Diamond-like Carbon</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------|---|
| d | - Distância interplanar |
| d | - Largura da pista de desgaste |
| E | - Módulo de elasticidade |
| E | - Potencial |
| E' | - Potencial formado após aplicação de corrente elétrica |
| E_{corr} | - Potencial de corrosão |
| E_{crit} | - Potencial crítico |
| E_{min} | - Potencial mínimo |
| F | - Constante de Faraday |
| F | - Força resistente |
| g | - Parâmetro de plasma |
| H | - Dureza |
| h | - Deslocamento total do indentador |
| h_c | - Profundidade de contato |
| h_e | - Deformação elástica |
| h_f | - Profundidade da impressão residual |
| $h_{máx}$ | - Deslocamento máximo |
| h_s | - Deslocamento da superfície no perímetro de contato |
| i_{corr} | - Corrente de corrosão |
| i_{crit} | - Corrente crítica |
| i_{min} | - Corrente mínima |
| K | - Equivalente eletroquímico do material |
| K | - Taxa de desgaste |

| | |
|----------------------------------|--|
| L | - Distância percorrida |
| L_P | - Dimensão característica do plasma |
| m | - Massa do material que se dissolve na corrosão |
| N | - Força normal da carga aplicada |
| n | - Ordem de difração |
| n | - Número de revoluções |
| n_e | - Densidade volumétrica de elétrons |
| $P_{máx}$ | - Carga máxima |
| R | - Raio da pista de desgaste |
| r | - Raio da esfera do pino |
| t | - Tempo |
| ν_{en} | - Freqüência de colisões entre elétrons e partículas neutras |
| V_P | - Volume perdido no desgaste |
| ω | - Freqüência angular típica de plasma |
| ω_{pe} | - Freqüência de plasma |
| $\frac{\Delta d}{d}$ | - Variações nas distâncias interplanares |
| $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ | - Variações no comprimento de onda |
| $\Delta \theta$ | - Divergência angular |
| λ | - Comprimento de onda |
| λD | - Comprimento de Debye |
| π | - Número pi |
| θ | - Ângulo de Bragg |
| τ | - Tempo médio de viagem de um elétron entre duas colisões com partículas neutras |

- ω - Ângulo formado pelo feixe incidente e a superfície da amostra
- 2θ - Ângulo entre feixe de raios-X incidente e detector

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico ocorre quase sempre com o objetivo de satisfazer as necessidades da vida cotidiana. A constante e sucessiva substituição de materiais convencionais por outros mais eficientes é um exemplo de tal evolução. Existe uma busca contínua por materiais de melhor qualidade e que levem à redução de custos de produtos finais na área industrial, médica, aeronáutica, naval e espacial. Neste contexto, as aplicações do tratamento de materiais têm aumentado significativamente nos últimos anos, tanto na indústria quanto na ciência, e muitas delas vêm sendo desenvolvidas de modo a melhorar as propriedades de diversos materiais. A modificação superficial de materiais inclui tratamentos térmicos, termoquímicos, por plasma, por deposição de filmes, por implantação iônica, além de combinações dessas técnicas. Essas modificações alteram as características químicas e físicas das superfícies, levando à modificação das suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, tribológicas e magnéticas (Poate, 1980; Davis, 1992).

Dentre vários processos de modificação de superfícies de materiais, aqueles baseados no plasma são os que oferecem as maiores vantagens, em vista das exigências modernas. O mercado, atualmente, exige processos que não afetem o meio ambiente, com baixos níveis de emissão de poluentes, uso mínimo de materiais tóxicos e baixo consumo de energia (Cabo, 2005).

O processamento por plasma se refere, em seu contexto mais amplo, a um número de técnicas que utilizam o plasma para modificação superficial ou volumétrica de materiais. No caso de processos superficiais, os mesmos incluem tanto a deposição de um filme fino sobre a superfície, como a modificação da superfície de um material, alterando sua morfologia, limpeza ou composição química. Em ambos os casos, o objetivo da modificação é adaptar de maneira mais efetiva possível as propriedades superficiais do material tratado. Assim, por exemplo, pode-se melhorar a resistência ao

desgaste ou à corrosão de um material, sua compatibilidade físico-química com determinados meios ou sua aparência estética (Rodrigo, 2005).

Dada a diversidade de aplicações e requisitos industriais para recobrimentos funcionais e processos de modificação superficial por plasmas, somente é possível identificar algumas tendências comuns além das específicas para determinadas aplicações. Dentro das tendências mais comuns, pode-se citar:

Nos processos:

- Capacidade de tratamento de substrato de grande área de forma mais uniforme
- Alta velocidade de deposição com processamento contínuo
- Processamento a menores temperaturas
- Técnicas combinadas de processamento (por ex.: implantação + deposição)
- Automatização do manejo do substrato e do controle do processo
- Maior confiabilidade dos equipamentos e facilidade de manutenção e serviço
- Maior disponibilidade de equipamentos
- Menores custos de processamento
- Maior consideração sobre impacto ambiental

Nos recobrimentos:

- Recobrimentos de alta aderência
- Formação de compostos multicomponentes
- Recobrimentos com variação gradual das propriedades
- Busca de novos materiais e aplicações

- Melhor conhecimento dos processos de crescimento de recobrimentos
- Melhor conhecimento das variáveis de processo e das propriedades dos recobrimentos
- Modelamento de processos de formação e crescimentos de recobrimentos

Como um exemplo de tendência para aplicações específicas, pode-se citar os recobrimentos duros para ferramentas de corte e aplicações que requerem alta resistência ao desgaste e à corrosão e um baixo coeficiente de fricção.

Uma técnica que vem sendo bastante utilizada no tratamento de superfície de materiais com obtenção de bons resultados é a Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP ou 3IP) desenvolvida por Conrad (1992) em 1986. Conceitualmente, o sistema 3IP consiste em uma câmara de vácuo, fonte de plasma e um modulador de pulsos de alta tensão. No processo 3IP, o material a ser tratado fica imerso no plasma no qual são aplicados pulsos de alta tensão negativa em relação ao plasma. A tensão negativa aplicada acelera os elétrons do plasma para longe do material enquanto acelera os íons positivos do plasma em direção às amostras, criando uma bainha de plasma ao redor das peças e implantando os íons. O plasma pode ser gerado por uma variedade de fontes, incluindo, mas não limitando à, filamento quente, rádio frequência, ressonância de elétron ciclotrônico, magnetron, descarga luminescente (Anders, 2000). No sistema 3IP utilizado na realização deste trabalho, o plasma é gerado por descarga luminescente.

Devido à vasta possibilidade de tratamentos de diversos materiais pelo sistema 3IP, o grupo 3IP do Laboratório Associado de Plasma (LAP), em conjunto com o Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) vem estudando, desde 1995, diversas condições de tratamento a fim de melhorar as propriedades superficiais de diversos materiais com larga aplicação nas áreas espacial, médica, industrial e aeronáutica. Dentre os materiais tratados pelo grupo estão silícios polido e poroso, ligas de alumínio, aços ferramenta, aços carbono, aços inox, ligas de titânio, polímeros rígidos e flexíveis utilizando uma diversidade de plasmas,

que incluem argônio, nitrogênio, hidrogênio, acetileno e metano, além de plasmas metálicos.

A associação de duas técnicas de tratamento de materiais, a deposição de filmes finos e a implantação iônica por imersão em plasma resultam em um processo chamado de *ion mixing* ou implantação por *recoil*, que consiste em formar uma camada de mistura de átomos do filme e do substrato, com propriedades diferentes de ambos em aspectos anti-corrosivos, mecânicos e/ou tribológicos.

Assim, os objetivos deste trabalho são:

- Estudo da implantação por *recoil* de átomos metálicos (em forma de filme fino depositado na superfície da amostra) sobre silício polido e aço carbono SAE 1020;
- Verificar os efeitos da implantação por *recoil* no filme depositado, na interface entre filme e substrato e dentro do substrato-base;
- Estudo dos efeitos da temperatura e do *sputtering* nos tratamentos;
- Aplicação de diversas técnicas de caracterização;
- Estudo dos efeitos da energia dos íons incidentes e da dose aplicada;
- Estudos mais amplos e sistemáticos que os realizados anteriormente pelo grupo (Gomes *et al.*, 2004; Gomes *et al.*, 2005).

No Capítulo 2 encontram-se reunidas informações básicas obtidas pela revisão bibliográfica utilizadas na realização deste trabalho, incluindo as características de cada material empregado e a história da técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma. A descrição das técnicas de caracterização que foram usadas é descrita no Capítulo 3. O Capítulo 4 descreve os procedimentos experimentais utilizados, desde a preparação das amostras até a metodologia utilizada. Os resultados obtidos e as

discussões para cada material são apresentados no Capítulo 5. Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões desta dissertação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas informações decorrentes da revisão bibliográfica que serviram de apoio teórico para este trabalho. Inicia-se pela descrição da simulação numérica utilizada para estimar a viabilidade do processo. A seguir, são apresentadas as características e propriedades dos materiais utilizados, a definição de plasma e um histórico da técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e da Implantação por *Recoil*.

2.1 SIMULAÇÃO NUMÉRICA

A simulação numérica é uma ferramenta muito importante na análise e modelamento de diversos fenômenos, em diversas áreas da ciência. Com o advento de computadores de alta velocidade de processamento e baixo custo, novos estudos de processos, sistemas e fenômenos físicos, tecnológicos, biológicos e sociais tornou-se possível. Estas simulações, pela visualização dos sistemas estudados, permitem uma melhor compreensão dos papéis desempenhados pelas variáveis envolvidas e a conseqüente parametrização dos processos.

Nos processos que envolvem a interação de gases com superfícies sólidas, existem muitos programas simuladores que fornecem dados em excelente concordância com relação aos dados experimentais. No entanto, as simulações que envolvem plasmas são bem mais complexas. As espécies presentes no plasma podem ser partículas neutras, cátions e ânions, podendo ser termodinamicamente estáveis ou metaestáveis e, desta forma, simular a interação dessas partículas tão diferentes com superfícies sólidas se torna muito difícil. E sendo a maioria dos materiais de interesse tecnológico policristalinos, a dificuldade cresce ainda mais. As simulações de processos que envolvem a implantação de íons por feixe permitem obter boas aproximações dos

resultados experimentais. Nesse caso, a espécie iônica de interesse é arremessada contra a superfície do sólido e estes íons podem penetrar na rede do material, serem retro-espalhados e/ou ejetados. Na implantação por feixe de íons monoenergéticos, apenas uma espécie iônica é implantada, facilitando a construção dos modelos teóricos. No entanto, o modelamento da implantação iônica por imersão em plasma é bastante complexo, uma vez que todos os íons positivos são implantados e íons negativos e espécies neutras são também implantados por arraste (Davis, 1994).

Devido à complexidade do problema, as simulações para implantação iônica por imersão em plasma atualmente disponíveis consideram os fenômenos e interações mais simples entre os íons e átomos da rede do sólido. Para melhorar a compreensão destes processos, tornam-se necessários estudos mais profundos em ciências dos materiais, física, química e termodinâmica das interações íons-sólidos.

2.1.1 Simuladores de implantação iônica em superfícies sólidas

Quando um íon energético atinge uma superfície sólida, este pode ser retro-espalhado ou penetrar na superfície. No retro-espalhamento, parte da energia do íon é transferida para átomos da superfície e estes átomos podem ser ejetados (*sputtering*) ou empurrados para dentro do sólido (*recoil* ou ricocheteamento). Os íons e átomos que penetram no sólido provocam uma série de colisões formando cascatas, nas quais vão perdendo energia até atingir uma energia de limiar, abaixo da qual perdem a sua mobilidade. O substrato absorve parte da energia gerada nas cascatas de colisões podendo utilizá-la para formar compostos estáveis, metaestáveis ou instáveis entre os átomos do substrato e os íons implantados. Parte da energia absorvida pode ser dissipada na forma de calor ou vibrações da rede. Esse calor liberado pode ainda favorecer a estabilização ou transformação dos compostos formados ou permitir a difusão dos íons pela rede do sólido.

Diversos códigos para simulação de implantação iônica, principalmente por feixes iônicos, mas que com algumas adaptações podem simular o processo 3IP, estão atualmente em uso. A maioria deles simula as colisões em cascata pelo método de

Monte Carlo, alguns ainda fazem aproximações das colisões íons-átomos pela teoria LSS, desenvolvida por Lindhard, Scharff e Schiøtt, da década de 60 (1963). São exemplos de simuladores de implantação iônica:

- TRIM (*Transport of Ions in Matter* – Biersack e Haggmark, 1980)
- T-DYN (TRIM DYNamic)
- SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*)
- TAMIX (*Transport And ion MIXing from ion irradiation*)
- SASAMAL (*Simulation of Atomic Scattering in Amorphous Material based on Liquid model* – Miyagawa, 1998; Miyagawa e Miyagawa, 1983)
- MARLOWE (Miyagawa, 1998; Miyagawa e Miyagawa, 1983)
- CASSIS (Miyagawa, 1998; Miyagawa e Miyagawa, 1983)
- MD Range (*Molecular Dynamics Range* – Nordlund, 1995)
- REED (*Rare Event Enhanced Domain* – Grønbech-Jensen *et al.*, 1998)

Com pequenas variações, todos esses simuladores são desenvolvidos para calcular alcance atingido pelos íons no substrato; calcular a energia transferida para o substrato; determinar taxa e rendimento de *sputtering*; variar os materiais do alvo passíveis de estudo, incluindo sólidos cristalinos ou amorfos, líquidos, gases e tecidos vivos, em multicamadas contendo materiais diferentes; variar a energia dos íons incidentes desde 1 eV/u.m.a. à 10 GeV/u.m.a.; avaliar o alcance pelo efeito *channeling*, ou seja, o trajeto preferencial do íon por uma região entre os planos cristalinos do material (possível apenas nos programas que consideram a estrutura cristalina).

O software utilizado para simulações da implantação iônica neste trabalho foi o código SRIM, versão 2006.02, para Windows (Ziegler, 2006).

2.1.2 Código SRIM

O SRIM é um pacote de programas que calcula o poder de freamento eletrônico e nuclear (*stopping power*) e o alcance de íons implantados na matéria, com energias variando entre 10 eV/u.m.a e 2 GeV/u.m.a., usando tratamento quântico das colisões entre íons incidentes e átomos do alvo, partindo do potencial de interação coulombiano entre eles. A física por trás do SRIM foi extensivamente descrita por Ziegler, Biersack e Littmark (1985). O programa tem sido continuamente atualizado desde sua introdução, em 1985 (Ziegler, Biersack e Littmark, 1985) e, atualmente, conta com uma versão recente lançada em 2006. Desde o lançamento, várias correções têm sido feitas baseadas em grande quantidade de dados experimentais. Na página de internet do SRIM podem ser vistos mais de 500 gráficos, mostrando mais de 25.000 pontos de dados experimentais comparados com cálculos do programa (Ziegler, 2006).

O TRIM é o mais abrangente dos programas incluídos no pacote. Ele aceita alvos complexos, compostos por até oito camadas, cada uma com diferentes elementos. Calcula a distribuição final em três dimensões dos íons implantados e também todos os fenômenos cinéticos associados com a energia perdida dos íons: danos no alvo, sputtering, ionização e produção de fônons. Este programa simula a trajetória dos íons incidentes passo a passo, inclusive as cascatas de colisões produzidas no alvo, utilizando os parâmetros de entrada da simulação: tipo e energia do íon incidente e tipo de material do alvo. A Figura 2.1 mostra a janela do programa onde são inseridos os parâmetros de entrada da simulação. A Figura 2.2 mostra a janela da simulação e os cálculos efetuados.

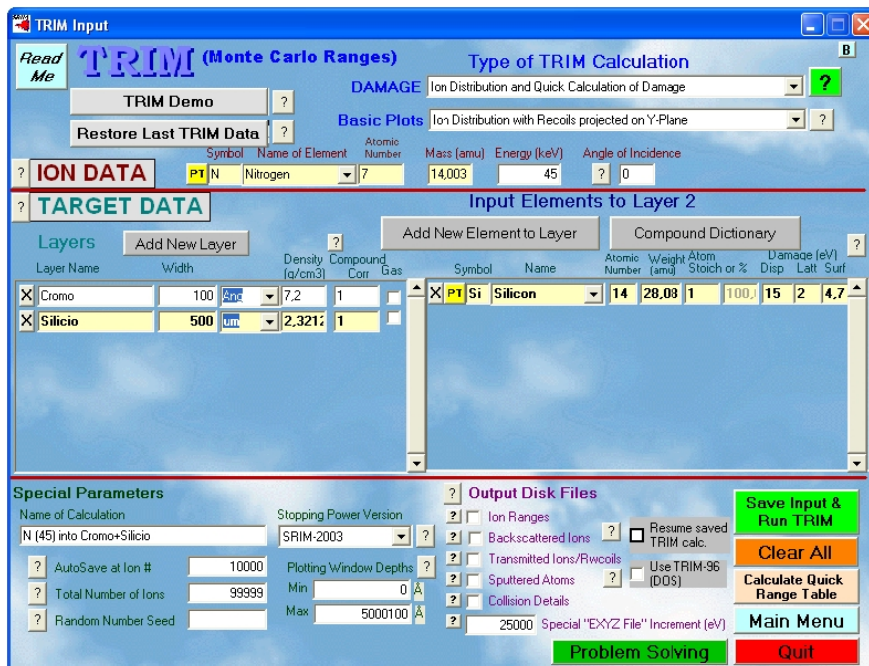


FIGURA 2.1 – Janela do Programa TRIM onde são inseridos os parâmetros de entrada.

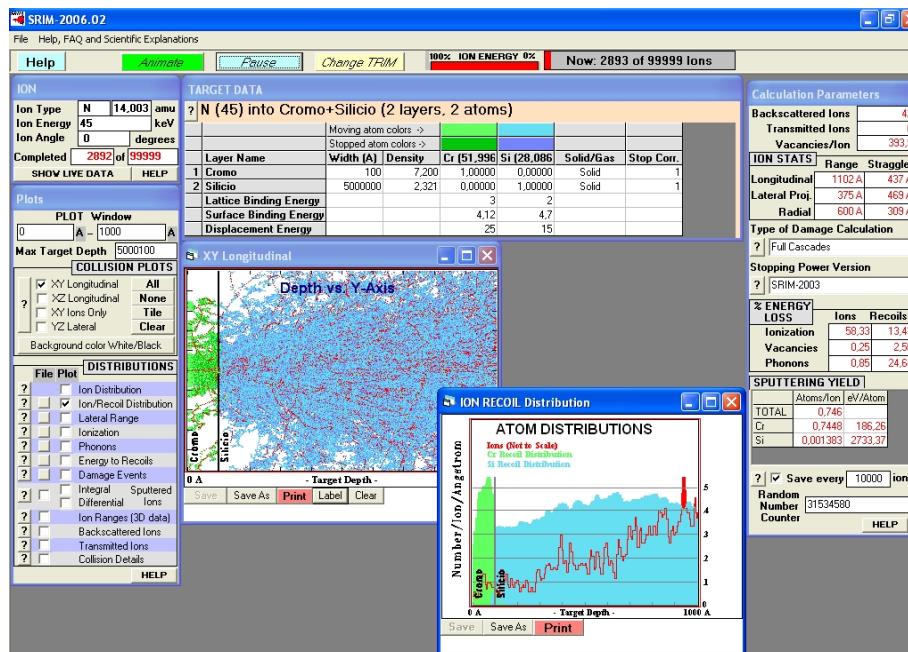


FIGURA 2.2 – Janela de simulação do programa TRIM.

2.2 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Para o desenvolvimento deste trabalho os materiais escolhidos foram: silício polido tipo p e aço comum ao carbono, SAE 1020, de baixo teor de carbono. O silício foi utilizado a fim de estudar a física do processo de implantação por *recoil*. O aço carbono foi utilizado por ser um material largamente utilizado em diversos setores da indústria. Como os aços carbono em geral são pouco resistentes à corrosão, a implantação de cromo na superfície deste aço visa aumentar a sua resistência à corrosão.

2.2.1 Silício

O silício é um elemento químico de símbolo Si, de número atômico 14 (14 prótons e 14 elétrons), com massa atômica igual a 28 u.m.a. À temperatura ambiente, o silício encontra-se no estado sólido. Foi descoberto por Jöns Jacob Berzelius, em 1823. O silício é o segundo elemento mais abundante da face da terra, perfazendo 25,7% do seu peso. Aparece na argila, feldspato, granito, quartzo e areia, normalmente na forma de dióxido de silício e silicatos.

O silício ocorre na natureza combinado com o oxigênio, na forma de dióxido de silício, e com oxigênio e diversos metais, na forma de silicatos, nunca se encontrando isolado. No seu conjunto, os silicatos e a sílica, representam 60% da crosta terrestre. O tetraedro SiO_4 é a unidade estrutural primária de todas estas substâncias. Na verdade, os silicatos formam um grupo de compostos muito extenso, surgindo da combinação de íons metálicos ou íons negativos bastante complexos com unidades SiO_4 . Existem silicatos minerais de quase todos os 42 metais e não metais, além das terras raras.

O silício elementar é utilizado para a produção de ligas metálicas, na preparação de silicones, na indústria cerâmica. A liga de ferro-silício é produzida pela redução simultânea de óxido de ferro e sílica com carbono, a altas temperaturas numa fornalha elétrica, encontrando posterior aplicação como agente redutor na produção de magnésio e cromo. A inclusão de uma pequena percentagem de silício em ligas de alumínio aumenta a sua consistência e a sua resistência à corrosão provocada pela água salgada.

Quando se procede à dopagem de um monocristal de silício elementar puro com pequenas quantidades de outros elementos, como o boro (tipo-p) ou o fósforo (tipo-n), obtêm-se substâncias com propriedades elétricas singulares – os semicondutores. Estas substâncias encontram uma miríade de aplicações na tecnologia atual, pois é com base nos semicondutores que se inventaram dispositivos como os transistores ou os diodos, que constituem a base de qualquer circuito eletrônico digital. Os semicondutores podem também ser usados em retificadores de potência ou em células solares.

O silício utilizado neste trabalho é do tipo-p, dopado com boro. Possui resistividade entre 5,0 Ωcm e 10,0 Ωcm , orientação (100), espessura de 500-550 μm e apresenta-se em lâminas com diâmetro de 100 mm.

2.2.2 Aço Comum ao Carbono

Os aços são ligas metálicas de ferro e carbono, com porcentagens deste último variáveis entre 0,008 e 2,11%. Se distinguem dos ferros fundidos, que também são ligas de ferro e carbono, mas com teor de carbono entre 2,11 e 6,67%. A diferença fundamental entre ambos é que os aços, por sua ductibilidade, são facilmente deformáveis por forja, laminação e extrusão, enquanto que peças em ferros fundidos são fabricadas pelo processo de fundição.

Além dos componentes principais indicados, os aços incorporam outros elementos químicos, alguns prejudiciais, provenientes da sucata, do mineral ou do combustível empregado no processo de fabricação, como o enxofre e o fósforo. Outros são adicionados intencionalmente para melhorar algumas características do aço para aumentar sua resistência, ductibilidade, dureza ou outra propriedade, ou para facilitar algum processo de fabricação, como usinabilidade, que é o caso de elementos de liga como o níquel, o cromo, o molibdênio e outros (Wikipédia, 2006).

O ferro gusa, primeira etapa de fabricação do aço, é o mesmo para todos os produtos. Na fase seguinte, quando os elementos de liga são adicionados ou suprimidos no ferro gusa, é que são determinadas as grandes famílias de aço, dos mais rígidos aos mais

estampáveis. O carbono é o principal elemento endurecedor em relação ao ferro. Outros elementos, como o manganês, o silício e o fósforo, participam igualmente do ajuste do nível de resistência do aço. A quantidade de carbono define sua classificação: o baixo carbono possui no máximo 0,30% do elemento; o médio carbono apresenta de 0,30 a 0,60% e o alto carbono possui de 0,60 a 1,00%.

2.2.2.1 Características e Aplicações

Baixo carbono: possui baixa resistência e dureza e alta tenacidade e ductibilidade. É usinável e soldável, além de apresentar baixo custo de produção. As microestruturas consistem nos microconstituintes ferrita e perlita (Callister, 2002). Geralmente, este tipo de aço não é tratado termicamente a fim de formar martensita; um aumento da resistência é obtido através do trabalho a frio. Aplicações: chapas automobilísticas, perfis estruturais, placas para produção de tubos, construção civil, pontes e latas de folhas de flandres.

Médio carbono: possui maior resistência e dureza e menor tenacidade e ductibilidade do que o baixo carbono. Apresentam quantidade de carbono suficiente para receber tratamento térmico de têmpera e revenimento, embora o tratamento, para ser efetivo, exija taxas de resfriamento elevadas e em seções finas. São utilizados mais freqüentemente na condição revenida, tendo as microestruturas da martensita revenida. (Callister, 2002). Aplicações: rodas e equipamentos ferroviários, engrenagens, virabrequins e outras peças de máquinas, que necessitem de elevadas resistências mecânica e ao desgaste e tenacidade.

Alto carbono: é o de maior resistência e dureza. Porém, apresentam menor ductibilidade entre os aços carbono. Geralmente, são utilizados temperados ou revenidos, possuindo características de manutenção de um bom fio de corte. Os aços para ferramentas e matrizes são ligas com alto teor de carbono, contendo geralmente cromo, vanádio, tungstênio e molibdênio. Esses elementos combinam-se com o carbono para formar compostos à base de carbeto que são muito duros e resistentes ao desgaste e à abrasão.

Aplicações: talhadeiras, folhas de serrote, martelos, facas, matrizes para modelação e conformação de materiais, molas e arames com alta resistência (Callister, 2002).

2.2.2.2 Classificação

Os aços são classificados em Grau, Tipo e Classe, por meio de letra, número, símbolo ou nome. O Grau identifica a faixa de composição química do produto. O Tipo se refere ao processo de desoxidação utilizado, enquanto a Classe descreve outros atributos, como nível de resistência e acabamento superficial. O sistema de classificação mais adotado na prática é o SAE-AISI. Nele, o aço carbono utiliza o grupo 1xxx, e é classificado da seguinte forma:

- 10xx : Aço carbono comum (Mn : 1,00% máx.)
- 11xx : Ressulfurado
- 12xx : Ressulfurado e Refosforizado
- 15xx : Aço carbono comum (Mn : 1,00 a 1,65%)

O aço carbono utilizado neste trabalho é do tipo comum, com baixo teor de carbono, classificado como SAE 1020, possuindo teor de 0,20% de carbono.

2.3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE ASSISTIDOS POR PLASMA

Nos últimos anos, a tecnologia do tratamento de materiais assistidos por plasma se tornou vital para muitas das maiores indústrias de manufatura no mundo, tais como aeroespacial, automotiva, siderúrgica, biomédica, tratamento de resíduos tóxicos, manufatura de circuitos integrados, entre outras.

O processamento a plasma possui duas características principais que são de grande interesse industrial: (i) plasmas podem ter temperaturas e densidades de energia bem maiores do que aqueles obtidos por meio químico ou por outros meios e (ii) plasmas

produzem espécies ativas altamente energéticas (elétrons, íons, radicais livres, espécies neutras altamente reativas como oxigênio e flúor, estados atômicos excitados e fragmentos moleculares reativos como os monômeros) as quais iniciam reações químicas e mudanças físicas que dificilmente seriam conseguidas através de outros tipos de processamento de materiais. Outros motivos para a grande aplicação industrial do processamento a plasma são, entre outros:

- Produção com gasto mínimo de materiais;
- Produção com mínima geração de poluentes e resíduos tóxicos;
- Baixos custos de produção e consumo de energia quando comparado com outros processos, principalmente aqueles que envolvem tratamentos térmicos e termoquímicos;
- Possibilidade de executar processamentos impossíveis de se conseguir por outros meios (p. ex. na produção de circuitos integrados) (Roth, 1995).

Hoje em dia, as descargas em plasma quimicamente reativo são amplamente utilizadas para modificar as propriedades superficiais de uma grande variedade de materiais, desde materiais metálicos como aço, ligas de titânio e alumínio, até materiais dielétricos como cerâmicas e polímeros.

O processamento a plasma possibilita modificações nas propriedades de superfície de diversos tipos de materiais de uma maneira singular. Neste trabalho, estamos interessados num tipo específico de tratamento em ambiente de plasma conhecido como Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP). Antes de apresentarmos os detalhes desse tipo de tratamento de materiais, vamos fazer uma breve conceituação de plasma.

2.3.1 Definição de Plasma

Plasmas são comumente chamados de o quarto estado da matéria. Como se sabe, uma substância no estado sólido e em equilíbrio térmico geralmente passa para o estado

líquido quando sua temperatura é aumentada, mantendo-se a pressão constante. Do estado líquido, a substância passa para o estado gasoso quando a temperatura é aumentada ainda mais. A uma temperatura suficientemente alta, 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 átomos. Quando a temperatura é aumentada ainda mais, os átomos se decompõem em partículas livres carregadas (elétrons e íons positivos) e a substância passa para o chamado estado de plasma.

O termo plasma é usado para descrever uma grande variedade de substâncias macroscopicamente neutras contendo muitos elétrons livres e átomos ou moléculas ionizados 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. Para que um conjunto formado por partículas carregadas e partículas neutras, que interagem entre si exiba um comportamento de plasma, ele deve satisfazer certas condições ou critérios para a existência do plasma (Bittencourt, 2004).

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. 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 2.1). 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 da ordem de λ_D , conhecida como bainha de plasma, dentro da qual a condição de neutralidade elétrica macroscópica não é satisfeita.

$$\lambda_D = \left(\frac{2\epsilon_0 kT}{ne^2} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Para definirmos os demais critérios para uma definição rigorosa de plasma, se faz necessário definirmos a esfera de Debye, que é uma esfera dentro do plasma com raio igual a λ_D . Qualquer campo eletrostático originado fora da esfera de Debye é efetivamente anulado pelas partículas carregadas não contribuindo significativamente com o campo elétrico existente no interior da esfera. Conseqüentemente, 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 2.2. 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 (ν_{en}) seja menor que a frequência de plasma, o que nos leva ao quarto critério para a definição de plasma: $\nu_{pe} > \nu_{en}$, onde, $\nu_{pe} = \omega_{pe} / 2\pi$.

$$\omega_{pe} = \left(\frac{ne^2}{m\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

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: $\omega_p \tau > 1$, onde, $\tau = 1 / \nu_{en}$, representa o tempo médio de viagem de um elétron entre duas colisões sucessivas com partículas neutras e ω 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:

- $L_p \gg \lambda_D$ (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)
- $\omega \tau > 1$ (baixa frequência de colisões)

2.3.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma

A implantação de íons consiste no bombardeamento de um material sólido com átomos ionizados de média e alta energia. Essa técnica oferece a possibilidade de se implantar, ou ligar, virtualmente qualquer tipo de elemento nas regiões próximas da superfície do material. Com este processo, a região implantada próxima da superfície pode ser modificada independentemente de variáveis termodinâmicas, tais como solubilidade e difusividade. Essas vantagens, associadas à possibilidade do processamento em baixas temperaturas, têm levado à exploração dessa técnica em aplicações onde a limitação das alterações dimensionais e a possibilidade de delaminação de revestimentos são uma preocupação. Na grande maioria dos casos de implantação iônica, a espessura da região modificada não passa de um micrometro. De fato, uma grande parte dos tratamentos por implantação iônica fica restrita às primeiras centenas de Ângstrons a partir da superfície.

Durante a implantação, os íons são desacelerados até o repouso logo abaixo da superfície num tempo inferior a 10^{-12} segundos. Essa rápida desaceleração leva o íon a perder rapidamente sua energia. Com isso, novos componentes e ligas superficiais podem ser obtidos de um modo que não seria possível pelas técnicas convencionais de tratamento em baixa temperatura e que envolvem equilíbrio termodinâmico. Os novos componentes formados incluem soluções sólidas substitucionais de elementos imiscíveis ou de baixa solubilidade no material tratado. Tais ligas, altamente amorfas e metaestáveis, freqüentemente apresentam propriedades físicas e químicas únicas. Por isso a implantação iônica tem sido largamente empregada na indústria de semicondutores desde 1970 para introdução de dopantes no silício. Desde meados da década de 70, o uso da implantação iônica e outros processos que usam feixe de íons têm se expandido para um grande número de novas áreas de aplicações científicas. Só recentemente o processo de implantação iônica foi adotado por diversos setores industriais, principalmente aqueles ligados aos metais, onde a melhoria de propriedades de fricção e resistência ao desgaste têm sido de interesse dominante (Hirvonen e Sartwell, 1992).

Na implantação iônica, o íon energético penetra no material colidindo com os átomos do mesmo. O íon não percorre um caminho reto até parar, mas vai sendo desviado em seu percurso pelas sucessivas colisões, até perder toda a sua energia cinética. Átomos do substrato que sofrem colisão com o íon são deslocados de sua posição no retículo. Alguns, geralmente os primeiros que sofrem colisão, são deslocados com energia suficiente para deslocarem outros átomos do substrato, o que caracteriza um processo de colisões em cascata como mostrado na Figura 2.3. A imagem foi gerada pelo *software* SRIM 2006.02, simulando a implantação de seis íons. É possível ver as cascatas de colisões formadas quando os íons de nitrogênio (em vermelho) atravessam o filme deslocando átomos de cromo (em verde) e atingem o substrato, deslocando átomos de silício (em azul).

Quando o íon penetra no material, existe certa probabilidade de que um átomo da superfície do substrato seja ejetado. Nas sucessivas colisões, existe uma parte do momento que se dirige para fora da superfície. Esse momento, se suficientemente alto,

pode fornecer energia ao átomo para romper suas ligações com os outros átomos e ser ejetado do substrato. Esse fenômeno é chamado de *sputtering* e é análogo à erosão do material pelo impacto de partículas de alta velocidade. Como regra geral pode-se dizer que o *sputtering* aumenta com o aumento da massa do íon e com o aumento do ângulo de incidência do mesmo sobre o substrato. Para incidências em ângulos próximos a 90° o *sputtering* depende fortemente da energia de ligação do material do substrato. O *sputtering*, além de remover átomos do substrato pode, ainda, remover os íons implantados que se encontram mais próximos da superfície do material.

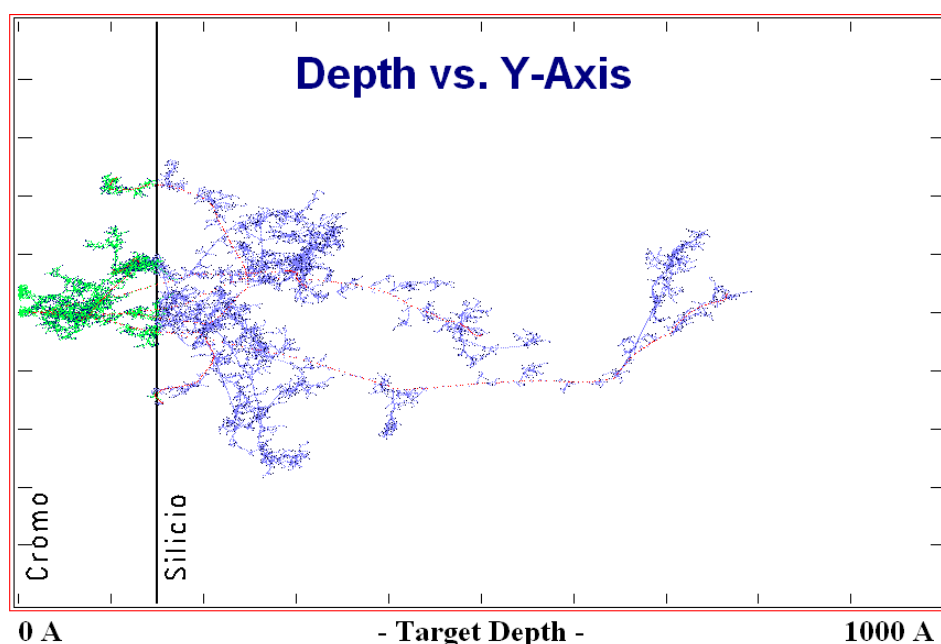


FIGURA 2.3 – Cascatas de colisões formadas pela implantação de íons N_2^+ (em vermelho) no filme de cromo (em verde) sobre o substrato de silício (em azul).

Com 20 anos de pesquisa e desenvolvimento, a implantação iônica por imersão em plasma (3IP) tem se tornado um processo bastante viável para implantação de íons em doses elevadas em diversos tipos de materiais, desde metais até os materiais isolantes como os polímeros e cerâmicas (Cheung, 2002).

No processo 3IP, a peça a ser tratada é inicialmente imersa num plasma e, em seguida, é polarizada com uma alta tensão pulsada e negativa em relação ao plasma cujo potencial, usualmente, fica próximo ou igual ao potencial de aterramento da câmara onde se

realiza a implantação. A alta tensão negativa aplicada acelera os elétrons para longe da peça em tratamento e, ao mesmo tempo, acelera os íons presentes no plasma em direção à superfície da peça, criando uma bainha de plasma em torno da mesma e possibilitando a implantação dos íons na peça em tratamento.

A intensidade dos pulsos aplicados à peça varia tipicamente de 1 a 100 kV, com valores menores para aplicação em semicondutores e valores maiores para aplicações metalúrgicas. A tensão aplicada deve ser pulsada para evitar a formação de arcos elétricos entre o substrato e o plasma ou com as paredes internas do dispositivo 3IP. Com a tensão pulsada, a duração do pulso pode ser mantida abaixo do tempo mínimo necessário para a formação do arco, caso a densidade de plasma seja suficientemente baixa. Se a densidade for muito alta pode formar arco entre o substrato e o próprio plasma. Uma outra razão que justifica o uso da tensão pulsada é a de permitir que entre um pulso e outro a bainha de plasma em torno da peça em tratamento tenha tempo suficiente para ser reabastecida com novos íons provenientes do plasma, uma vez que durante o pulso os íons da bainha são acelerados e implantados na amostra (Anders, 2000).

O processo 3IP foi inicialmente desenvolvido para a implantação iônica de nitrogênio, uma área ainda em expansão. À primeira vista, um sistema de implantação com plasma de nitrogênio não parece muito diferente dos sistemas de nitretação a plasma largamente utilizados para aumentar a dureza superficial de ferramentas e componentes metálicos. A diferença está na tensão e na densidade de potência média na superfície da peça a ser tratada. Na nitretação a plasma, baixa tensão e alta corrente fornecem uma densidade de potência média suficiente para aumentar a temperatura da peça para mais de 500°C. A alta temperatura permite a difusão do nitrogênio para dentro do material e forma camadas tratadas da ordem de milímetros. No processo 3IP, a tensão pulsada não permite que a temperatura do substrato se eleve muito, dificultando a difusão dos íons. Apesar disso, o nitrogênio pode acumular-se abaixo da superfície e formar novas fases – nitretos – geralmente com boas resistências à corrosão e ao desgaste especialmente de ligas metálicas (Kostov *et al.*, 2004).

Um aspecto muito interessante do processo 3IP é que a implantação dos íons possibilita a formação de uma fina camada de material tratado muito próxima da superfície e que é química e fisicamente homogênea, o que difere de outros processos como a nitretação a plasma, a deposição de filmes e a carbonetação, por exemplo, onde há a formação de uma interface definida entre a região superficial tratada e as regiões mais internas do material. No caso da deposição de filmes de DLC, por exemplo, onde há uma região de interface definida, sabe-se que o estresse, o módulo de Young e a dureza tendem todos a serem interdependentes (Robertson, 2002). Assim filmes com alta dureza tendem a apresentar elevado estresse interno o que pode levar à eventual quebra da adesão entre o filme e o substrato.

Ainda que no processo 3IP a camada tratada seja bem mais fina quando comparada com as de outros tratamentos, tem sido observado que essa camada é suficiente para promover melhoras significativas das propriedades físicas e mecânicas de diversos tipos de materiais.

2.3.3 Ion Mixing: Deposição de Filmes Finos e Implantação Iônica por Imersão em Plasma

Materiais sob irradiação iônica estão sujeitos a rearranjos atômicos significantes. Um exemplo deste fenômeno é a mistura de átomos que ocorre na interface de separação de dois materiais diferentes durante a irradiação. Este processo é conhecido como *ion mixing* e é caracterizado pelo transporte de átomos de uma camada do substrato para outra quando este se encontra sob sucessivas doses de irradiação iônica. Geralmente, este efeito é indesejado e quando um átomo se move de uma camada para outra, a segunda camada fica contaminada (Anders, 2000).

Entretanto, há casos especiais em que essa mistura é usada para modificar materiais propositalmente e esse processo é chamado de implantação por *recoil* e está esquematizado na Figura 2.4. No início da irradiação, cada íon incidente inicia uma cascata de colisões ao redor da sua trajetória. Os átomos dentro da cascata vão se mover e se rearranjar por um curto período de tempo, resultando numa mistura de átomos na

região da interface. Neste estágio, a interface é considerada como sendo composta por muitos volumes localizados de reação (Fig. 2.4a). Com o aumento da dose de irradiação, os volumes localizados aumentam (Fig. 2.4b) e se encontram, formando uma nova camada na interface (Fig. 2.4c).

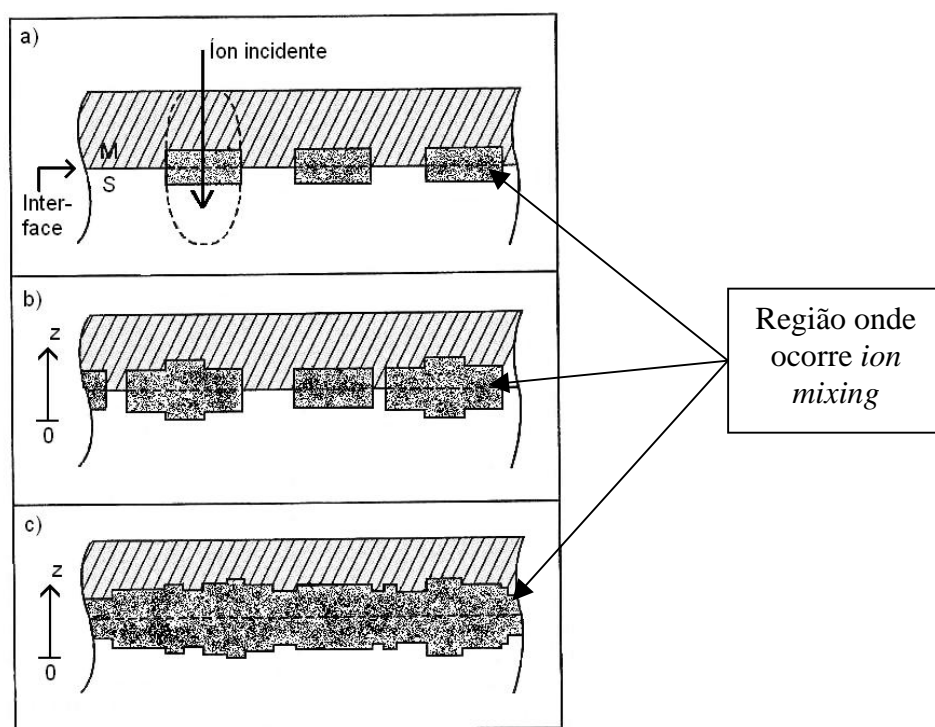


FIGURA 2.4: Esquema do processo de *ion mixing* para uma camada M sobre um substrato S para doses de irradiação sucessivamente mais altas.

Tal fenômeno foi observado experimentalmente por Van der Weg e colaboradores em 1974 para amostras com filmes de Paládio depositados sobre substratos de silício. As regiões de mistura de Pd-Si (com espessura de algumas centenas de Ângstrons) foi observada após as amostras terem sido bombardeadas com feixe de íons Ar com 40-400 keV de energia e doses de até 10^{16} cm^{-2} em temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados para excluir a possibilidade do aumento da temperatura (causada pelo bombardeamento iônico) ser a origem do fenômeno. Além disso, o efeito foi observado apenas quando o alcance dos íons incidentes foi suficiente para atingir a interface de separação entre o filme e o substrato. Por causa do número de átomos na região de

mistura ser uma ordem de grandeza maior que a dose de Ar, esse efeito não pôde ser considerado resultado somente da implantação por *recoil*. A difusão térmica também tem papel importante no processo do *ion mixing* (Liau e Mayer, 1980).

A força principal no desenvolvimento do processo do *ion mixing* é sua habilidade para produzir materiais modificados por implantação de íons com concentrações de soluto mais altas sob doses mais baixas de irradiação do que se pode alcançar com técnicas de implantação de alta dose convencionais. Na Figura 2.5, a concentração em função da dose de implantação é mostrada como exemplo da formação de ligas Ouro-Cobre (Au-Cu) em substrato de Cobre. No gráfico é apresentada implantação direta de Au no Cu e a mistura dos átomos provocada pelo bombardeamento de íons Xe numa camada de 20 nm de Au depositado sobre o Cu. A quantidade de íons Au que pode ser introduzida no substrato de Cu através do *ion mixing* excede a máxima concentração que pode ser atingida pela implantação direta, onde os efeitos do *sputtering* geralmente fixam os limites de concentração (Anders, 2000).

Muitos processos são responsáveis pelo efeito do *ion mixing*, todos eles iniciados pela interação dos íons energéticos com o sólido. A cinemática da interação íon-sólido é muito importante, assim como a formação de cascatas de colisão e a dose de íons incidentes. Ambos os efeitos cinéticos e de cascatas podem ser alterados mudando a massa do íon incidente: o aumento da massa do íon aumenta a quantidade de energia depositada nas colisões nucleares por unidade de comprimento do caminho percorrido pelo íon, aumentando assim o efeito cascata dentro do substrato.

Um dos mecanismos responsável pelo *ion mixing* ocorre quando um íon incidente colide com um átomo da camada M (Figura 2.4) próximo da interface M-S; sob tais condições, parte da energia cinética do íon é transferida para o átomo. Para colisões de alta energia, os átomos do alvo são deslocados para longe de sua posição inicial. Este processo, que resulta no transporte de átomos através de repetidas colisões entre íons incidentes e átomos do alvo, é conhecido por implantação por *recoil* ou *recoil mixing*.

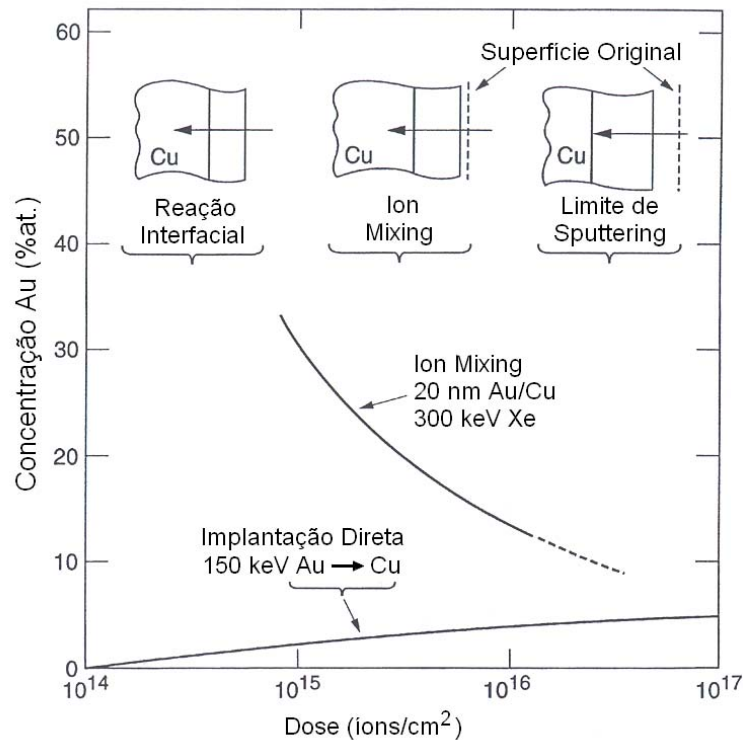


FIGURA 2.5 – Concentração em função da dose de íons para o *ion mixing* de uma camada de 20 nm de Au depositados sobre o Cu provocado por um feixe de íons Xe (300 keV), e a implantação direta de íons Au (150 keV) em substrato de Cu.

Fonte: Anders (2000).

Outro fenômeno que ocorre durante a irradiação e implantação iônica são os múltiplos deslocamentos de átomos do alvo resultantes de uma única colisão com o íon incidente. No processo de múltiplos deslocamentos, o primeiro átomo deslocado continua o processo de colisão, produzindo o deslocamento de outro átomo do alvo e assim sucessivamente até a energia transferida não ser mais suficiente para produzir deslocamentos. Essa seqüência de colisões e deslocamentos é comumente chamada de cascata de colisões. Ao contrário do processo direto de implantação por *recoil*, em que um átomo recebe uma grande quantidade de energia cinética em um único deslocamento, átomos em uma cascata de colisão sofrem muitos deslocamentos com baixa energia. A mistura de átomos (*atomic mixing*) sendo o resultado de uma série de

deslocamentos atômicos de baixa energia é chamada mistura por cascatas (*cascade mixing*).

A técnica de implantação por *recoil* é largamente utilizada na fabricação de materiais perigosos para o manuseio (como materiais que contêm substâncias radioativas (Saha *et al.*, 2006)), de materiais da indústria de semicondutores e circuitos elétricos (Shao *et al.*, 2000; Wu *et al.*, 2000) e modificação da superfície de metais com melhora de suas propriedades. Em trabalhos anteriores do grupo, foram obtidos bons resultados em tratamentos preliminares de aço carbono com implantação por *recoil* de átomos de cromo (Gomes *et al.*, 2004; Gomes *et al.*, 2005).

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais após os tratamentos é tipicamente utilizada para evidenciar que um aspecto inato da superfície foi modificado (como a composição) e que a modificação resultou na alteração de uma ou mais propriedades do material (dureza, por exemplo). Os resultados das caracterizações são utilizados no julgamento da reprodutibilidade, utilidade e valores de qualquer processo de modificação de superfície.

Este capítulo descreve os testes e caracterizações utilizados neste trabalho para avaliação dos tratamentos realizados. Para as amostras de silício, foram utilizadas as técnicas de Difratomia de Raios-X de Alta Resolução na configuração de *Rocking Curve* e Espectroscopia de Elétrons Auger. As amostras de aço carbono foram caracterizadas por ensaios de dureza superficial por Microindentação e Nanoindentação, ensaios de corrosão pela técnica de Polarização Potenciodinâmica, ensaios de desgaste e determinação do coeficiente de fricção por Tribometria, análise da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura e determinação do perfil de profundidade dos átomos e íons implantados por Espectroscopia de Elétrons Auger.

3.1 Difratomia de Raios X de Alta Resolução

A técnica de difração de raios-X é muito utilizada na caracterização de estruturas cristalinas podendo fornecer informações qualitativas e quantitativas, de forma não destrutiva.

É representada pelo fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos

estejam arranjados periodicamente no espaço, característica da estrutura cristalina, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg. Admitindo-se que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incida sobre um cristal a um ângulo θ , chamado ângulo de Bragg, tem-se:

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

onde θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, d é a distância entre os planos de átomos e n a ordem da difração.

Diferenciando-se a Equação de Bragg, o limite de variação $\frac{\Delta d}{d}$ é determinado pela diferença entre a variação no comprimento de onda $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ e a divergência no ângulo de incidência do feixe ($\Delta\theta$), como é mostrado a seguir.

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} \quad (3.2)$$

Portanto, para resolver variações nas distâncias interplanares $\frac{\Delta d}{d}$ da ordem de 10^{-5} , é necessário que o difratômetro de raios-X apresente variações no comprimento de onda $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ e divergência $\Delta\theta$ também desta ordem de grandeza. Porém, os difratômetros de raios-X convencionais não apresentam esta resolução. Mesmo com o uso de fendas colimadoras, a divergência do feixe incidente nunca é inferior a $\Delta\theta = 0.1^\circ \sim 10^{-3}$ rad. A largura de linha da radiação do cobre $Cu_{\kappa\alpha 1}$ é $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_{\kappa\alpha 1} = 3 \times 10^{-4}$.

Então, através do aprimoramento dos equipamentos de difração de raios-X, um monocromador (Bartels, 1983) de quatro cristais (monocristais de germânio (220) ou (440), isentos de discordâncias) foi introduzido ao longo do caminho óptico do feixe incidente. Estes cristais são tomados dois a dois em paralelo para garantir que o feixe incidente seja difratado quatro vezes antes de atingir a amostra, como indicado na

Figura 3.1, reduzindo a largura $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ para 2×10^{-5} e a divergência angular $\Delta\theta$ para $12'' = 5,7 \times 10^{-5}$ rad. Sob esta configuração, o sistema é denominado difratômetro de raios-X de alta resolução (HRXD – *High-Resolution X-Ray Diffraction*).

A resolução do difratômetro poderá ser melhorada ainda mais colimando-se o feixe difratado na entrada do detector. A Figura 3.1 mostra as configurações de detector aberto na configuração de *Rocking Curve*.

Durante as medidas, é possível também variar o ângulo ω (formado pelo feixe incidente e a superfície da amostra) independente do ângulo 2θ (entre o feixe incidente e o detector). Devido à independência de varredura ω em relação ao ângulo 2θ , é possível observar, com o difratômetro de raios-X de alta resolução o alargamento do pico de difração de Bragg quando os planos da rede não são perfeitamente orientados. Tanto as discordâncias, originadas por desajuste de parâmetros de rede, quanto os outros tipos de defeitos na rede do cristal e também a variação na composição são causas de desordem na estrutura cristalográfica, resultando, conseqüentemente, no alargamento do pico de difração.

A largura a meia altura (*FWHM*) da varredura ω em torno de um determinado pico de Bragg com o detector aberto e fixo 2θ , como apresentada Figura 3.1, é um parâmetro sensível a estes tipos de defeitos, podendo, portanto, ser considerada com uma medida da qualidade estrutural da amostra. A varredura ω feito com o detector aberto ($\sim 1^\circ$) e fixo em 2θ é usualmente chamado de *Rocking Curve* (Mengui, 2005).

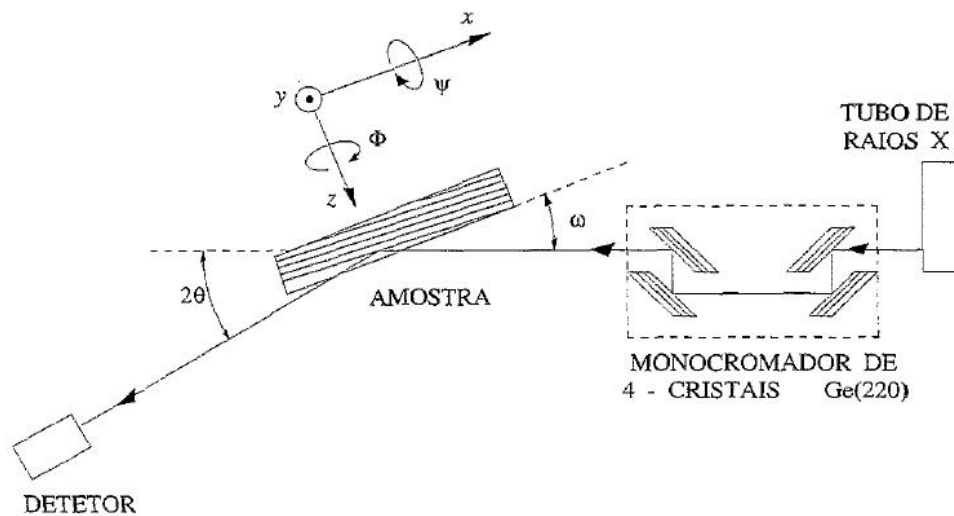


FIGURA 3.1 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X de alta resolução na configuração de detector aberto (*Rocking Curve*).

A Figura 3.2 apresenta uma foto do Difratômetro de raios-X de Alta Resolução Philips X'Pert MRD utilizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais em São José dos Campos.



FIGURA 3.2 – Difratômetro de raios-X de Alta Resolução Philips X'Pert MRD do LAS/INPE.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio óptico e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio óptico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm, enquanto que no óptico é de 0,5 μm . Comparado com o MET, a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras.

O MEV, conforme pode ser visto na Figura 3.3, consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de colimação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então colimado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

Na coluna óptico-eletrônica ficam localizados o canhão de elétrons, as lentes condensadoras, as bobinas de deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical e ainda as bobinas que fazem as correções de astigmatismo. Toda a coluna deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários.

O filamento de tungstênio tem seu funcionamento baseado no efeito termiônico de emissão dos elétrons e é aquecido resistivamente pela fonte. A voltagem de aceleração, na maioria dos casos, varia entre 200 V e 30 kV. Durante a operação, o filamento é mantido num potencial altamente negativo e os elétrons são emitidos pelo filamento aquecido em todas as direções. Envolvendo o filamento há o cilindro de Wehnelt ou grade catódica. Essa grade catódica funciona como um eletrodo adicional de controle e

é polarizada negativamente por cerca de 500 V, através de uma resistência variável, em relação ao filamento. O cilindro de Wehnelt atua no sentido de focar os elétrons emitidos pelo filamento para dentro do canhão e controlar a quantidade de elétrons emitidos pelo filamento (Figura 3.4). Abaixo do conjunto filamento/cilindro de Wehnelt se encontra outro componente polar, o ânodo. Efetivamente, o cilindro de Wehnelt e o ânodo funcionam como um sistema de lentes eletrostáticas. O resultado é a produção de um feixe de elétrons com um pequeno diâmetro focalizado num ponto chamado de entrecruzamento, próximo ao orifício do ânodo.

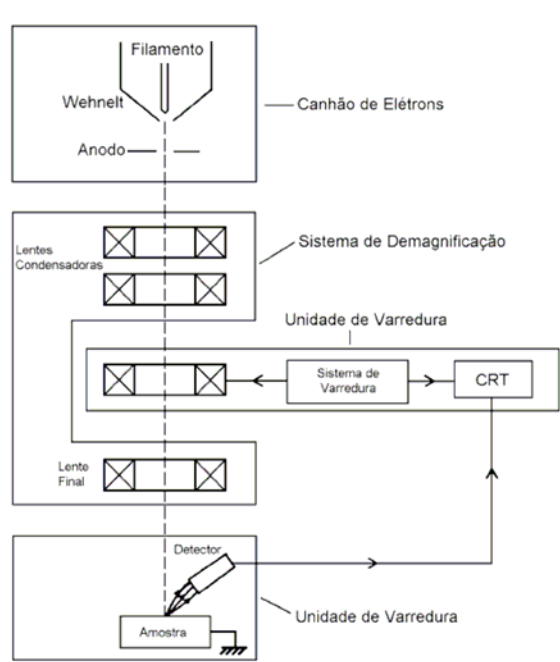


FIGURA 3.3 – Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

A imagem no MEV pode ser formada de duas maneiras:

- Imagem por Elétrons Secundários (ES): são aqueles elétrons ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Por definição, os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons

secundários. Na microscopia eletrônica de varredura o sinal que fornece a imagem de maior resolução é a dos elétrons secundários. Isto é resultado da profundidade de onde são originados os sinais, ou seja, do volume de interação. O volume de interação pode ser descrito como tendo a forma de uma pêra (ou de uma gota), conforme pode ser visto na Figura 3.5. Para os sinais provenientes da região mais superficial da amostra a resolução é maior, pois o sinal vem de uma área cuja seção transversal se aproxima do diâmetro do feixe. Portanto, reduzindo o diâmetro do feixe eletrônico, irá resultar num sinal de elétrons secundários com melhor resolução (maiores aumentos), considerando que outros fatores como a relação sinal/ruído não sejam problemas.

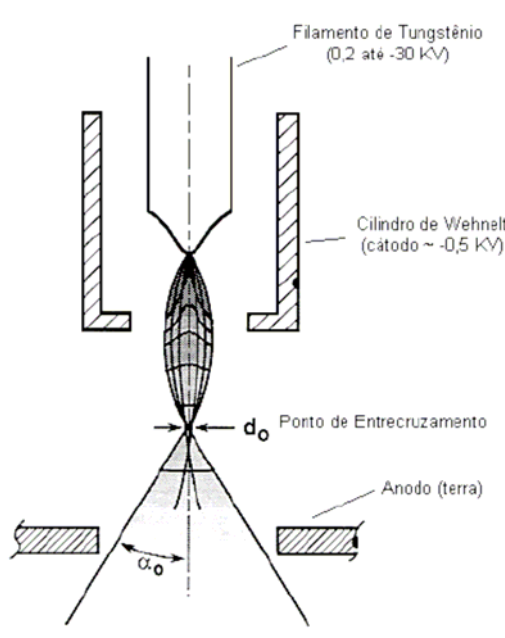


FIGURA 3.4 – Diagrama esquemático do canhão de elétrons tipo triodo.

- Imagem por Elétrons Retro-Espalhados (ERE): o sinal de elétrons retro-espalhados resulta de uma seqüência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Os elétrons retro-espalhados produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV. O sinal de ERE resultante das interações que ocorreram mais para o interior da amostra, com ERE de baixa energia, é proveniente da região do

volume de interação com maior diâmetro do que o diâmetro do feixe primário. Portanto a resolução da imagem gerada por esses elétrons é pior do que a resolução da imagem correspondente dos ES.

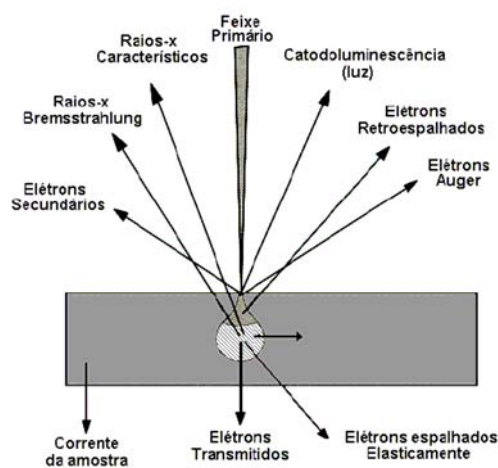


FIGURA 3.5 – Volume de interação e origem de alguns sinais.

A Figura 3.6 apresenta uma foto do Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, utilizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais em São José dos Campos.



FIGURA 3.6 – Microscópio Eletrônico de Varredura do LAS/INPE.

3.3 Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)

A técnica deve o seu nome a Pierre Auger, um físico francês que descobriu o elétron Auger (Brundle *et al.*, 1992) em 1923. 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 (Ferguson, 1989; Whan, 1986).

O processo Auger desenvolve-se em três passos (Figura 3.7):

- Ionização dos átomos presentes à superfície. Para este efeito utiliza-se uma radiação (elétrons, fótons ou íons) de energia elevada. Em espectroscopia Auger a radiação utilizada é em geral um feixe de elétrons. Se a radiação for suficientemente energética é então possível remover um dos elétrons dos níveis internos do átomo.
- Relaxação do átomo. Após a ionização de um dos níveis internos cria-se uma situação de instabilidade na estrutura eletrônica do átomo. Ocorre de imediato um processo de relaxação eletrônico de modo a que a lacuna inicialmente formada seja preenchida com outro elétron, de um nível de menor energia.
- Emissão de um elétron Auger. Dado que os dois níveis envolvidos nos passos anteriores possuem energias diferentes, o excesso de energia pode então ser compensado através da libertação de um terceiro elétron – o elétron Auger, ou em alternativa através da emissão de fótons. Não é possível dizer com rigor quando é que um dado átomo relaxa por um dos processos ou pelo outro, mas a regra aceita é de que os elementos de baixo número atômico relaxam preferencialmente por emissão de elétrons Auger (Briggs e Seah, 1990) enquanto que os elementos mais pesados relaxam com maior probabilidade através da emissão de fótons.

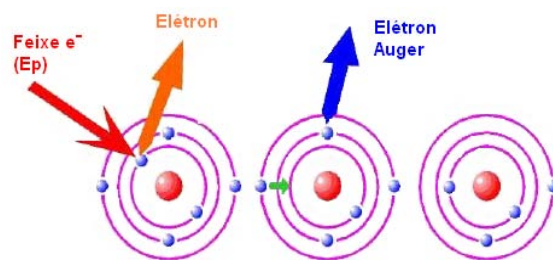


FIGURA 3.7 – Representação esquemática de um processo Auger, em que o nível K é excitado por um feixe de elétrons de energia E_p .

Uma primeira conclusão que se salienta do processo Auger é a de que são sempre necessários três elétrons para que o processo se complete. Deste modo ficam imediatamente excluídos da análise por esta técnica, os elementos com número atômico 1 (Hidrogênio) e número atômico 2 (Hélio). A não detecção do hidrogênio é uma limitação da espectroscopia de Auger, dado que este elemento desempenha um papel fundamental nas características das superfícies onde aparece frequentemente sobre a forma de hidróxido, oxi-hidróxido ou água adsorvida.

No processo de ionização do átomo, estão envolvidos dois tipos de elétrons: os constituintes do feixe incidente e os emitidos a partir da superfície.

Os elétrons incidentes podem ter dois destinos: ou colidem com a superfície de modo elástico ou então sofrem perdas de energia durante os choques com átomos ou outros elétrons.

Se a colisão é elástica os elétrons retroespalhados são responsáveis pelo aparecimento no espectro de um pico a energia elevada (pico elástico), igual à energia do feixe incidente. Em amostras cristalinas estes elétrons podem ser portadores de informação relativa às propriedades de difração da superfície (Briggs e Seah, 1990; Ferguson, 1989).

Se a colisão não é elástica, os elétrons primários que sofrem perdas de energia vão juntar-se a todos os outros emitidos a partir da superfície, incluindo os arrancados dos

níveis mais internos do átomo, constituindo o fluxo de elétrons secundários. Destes, cerca de 80% são elétrons primários que sofreram perdas de energia e apenas 20% são verdadeiros elétrons secundários, ou seja, elétrons arrancados dos átomos.

O ambiente químico que rodeia o átomo pode afetar o seu espectro Auger. Assim, os picos podem aparecer desviados das suas energias características, bem como com a sua forma alterada. Este desvio depende essencialmente da Eletronegatividade dos átomos a que o átomo em estudo está ligado, bem como dos níveis eletrônicos envolvidos na transição Auger. Se os elétrons responsáveis pela transição Auger forem originários das camadas eletrônicas de valência, e dado que estas são fortemente afetadas no processo de ligação química podem detectar-se desvios de alguns eV na posição característica dos picos. O problema pode ser contornado se forem utilizados feixes de baixa energia que, no entanto, podem conduzir a perda de resolução espacial. Em muitas situações os desvios químicos são muito pequenos e por vezes imperceptíveis, embora possa acontecer que o formato dos picos seja suficiente para se distinguir o tipo de ligação do átomo.

Os perfis de concentração em profundidade representam uma das maiores potencialidades da técnica de espectroscopia de Auger. Apesar de poderem ser utilizados em conjunto com outras técnicas, nomeadamente com XPS, a sua utilização é mais freqüente em AES, dada a rapidez de análise e elevada resolução espacial desta técnica. A obtenção de perfis permite o conhecimento da composição da amostra em profundidade, isto é, das suas camadas mais internas. Este aspecto revela-se de grande interesse, por exemplo, no campo de estudo dos filmes finos.

O método normalmente empregado consiste no bombardeamento da amostra com um feixe de íons (normalmente íons Ar^+) acelerados a uma dada voltagem (tipicamente situada entre 0,5 a 5 keV) que ao incidirem sobre a amostra conseguem arrancar-lhe camadas atômicas. O diâmetro do feixe incidente situa-se, regra geral, entre 100 μm e 5 mm, dependendo do tipo de canhão utilizado. Assim, a superfície original é removida (Figura 3.8) e sobre cada uma das áreas recentemente expostas é traçado um espectro

Auger, que permite o conhecimento da composição da nova camada. O resultado é um perfil de concentrações através do qual é possível obter informação (composição e espessura) em profundidade.

Na Figura 3.9 apresentam-se dois perfis Auger obtidos sobre uma superfície de aço galvanizado tratada com nitrato de cério. O perfil representado na Figura 3.9(a) corresponde a um tempo de tratamento de 30 minutos e o representado em 3.9(b) corresponde a um tempo de tratamento de 24 horas. Os perfis apresentados fornecem informação sobre a composição atômica das camadas formadas, bem como sobre a sua espessura.

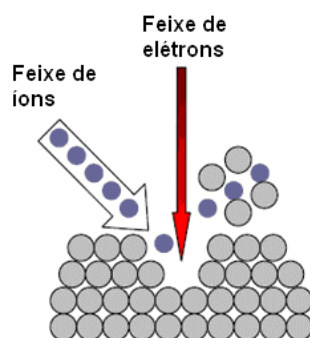


FIGURA 3.8 – Representação esquemática de um bombardeamento por íons Ar^+ .

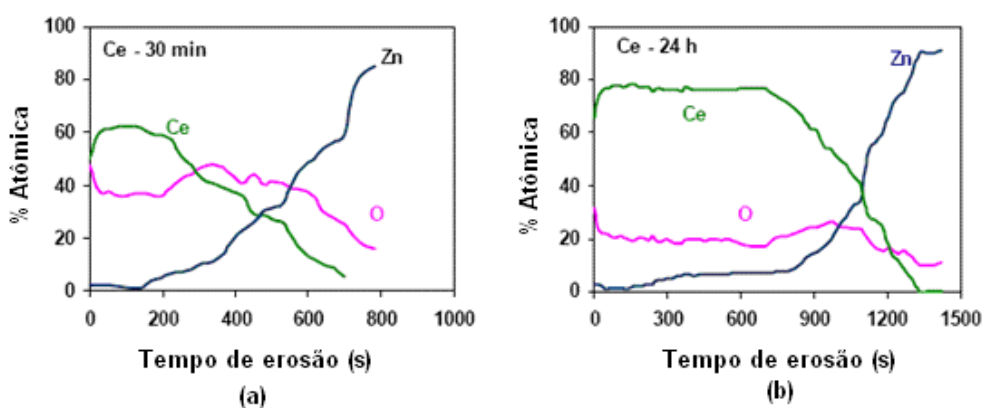


FIGURA 3.9 – Perfis de concentração Auger obtidos sobre aço galvanizado tratado com nitrato de cério por (a) 30 minutos e (b) 24 horas.

A técnica é normalmente utilizada para obtenção de perfis de até cerca de 1 a 2 μm dependendo do material. Para maiores profundidades, a perda de resolução e os efeitos causados pela ação dos íons na amostra podem conduzir a resultados não confiáveis.

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

3.4 Ensaios de Dureza

Uma propriedade mecânica importante a se considerar no tratamento de materiais é a dureza, que é uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada, como uma pequena impressão ou um risco.

Os primeiros ensaios de dureza eram baseados em minerais naturais, com uma escala construída unicamente em função da habilidade de um material em riscar um outro mais macio. Foi desenvolvido um sistema qualitativo, e um tanto arbitrário, de indexação da dureza conhecido por escala de Mohs, que varia entre 1, na extremidade mais macia, para o talco, até 10, para o diamante (Callister, 2000)

Técnicas quantitativas para determinação da dureza foram desenvolvidas ao longo dos anos, nas quais um pequeno penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Faz-se a medida da profundidade ou do tamanho da impressão resultante, a qual por sua vez é relacionada a um número índice de dureza; quanto mais macio o material, maior e mais profunda é a impressão e menor é o índice de dureza. As durezas medidas são apenas relativas e deve-se tomar o cuidado ao se comparar valores determinados segundo técnicas diferentes.

3.4.1 Microindentação

Uma técnica de ensaio de dureza para medidas superficiais é a chamada Microdureza Vickers. Este ensaio fornece a dureza da superfície do material com alta sensibilidade, na ordem de micrometros. O microindentador é constituído basicamente de um penetrador de diamante muito pequeno, com geometria piramidal, que é forçado contra a superfície da amostra. As cargas aplicadas variam de 1 até 1000g. A impressão resultante é observada sob um microscópio e medida; essa medição é então convertida em um número índice de dureza. Uma preparação cuidadosa da amostra é necessária, como o lixamento e polimento, a fim de assegurar uma impressão bem definida, que possa ser medida com precisão. Os valores de dureza são designados por HV. Neste trabalho, a carga utilizada foi de 50 gf, com tempo de pressão sobre a amostra de 5 segundos.

O equipamento utilizado para os ensaios de microdureza foi o Microindentador FutureTech FM 700, localizado no Instituto de Estudos Avançados (IEAv) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA) (Figura 3.10).

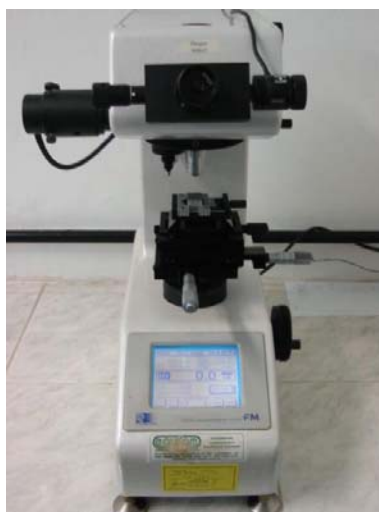


FIGURA 3.10 – Microindentador FutureTech FM 700 do IEAv/CTA.

3.4.2 Nanoindentação

O preparo da superfície do material é o mesmo para todos os ensaios, mas na nanoindentação as amostras merecem um polimento especial. Como as cargas aplicadas

neste ensaio são muito pequenas, com valor mínimo de 10 μN (Lepienski *et. al*, 1998), é necessário que a superfície seja uniforme e tenha baixa rugosidade para que o indentador não se posicione em relevos durante a medição, o que pode mascarar os resultados e dificultar a análise dos dados.

No método utilizado nas medições de nanodureza, as grandezas são obtidas a partir de um ciclo de carregamento e descarregamento, ou seja, aplicação e alívio de cargas (Lepienski *et. al*, 1998). Os carregamentos são sequenciais, com valores crescentes de 0,4 mN, 0,8 mN, 1,6 mN, 3,2 mN, 6,3 mN, 12,5 mN, 25 mN, 50 mN e 100 mN, completando nove carregamentos sucessivos. Cada ciclo de carregamento dura 15 segundos, com tempo de permanência de 10 segundos e 15 segundos para o descarregamento.

O ensaio de nanoindentação é uma técnica aplicada na determinação das propriedades mecânicas de filmes finos, materiais com finas camadas modificadas e de revestimentos. O penetrador mais utilizado é o de ponta de diamante, tipo Berkovich, que possui geometria piramidal de base triangular. As duas propriedades mecânicas mais freqüentemente medidas são o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H).

A Figura 3.11 mostra uma representação esquemática da seção da depressão durante a indentação; Em qualquer instante durante a carga, o deslocamento total do penetrador (h) é dado por (Lepienski *et. al*, 1998):

$$h = h_c + h_s \quad (3.3)$$

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 . Assim, tem-se:

$$h_{\text{máx}} = h_c + h_s = h_f + h_e \quad (3.4).$$

Os resultados da nanodureza são apresentados em gráficos de Dureza (GPa) vs. Profundidade, $h_{m\acute{a}x}$ (nm).

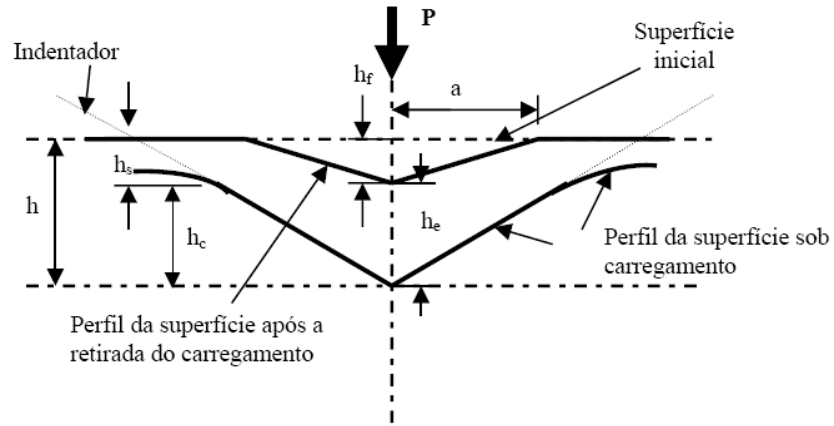


FIGURA 3.11 – Representação esquemática de uma seção da depressão produzida durante a nanoindentação.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o Nanoindenter XP, Nano Instruments, Inc. – MTS, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e pode ser visto na Figura 3.12.

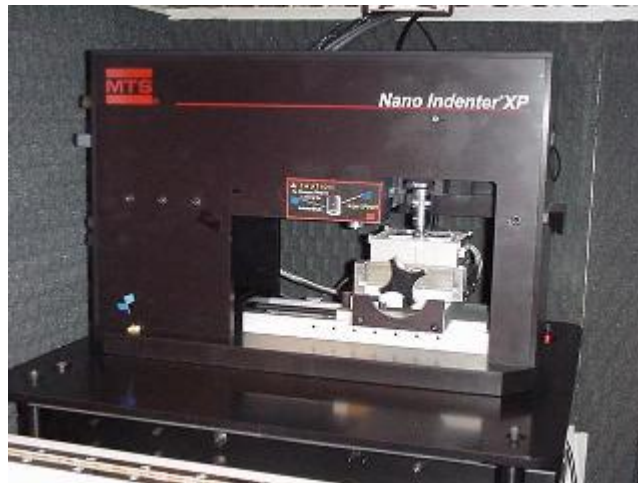


FIGURA 3.12 – Nanoindenter XP do Departamento de Física da UFPR.

3.5 Ensaio de Corrosão

Em maior ou menor grau, a maioria dos materiais experimenta algum tipo de interação com um grande número de ambientes diversos. Com frequência, tais interações comprometem a utilidade de um material como resultado da deterioração de suas propriedades mecânicas, ou de propriedades físicas, ou ainda da aparência (Callister, 2002). A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia. Geralmente, a corrosão metálica, está associada à exposição do metal num meio no qual existe a presença de moléculas de água, juntamente com o gás oxigênio ou íons de hidrogênio, num meio condutor.

Para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente um processo eletroquímico, isto é, uma reação química em que existe uma transferência de elétrons de um componente químico para outro. Os elementos metálicos perdem ou cedem elétrons, no que é chamada reação de oxidação, ou ainda reação anódica. Como exemplo, a reação de oxidação do ferro é dada pela expressão (3.5):



Os elétrons gerados de cada átomo de metal que é oxidado devem ser transferidos para outro componente químico, tornando-se parte integrante dele, no que é chamado de reação de redução, ou reação catódica (Callister, 2002). Usando o mesmo exemplo do ferro, sua reação de redução é dada por (3.6):



Uma reação eletroquímica global deve consistir em pelo menos uma reação de oxidação e uma reação de redução e será a soma de ambas.

Todo material imerso em uma solução iônica, na ausência de reações que interfiram, possui um potencial E . Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial variará e o novo potencial E' dependerá da corrente aplicada. A diferença entre esses dois

potenciais é chamada de sobrepotencial. Pode ser que o potencial inicial seja diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico; isso é comum em corrosão e esse valor é chamado de potencial de corrosão. O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo esta variação chamada de polarização (Gentil, 1996).

Uma técnica utilizada para avaliar a corrosão eletroquímica é a das curvas de polarização, que são estudadas qualitativamente, quantitativamente ou ambas. Por meio delas procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo (reação de oxidação) que sofre o material e sua resistência à corrosão.

Utilizando-se as curvas de polarização para estudos qualitativos de corrosão, como apresentado esquematicamente na Figura 3.13, podem ocorrer três situações distintas:

- Ligas passiváveis: na obtenção das curvas de polarização, num determinado meio agressivo, o produto de corrosão forma uma película totalmente aderente à superfície metálica (passa a fazer parte do eletrodo de trabalho). Esse material interpõe-se entre o eletrodo e o meio e, como consequência, a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação.
- Ligas pseudo-passiváveis: na obtenção das curvas de polarização, parte do produto de corrosão torna-se semi-aderente à superfície do eletrodo de trabalho e parte desse produto passa para o meio. Como consequência, a velocidade de corrosão é intermediária nessa região.
- Ligas não-passiváveis: na obtenção das curvas de polarização, o produto de corrosão é solúvel, passando totalmente para o meio. Como consequência, há um aumento na velocidade de corrosão.

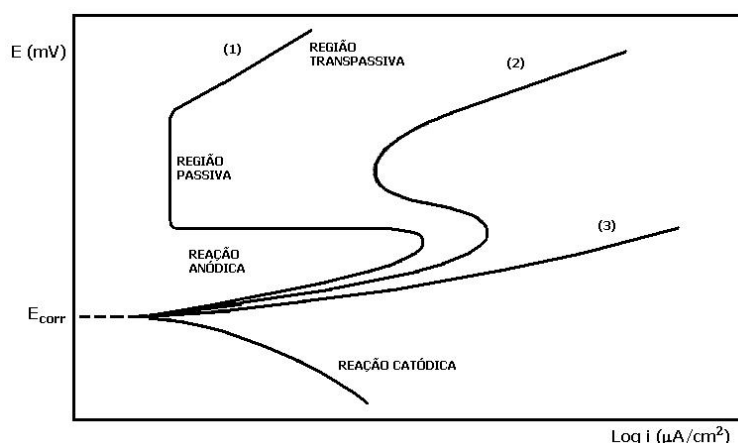


FIGURA 3.13 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis, (2) pseudo-passiváveis e (3) não-passiváveis.

É importante salientar que uma mesma liga pode ser passivável em um determinado meio agressivo e não-passivável ou pseudo-passivável em outro meio. Portanto, a passividade de uma determinada liga está diretamente ligada à reação que ocorre na superfície com o meio.

As curvas de polarização fornecem uma análise quantitativa porque a corrente de corrosão está diretamente relacionada com a perda de massa do material, pela Lei de Faraday (3.7):

$$m = \frac{Kit}{F} \tag{3.7}$$

Onde m é massa do material que se dissolve, K é o equivalente eletroquímico do material, i é a corrente de corrosão, t é o tempo e F é a constante de Faraday para o material.

Nos processos de corrosão eletroquímica podem ocorrer, simultaneamente, duas ou mais reações sobre um eletrodo, sendo que uma pode polarizar a outra, de maneira que ambas podem assumir um potencial de eletrodo comum (potencial de corrosão – E_{corr}) e

nesta situação ambas as reações ocorrem com velocidades iguais (densidade de corrente de corrosão - i_{corr}).

Com base nestas informações, podem-se determinar, pela obtenção das curvas de polarização, os parâmetros citados acima como também a densidade de corrente mínima (i_{min}), a densidade de corrente crítica (i_{crit}) e seus respectivos potenciais, conforme mostra esquematicamente a Figura 3.14.

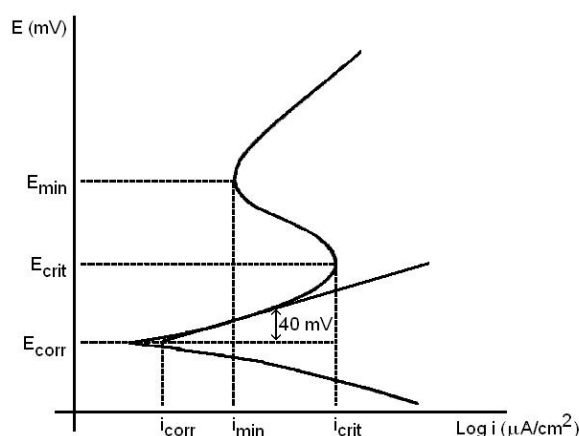


FIGURA 3.14 – Curva de polarização esquemática.

As curvas de polarização são obtidas para este trabalho por meio de uma célula eletroquímica de três eletrodos e um potenciostato. O potenciostato é um dispositivo que aplica uma rampa de potencial (ou seja, permite varreduras de potencial com velocidades pré-estabelecidas) e registra a resposta do eletrodo de trabalho em corrente. As curvas de polarização potenciodinâmica (potencial vs. o logaritmo da densidade de corrente) são geradas, permitindo que a densidade de corrente de corrosão seja estimada (Ashworth *et al.*, 1980). A Figura 3.15 ilustra esquematicamente um potenciostato usado na aquisição das curvas de polarização. O potencial é lido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, que estão em paralelo no circuito. A corrente é lida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, que estão em série no circuito.

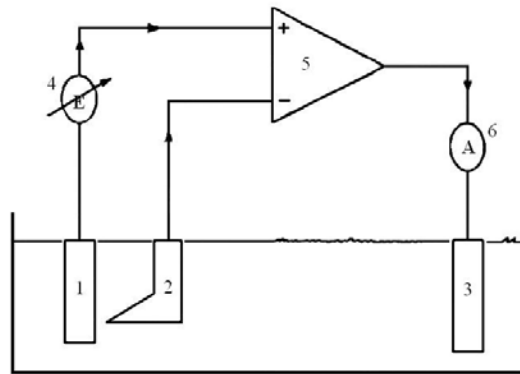


Figura 3.15 – Esquema de um sistema de medições com potenciostato: (1) eletrodo de trabalho, (2) eletrodo de referência, (3) contra-eletrodo, (4) fonte de tensão variável, (5) potenciostato, (6) amperímetro.

Fonte: Gentil (1996).

A Figura 3.16 mostra a célula eletroquímica de três eletrodos (a) e o potenciostato Microquímica MQPG-1, controlado por computador, do LAS (b), utilizados nos experimentos deste trabalho.

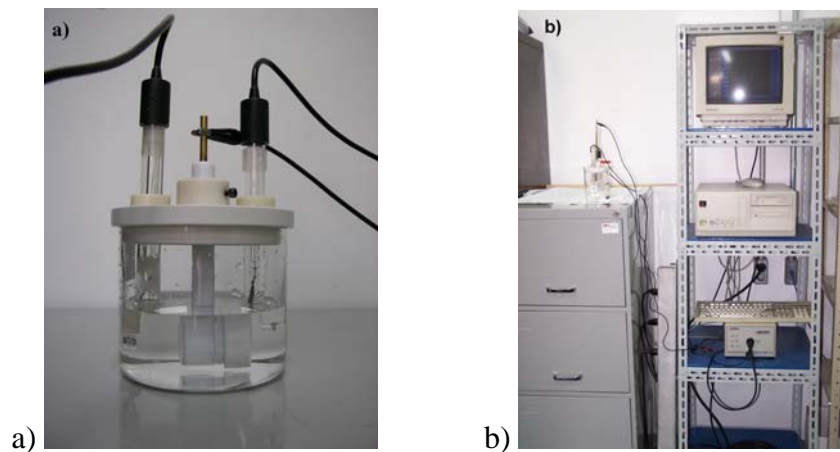


FIGURA 3.16 – Célula eletroquímica de três eletrodos (a) e potenciostato do LAS (b) utilizados neste trabalho.

3.6 Ensaio de Tribologia

A tribologia é o ramo da Ciência dos Materiais que estuda a interação das superfícies em movimento relativo. Esta definição de aparente simplicidade envolve uma grande quantidade de mecanismos complexos da engenharia e da natureza: desde a contribuição da poluição ambiental devido ao desgaste das partes mecânicas dos veículos até as perdas econômicas em energia devido ao contato entre eixos, velas e cilindros de motores, pás de turbinas, contatos elétricos, passando pela vida útil das articulações anatômicas e seus substitutos (Forlerer, 2005).

O conceito de tribologia foi enunciado em 1966 pelo Departamento Britânico de Educação e Ciência (Bhushan, 1999). Engloba a ciência e tecnologia interdisciplinar da interação das superfícies em movimento relativo. Inclui partes da Física, Química, Mecânica dos Sólidos, Mecânica dos Fluidos, Transferência de Calor, Ciência dos Materiais, Reologia dos Lubrificantes. A natureza e consequência das interações na interface dos materiais definem o comportamento da fricção, do desgaste e dos lubrificantes. Durante essas interações, forças são transmitidas, energia mecânica é convertida, a natureza química e física e a topografia da superfície são alteradas. Entender a natureza dessas interações e solucionar os problemas tecnológicos associados com o fenômeno interfacial constitui a essência da tribologia.

3.6.1 Coeficiente de fricção

A fricção é a resistência ao movimento durante o deslizamento ou rolamento, que é vista quando um corpo se move tangencialmente a outro com o qual mantém contato, sob ação de uma força externa. A força tangencial resistiva, que atua na direção diretamente oposta à direção do movimento, é chamada de força de fricção. Além desta descrição mecânica, a termodinâmica aborda um conceito energético: fricção é dissipação de energia. Esta última definição é universal, vale tanto para nível molecular quanto macroscópico. Também nos permite entender que nem sempre uma alta taxa de desgaste implica em um alto coeficiente de fricção. E às vezes um alto coeficiente de fricção ocorre depois de uma transição devido ao acúmulo de partículas de desgaste ou falhas termoelastoplásticas das superfícies em contato (Forlerer, 2005).

Existem dois tipos principais de fricção: fricção seca e fricção fluida. Como o próprio nome sugere a fricção seca, também chamada de fricção coulombiana, descreve a componente tangencial da força de contato que existe quando dois corpos secos se movem um em relação ao outro. A fricção fluida descreve a componente tangencial da força de contato que existe entre superfícies adjacentes imersas em um fluido e que se movem em velocidades relativas diferentes. Esse fluido pode ser sólido, líquido ou gasoso.

O quociente entre a força resistente F e a componente normal da carga N aplicada em um corpo sobre outro resulta no coeficiente de fricção, μ , (3.8):

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (3.8)$$

A fricção não é uma propriedade do material, é uma resposta do sistema. O coeficiente de fricção é uma propriedade das superfícies em contato e do meio ambiente. Em distintas condições ambientais, o mesmo par tribológico em iguais condições de preparo das amostras e com o mesmo equipamento de medida (tribômetro) podem apresentar coeficientes de fricção diferentes.

A redução da fricção por meio de projetos melhores, do uso de materiais de contatos adequados ou a aplicação de substâncias lubrificantes melhores é um importante problema a ser resolvido pela tecnologia moderna (Rabinowicz, 1995).

3.6.2 Desgaste

Desgaste é o dano ou a perda de material de uma ou ambas as superfícies sólidas em movimento relativo uma com a outra, seja por deslizamento, rolamento ou impacto. Na maioria dos casos, o desgaste ocorre através de interações da superfície como as asperezas. Durante o movimento relativo, primeiro, o material na superfície de contato pode ser deslocado e então as propriedades da superfície do sólido são alteradas, mas pouco ou nenhum material é removido. Depois, o material pode ser removido da superfície, sendo empurrado para o lado ou quebrado para formar partículas de desgaste.

No caso em que o material é empurrado, o volume líquido ou a perda de massa é nula, embora uma das superfícies tenha sido desgastada (Bhushan, 1999). A definição de desgaste é geralmente baseada na perda de material, mas deve-se enfatizar que o dano devido ao deslocamento de material de um dado corpo (observado ao microscópio), com nenhuma mudança da massa ou volume líquido, também constitui desgaste.

O desgaste, assim como a fricção, não é uma propriedade do material, é uma resposta do sistema. As condições de operação afetam a interface de desgaste. Erroneamente, algumas vezes assume-se que altos coeficientes de fricção exibem altas taxas de desgaste. Mas isso não é necessariamente verdadeiro. Por exemplo, interfaces com lubrificantes sólidos e polímeros exibem relativamente baixo coeficiente de fricção e relativamente alto desgaste. Por outro lado, cerâmicas exibem fricção moderada e desgaste extremamente baixo.

O desgaste ocorre por meios mecânicos e/ou químicos e é geralmente acelerado por aquecimento friccional. O desgaste inclui seis fenômenos principais e bastante distintos que têm apenas um ponto em comum: a remoção de material sólido da superfície. São eles: 1- Adesivo; 2- Abrasivo; 3- Fadiga; 4- Impacto por erosão; 5- Químico (ou corrosivo) e 6- Desgaste induzido por arco elétrico. Outros tipos de desgaste comumente citados são por vibração e tribocorrosão. Estes não são mecanismos distintos, mas a maioria é combinação das formas adesiva, abrasiva e corrosiva do desgaste. Estima-se que dois terços de todo desgaste encontrado em situações industriais ocorrem por causa dos mecanismos adesivo e abrasivo do desgaste (Bhushan, 1999). O desgaste por todos esses mecanismos, exceto pelo mecanismo de fadiga, ocorrem por uma perda gradual do material.

Existem diversos equipamentos e técnicas utilizados no estudo da fricção e do desgaste. O mais popular dos equipamentos, e a técnica utilizada neste trabalho, o *pin-on-disk* consta de um pequeno cilindro de alguns milímetros de diâmetro que apóia sua seção transversal sobre um disco que gira a uma velocidade controlada. Pode-se variar a carga normal e medir a força de fricção. As cargas são menores que 50 N. A Figura 3.17 mostra um esquema simplificado do sistema *pin-on-disk*. O equipamento utilizado nos

ensaios tribológicos deste trabalho foi o CSM-Instruments Pin-on-disk Tribometer, SN 18-313, controlado por computador, ilustrado na Figura 3.18, existente no LAP/INPE.

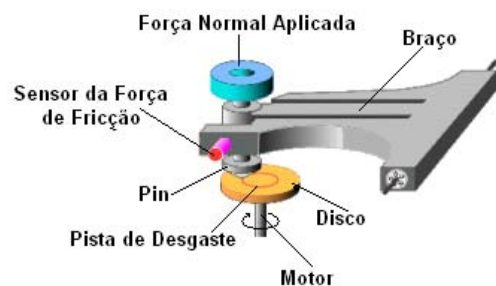


FIGURA 3.17 – Esquema simplificado do sistema *pin-on-disk*.

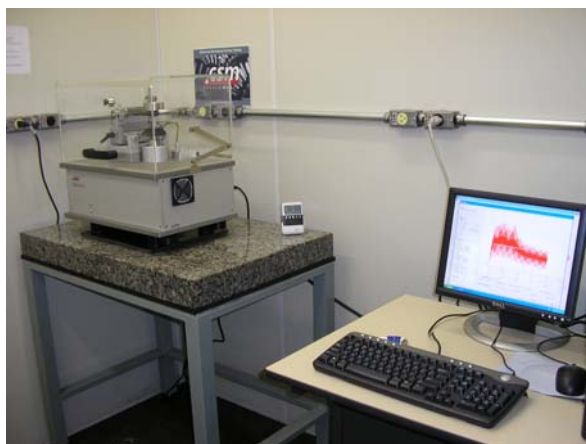


FIGURA 3.18 – Tribômetro CSM-Instruments *Pin-on-disk* existente no LAP/INPE.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo contém a descrição da preparação das amostras submetidas aos tratamentos de implantação iônica; a descrição do processo de deposição dos filmes finos e da implantação iônica por imersão em plasma de energias moderada e alta. Contém ainda as condições de todos os tratamentos realizados neste trabalho.

4.1 Preparação das amostras

A preparação da superfície dos materiais a serem tratados deve receber atenção especial. Bons resultados em tratamento de superfícies requerem uma boa preparação das amostras que serão utilizadas no processo. Uma superfície limpa, livre de impurezas orgânicas e inorgânicas garante bons resultados de adesão de filmes finos e de tratamento superficial. Para cada material foi adotado um procedimento de preparação das amostras.

4.1.1 Silício

As lâminas de silício polido foram cortadas em quadrados de 15 mm de lado e foram limpas em soluções ácidas em duas etapas:

- 1°. Imersão em solução de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:2) por 10 minutos. Enxágüe em água destilada e deionizada corrente.
- 2°. Imersão em solução de $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) por 1 minuto. Enxágüe em água destilada e deionizada corrente. Secagem com nitrogênio.

As amostras foram mantidas em dessecador para minimizar formação de óxido nativo na superfície limpa. Os filmes de cromo foram depositados por evaporação com feixe de elétrons em várias espessuras.

4.1.2 Aço Carbono

As amostras de aço carbono SAE 1020 foram cortadas em forma de discos com 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. As amostras foram então lixadas com lixas d'água de granas 240, 320, 400, 500, 600 e 1200, nesta seqüência. Em seguida, foram polidas com pasta de alumina 1 µm até se obter uma superfície espelhada, livre de riscos. Na última etapa, as amostras foram limpas em banho ultrassônico de acetona por 15 minutos.

As amostras foram mantidas em dessecador para evitar a oxidação da superfície até a deposição dos filmes finos de cromo por evaporação com feixe de elétrons. Os filmes foram depositados sobre a superfície polida e algumas amostras foram reservadas polidas, sem filme depositado.

4.2 Metodologia

Antes da implantação iônica por imersão em plasma, as amostras foram submetidas à deposição de filmes finos de cromo por evaporação por feixe de elétrons. O cromo foi escolhido devido à sua importância para as ligas de ferro-carbono. A presença do cromo nessas ligas aumenta sua resistência à corrosão porque se oxida em contato com o oxigênio do ar, formando uma película, muito fina e estável, de óxido de cromo – Cr_2O_3 – que se forma na superfície exposta ao meio. Ela é chamada de camada passiva e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos. Por ser o elemento de estudo no processo de *recoil* com objetivo principal em aços, esse mesmo elemento foi depositado nas amostras de silício polido.

4.2.1 Evaporação por Feixe de Elétrons

A deposição de filmes finos pode ser realizada pelo aquecimento do material fonte em um ambiente de alto vácuo. O material aquecido se evapora e se deposita nos substratos e nas paredes da câmara de processo. O processo de evaporação permite altas taxas de deposição sem causar danos à superfície do substrato devido à baixa energia das espécies incidentes, contaminação mínima do filme pelo gás residual devido ao alto-vácuo e pouco aquecimento do substrato. A uniformidade do filme é obtida distribuindo-se os substratos em um suporte que, durante a evaporação, gira em torno do eixo vertical da câmara de processo. A monitoração da espessura do filme é feita por cristal piezelétrico dentro da câmara.

O presente trabalho utilizará a evaporadora por feixe de elétrons Edwards FL 400 Auto 306 Cryo existente no LAS (Figura 4.1). Neste tipo de evaporadora, um feixe de elétrons de alta energia (5 keV), extraído de um ânodo e direcionado por um campo magnético, bombardeia o material a ser evaporado. O feixe de elétrons pode fundir e evaporar qualquer material desde que consiga suprir energia suficiente. O material-fonte é colocado em um cadinho resfriado. Como o feixe de elétrons é focalizado e varrido de maneira controlada sobre o alvo, apenas o material-fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza. Neste equipamento foram depositados filmes com espessuras variando desde 10 nm até 50 nm, de forma a estudar também os efeitos da espessura do filme durante o tratamento.

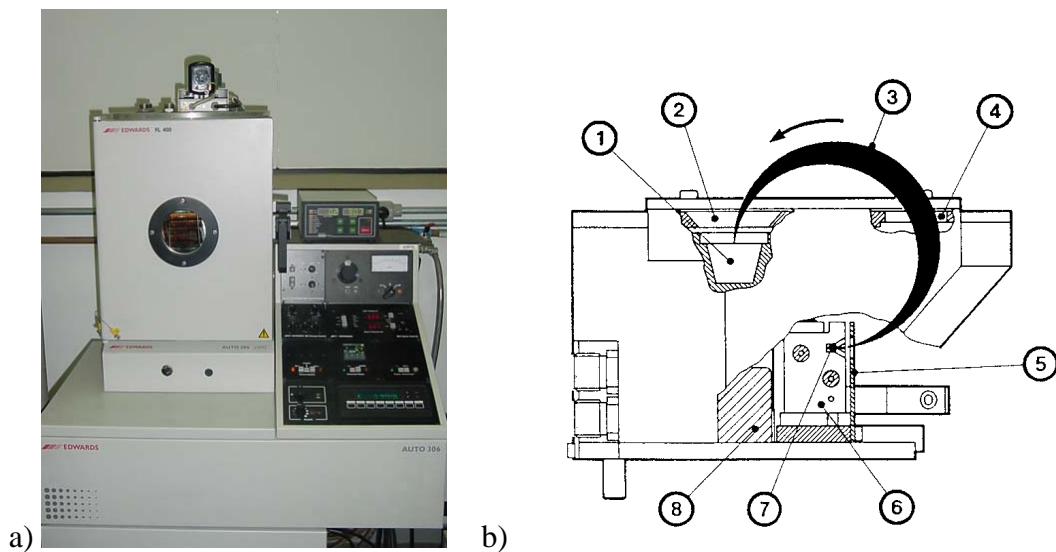


FIGURA 4.1 – a) Foto da evaporadora por feixe de elétrons Edwards FL 400 Auto 306 Cryo do LAS; b) esquema do suporte do cadinho da evaporadora por feixe de elétrons: (1) cadinho, (2) abertura, (3) feixe de elétrons, (4) abertura, (5) ânodo, (6) emissor de elétrons, (7) filamento, (8) magneto permanente.

4.2.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP)

O sistema 3IP consiste, basicamente, de uma câmara de vácuo com porta-amostras, fonte de plasma e um modulador de pulsos de alta tensão (Figura 4.2). No processo 3IP, as amostras são presas em suportes de aço inox (Figura 4.3); o suporte é preso dentro da câmara e fica imerso no plasma durante o tratamento. É feito vácuo na câmara até atingir uma pressão de base de 10^{-5} mbar, utilizando bombas de vácuo mecânica e difusora. O gás do qual se deseja fazer o plasma é inserido na câmara até atingir a pressão de trabalho desejada. O filamento quente é ligado, a tensão da fonte de descarga luminescente é aplicada e o plasma é formado.

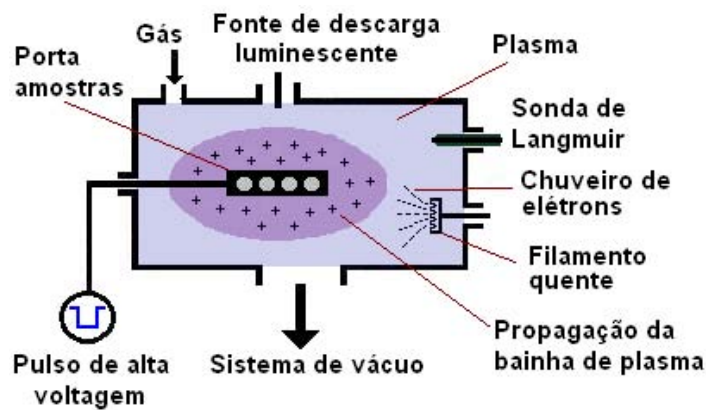


FIGURA 4.2 – Diagrama esquemático do sistema 3IP.



FIGURA 4.3 – Imagem do porta-amostras com capacidade para 12 amostras de 15 mm de diâmetro.

O filamento quente é utilizado para aumentar o número de elétrons no gás antes da formação do plasma. Quando é aplicada a tensão entre a haste (que fica isolada) e a câmara, a descarga luminescente é facilitada pelo excesso de elétrons presente no gás. Isso facilita a ‘ignição’ do plasma. Quando o plasma se forma, os elétrons livres são absorvidos pelo metal da câmara e fluem para terra, empobrecendo o plasma em termos de carga negativa e causando um aumento no potencial de plasma e no potencial flutuante. O chuveiro de elétrons vindo do filamento realimenta o plasma com elétrons e faz o potencial baixar. A diminuição do potencial é necessária porque um alto potencial flutuante aumenta a taxa de *sputtering* dos materiais inseridos no plasma.

É no porta-amostras que são aplicados pulsos de alta tensão negativa em relação ao potencial de plasma (geralmente próximo ao potencial das paredes da câmara que,

aterrada, é igual a zero). A tensão negativa aplicada acelera os elétrons do plasma para longe do porta-amostras enquanto acelera os íons positivos do plasma em direção às amostras, criando uma bainha de plasma ao redor do porta-amostras e implantando os íons. Esse processo se repete a cada pulso e o tratamento pode durar desde alguns minutos até várias horas, dependendo do material a ser tratado e do objetivo do tratamento.

A Figura 4.4 mostra a câmara do sistema 3IP (a) de energia moderada existente no LAP e o seu pulsador de alta tensão RUP-4 (b). Este equipamento pode atingir tensão máxima de 30 kV, frequência máxima de 1,1 kHz e largura de pulso de 1,0 μ s a 1,0 ms, mas não todos simultaneamente.

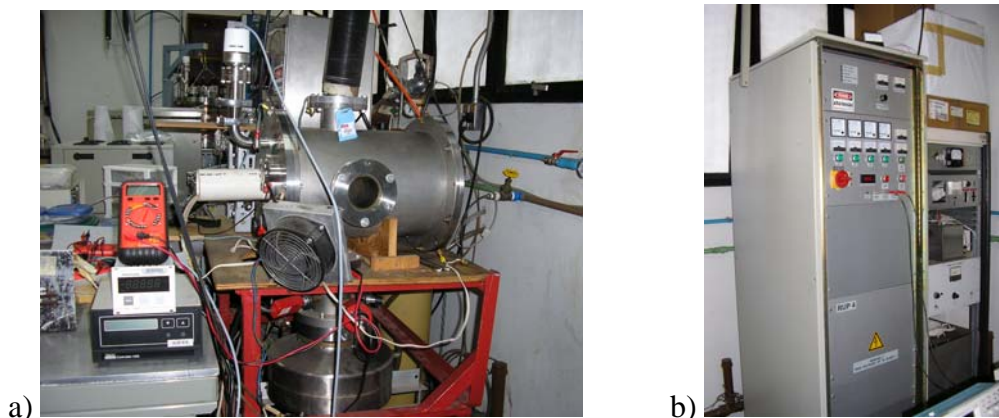


FIGURA 4.4 – Fotos do sistema 3IP de energia moderada (a) e do pulsador RUP-4 (b) existentes no LAP.

4.2.3 Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Alta Energia

O processo 3IPAE ocorre da mesma forma que o processo 3IP, mas há diferenças no pulsador, na formação do plasma e no sistema de vácuo. Da mesma forma que o processo 3IP, as amostras são presas em suportes de aço inox; o suporte é preso dentro da câmara (Figura 4.5). O sistema de vácuo consiste em uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular, que pode atingir uma pressão de base da ordem de 10^{-6} mbar. O

gás do qual se deseja fazer o plasma é inserido na câmara até atingir a pressão de trabalho desejada e o filamento de tungstênio é ligado.

O pulsador é ligado e ajustado para a tensão desejada. Este sistema utiliza um pulsador do tipo *Stacked Blumlein*, que pode atingir tensão máxima de 120 kV, frequência máxima de 150 Hz e largura de pulso de 1,5 μ s. Na configuração atual, são os próprios pulsos que geram a descarga luminescente que forma o plasma, num processo chamado *High Voltage Glow Discharge*. Assim, a cada pulso de alta tensão negativa, o plasma é formado na câmara, uma bainha muito estreita é formada ao redor do porta-amostras e ocorre a implantação.

O sistema 3IPAE existente no LAP foi originalmente desenvolvido para implantação iônica em polímeros. A baixa taxa de repetição e a pequena largura do pulso evitam que alvos de materiais dielétricos adquiram excesso de carga elétrica durante o tratamento, evitando assim a formação de arcos elétricos sobre as amostras e em todo o sistema durante o processo. O carregamento elétrico dos polímeros também degrada o pulso aplicado. Vários outros materiais têm sido tratados por esse processo, como ligas de alumínio, ligas de titânio e ligas de aço.

O diagrama esquemático completo do sistema 3IPAE é ilustrado na Figura 4.5. A Figura 4.6 mostra a câmara de processo (a) e o pulsador *Stacked Blumlein* (b) utilizados no sistema 3IPAE.

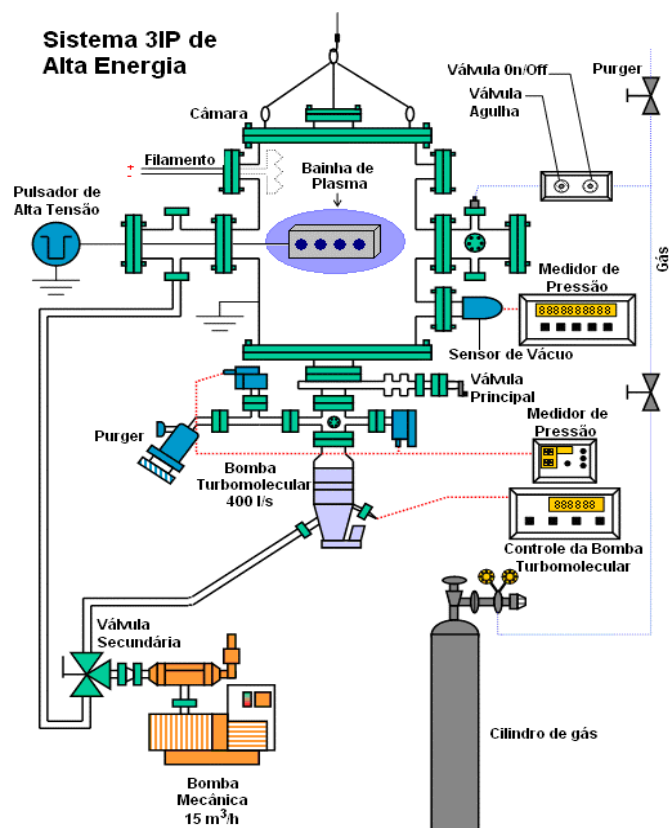


FIGURA 4.5 – Diagrama esquemático do sistema 3IP de alta energia (3IPAE).

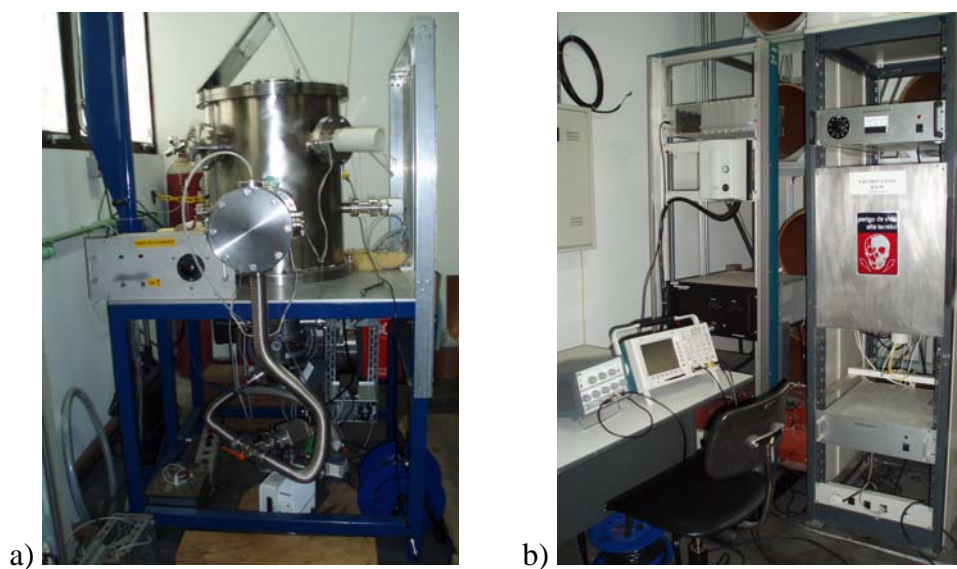


FIGURA 4.6 – Fotos do sistema 3IP de alta energia: câmara (a) e pulsador Stacked Blumlein (b), existentes no LAP.

4.3 Condições dos tratamentos

Cada um dos materiais utilizados neste trabalho foi tratado em diferentes condições, com o objetivo de estudar os efeitos causados pela variação de alguns parâmetros de tratamento, como espessura do filme depositado, energia de implantação, tempo de tratamento. As condições de todos os ensaios realizados com silício são apresentadas na Tabela 4.1 e, para o aço carbono SAE 1020, os dados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Condições de tratamento para as amostras de silício polido.

| Ensaio | Filme Cr (nm) | Pressão de trabalho (mbar) | Amplitude do pulso (kV) | Largura do pulso (μ s) | Frequência (Hz) | Tempo de tratamento (min) |
|--------|---------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------------|
| A | 30 | 7×10^{-3} | 35 | 1,5 | 100 | 60 |
| B | 30 | 7×10^{-3} | 44 | 1,5 | 100 | 60 |
| C | 40 | $1,2 \times 10^{-2}$ | 40 | 1,5 | 100 | 30 |
| D | 40 | $1,2 \times 10^{-2}$ | 40 | 1,5 | 100 | 150 |
| E | 20 | $0,4 \times 10^{-2}$ | 40 | 1,5 | 100 | 60 |
| F | 20 | $1,0 \times 10^{-2}$ | 40 | 1,5 | 100 | 60 |
| G | 20 | $2,5 \times 10^{-2}$ | 40 | 1,5 | 100 | 60 |
| H | 40 | $2,5 \times 10^{-2}$ | 40 | 1,5 | 100 | 60 |

Tabela 4.2 – Condições de tratamentos para as amostras de aço carbono SAE 1020.

| Ensaio | Filme Cr (nm) | Pressão de trabalho (mbar) | Amplitude do pulso (kV) | Largura do pulso (μ s) | Frequência (Hz) | Tempo de tratamento (min) |
|--------|---------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------------|
| A | não | $5,6 \times 10^{-4}$ | 15 | 40 | 300 | 120 |
| B | não | $7,7 \times 10^{-3}$ | 45 | 1,5 | 100 | 120 |
| C | 10 | $5,6 \times 10^{-4}$ | 10 | 50 | 300 | 60 |
| D | 10 | $7,7 \times 10^{-3}$ | 45 | 1,5 | 100 | 120 |
| E | 30 | $5,6 \times 10^{-4}$ | 15 | 40 | 300 | 120 |
| F | 30 | $7,7 \times 10^{-3}$ | 45 | 1,5 | 100 | 120 |
| G | 50 | $6,0 \times 10^{-4}$ | 15 | 40 | 300 | 120 |
| H | 50 | $7,7 \times 10^{-3}$ | 45 | 1,5 | 100 | 120 |

Os sistemas 3IP e 3IPAE diferenciam-se não só pela amplitude do pulso de alta tensão negativa, mas também pela frequência de repetição e largura dos pulsos aplicados. Dessa forma, a dose de íons implantados durante o tratamento é também diferente. Para o sistema de energia moderada (3IP), a dose estimada é de 10^{17} íons/cm² e é, pelo menos, uma ordem de grandeza maior em magnitude do que a dose estimada para o sistema 3IPAE. Além da dose, a temperatura alcançada pelo porta-amostras, devido ao bombardeio de íons, no sistema 3IP pode ser maior que 400°C e no sistema 3IPAE, não ultrapassa os 200°C. Assim, os efeitos da difusão térmica no sistema 3IPAE não são tão pronunciados.

4.4 Caracterizações das amostras

Após os ensaios, foram realizadas as caracterizações necessárias para verificação do efeito dos tratamentos. Para as amostras de silício, foram feitas Difrações de Raios-X de Alta Resolução na configuração de *Rocking Curve* e Espectroscopia de Elétrons Auger. As amostras de aço carbono SAE 1020 foram caracterizadas por Microindentação e Nanoindentação, Ensaio de Tribologia, Ensaio de Corrosão, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Elétrons Auger.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados todos os resultados das caracterizações realizadas antes e depois dos tratamentos 3IP nas amostras de silício e do aço carbono SAE 1020. Os resultados são apresentados para cada material, separadamente.

5.1 Silício

As amostras de silício polido foram tratadas em diferentes condições, com variação da energia de implantação, da pressão de trabalho, da espessura do filme e do tempo de tratamento somente no sistema 3IPAE. Além das simulações numéricas com o código SRIM, foram feitas análises de *Rocking Curve* com o Difratômetro de Raios-X de Alta Resolução para avaliação do tensionamento da rede provocado pela implantação e Espectroscopia de Elétrons Auger, para quantificar a profundidade alcançada pelas espécies implantadas. A amostra padrão utilizada para comparação não possui filme depositado e não foi tratada por implantação. A Figura 5.1 ilustra as amostras de silício polido antes e depois do tratamento e pode-se observar que, após o tratamento, a coloração é alterada devido às mudanças químicas ocorridas na superfície decorrentes da implantação iônica.

5.1.1 Simulações com SRIM

As simulações realizadas por meio do código SRIM mostraram que o aumento da energia de implantação provoca o aumento do alcance médio dos íons (Figura 5.2) e desloca o pico da distribuição de *recoil* para perto da interface de separação entre o filme e o substrato, como pode ser visto na Figura 5.3. A implantação por *recoil* dos átomos de cromo ocorre quando o pico da distribuição de *recoil* se aproxima da interface de separação entre filme e substrato.

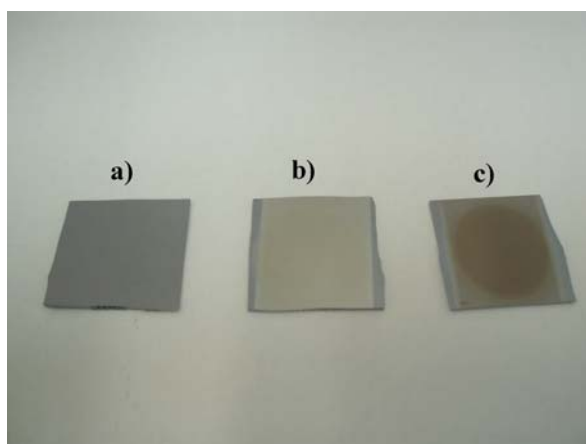


FIGURA 5.1 – Imagem das amostras de silício polido antes da deposição do filme e do tratamento (a); após a deposição do filme de cromo (b) e após a deposição e o tratamento 3IPAE (c).

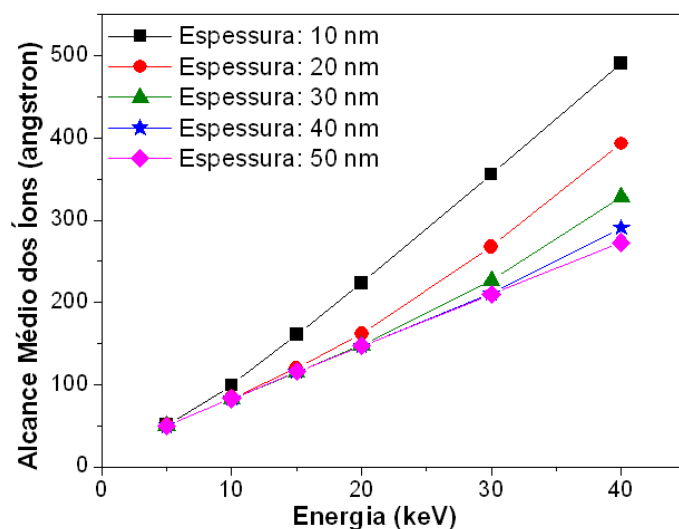


FIGURA 5.2 – Alcance médio dos íons N_2^+ em silício polido coberto por filme de cromo.

As simulações mostraram também que, quanto maior a espessura do filme, maior será a energia mínima necessária para que os átomos de cromo que sofreram *recoil* no filme durante a implantação de nitrogênio sejam implantados no silício.

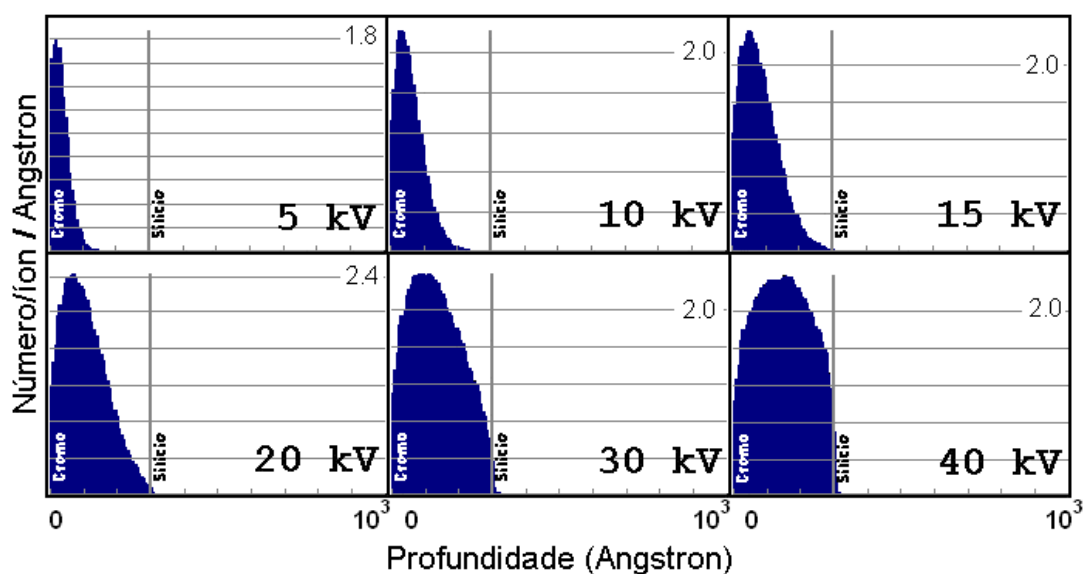


FIGURA 5.3 – Distribuição do número de átomos de cromo que sofreram *recoil* durante a implantação.

A Figura 5.4 mostra que a maior parte dos átomos de cromo deslocados pelo choque com os íons incidentes permanece dentro do filme e poucos são implantados. O mesmo acontece com átomos do substrato e formam, assim, uma estreita camada de mistura de átomos.

5.1.2 Difração de Raios-X de Alta resolução – *Rocking Curve*

A configuração de *Rocking Curve* da difração de raios-X de alta resolução tem sido utilizada na avaliação da implantação iônica por imersão em plasma em amostras de silício (Abramof *et al.*, 2000; Ueda *et al.*, 2001). Os tratamentos com variação da energia (A e B, com filme de 30 nm) mostraram que o aumento da energia de implantação aumenta o número de íons nitrogênio implantados no silício, provocando o aumento do número de defeitos na rede cristalina, maior tensionamento da rede e a distorção assimétrica à esquerda do pico da *Rocking Curve*. Essa distorção assimétrica, que pode ser vista na Figura 5.5, significa um aumento no parâmetro de rede do silício.

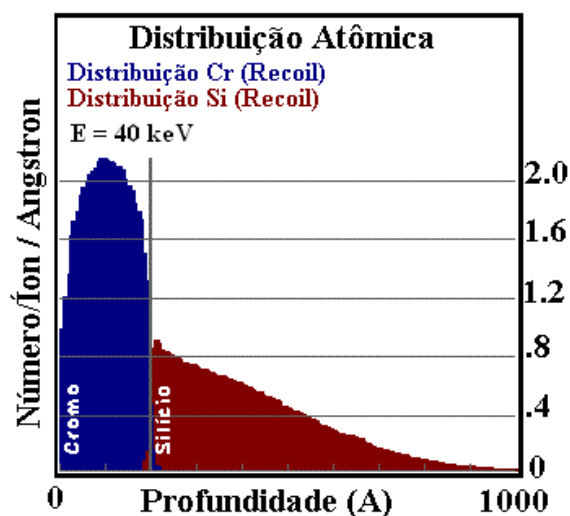


FIGURA 5.4 – Distribuição do número de átomos de cromo e silício que sofreram *recoil* durante a implantação de nitrogênio.

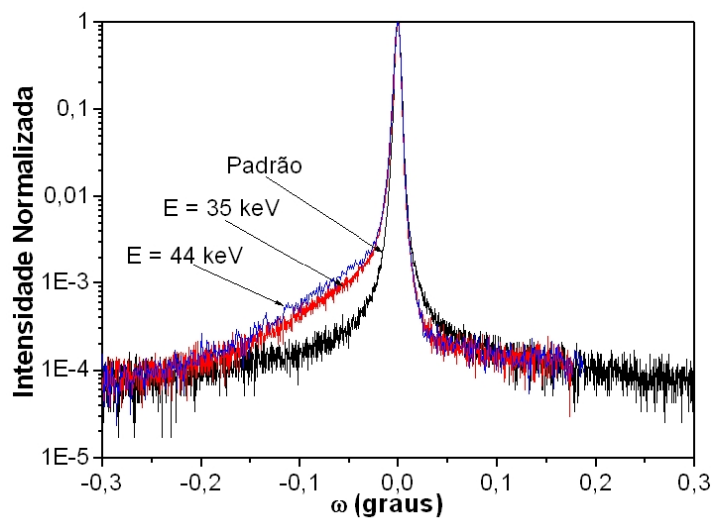


FIGURA 5.5 – *Rocking Curve* das amostras tratadas com variação da energia de implantação, com filme de 30 nm.

O tempo de tratamento é um fator importante durante a implantação, pois a quantidade de partículas implantadas aumenta com o tempo. Foram realizados tratamentos em 30 minutos e 150 minutos (C e D, pulso de 40 kV, filme de 40 nm) e, como pode ser visto na Figura 5.6, o aumento do tempo resultou em maior distorção assimétrica à esquerda

do pico da *Rocking Curve*, significando maior quantidade de íons nitrogênio e átomos de cromo implantados nos interstícios da rede do silício.

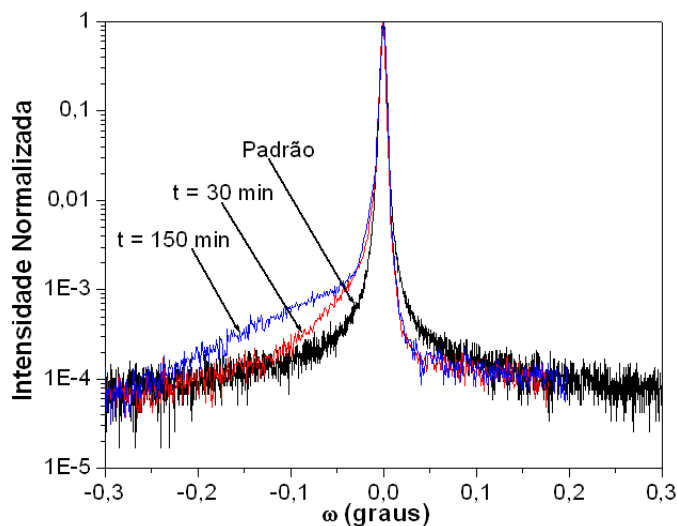


FIGURA 5.6 – *Rocking Curve* das amostras tratadas com variação do tempo de tratamento, com pulso de 40 kV e filme de 40 nm.

Nos tratamentos com variação da pressão de trabalho (E, F e G, pulso de 40 kV, filme de 20 nm), a análise por *Rocking Curve* (Figura 5.7) mostrou uma maior distorção assimétrica à esquerda do pico para pressões maiores. Isso significa que, com o aumento da pressão de trabalho, o número de partículas de gás no ambiente aumenta, levando à formação de um plasma mais denso e maior número de íons implantados na rede cristalina do silício.

Como visto pela simulação (Figura 5.2), o alcance médio dos íons diminui com o aumento da espessura do filme. Poucos átomos de cromo são implantados por *recoil* na rede do silício e uma quantidade menor de íons atravessa o filme e atinge o substrato. Dessa forma, o tensionamento da rede cristalina é menor e a distorção assimétrica à esquerda do pico da *Rocking Curve* é menor para a amostra com filme de espessura maior. A Figura 5.8 mostra a *Rocking Curve* das amostras tratadas com variação da espessura do filme de cromo (G e H).

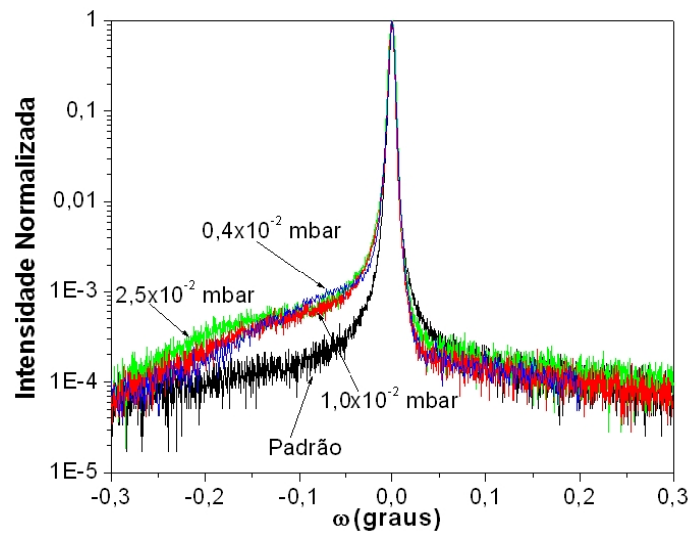


FIGURA 5.7 – *Rocking Curve* das amostras tratadas com variação da pressão de trabalho, com pulso de 40 kV e filme de 20 nm.

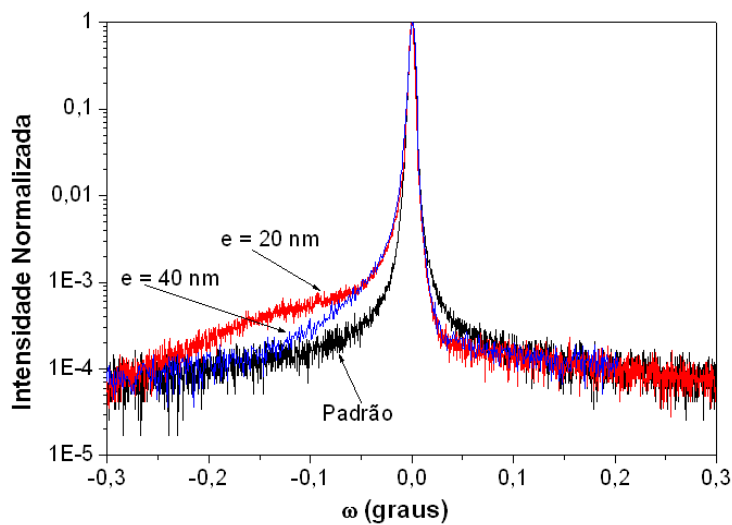


FIGURA 5.8 – *Rocking Curve* das amostras tratadas com variação da espessura do filme de cromo depositado sobre o silício, com pulso de 40 kV.

Em todos os gráficos de *Rocking Curve* vistos acima há também uma distorção do lado direito da curva em relação ao padrão. A imperfeição da superfície causada pelo aumento do parâmetro de rede devido à implantação provoca a desorganização da rede cristalina e é responsável por esse efeito.

A difração de raios-X de alta resolução na configuração de *Rocking Curve* é bastante sensível à implantação por *recoil* abaixo do filme de cromo depositado sobre silício.

5.1.3 Espectroscopia de Elétrons Auger

O perfil de concentração dos elementos presentes nas amostras tratadas com variação do tempo de implantação é mostrado na Figura 5.9. É possível observar que, na profundidade de 44 nm, os átomos de cromo estão presentes em maior quantidade na amostra tratada por 150 minutos (53%at) do que na amostra tratada por 30 minutos (35%at). Os resultados da Figura 5.9 confirmam as informações dadas pela simulação e mostram a ocorrência do processo de implantação de cromo por *recoil* em alta energia.

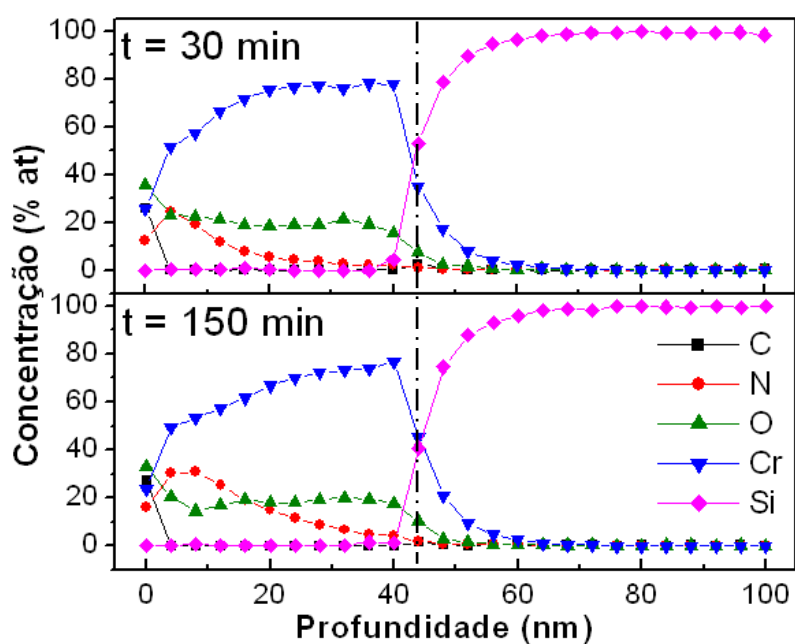


FIGURA 5.9 – Perfil de profundidade das espécies implantadas durante o tratamento com variação do tempo.

O perfil de profundidade das amostras tratadas com variação da espessura do filme de cromo (Figura 5.10) confirma a informação dada pela simulação (Figura 5.2) e pela *Rocking Curve* (Figura 5.8) de que o alcance médio dos íons diminui com o aumento da espessura do filme. A região de mistura de átomos de cromo e silício é maior também

na amostra com filme de 20 nm, que atinge aproximadamente 30 nm de espessura. Na amostra com filme de 40 nm, a espessura da camada de mistura de átomos de cromo e silício atinge pouco mais de 20 nm.

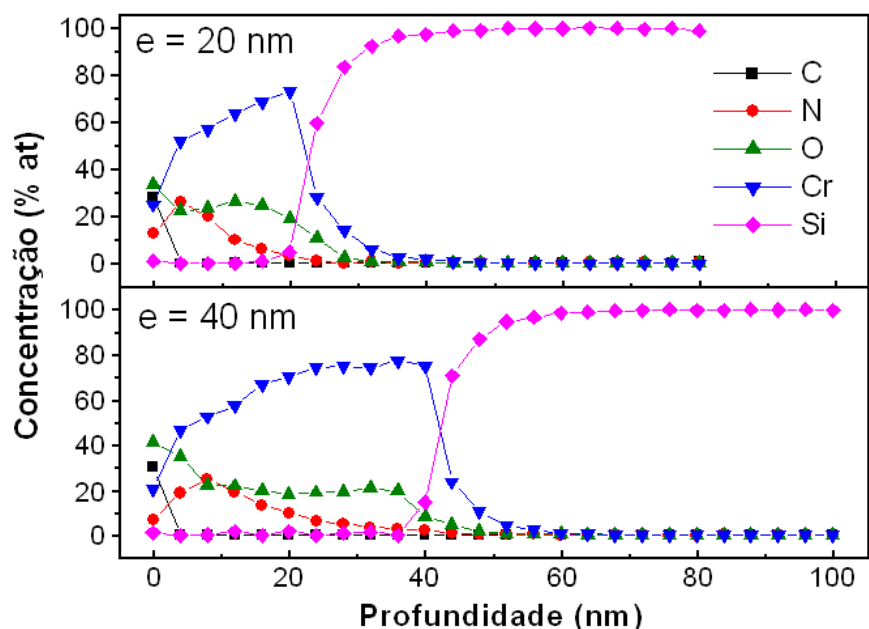


FIGURA 5.10 – Perfil de profundidade das espécies implantadas durante o tratamento com variação da espessura do filme de cromo.

Os resultados de AES mostraram que pouco nitrogênio ultrapassou o filme e atingiu a rede cristalina do silício. Sendo assim, a distorção assimétrica à esquerda do pico das *rocking curves* é causada pelo efeito do *ion mixing* na interface entre o filme e o substrato. Além dessa interface, o silício é cristalino e a *rocking curve* não apresenta distorções. Antes da interface, o filme é amorfo e não é detectado pela difração de raios-X. Por esses resultados, vemos que as *rocking curves* mostram-se muito adequadas na avaliação da implantação por *recoil* em silício, mas que a confirmação da ocorrência do processo só é confirmada pelos perfis de AES.

5.2 Aço Carbono SAE 1020

A implantação de átomos de cromo por *recoil* através da implantação iônica por imersão em plasma vem sendo estudada pelo Grupo 3IP do LAP há algum tempo (Gomes *et al.*, 2004; Gomes *et al.*, 2005). O objetivo deste trabalho é expandir a pesquisa aplicando novas técnicas de caracterização além daquelas já estudadas e fazendo tratamentos mais sistematizados.

Os tratamentos foram realizados variando a espessura do filme depositado sobre as amostras polidas de aço carbono SAE 1020 e o sistema de implantação. Para os tratamentos com energia mais baixa, foi utilizado o sistema 3IP com o pulsador RUP-4, de energia moderada. Os tratamentos realizados com energia mais alta utilizaram o sistema 3IPAE com o pulsador *Stacked Blumlein*, de alta energia. Neste último sistema, a formação do plasma é diferente do sistema 3IP de energia moderada e este fato pode interferir nos resultados. A Figura 5.11 mostra quatro amostras após o tratamento em alta energia e é possível observar a mudança da coloração da superfície devido ao tratamento. A mudança da coloração é causada pelas modificações químicas ocorridas na superfície e também ocorre para as amostras tratadas em energia moderada.

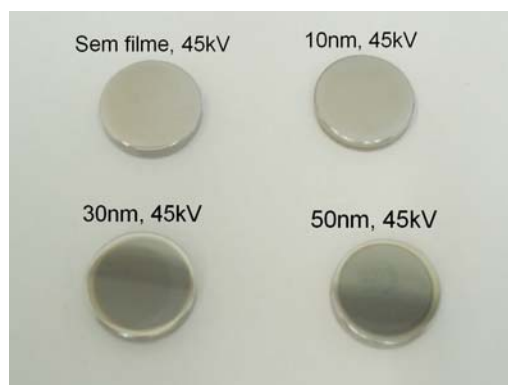


FIGURA 5.11 – Amostras de aço carbono SAE 1020 após o tratamento 3IPAE.

A difração de raios-X normal de todas as amostras tratadas não apresentou quaisquer outros picos além daqueles apresentados pelo padrão do aço carbono SAE 1020, ou seja, apenas os picos característicos da ferrita (Fe- α). Nem mesmo picos de óxido de ferro ou cromo foram identificados. O difratograma da amostra padrão pode ser visto na Figura 5.12. Os picos característicos do cromo metálico depositado sobre o aço

correspondem aos valores de 2θ dos picos característicos da ferrita e não aparecem nos difratogramas, mesmo após o tratamento. Não apareceram também picos de nitretos de ferro ou cromo. Então, supõe-se que não houve formação de compostos, ou a formação não foi suficiente, para que fossem identificadas pela difração de raios-X.

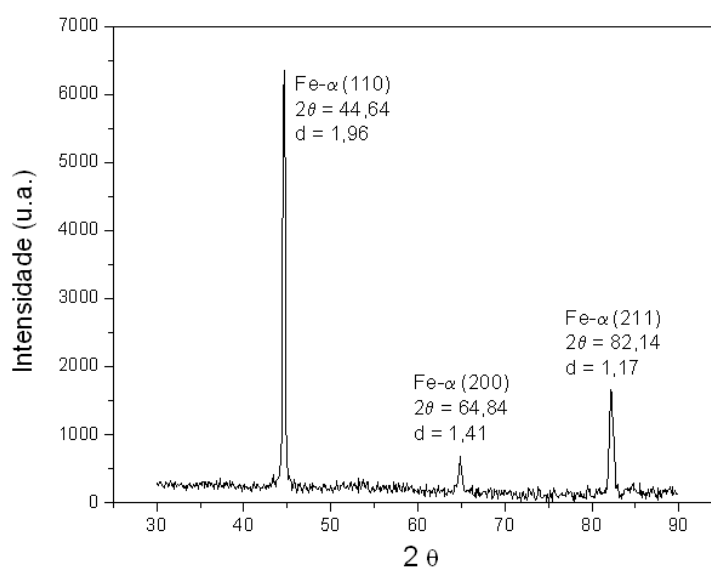


FIGURA 5.12 – Difratograma de Raios-X normal para a amostra padrão de aço carbono SAE 1020, sem deposição de filme e sem tratamento.

5.2.1 Microindentação/Nanoindentação

A implantação de íons nitrogênio no aço altera as propriedades mecânicas de sua superfície. Uma delas é a dureza superficial, medida por microindentação e/ou nanoindentação. Uma característica do tratamento 3IP é a formação de camadas tratadas muito finas. Assim, a microindentação pode resultar em falsos valores de dureza, pois o penetrador pode ultrapassar a camada tratada e atingir principalmente o *bulk* do material. As medidas de microindentação dão apenas uma indicação da tendência do aumento ou diminuição da dureza superficial. Valores mais confiáveis são obtidos com a nanoindentação, que utiliza cargas da ordem de milinewtons e atinge uma profundidade de penetração bem menor.

Nos ensaios de microindentação foram feitas seis medidas, em diversas regiões das amostras, tomando-se uma média que representasse, estatisticamente, o valor da dureza. Para a nanoindentação, são realizadas de 9 a 10 medidas, aumentando-se gradativamente a carga e, por conseq encia, a profundidade de penetração.

Para os experimentos A e B, tratados nos sistemas 3IP (energia moderada) e 3IPAE (alta energia), respectivamente, e sem filme de cromo, a dureza diminuiu no primeiro caso (em torno de 9%) e aumentou no segundo (em torno de 21%). O tratamento do experimento A alcançou uma temperatura de aproximadamente 400 C devido ao aquecimento provocado pelo plasma e o tratamento em alta energia não alcança 200 C.   possível que o aumento da temperatura tenha amolecido o *bulk* do material. Os valores obtidos para microindentação podem ser vistos na Tabela 5.1.

A nanoindentação mostrou aumento na dureza superficial em ambos os tratamentos. O experimento A, realizado no sistema 3IP, apresentou um aumento de 35%, no primeiro ponto, em relação ao padrão. O tratamento B, realizado no sistema 3IPAE, foi o que apresentou maior aumento da nanodureza, dentre todas as amostras tratadas para este trabalho. No primeiro ponto medido, o aumento foi de aproximadamente 87%. O gráfico da Figura 5.13 mostra os resultados da nanoindentação para as amostras dos tratamentos A e B.   possível observar que o aumento da dureza   maior para os primeiros pontos, na superfície e, com o aumento da profundidade no tratamento 3IP os valores obtidos aproximam-se dos valores do padrão. Mesmo que o *bulk* da amostra tratada em sistema 3IP tenha amolecido – indicado pela microindentação – a superfície ainda pode estar mais dura que o padrão, mas a camada ser muito fina.

TABELA 5.1 – Valores de microindentação para amostras tratadas sem filme de cromo.

| Tratamento | Microdureza Vickers (HV) | Ganho |
|------------|--------------------------|-------|
| Padrão | 172 | --- |
| A (3IP) | 157 | -9% |
| B (3IPAE) | 208 | 21% |

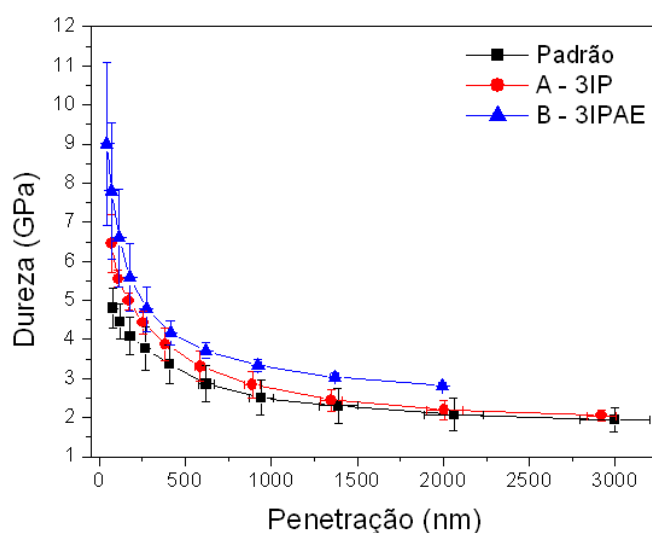


FIGURA 5.13 – Resultados de nanoindentação para amostras tratadas sem filme de cromo.

As amostras dos experimentos C e D, tratadas nos sistemas 3IP (energia moderada) e 3IPAE (alta energia), respectivamente, com filme de 10 nm de cromo, apresentaram aumento da dureza superficial. A microindentação mostrou que a presença do filme na amostra eleva a dureza em aproximadamente 32%. Após o tratamento 3IP (C), a microdureza aumentou em 27% e, após o tratamento 3IPAE (D), a microindentação apontou um aumento de 23%. A Tabela 5.2 mostra os valores da microindentação obtidos para as amostras tratadas com filme de 10 nm.

A nanoindentação das amostras para os experimentos C (3IP) e D (3IPAE) confirmam o aumento da dureza superficial e mostram que o tratamento em maior energia apresentou maior dureza – 77% maior que o padrão no primeiro ponto. Apesar do tratamento C ter sido realizado em metade do tempo dos outros tratamentos realizados neste trabalho, as amostras tratadas com filme de 10 nm de cromo e 60 minutos de implantação apresentaram um aumento de até 62% em relação ao padrão sem filme e sem tratamento, aproximando-se dos valores obtidos para a amostra tratada em 45 kV e 120 minutos. A amostra com o filme depositado, sem tratamento, apresentou aumento da dureza no primeiro ponto 37% maior que o padrão, mesmo esse ponto estando em uma profundidade de 46 nm. A Figura 5.14 mostra as curvas obtidas para a nanoindentação das amostras dos experimentos C e D.

TABELA 5.2 – Valores de microindentação para amostras tratadas com filme de 10 nm de cromo.

| Tratamento | Microdureza Vickers (HV) | Ganho |
|-------------------|-------------------------------------|--------------|
| Padrão | 172 | --- |
| Filme não tratado | 227,5 | 32% |
| C (3IP) | 218 | 27% |
| D (3IPAE) | 212 | 23% |

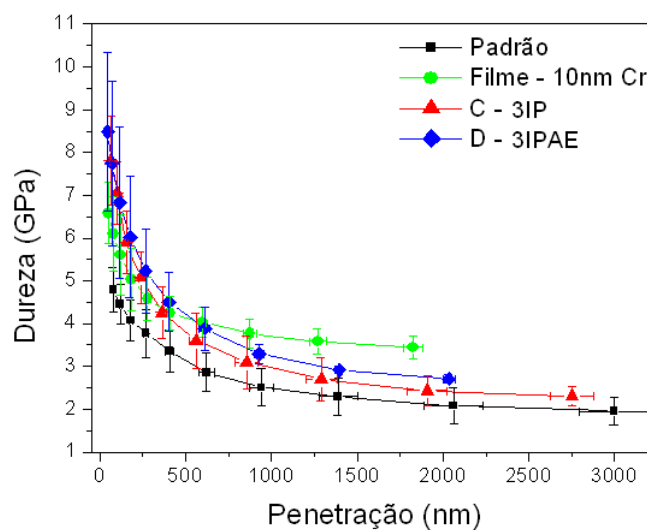


FIGURA 5.14 – Resultados de nanoindentação para as amostras tratadas com filme de 10 nm de cromo.

As amostras tratadas nos experimentos E e F – com filme de 30 nm de cromo, nos sistemas 3IP (energia moderada) e 3IPAE (alta energia), respectivamente – apresentaram aumento na dureza superficial pela microindentação de 7% (E – 3IP) e 51% (F – 3IPAE). A amostra apenas com filme de 30 nm depositado na superfície apresentou aumento de 13% em relação ao padrão sem filme e sem tratamento. A Tabela 5.3 mostra os valores da microindentação obtidos para as amostras tratadas com filme de 30 nm.

A análise de nanoindentação confirmou o aumento da dureza superficial dessas amostras. A presença do filme de 30 nm depositado sobre a amostra elevou a dureza em até 44% no primeiro ponto, em relação ao padrão. O tratamento 3IPAE elevou esse valor da dureza para 48% em relação ao padrão, mas o tratamento 3IP elevou a dureza em apenas 25% em relação ao padrão.

No tratamento com energia moderada, a largura do pulso e frequência desses pulsos são maiores que no tratamento em alta energia. Assim, no processo 3IP de energia moderada, o plasma fica mais tempo em contato com a amostra e o *sputtering* é mais agressivo. A perda de cromo durante o processo de implantação pode ter influenciado neste aumento pequeno da dureza e deve ser confirmada através da Espectroscopia de

Elétrons Auger. A Figura 5.15 mostra os resultados da nanoindentação para as amostras desse grupo.

TABELA 5.3 – Valores de microindentação para amostras tratadas com filme de 30 nm de cromo.

| Tratamento | Microdureza Vickers (HV) | Ganho |
|-------------------|--------------------------|-------|
| Padrão | 172 | --- |
| Filme não tratado | 194 | 13% |
| E (3IP) | 184 | 7% |
| F (3IPAE) | 260 | 51% |

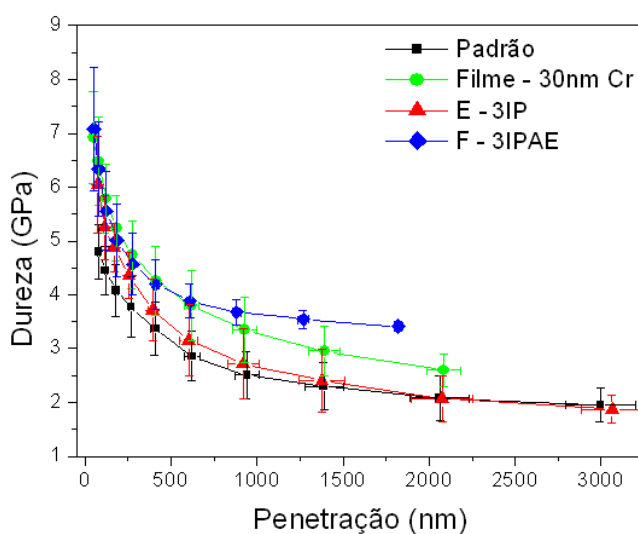


FIGURA 5.15 – Resultados de nanoindentação para as amostras tratadas com filme de 30 nm de cromo.

A microindentação realizada nas amostras tratadas pelos experimentos G e H, com filme de 50 nm de cromo e tratadas nos sistemas 3IP (energia moderada) e 3IPAE (alta energia), respectivamente, mostraram aumento na dureza superficial, assim como nos

experimentos discutidos anteriormente. A amostra apenas com filme de 50 nm depositado apresentou um aumento de 31% em relação ao padrão sem filme e não tratado. Para o experimento G (3IP), o aumento da microdureza foi de 35% e, para o experimento H (3IPAE), o aumento foi de 39%, ambos em relação ao padrão sem filme e não tratado. Pode-se notar que o tratamento e o aumento da energia pouco influenciaram no aumento da microdureza superficial quando a amostra possui um filme de cromo de 50 nm de espessura. A Tabela 5.4 mostra os valores da microindentação obtidos para essas amostras.

A nanoindentação da amostra com somente o filme de 50 nm depositado na superfície apresentou o mesmo aumento da microindentação, em relação ao padrão (sem filme e não tratado), de 31%. A Figura 5.16 mostra os resultados da nanoindentação para as amostras com filme de cromo, não tratadas e tratadas nos sistemas 3IP (energia moderada) e 3IPAE (alta energia), comparados ao resultado da amostra padrão sem filme e sem tratamento. A amostra tratada no sistema 3IP apresentou dureza na superfície muito próxima do padrão, mas com o aumento da profundidade de contato, mostrou-se igual à amostra tratada no sistema 3IPAE que, por sua vez, apresentou dureza na superfície 59% maior que a dureza superficial da amostra padrão sem filme e sem tratamento.

TABELA 5.4 – Valores de microindentação para amostras tratadas com filme de 50 nm de cromo.

| Tratamento | Microdureza Vickers (HV) | Ganho |
|-------------------|-------------------------------------|--------------|
| Padrão | 172 | --- |
| Filme não tratado | 226 | 31% |
| G (3IP) | 232 | 35% |
| H (3IPAE) | 240 | 39% |

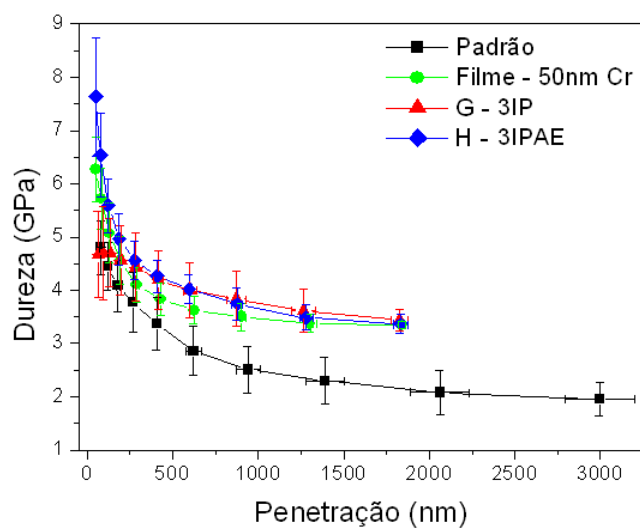


FIGURA 5.16 – Resultados de nanoindentação para as amostras tratadas com filme de 50 nm de cromo.

A Figura 5.17 reúne os resultados de nanoindentação para as amostras com filmes depositados, mas não tratados. Observa-se que o maior aumento da dureza na superfície foi obtido para a amostra com o filme de 30 nm de espessura, um valor 40% maior que o padrão, no primeiro ponto medido. Os resultados de nanoindentação para os filmes tratados no sistema de energia moderada (3IP) são mostrados na Figura 5.18 e pode-se observar que o maior aumento da dureza superficial após o tratamento foi obtido para a amostra com filme de 10 nm, seguido pela amostra sem filme. A amostra com filme de 30 nm apresentou aumento de 22% da dureza, em relação ao padrão, mas a amostra com filme de 50 nm apresentou pequena diferença em relação ao padrão no primeiro ponto medido, mas com o aumento da profundidade de penetração, a dureza da amostra tratada é maior. A Figura 5.19 mostram os resultados obtidos para a nanoindentação das amostras tratadas no sistema 3IPAE (alta energia) e observa-se que, no primeiro ponto medido, o maior aumento dureza foi obtido para a amostra sem filme depositado, seguida pela amostra com filme de 10 nm de espessura. Ao longo da profundidade, as amostra sem filme e com filme de 10 nm apresentaram valores semelhantes, assim como as amostras com filme de 30 nm e de 50 nm de espessura também apresentaram valores semelhantes ao longo da profundidade de penetração.

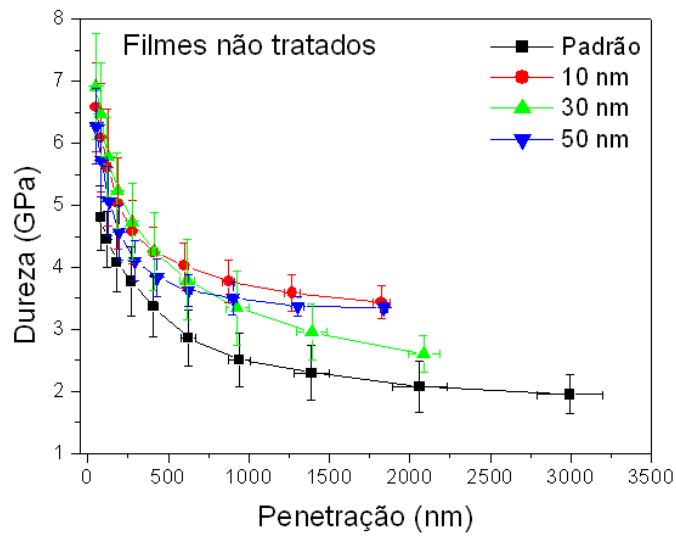


FIGURA 5.17 – Resultados de nanoindentação para as amostras com filmes de cromo não tratados.

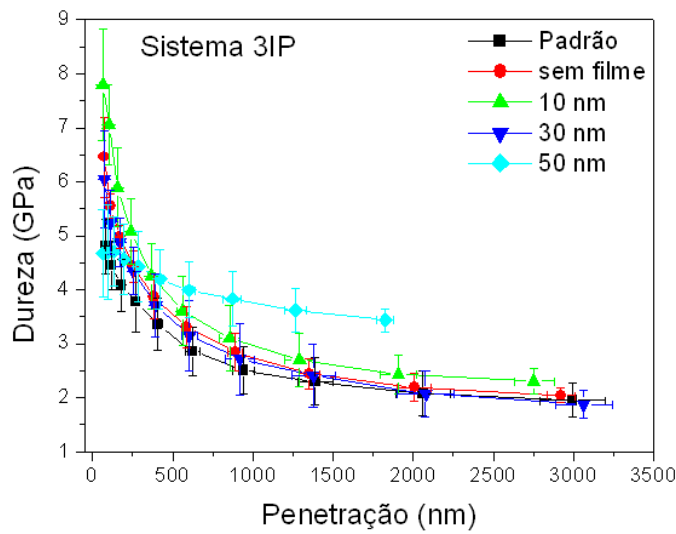


FIGURA 5.18 – Resultados de nanoindentação para as amostras com filmes de cromo tratados no sistema 3IP.

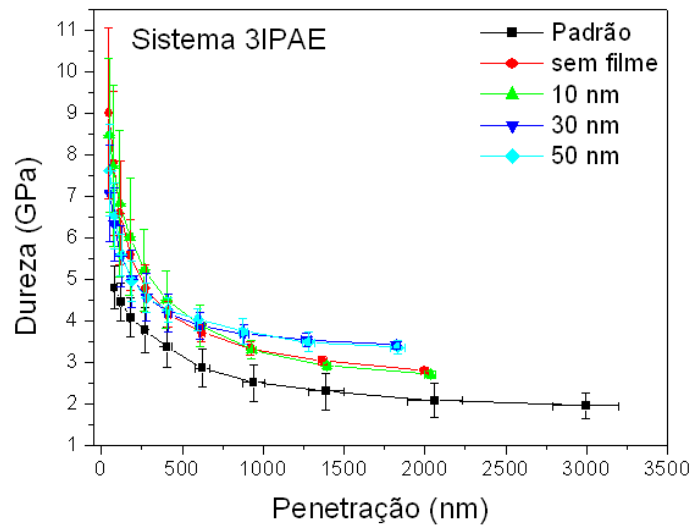


FIGURA 5.19 – Resultados de nanoindentação para as amostras com filmes de cromo tratados no sistema 3IPAE.

5.2.2 Tribologia

A implantação iônica causa modificações na superfície dos materiais e provoca alterações também em suas propriedades tribológicas. Os ensaios foram realizados em um tribômetro do tipo *pin-on-disk* utilizando uma carga (força normal) de 4 N, velocidade linear de 10,0 cm/s, raio da pista de desgaste de 4 mm e distância total de 10.000 voltas. O par tribológico é formado pelos discos de aço carbono e uma esfera de carbeto de tungstênio de 3 mm de diâmetro. O equipamento fornece o coeficiente de fricção entre os materiais em tempo real e gera um gráfico do coeficiente de fricção pela distância percorrida.

Após a medida do coeficiente de fricção, a largura da pista de desgaste é medida em microscópio óptico com escala calibrada e a taxa de desgaste é então calculada pela expressão (5.1), (ASTM Standards, 2000):

$$K = \frac{V_p}{NL} = \frac{V_p}{N2\pi Rn} \quad (5.1)$$

Onde V_p é o volume perdido pelo desgaste (mm^3); N é a carga normal aplicada (N); R é o raio da pista de desgaste (mm) e n é o número de revoluções. O volume perdido pelo desgaste é calculado segundo a expressão (5.2):

$$V_p = 2\pi R[r^2 \text{sen}^{-1}(d/2r) - (d/4)\sqrt{(4r^2 - d^2)}] \quad (5.2)$$

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

Dos ensaios tribológicos obteve-se os resultados apresentados nas Figuras 5.20 a 5.23, que ilustram o comportamento do coeficiente de fricção ao longo da distância percorrida. A amostra padrão, sem filme e sem tratamento apresentou um valor médio do coeficiente de fricção igual a 0,331. A presença do filme de cromo depositado na superfície diminui o coeficiente de fricção para as espessuras de 30 nm e 50 nm. O valor do coeficiente de fricção da amostra com filme de 10 nm variou pouco em relação ao padrão, provavelmente porque o filme, muito fino, se rompe logo nos primeiros ciclos e o comportamento da fricção segue o do padrão (Figura 5.24).

Com exceção da amostra tratada no experimento H, as outras amostras tratadas no sistema 3IPAE (sem filme – B; filme de 10 nm – D; filme de 30 nm – F) não apresentaram praticamente nenhuma alteração em relação ao padrão. Observa-se uma variação nas primeiras 1000 revoluções, porém, em seguida tendem a seguir o comportamento da amostra não tratada. A amostra do experimento H, com 50 nm de filme, teve seu coeficiente de fricção reduzido para aproximadamente 0,2. Em relação ao padrão, seu coeficiente reduziu em 35% e, em relação ao filme de 50 nm não tratado, a redução foi de aproximadamente 24%, como observado na Figura 5.25.

Ainda excluindo-se a amostra tratada com 50 nm de filme, as amostras tratadas em energia moderada (sistema 3IP) apresentaram coeficiente de fricção até 50% menor que o padrão (Figura 5.26). O bombardeamento de íons energéticos na superfície dos materiais tende a diminuir sua rugosidade e, conseqüentemente, reduzir a força de fricção contrária ao movimento. Esperava-se que, com o aumento da energia, o coeficiente de fricção diminuísse ainda mais. Como os tratamentos 3IP e 3IPAE

possuem frequência e largura de pulso diferentes, a dose de íons implantados também é diferente, sendo maior no sistema 3IP. Assim, espera-se que a superfície das amostras tratadas em energia moderada estejam menos rugosas e apresentem coeficiente de fricção mais baixos. A Tabela 5.5 apresenta os valores médios para o coeficiente de fricção de todas as amostras.

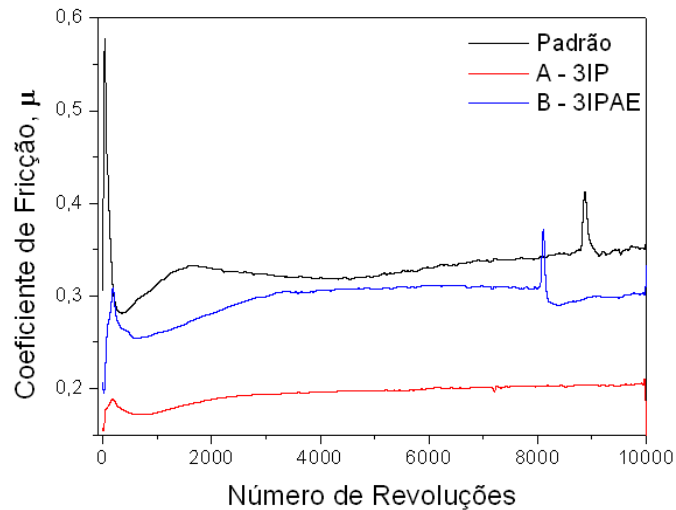


FIGURA 5.20 – Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas sem filme de cromo.

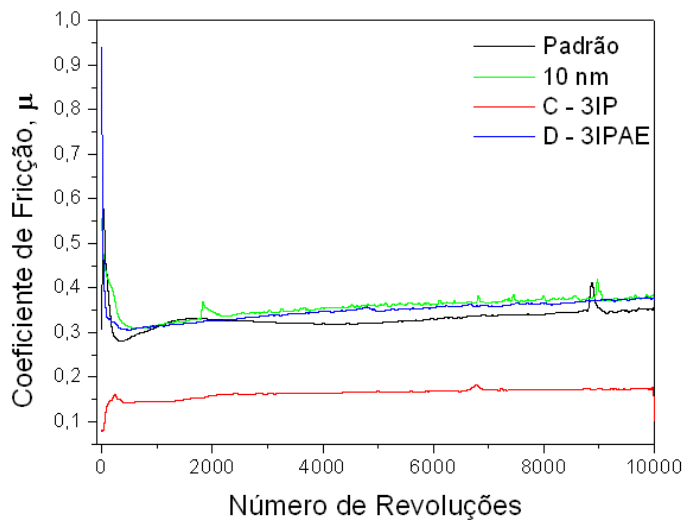


FIGURA 5.21 – Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas e com filme de cromo de 10 nm de espessura.

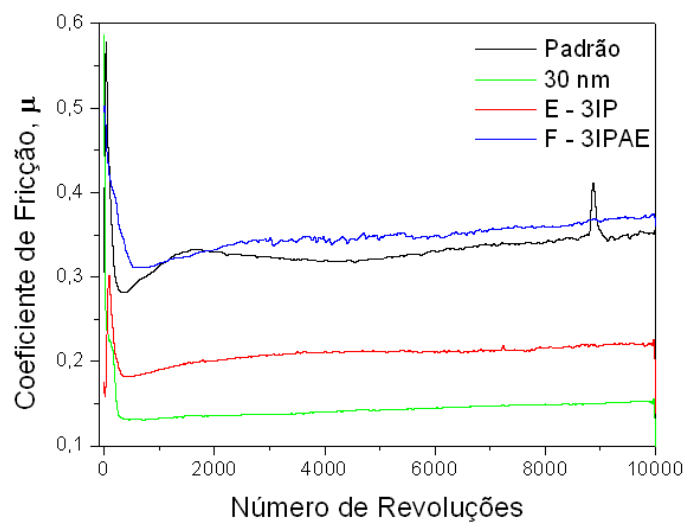


FIGURA 5.22 – Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas e com filme de cromo de 30 nm de espessura.

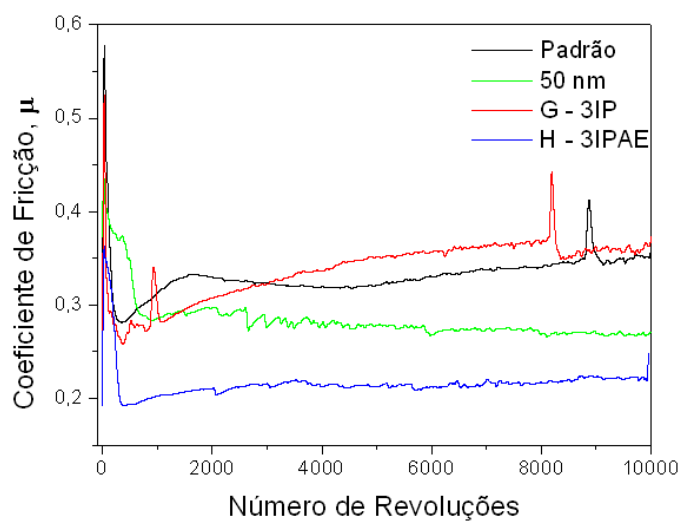


FIGURA 5.23 – Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas e com filme de cromo de 50 nm de espessura.

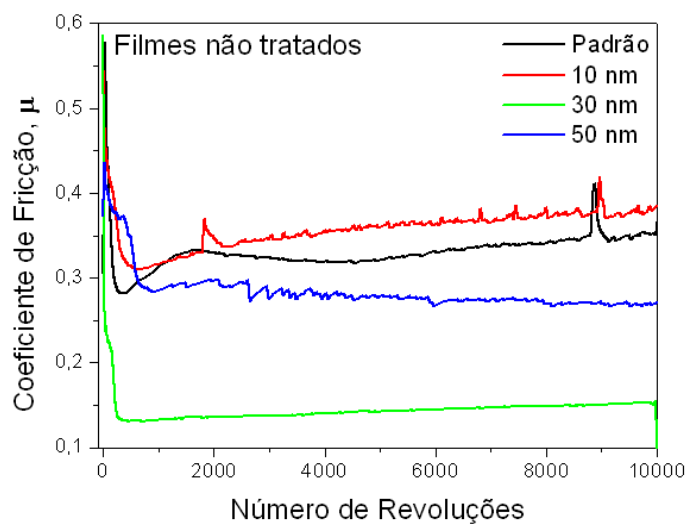


FIGURA 5.24 – Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras com filmes de cromo não tratados.

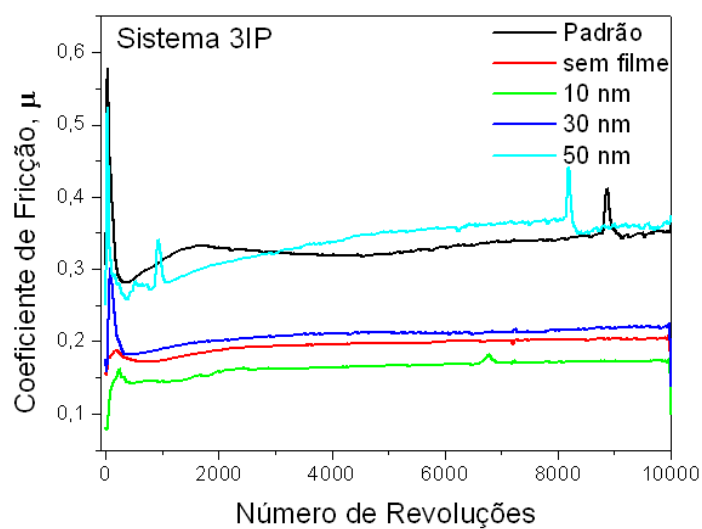


FIGURA 5.25 – Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas no sistema 3IP.

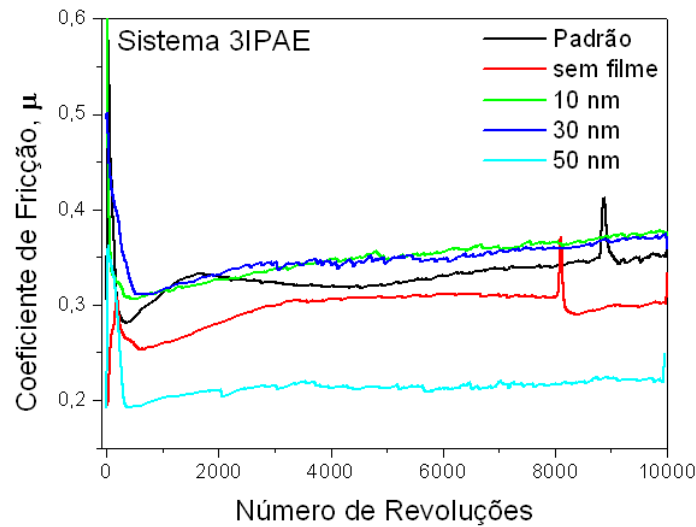


FIGURA 5.26 – Coeficiente de fricção em função da distância percorrida para as amostras tratadas no sistema 3IPAE.

Como visto no item anterior, a dureza superficial de todas as amostras tratadas aumentou, mesmo que pouco. Dessa forma, era esperado que o desgaste das amostras diminuísse, já que a dureza é indicativa da resistência à abrasão e ao desgaste elevado. Os resultados obtidos para a taxa de desgaste calculada são apresentados na Tabela 5.6 para as amostras de todos os experimentos, comparados à microdureza.

Os tratamentos 3IP/3IPAE alteram a química da superfície e essa alteração vem, geralmente, acompanhada por uma mudança no coeficiente de fricção, como visto anteriormente, levando a uma mudança na resistência ao desgaste. Nos tratamentos em alta energia, o aumento da microdureza levou a um aumento da resistência ao desgaste, como era esperado. Nas amostras com apenas o filme depositado e alguns experimentos (E e G), apesar do aumento da dureza, o desgaste aumentou ou não foi significativo. E, contrariando o resultado esperado, no experimento A, em que a microdureza diminuiu, a resistência ao desgaste aumentou.

TABELA 5.5 – Valores do coeficiente de fricção para todas as amostras tratadas.

| Tratamento | Coeficiente de fricção médio | Ganho |
|-------------------|-------------------------------------|--------------|
| Padrão | 0,331 | --- |
| A (3IP) | 0,195 | -41% |
| B (3IPAE) | 0,296 | -11% |
| Filme 10 nm | 0,358 | 8% |
| C (3IP) | 0,163 | -51% |
| D (3IPAE) | 0,348 | 5% |
| Filme 30 nm | 0,145 | -56% |
| E (3IP) | 0,209 | -33% |
| F (3IPAE) | 0,349 | 5% |
| Filme 50 nm | 0,284 | -14% |
| G (3IP) | 0,338 | 2% |
| H (3IPAE) | 0,216 | -35% |

TABELA 5.6 – Valores calculados da taxa de desgaste, comparados à microindentação, de todas as amostras.

| Tratamento | Taxa de Desgaste (10⁻³ mm³/Nm) | Ganho | Microdureza |
|-------------------|---|--------------|--------------------|
| Padrão | 212,8 | --- | --- |
| A (3IP) | 181,3 | -15% | -9% |
| B (3IPAE) | 179,4 | -16% | 21% |
| Filme 10 nm | 341,9 | 61% | 32% |
| C (3IP) | 161,9 | -24% | 27% |
| D (3IPAE) | 194,8 | -8% | 23% |
| Filme 30 nm | 207,2 | -2% | 13% |
| E (3IP) | 217,1 | 2% | 7% |
| F (3IPAE) | 162,8 | -23% | 51% |
| Filme 50 nm | 237,7 | 12% | 31% |
| G (3IP) | 226,9 | 6% | 35% |
| H (3IPAE) | 184,4 | -13% | 39% |

Ao alterar a química superficial, os tratamentos 3IP/3IPAE promovem também uma mudança no mecanismo de desgaste, de predominantemente adesivo (padrão e filmes não tratados) para abrasivo (amostras tratadas, experimentos C, F e H), como pode ser observado na Figura 5.27. O desgaste adesivo ocorre devido à solda fria localizada do produto do desgaste das duas superfícies em contato, um fenômeno geralmente conhecido como desgaste adesivo severo (*galling*). A tendência ao desgaste adesivo aumenta com o aumento da solubilidade mútua entre as superfícies em contato e

materiais semelhantes podem então apresentar maior tendência ao desgaste adesivo (Anders, 2000). No desgaste adesivo, o produto do desgaste adere às superfícies em contato e não é removido do canal. O perfil típico do canal após o desgaste adesivo (Ueda *et al.*, 2005) mostra-se como o perfil da amostra padrão na Figura 5.27. No desgaste abrasivo, o produto do desgaste é removido do canal e os produtos do desgaste não interferem no movimento relativo entre as superfícies. O desgaste abrasivo apresenta um perfil característico do canal como mostrado para as amostras dos experimentos C, F e H na Figura 5.27.

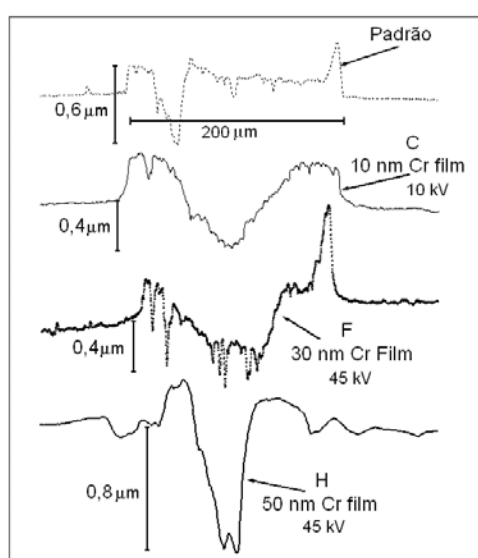


FIGURA 5.27 – Perfil das pistas de desgaste para amostra padrão e amostras tratadas nos experimentos C, F e H.

5.2.3 Ensaio de Corrosão

O estudo eletroquímico realizado neste trabalho foi implementado em um sistema constituído por uma célula convencional de vidro, um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, um contra-eletrodo de platina e eletrodo de trabalho (amostras) em solução eletrolítica de NaCl 3,5 %, pH ~ 6, meio aerado à temperatura ambiente com potenciostato Microquímica, modelo MQPG-01.

O eletrodo de trabalho é constituído por um dispositivo de teflon utilizado para alocar as amostras (Figura 5.28). A máscara posicionada na face deste dispositivo possui um orifício com 4 mm de diâmetro e deixa exposta uma pequena área da amostra. A técnica utilizada para os testes de resistência à corrosão foi a polarização potenciodinâmica anódica.

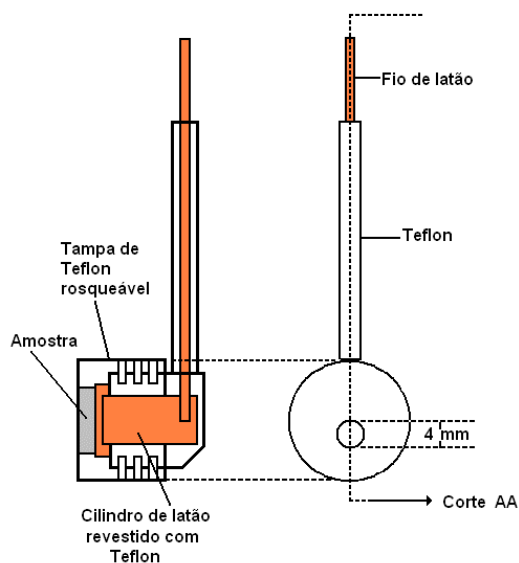


FIGURA 5.28 – Eletrodo de trabalho utilizado para alocar as amostras durante o ensaio de corrosão.

Os ensaios potenciodinâmicos foram realizados com velocidade de varredura igual a 0,333 mV/s, em uma faixa de potenciais que variou de $-1,0$ V à $-0,2$ V. Antes do início destes testes, o eletrodo de trabalho ficou em repouso na solução eletrolítica durante 5 segundos.

A curva de polarização da amostra tratada no experimento A, realizado em amostras sem filme de cromo, tratadas no sistema 3IP, e mostradas na Figura 5.29, apresentaram um aumento do potencial de corrosão após o ensaio de 43% (-370 mV) em relação à amostra padrão sem filme e sem tratamento (-650 mV). Isso significa que, após o tratamento 3IP, o material se tornou mais nobre, com menor tendência à corrosão,

embora a densidade de corrente tenha permanecido na mesma ordem de grandeza do padrão, em torno de 10^{-5} A/cm².

Para as amostras tratadas no sistema 3IPAE (experimento B, sem filme de cromo) o potencial de corrosão aumentou em 40% (-394 mV) em relação ao padrão e a densidade de corrente aumentou em aproximadamente uma ordem de grandeza, mas houve formação de região pseudo-passiva, em que parte do produto de corrosão não se solubiliza no meio e adere à superfície da amostra. Esse filme protege a superfície temporariamente freando o processo de corrosão, até solubilizar-se no meio e a corrosão voltar a acontecer. As curvas de polarização das amostras tratadas sem filme de cromo são ilustradas na Figura 5.29.

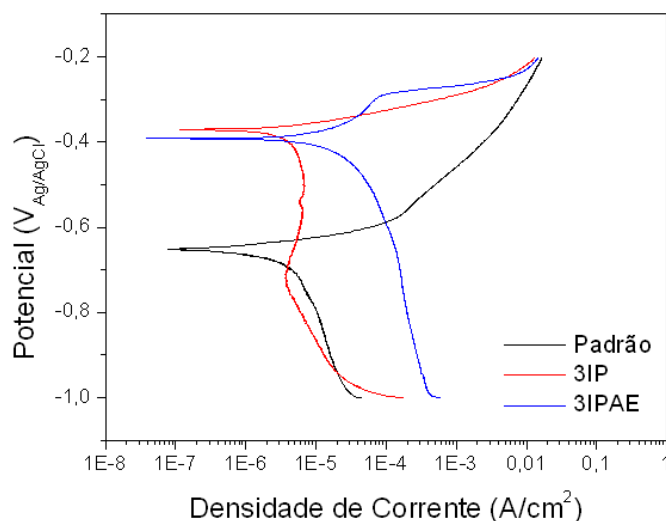


FIGURA 5.29 – Curvas de polarização para as amostras tratadas sem filme de cromo.

Como apresentado na Figura 5.30, que ilustra as curvas de polarização para as amostras com filme de 10 nm de espessura, o ensaio de corrosão da amostra com apenas um filme de 10 nm depositado apresentou aumento do potencial de corrosão em 36% (-418 mV) em relação ao padrão sem filme e não tratado, mas apresentou aumento da densidade de corrente em uma ordem de grandeza (10^{-4} A/cm²). Isso pode ser observado na curva em verde da Figura 5.30, que apresenta densidade de corrente praticamente constante com o aumento do potencial até atingir seu potencial de corrosão e romper-se, desprotegendo o aço.

O filme de 10 nm de cromo tratado em sistema 3IP (experimento C) apresentou potencial de corrosão quase 50% (-330 mV) maior que o padrão sem filme e sem tratamento e densidade de corrente aproximadamente igual à do padrão. Quando o filme é tratado em sistema 3IPAE (experimento D), o potencial é praticamente o mesmo do tratamento em energia moderada, mas a densidade da corrente de corrosão aumenta em uma ordem de grandeza (de 10^{-5} A/cm² para 10^{-4} A/cm²), sendo aproximadamente igual à do filme não tratado. Se a densidade de corrente é maior, a corrosão ocorre mais rapidamente do que no material sem filme e não tratado.

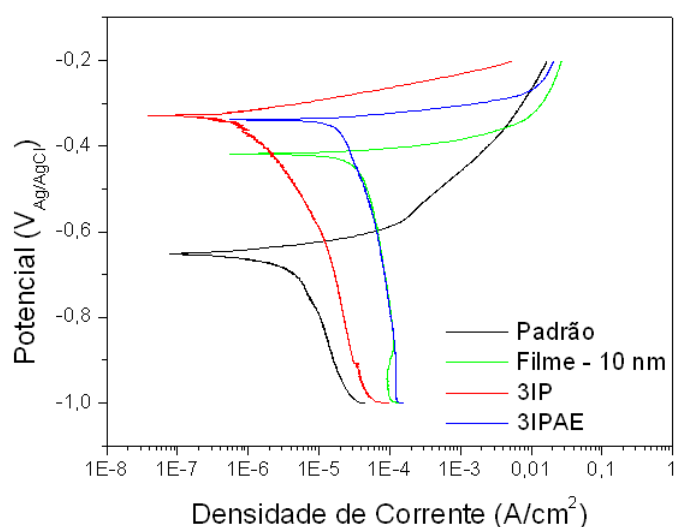


FIGURA 5.30 – Curvas de polarização para as amostras tratadas com filme de cromo de 10 nm de espessura.

As curvas de polarização para as amostras com filme de 30 nm são apresentadas na Figura 5.31. Aumentando a espessura do filme de Cr para 30 nm, o potencial de corrosão aumenta em aproximadamente 40% (-400 mV), mas a densidade de corrente permanece próxima à do padrão ($\sim 10^{-5}$ A/cm²). Com o tratamento desse filme em sistema 3IP (experimento E), a densidade de corrente ainda permanece próxima à do padrão e do filme não tratado, mas o potencial eleva-se ainda mais em relação ao padrão sem filme e sem tratamento: em torno de 50% (-338 mV). O tratamento do filme de 30 nm em sistema 3IPAE (experimento F) apresentou um potencial de corrosão ainda

maior: 54% em relação ao padrão (-301 V), mas, mais uma vez, o aumento da energia resultou em aumento da densidade de corrente ($\sim 10^{-4}$ A/cm²).

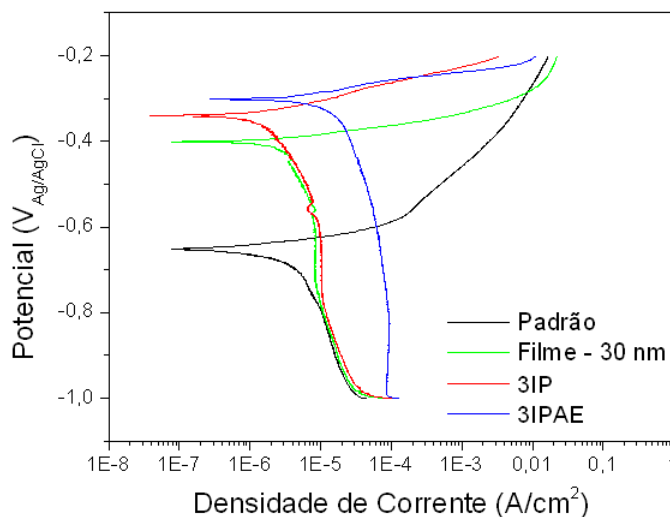


FIGURA 5.31 – Curvas de polarização para as amostras tratadas com filme de cromo de 30 nm de espessura.

As curvas de polarização para essas amostras com 50 nm de filme de cromo são mostradas na Figura 5.32. Os ensaios de corrosão na amostra com filme de 50 nm não tratado, na amostra com o filme de 50 nm tratado em sistema 3IP (experimento G) e na amostra com filme de 50 nm tratada em sistema 3IPAE (experimento H) apresentaram valores de potencial de corrosão muito próximos, todos aproximadamente 45% (~ -360 mV) maior que o potencial do padrão sem filme e não tratado. A densidade de corrente para as amostras desse grupo aumentou em aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a do padrão ($\sim 10^{-4}$ A/cm²).

Na amostra com filme tratado em sistema 3IP foi observada a formação de uma região pseudo-passiva de aproximadamente 113 mV enquanto que o filme não tratado não apresenta essa região. No filme tratado em sistema 3IPAE, houve também uma leve formação de região pseudo-passiva, mas menor que a do tratamento em energia moderada. Isso mostra que a deposição do filme de cromo associada ao tratamento 3IP/3IPAE é mais eficiente na resistência à corrosão. Essa região pode ser formada por

óxido de cromo, composto responsável pela proteção de ligas de aço que contêm cromo na composição.

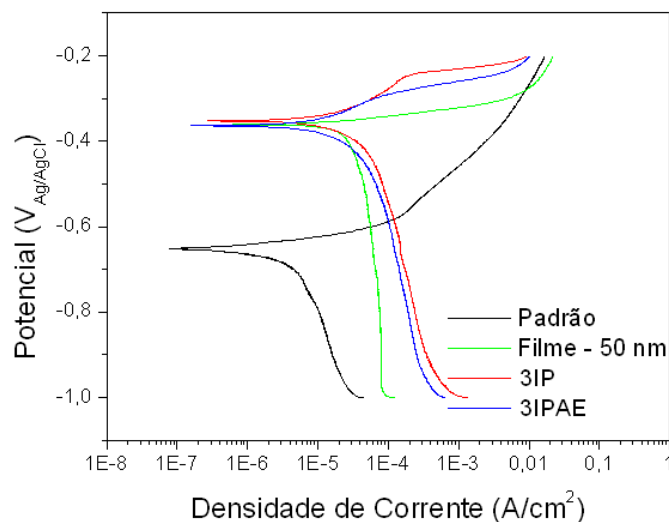


FIGURA 5.32 – Curvas de polarização para as amostras tratadas com filme de cromo de 50 nm de espessura.

A Figura 5.33 compara as curvas de polarização obtidas para as amostras com filme de cromo não tratado. A partir desses resultados, pode-se concluir que a presença do filme na superfície da amostra aumenta seu potencial de corrosão, tornando-o mais nobre e protegendo-o contra a corrosão, assim como o tratamento 3IP em energia moderada no aço carbono sem a presença do cromo. O aumento da espessura do filme de cromo aumenta por si só o potencial de corrosão. Isso era esperado, uma vez que o cromo é um elemento de liga utilizado em aços para protegê-los da corrosão. Aços com até 12% de cromo em solução sólida com o ferro são chamados de aços inoxidáveis porque são resistentes à corrosão em diversos meios agressivos.

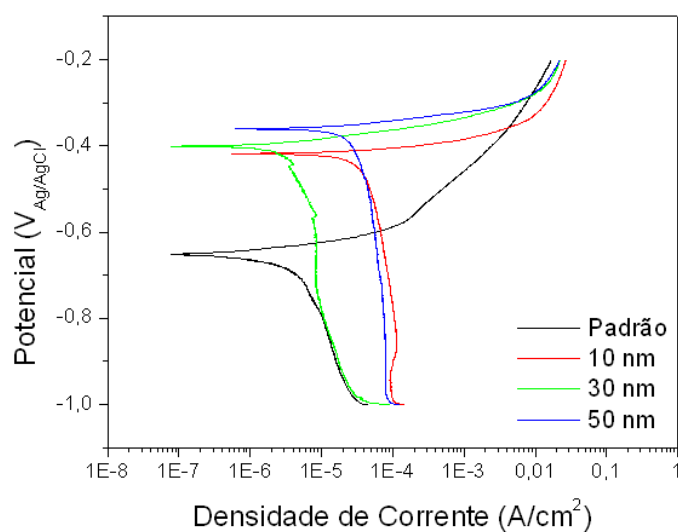


FIGURA 5.33 – Curvas de polarização para as amostras com filme de cromo não tratado.

Os tratamentos realizados no sistema 3IP aumentam o potencial de corrosão das amostras, mas a densidade de corrente de corrosão permanece próxima à do padrão. Isso significa que a tendência do material em sofrer corrosão é menor, mas quando a corrosão se estabelece, ela ocorre na mesma velocidade da amostra não tratada. A Figura 5.34 compara as curvas de polarização das amostras tratadas em energia moderada. Pode-se observar que, de todos os tratamentos, o melhor foi aquele realizado no experimento C, no sistema 3IP e 60 minutos. Mesmo com menor energia e menor tempo, o potencial de corrosão se elevou, tornando o material mais nobre, e a densidade de corrente não ficou diferente do padrão.

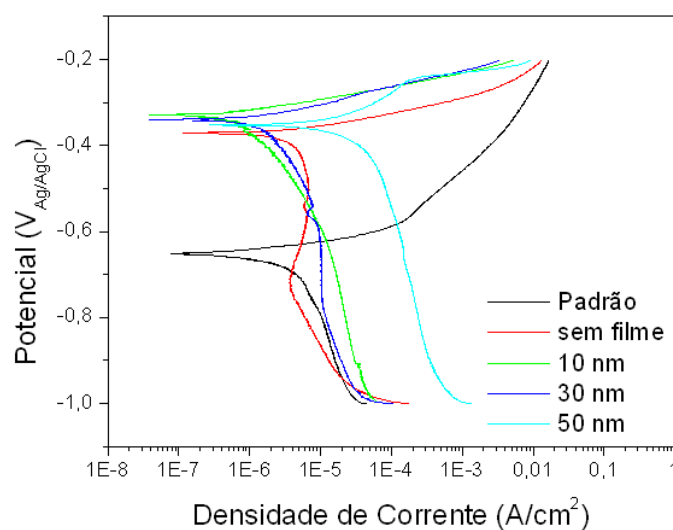


FIGURA 5.34 – Curvas de polarização para as amostras tratadas em sistema de energia moderada (3IP).

Os tratamentos no sistema 3IPAE também promovem o aumento do potencial de corrosão das amostras tratadas, mas aumenta a densidade de corrente (Figura 5.35). Isso significa que, mesmo reduzindo a tendência à corrosão, o processo corrosivo ocorre com maior velocidade na amostra tratada do que no material sem tratamento. Houve formação de região pseudo-passiva em dois casos: na amostra tratada sem filme de cromo e na amostra com filme de 50 nm de espessura. Todos os outros casos podem ser classificados como não-passiváveis.

Para os tratamentos em sistema 3IP, o aumento da espessura do filme faz variar pouco o valor do potencial de corrosão, dentro da faixa que vai de -350 mV até -330 mV. Para os tratamentos no sistema 3IPAE, o aumento da espessura faz o potencial aumentar de -390 mV (amostra sem filme) para -338 mV (amostra com filme de 10 nm) e daí para -300 mV (amostra com filme de 30 nm), mas o valor do potencial diminui um pouco quando a espessura do filme atinge 50 nm, sendo igual a -364 mV.

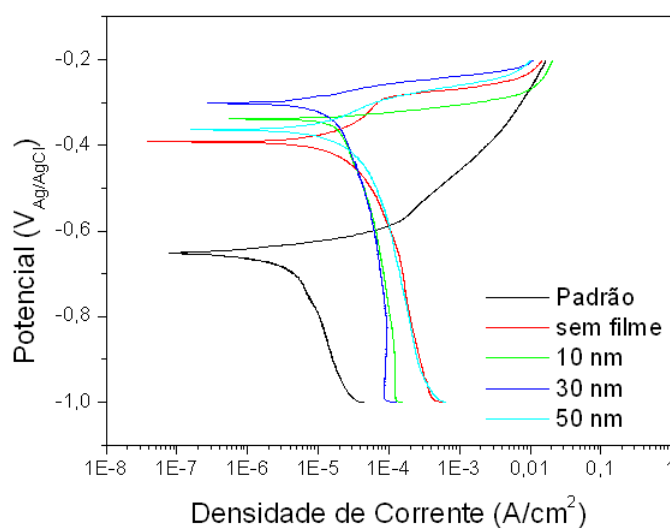


FIGURA 5.35 – Curvas de polarização para as amostras tratadas em sistema de alta energia (3IPAE).

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados das análises das morfologias superficiais das amostras de aço com filme e sem filme, não tratadas e tratadas são apresentados a seguir.

A micrografia da amostra padrão após o ensaio de corrosão (Figura 5.36) mostra que o ataque tornou a superfície bastante rugosa e revelou estruturas semelhantes aos contornos de grão do aço.

Para o experimento A, realizado no sistema 3IP, a micrografia (Figura 5.37) mostra que a corrosão foi localizada, revelando defeitos morfológicos da superfície. Após o tratamento no sistema 3IPAE (experimento B – Figura 5.38) e o ensaio de corrosão, a micrografia mostra que, além dos poros, o ataque parece revelar os contornos de grãos do aço. Os produtos da corrosão estão mais visíveis (regiões mais claras na Figura 5.38).

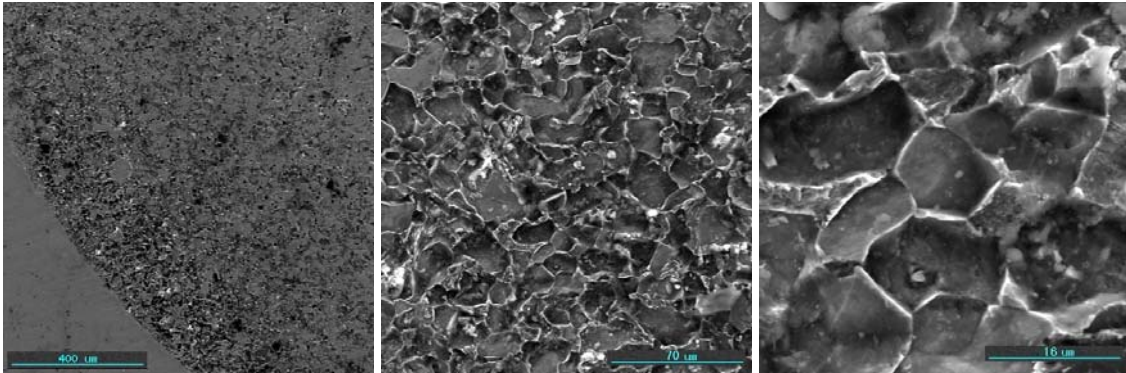


FIGURA 5.36 – Micrografia da amostra padrão, sem filme e sem tratamento, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

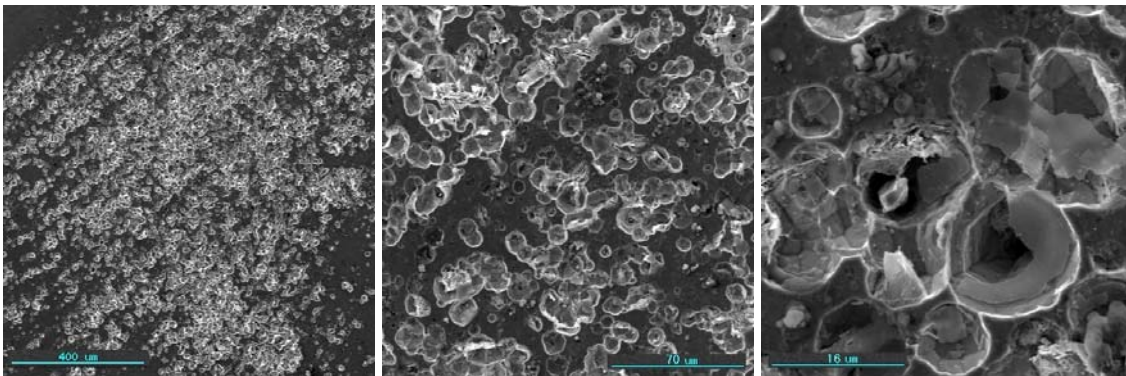


FIGURA 5.37 – Micrografia da amostra A – sem filme de Cr, tratada no sistema 3IP, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

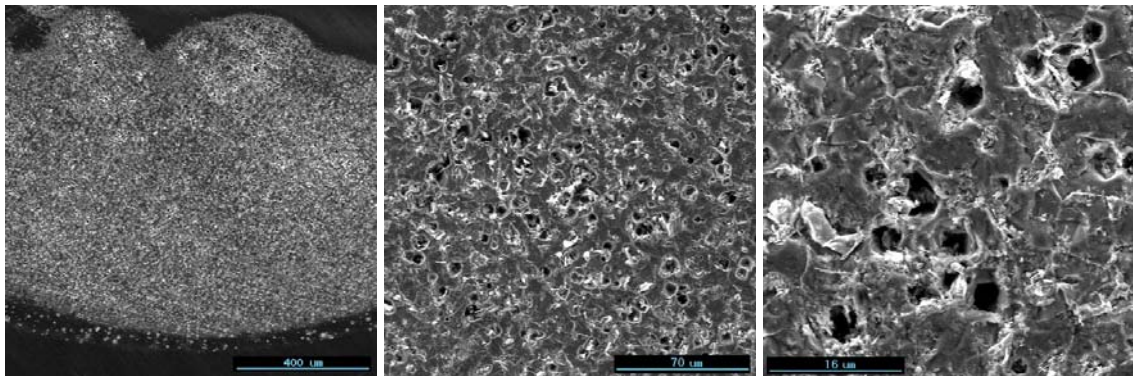


FIGURA 5.38 – Micrografia da amostra B – sem filme de Cr, tratada no sistema 3IPAE, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

Na amostra com filme de 10 nm depositado e não tratado (Figura 5.39) houve corrosão em toda área exposta ao meio, com formação dos buracos semelhantes a pites. A superfície da amostra antes da corrosão apresenta muitos macroporos, resultado de um filme não uniforme. A micrografia da amostra tratada em sistema 3IP (experimento C) é apresentada na Figura 5.40 e mostra muitos macroporos na superfície (filme não uniforme) e a corrosão ocorreu em uma pequena parte da área exposta ao meio corrosivo, especialmente nos poros e defeitos. A superfície da amostra do experimento D (3IPAE – Figura 5.41) também apresentava muitos macroporos antes da corrosão e toda a área exposta foi atacada. Contornos de grão do aço foram revelados, possivelmente porque o Cr sofreu *sputtering* ou foi implantado completamente na amostra (resultado a ser confirmado por AES). A corrosão revelou estruturas semelhantes aos contornos de grãos do metal.

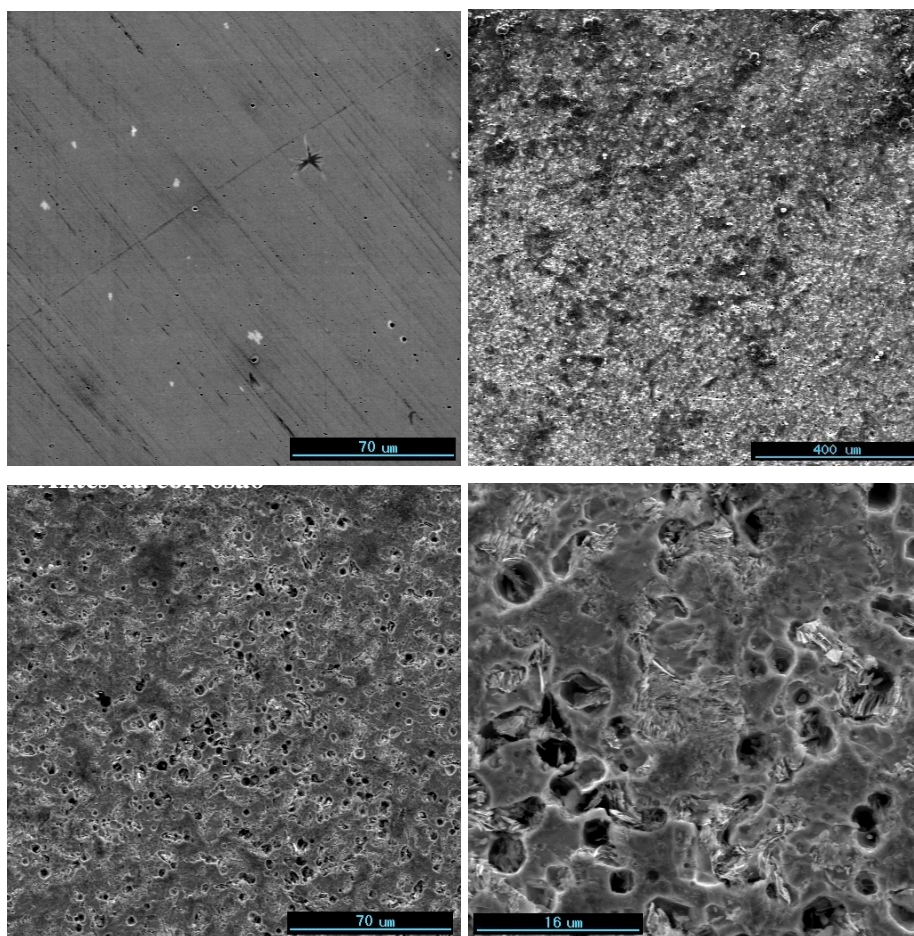


FIGURA 5.39 – Micrografia da amostra com filme de 10 nm de Cr, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

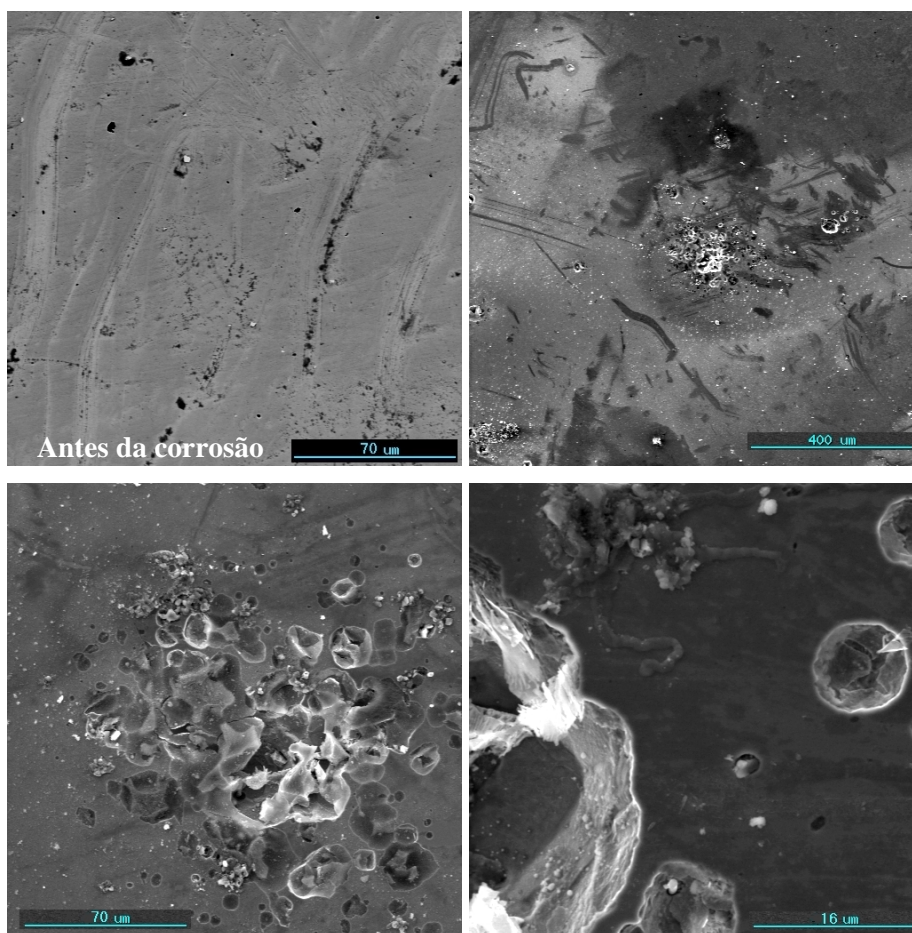


FIGURA 5.40 – Micrografia da amostra C – com filme de 10 nm de Cr, tratada em sistema 3IP, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

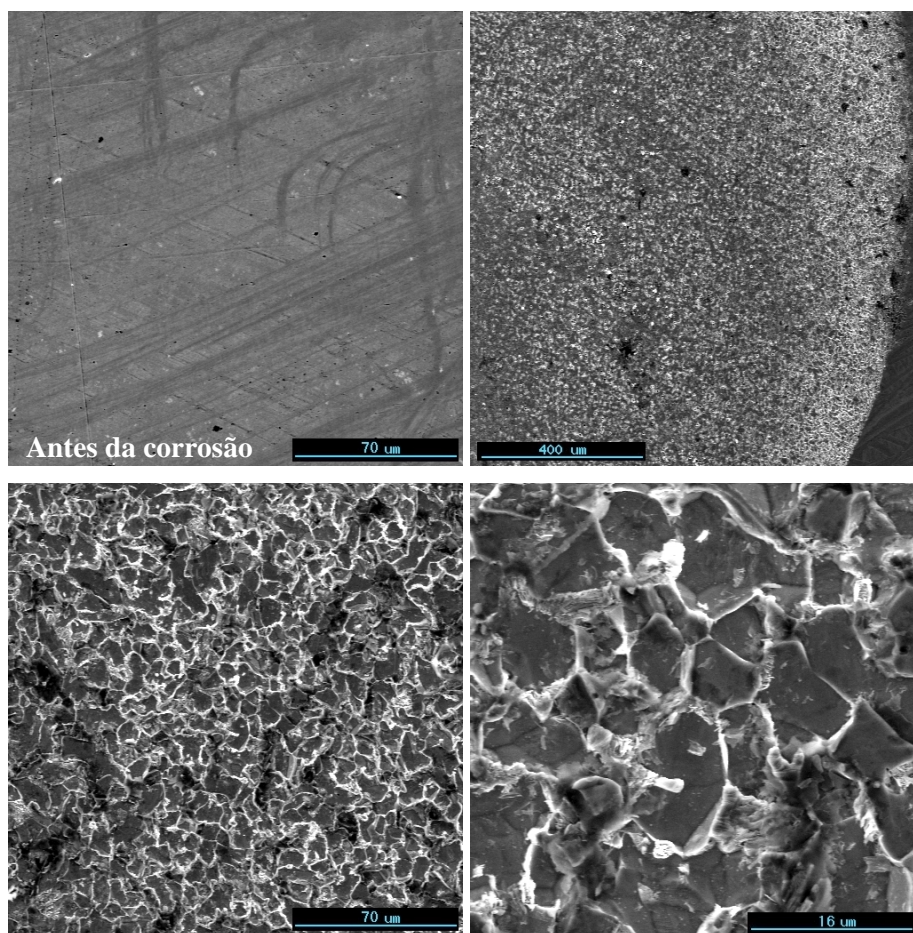


FIGURA 5.41 – Micrografia da amostra D – com filme de 10 nm de Cr, tratada em sistema 3IPAE, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

A Figura 5.42 mostra que o filme de 30 nm apresenta superfície mais uniforme, com menos defeitos. O ataque corrosivo se deu em toda área exposta e apresentou estruturas parecidas com contornos de grão, revelando também alguns poros atacados. Após o tratamento do filme de 30 nm no sistema 3IP (experimento E), a micrografia (Figura 5.43) mostra que a corrosão foi localizada em pequena parte da área exposta ao meio corrosivo. Antes da corrosão, a superfície apresentava macroporos e a corrosão se deu ao redor deles, semelhante à corrosão por pites. Quando tratado em energia mais alta (3IPAE, experimento F) a micrografia mostrou que a superfície da amostra estava muito parecida com a do tratamento anterior (E), mas também revelou estruturas semelhantes aos contornos de grãos do aço (Figura 5.44).

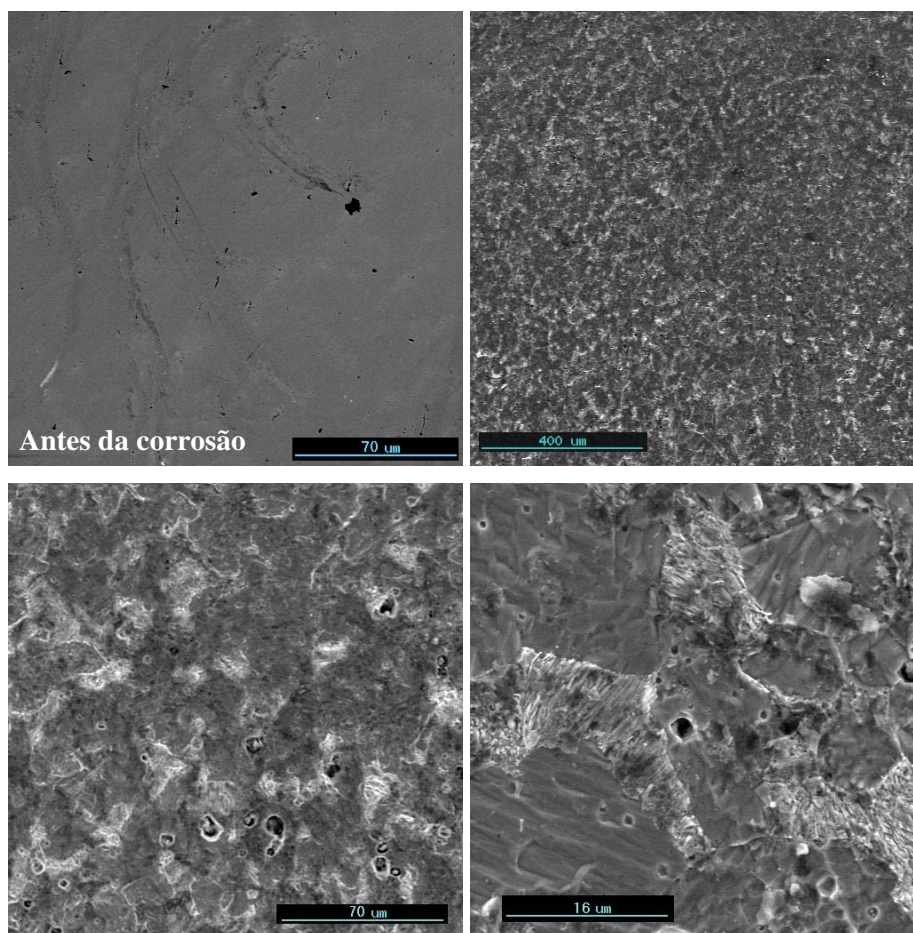


FIGURA 5.42 – Micrografia da amostra com filme de 30 nm de Cr, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

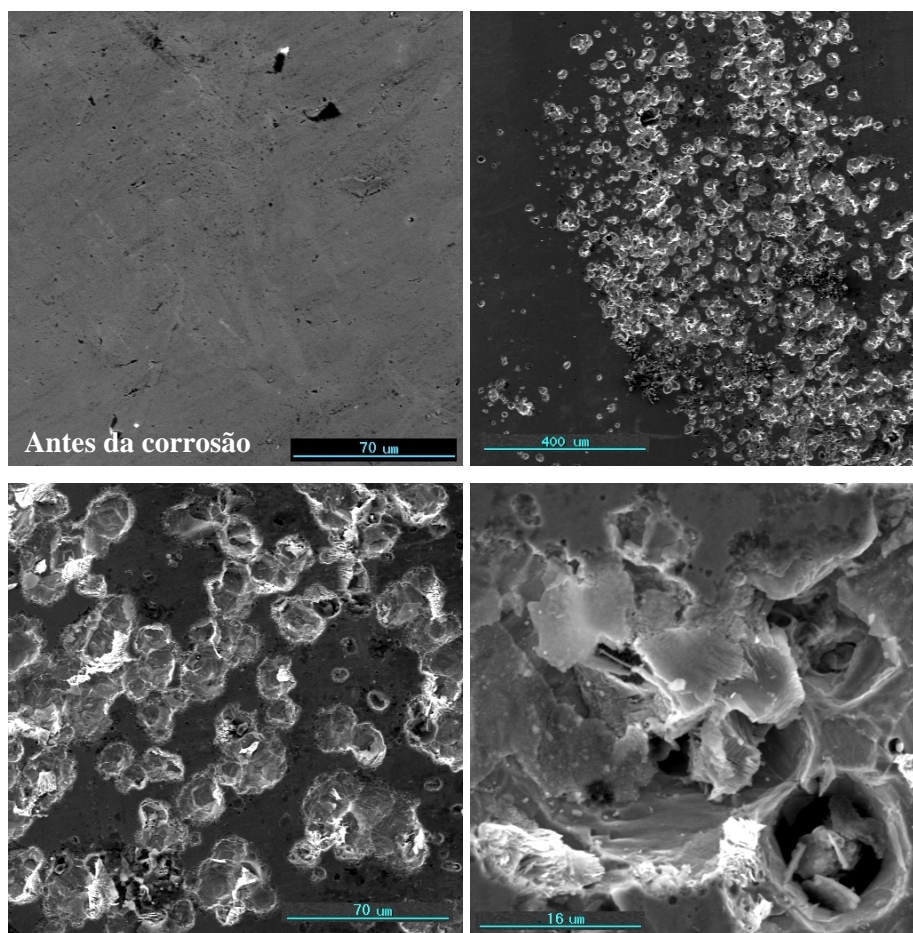


FIGURA 5.43 – Micrografia da amostra E – com filme de 30 nm de Cr, tratada em sistema 3IP, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

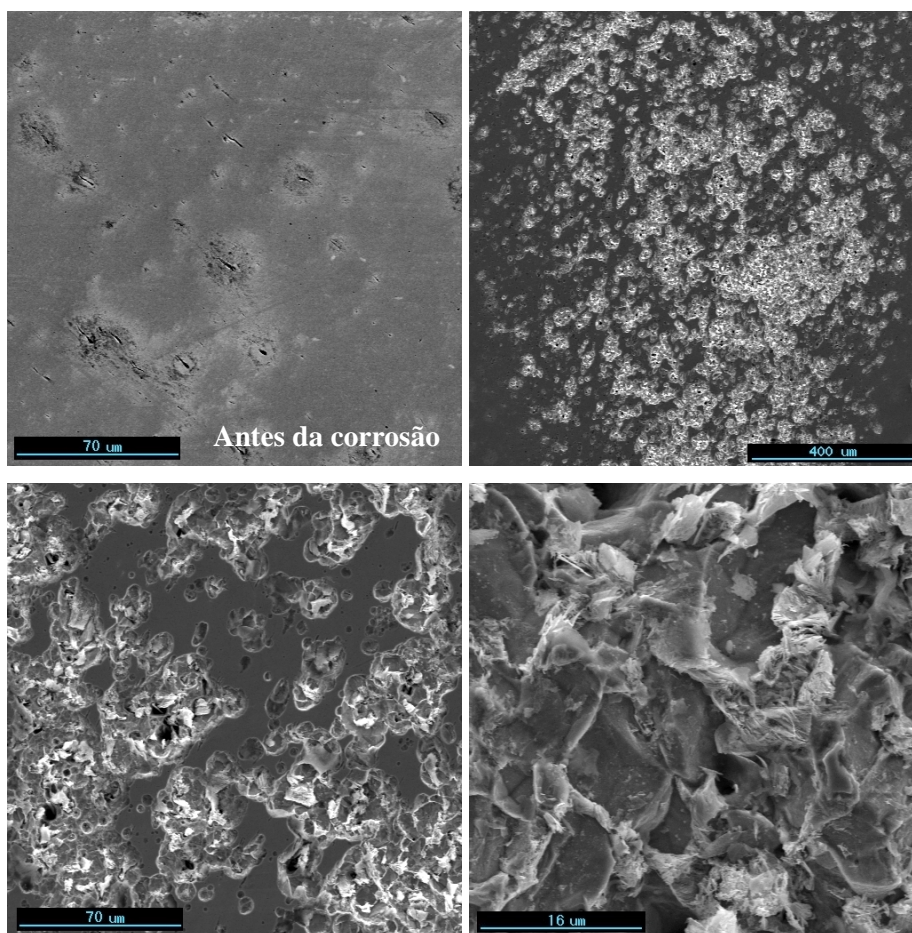


FIGURA 5.44 – Micrografia da amostra F – com filme de 30 nm de Cr, tratada em sistema 3IPAE, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

Para o filme de 50 nm, mais espesso, a superfície apresentou-se mais uniforme e com menos defeitos (Figura 5.45). A corrosão ocorreu em parte da área exposta, aumentou a rugosidade da superfície e foi mais profunda nos poros, revelando os defeitos da superfície e atacando-os. O tratamento em sistema 3IP das amostras com filme de 50 nm (experimento G) apresentou corrosão em pequena parte da área exposta ao meio, aumentando a rugosidade da área atacada, revelando poros e defeitos, sendo severa ao redor deles. É possível observar o que restou do filme pseudo-passivo aderido à superfície durante o ensaio da corrosão (área mais clara na Figura 5.46 A micrografia da pequena área atacada da amostra com filme de 50 nm e tratada no sistema 3IPAE (experimento H) mostra contornos de grão revelados na superfície e produtos da

corrosão pouco aderidos (área mais clara na Figura 5.47): filme pseudo-passivo aderido á superfície que não se solubilizou totalmente no meio corrosivo.

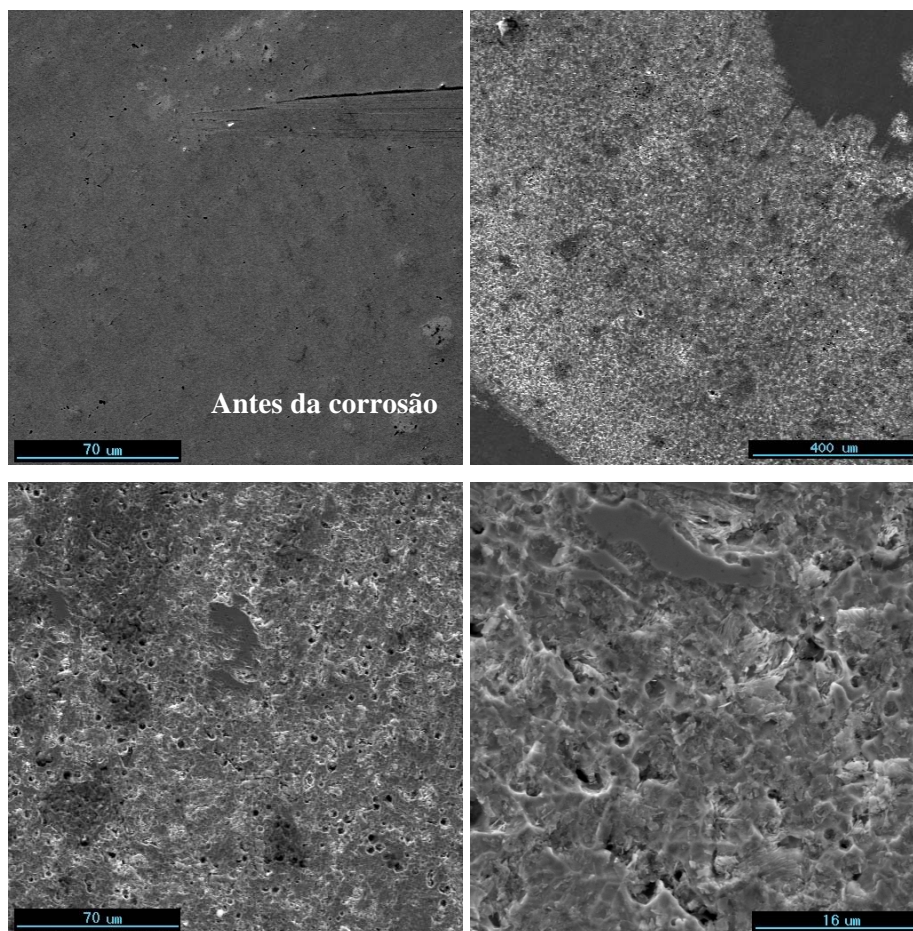


FIGURA 5.45 – Micrografia da amostra com filme de 50 nm de Cr, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

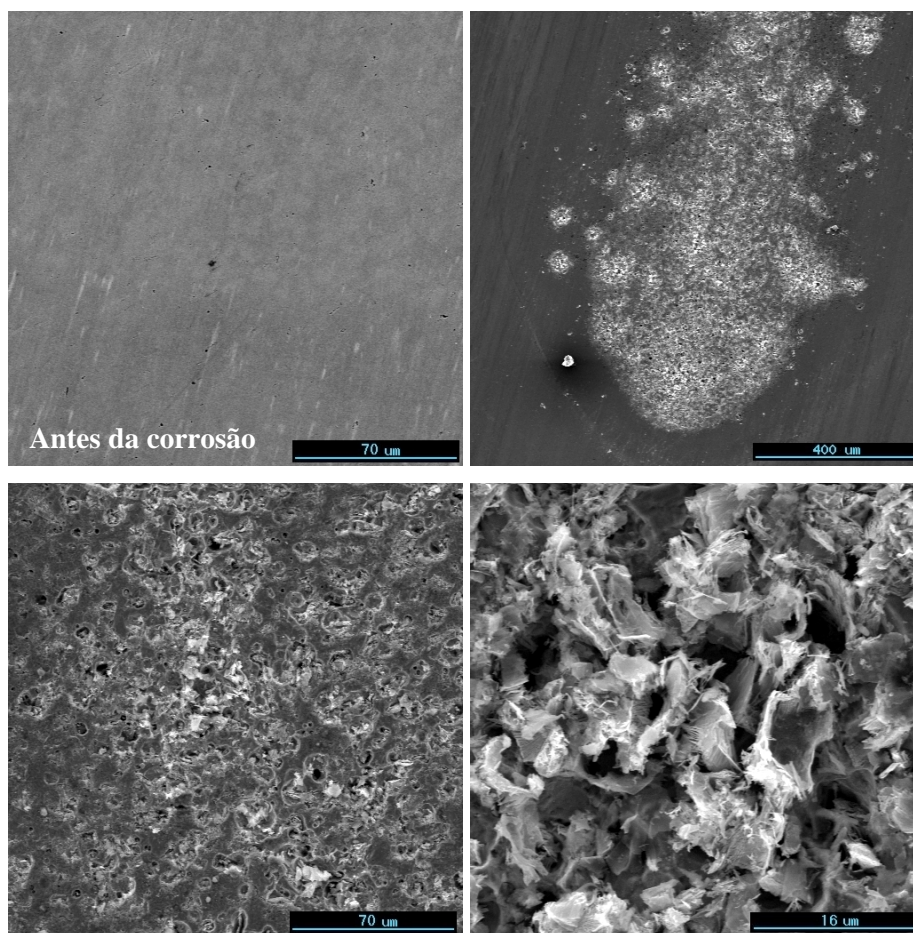


FIGURA 5.46 – Micrografia da amostra G – com filme de 50 nm de Cr, tratada no sistema 3IP, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

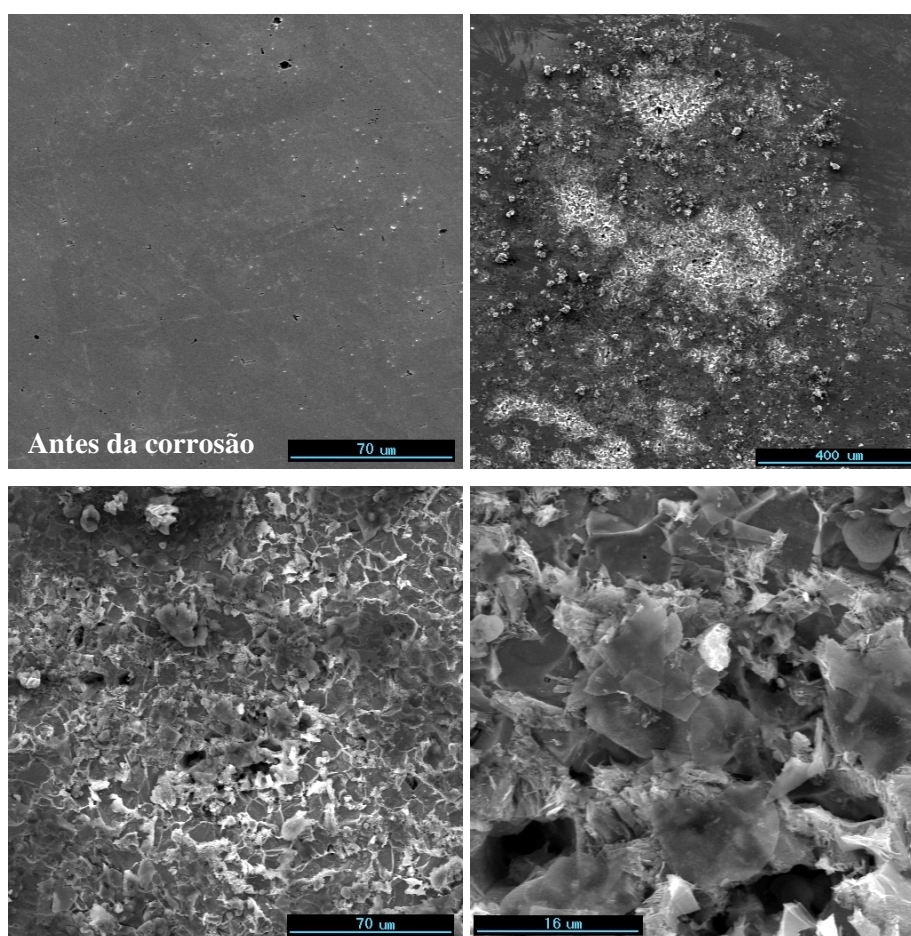


FIGURA 5.47 – Micrografia da amostra H – com filme de 50 nm de Cr, tratada em sistema 3IPAE, após o ensaio de corrosão (Ampliação de 500x, 100x, 500x e 2000x, respectivamente).

5.2.5 Espectroscopia de Elétrons Auger

O perfil de concentração dos elementos presentes na amostra do experimento A, tratada no sistema 3IP e sem filme de cromo é mostrado na Figura 5.48. Pode-se observar que o oxigênio está presente em grande quantidade na superfície, em torno de 40%at, como resultado de oxidação e contaminação por gás residual.

Um pico de concentração de nitrogênio foi detectado à 20 nm de profundidade, sendo próximo de 16%at. O nitrogênio foi detectado até o fim do teste, mas em quantidade muito pequena, próxima de 0,6%at. Em maior concentração, o nitrogênio alcançou uma

profundidade de 130 nm, assim como o oxigênio, que acompanhou o perfil do nitrogênio. No sistema 3IP a temperatura alcançada pelo porta-amostras devido ao bombardeio do plasma, na energia de 15 kV, foi de 400°C após 120 minutos. Com essa temperatura, a difusão do nitrogênio para dentro do aço é favorecida. A simulação pelo código SRIM mostrou que, em 15 kV, a profundidade alcançada pelo nitrogênio seria pouco maior que 30 nm, resultando em um alcance total dos íons de 35 nm. Como a difração de raios-X não mostrou a formação de nitretos, o nitrogênio possivelmente ocupa os interstícios da rede cristalina. A grande quantidade de carbono na superfície deve-se provavelmente à contaminação por óleo da bomba difusora e o níquel detectado provém do aço inox do porta-amostras.

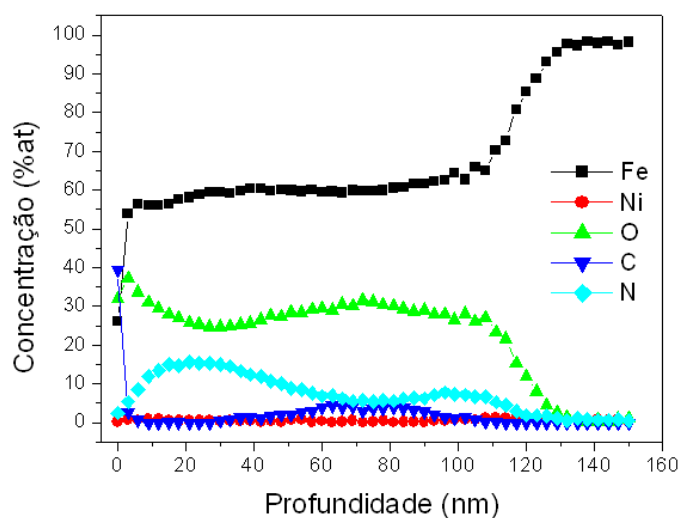


FIGURA 5.48 – Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IP, sem filme de cromo (experimento A).

A Figura 5.49 mostra o perfil de concentração das espécies implantadas na amostra do experimento B, realizado em sistema 3IPAE e sem filme de cromo. A quantidade de oxigênio presente ainda é bastante grande, em torno de 40%at, próximo à superfície. O oxigênio foi detectado em pequenas quantidades (menos de 1%at) até o fim do teste, mas até a profundidade de 10 nm, foi detectado em torno de 3%at. O nitrogênio foi detectado também até o fim do teste, atingindo um pico de 20%at a 10 nm de profundidade. No tratamento em alta energia, a temperatura do porta-amostras não

atinge mais do que 100°C e essa temperatura não é suficiente para estimular a difusão do nitrogênio para dentro da amostra. A simulação pelo código SRIM resultou em um alcance médio (pico de concentração) dos íons de 23 nm, maior do que aquele apresentado pelo perfil de profundidade. Essa amostra apresentou a formação de uma pequena região pseudo-passiva no teste de corrosão, provavelmente devido à presença do nitrogênio mais próximo da superfície. Na amostra do experimento A, houve maior penetração do nitrogênio, mas em quantidades de pico menores do que as obtidas no experimento B. Assim como visto no perfil anterior, o oxigênio aparece em grande quantidade, mas o pico do nitrogênio penetra mais do que o oxigênio.

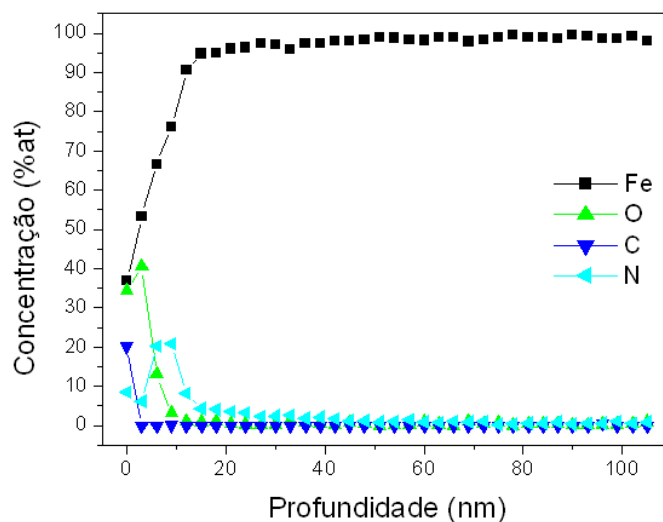


FIGURA 5.49 – Perfil de profundidade da amostra tratada no sistema 3IPAE, sem filme de cromo (experimento B).

Para a amostra do experimento C, com filme de cromo de 10 nm de espessura e tratamento em energia moderada (3IP) o perfil de concentração (Figura 5.50) dos elementos mostrou que o oxigênio está presente na superfície em grande quantidade (~40%at). O oxigênio foi detectado até o fim do teste em pequena quantidade (menor que 1%at), mas em quantidade significativa, alcançou a profundidade aproximada de 40 nm.

A simulação pelo código SRIM mostrou que o pico de concentração dos íons para esse experimento seria em 11 nm, mas o perfil de concentração obtido por AES após o

experimento mostrou que o pico de concentração de nitrogênio, com 14%at, está em 15 nm de profundidade e foi detectado ao longo de toda a profundidade estudada em pequenas quantidades (menor que 1%at). Neste caso, a temperatura alcançada pelo porta-amostras, devido ao bombardeio do plasma, atingiu 300°C e não foi suficiente para favorecer a difusão de nitrogênio para dentro do aço e a profundidade alcançada foi pequena.

O filme de cromo antes depositado na superfície se perdeu, possivelmente, por *sputtering* preferencial. Próximo à superfície, entre 3 nm e 24 nm de profundidade, o cromo foi detectado em pequenas quantidades, atingindo um pico de 1,2%at em 18 nm de profundidade, próximo ao pico de concentração do nitrogênio (resultado muito sutil visto na Figura 5.50). Isso significa que, mesmo com a perda de mais de 98% do filme de cromo, a implantação por *recoil* ocorreu, mas o *sputtering* prevaleceu. Apesar disso, a resistência à corrosão e a nanodureza dessa amostra aumentaram. Mesmo em pequena quantidade, a implantação de cromo por *recoil*, aliada à implantação de nitrogênio iônico, melhorou algumas propriedades do aço carbono.

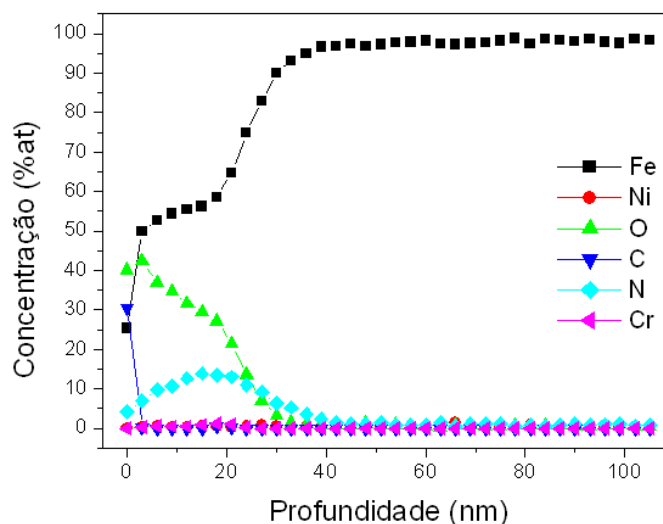


FIGURA 5.50 – Perfil de profundidade da amostra tratada em sistema 3IP, com filme de cromo de 10 nm de espessura (experimento C).

A Figura 5.51 mostra o perfil de profundidade dos elementos presentes na amostra do experimento D, realizado em sistema 3IPAE com filme de 10 nm de cromo depositado

na superfície. Neste perfil pode-se observar que o cromo implantado por *recoil* permanece na superfície da amostra porque no sistema 3IPAE os efeitos de *sputtering* não são tão pronunciados quanto no sistema 3IP de energia moderada. A concentração de cromo atingiu 40%at com penetração máxima de 15 nm. Observa-se também a presença do ferro, do nitrogênio e do oxigênio dentro do filme, confirmando a obtenção da camada de mistura de átomos obtida pelo *ion mixing*. O nitrogênio atingiu um pico de concentração de 21%at próximo à superfície, coincidindo com o pico de concentração do oxigênio, de 30%at. O código SRIM previu um pico de concentração de nitrogênio em 24 nm de profundidade, resultado não obtido pelo experimento, visto que a simulação apresenta uma aproximação dos resultados reais e não leva em conta vários parâmetros experimentais. Como visto nos resultados da corrosão (Figura 5.30), o potencial de corrosão do filme tratado em alta energia atingiu o mesmo valor que o potencial de corrosão da amostra tratada em energia moderada, que perdeu todo o seu filme na superfície e teve apenas uma pequena quantidade de cromo implantada no aço por *recoil*. O fato da densidade de corrente de corrosão dessa amostra com o filme tratado apresentar o mesmo valor do filme não tratado é devido à presença do filme remanescente na superfície.

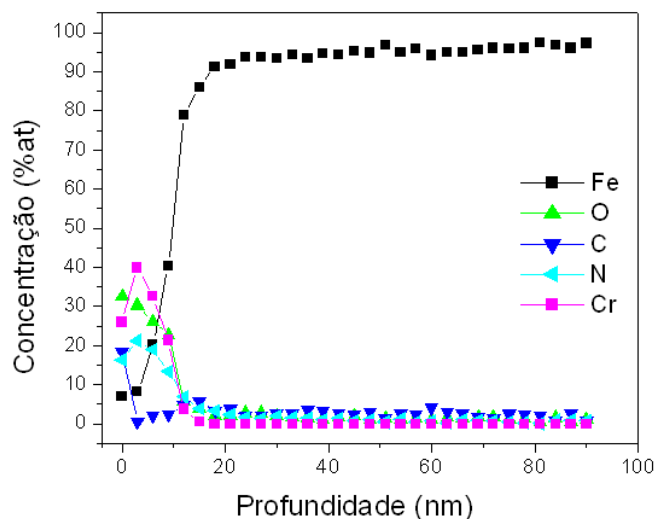


FIGURA 5.51 – Perfil de profundidade da amostra tratada em sistema 3IPAE, com filme de cromo de 10 nm de espessura (experimento D).

O perfil de profundidade da amostra tratada no experimento E (filme de 30 nm, sistema 3IP) também apresentou uma grande quantidade de oxigênio na superfície, em torno de 40%at, acompanhando o perfil de nitrogênio, como pode ser visto na Figura 5.52.

O nitrogênio foi detectado até o fim do teste, mas, em quantidades significativas, alcançou uma profundidade de 60 nm, com pico de concentração de 15% em 30 nm de profundidade. O alcance médio dos íons previsto pelo SRIM foi de 12 nm, menos da metade do resultado obtido no experimento.

Assim como na amostra do experimento C, parte do filme de cromo depositado na superfície se perdeu por *sputtering* preferencial. Entretanto, o cromo foi detectado no interior da amostra, entre 20 nm e 50 nm de profundidade, com um pico de concentração de 8%at em 30 nm, coincidindo com o pico de nitrogênio. Apesar de não estar presente em região mais próxima da superfície, o cromo presente na amostra foi suficiente para melhorar suas propriedades anti-corrosivas e mecânicas.

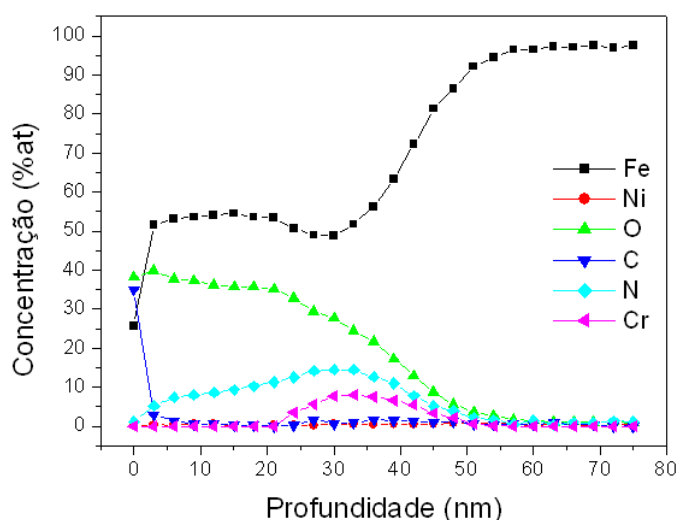


FIGURA 5.52 – Perfil de profundidade da amostra tratada em sistema 3IP, com filme de cromo de 30 nm de espessura (experimento E).

Este perfil é intermediário entre o resultado obtido por Gomes *et al* (2005), em que o perfil de cromo apresentado é preenchido até a superfície. Naquele experimento foi implantado nitrogênio com pulsos de 40 kV, 5 μ s e 400 Hz em plasma de

radiofrequência, no filme de cromo de 50 nm de espessura. Este perfil de profundidade é apresentado na Figura 5.53a, juntamente com o perfil de profundidade de uma amostra com filme depositado e não tratado (Figura 5.53b). Esses resultados mostram que é possível obter uma boa implantação de cromo por *recoil* mesmo com energia mais baixa, ajustando-se a espessura do filme e o tempo de tratamento.

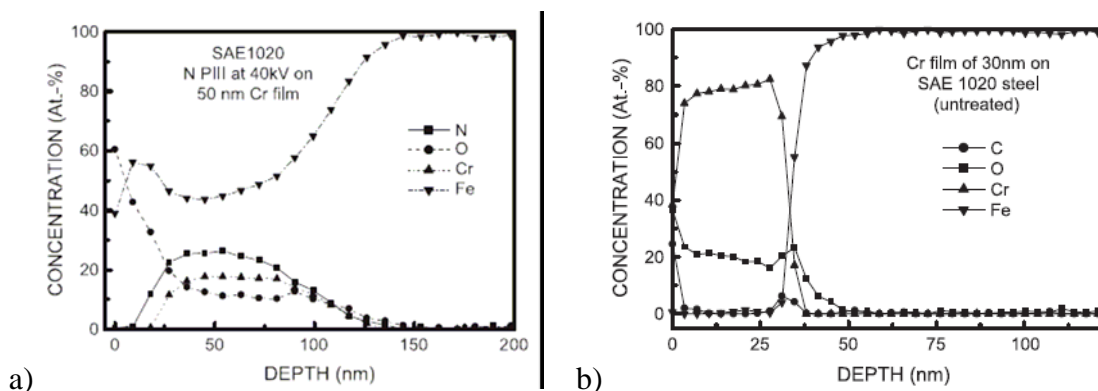


FIGURA 5.53 – Perfil de profundidade de (a) amostra tratada em 40 kV, 5 μ s e 400 Hz, com filme de cromo de 50 nm de espessura e (b) amostra com filme de 30 nm de espessura não tratado

Fonte: Gomes *et al.* (2005).

A Figura 5.54 ilustra o perfil de concentração das amostras tratadas no experimento F, realizado em sistema 3IPAE com filme de 30 nm de espessura. Observa-se que uma grande quantidade do filme ainda permanece na superfície da amostra e também uma camada de mistura obtida por *ion mixing* de aproximadamente 20 nm de espessura. O nitrogênio foi detectado dentro do filme, atingindo um pico de 32%at em 10nm de profundidade (embora o SRIM tenha previsto um pico de contração em 25 nm de profundidade), e ultrapassou o filme em quantidades muito pequenas, sendo detectado até o fim do teste. Como a temperatura atingida nos tratamentos em alta energia é baixa, a difusão do nitrogênio para dentro do aço não é significativa. O oxigênio está presente em maior quantidade na superfície, possivelmente por causa da oxidação do filme e é também implantado durante o tratamento. Dentro da camada de mistura, o oxigênio está presente em quantidade maior que o nitrogênio. Com maior quantidade de cromo,

oxigênio e nitrogênio na superfície, essa amostra apresentou potencial de corrosão maior que o da amostra tratada em energia moderada (experimento E).

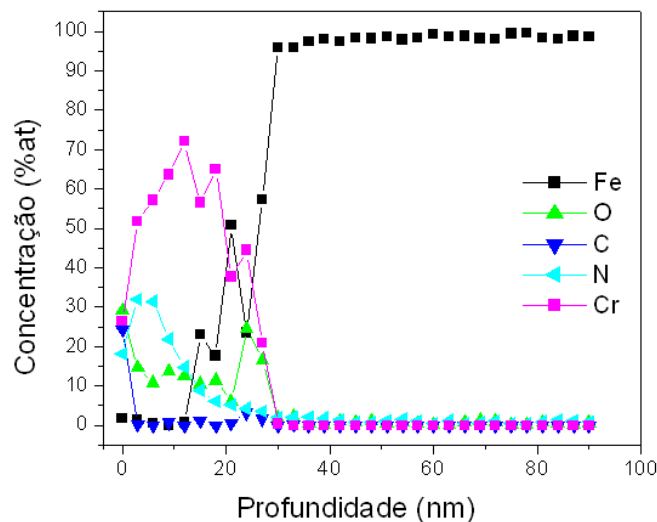


FIGURA 5.54 – Perfil de profundidade da amostra tratada em sistema 3IPAE, com filme de cromo de 30 nm de espessura (experimento F).

O perfil de profundidade da amostra com filme de 50 nm tratado em energia moderada (sistema 3IP – experimento G) é mostrado na Figura 5.55. Pode-se observar que o efeito do *sputtering* preferencial do cromo novamente retirou todo o cromo da superfície e somente uma pequena quantidade desse elemento foi implantada. O cromo atingiu um pico de 7%at, estando presente entre 9 nm e 24 nm de profundidade, não sendo mais detectado durante o teste. O nitrogênio atingiu um pico de 20%at a 12 nm de profundidade, na mesma profundidade prevista pela simulação do SRIM, sendo detectado ao longo de todo o teste. O oxigênio foi também detectado durante todo o teste, mas aparece em maior quantidade na superfície da amostra, em torno de 40%at. Essa amostra apresentou a formação de uma região pseudo-passiva no teste de corrosão (Figura 5.32). Analisando os resultados de corrosão e AES, observa-se que, na ausência do cromo, o nitrogênio implantado em concentração de aproximadamente 20%at, aliado à presença do oxigênio na superfície, protege a superfície do aço carbono contra a corrosão. Nessa amostra, mesmo com a remoção do cromo da superfície, o tratamento 3IP aumentou a resistência à corrosão ao elevar o potencial de corrosão (sendo

equivalente ao das amostras com filme não tratado e com filme tratado em alta energia) e tornando o material pseudo-passivo.

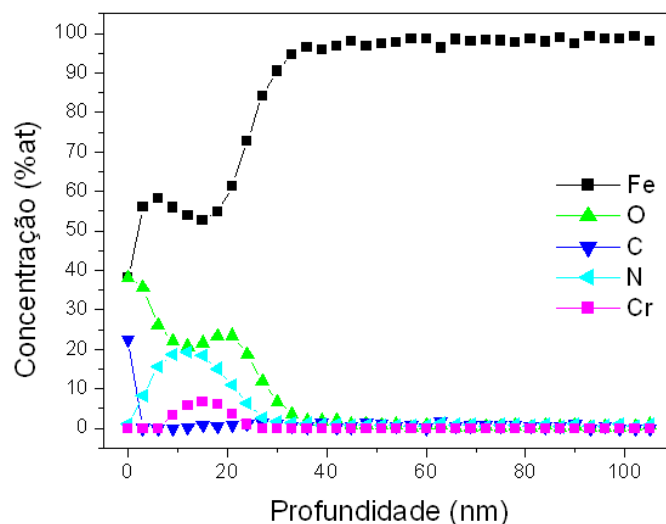


FIGURA 5.55 – Perfil de profundidade da amostra tratada em sistema 3IP, com filme de cromo de 50 nm de espessura (experimento G).

O perfil de profundidade mostrado na Figura 5.56 é da amostra tratada no experimento H (sistema 3IPAE), com filme de cromo de 50 nm de espessura. Pode-se notar a presença do filme de cromo e a quantidade menor de oxigênio na superfície, assim como visto nos outros perfis das amostras tratadas em alta energia. No sistema 3IPAE, o vácuo é melhor e a quantidade de gás residual presente é menor. Assim, a contaminação é minimizada. A quantidade de oxigênio é maior na superfície e na interface de separação entre o filme e o substrato devido à oxidação superficial dos metais, com a oxidação do ferro ocorrendo antes do depósito do filme.

O nitrogênio atingiu um pico de concentração de ~30%at muito próximo à superfície (6 nm de profundidade – em oposição ao previsto pela simulação, de 25 nm), mas ultrapassou o filme e foi detectado até o fim do teste em quantidades menores que 1%at. A maior parte dos íons implantados foi retida pelo filme.

Neste experimento, implantação por *recoil* foi menor e a camada de mistura Fe-Cr foi muito pequena. A perda de cromo desta vez foi menor. No sistema 3IPAE a largura do

pulso e a frequência são muito menores que no sistema 3IP, diminuindo assim os efeitos de *sputtering* sobre as amostras.

Devido à presença remanescente do filme de cromo na superfície, as curvas de polarização mostradas na Figura 5.32 para as amostra com somente o filme depositado e a amostra com filme tratada em sistema 3IPAE apresentaram as mesmas características e a microindentação teve pouca variação.

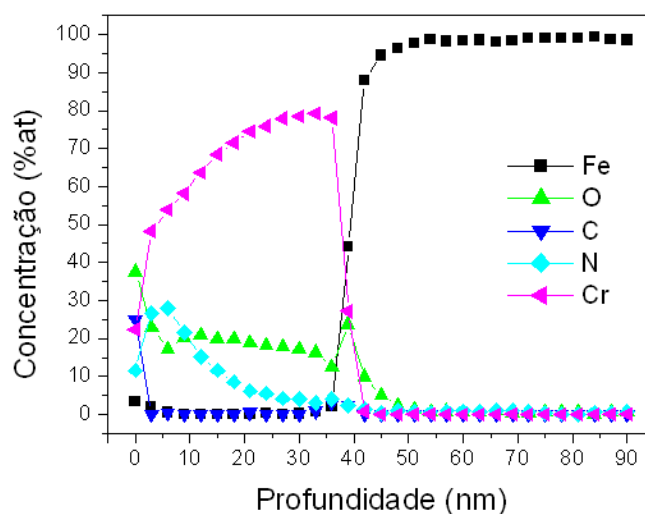


FIGURA 5.56 – Perfil de profundidade da amostra tratada em sistema 3IPAE, com filme de cromo de 50 nm de espessura (experimento H).

Neste caso e nas amostras dos experimentos D e F, a implantação de nitrogênio promoveu um *stitching* do filme de cromo no substrato de aço. Isso quer dizer que o filme foi “costurado” ao substrato, ancorando-o de maneira mais forte que a simples deposição do filme na superfície. Esse ancoramento do filme evita sua delaminação e pode ser revisto na Figura 5.57. Além do nitrogênio, o filme também recebeu implantação de oxigênio e as características do filme mudaram, propiciando a obtenção de propriedades melhores do filme.

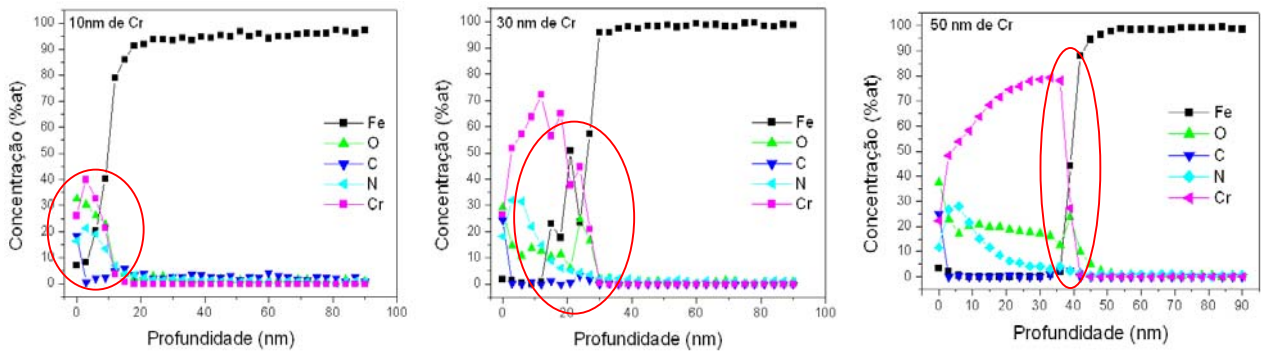


FIGURA 5.57 – Perfil de concentração das espécies implantadas nos tratamentos realizados em sistema de alta energia (3IPAE): ancoramento do filme no substrato obtido por *ion stitching*.

A partir desses resultados pode-se concluir que o sistema 3IP promove a implantação por *recoil* dos átomos de cromo, mas os efeitos de *sputtering* são muito intensos, mesmo para as amostras com filme mais espesso (Figura 5.58). No sistema 3IPAE é possível também a implantação por *recoil* em filmes mais finos e as amostras não sofrem tantos efeitos do *sputtering* provocado pelo plasma. Um bom sistema de vácuo é importante para minimizar a contaminação por gás residual e o acondicionamento das amostras em atmosfera de baixa umidade diminui a oxidação natural das superfícies metálicas.

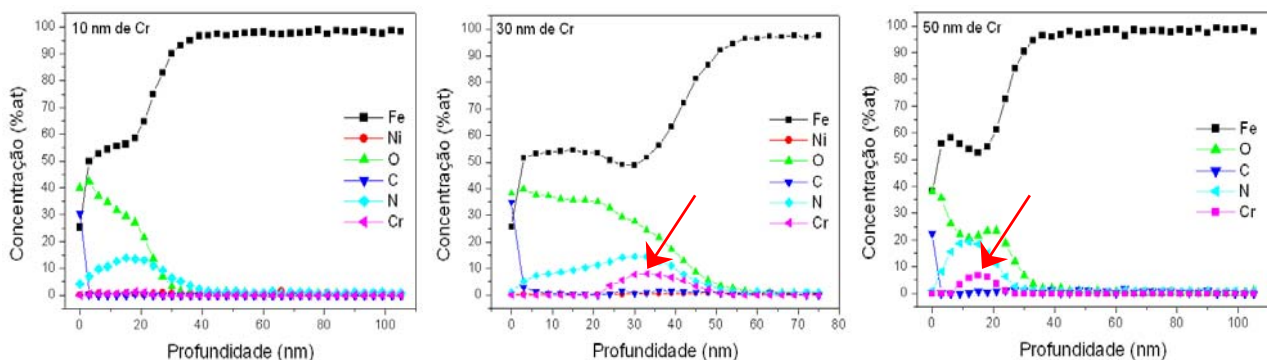


FIGURA 5.58 – Perfil de concentração das espécies implantadas nos tratamentos realizados em sistema de energia moderada (3IP): implantação por *recoil* e perda do filme por *sputtering*.

O oxigênio presente na superfície não é de todo ruim. Sabe-se o que cromo é um elemento de liga utilizado em aços para aumentar a resistência à corrosão porque oxida-se em contato com o oxigênio. O oxigênio presente na amostras pode estar ligado ao cromo na forma de óxido de cromo (Cr_2O_3) formando uma fina camada. Essa camada de óxido de cromo tem a função de proteger o aço da corrosão. Aliada à implantação de nitrogênio, essa camada se torna ainda mais protetora, como visto nos resultados da corrosão descritos anteriormente.

A partir de todos os resultados apresentados para o aço carbono, é possível dizer que a melhor espessura do filme de cromo foi a de 30 nm, pois as amostras com filme dessa espessura apresentaram bons resultados em todas as caracterizações:

- Corrosão: todas as amostras apresentaram aumento do potencial de corrosão, sendo que a amostra tratada no sistema 3IPAE apresentou o maior aumento dentre todas as amostras tratadas para o trabalho, reduzindo a tendência do material em sofrer corrosão;
- Tribologia:
 - Houve redução no coeficiente de fricção para o filme não tratado (-56%) e para filme tratado no sistema 3IP (-33%). O filme tratado no sistema 3IPAE apresentou o mesmo coeficiente de fricção do padrão;
 - O desgaste do filme não tratado e do filme tratado no sistema 3IP não foi significativo e a amostra tratada no sistema 3IPAE apresentou redução na taxa de desgaste;
- Todas as amostras apresentaram aumento da nanodureza: filme não tratado e filme tratado no sistema 3IPAE: +43%, filme tratado no sistema 3IP: +22%;
- Perfil de profundidade por AES mostrou que:

- Para amostra tratada no sistema 3IP houve implantação por *recoil* de aproximadamente 10%at de cromo e picos de concentração de 15%at de nitrogênio e 40%at de oxigênio na superfície;
- Para amostra tratada no sistema 3IPAE houve formação de *ion mixing* com espessura de aproximadamente 20 nm e apresentou superfície rica em cromo e nitrogênio.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, pode-se chegar às conclusões importantes para cada um dos materiais estudados nesta dissertação de Mestrado, assim como uma conclusão geral do estudo, apresentadas a seguir.

6.1 Silício

A partir dos resultados obtidos para o silício nos experimentos realizados, pode-se concluir que o método de implantação por *recoil* via implantação iônica por imersão em plasma é possível e fornece bons resultados de implantação; a energia mínima necessária para implantar átomos de cromo por *recoil*, com plasma de nitrogênio, deve ser bastante alta e deve aumentar com o aumento da espessura do filme; maior pressão de trabalho resulta na formação de um plasma mais denso e de implantação mais efetiva; maior tempo de tratamento resulta em maior número de íons de nitrogênio e átomos de cromo implantados no substrato de silício, como mostrado pelos resultados de AES e difração de raios-X de alta resolução.

6.2 Aço Carbono SAE 1020

A partir dos resultados obtidos para o aço carbono nos experimentos realizados durante a execução deste trabalho, pode-se concluir que o bombardeio de íons energéticos de nitrogênio promove a implantação de átomos de cromo de um filme depositado na superfície das amostras, pelo processo de implantação por *recoil*. A introdução dos átomos de cromo, aliada à introdução de íons nitrogênio altera as propriedades mecânicas, tribológicas e anti-corrosivas de forma positiva. O objetivo de aumentar a resistência à corrosão do aço carbono foi atingido com bons resultados. O aumento da resistência ao desgaste foi obtido para alguns tratamentos, inclusive a redução no

coeficiente de fricção para algumas amostras. Todos os tratamentos resultaram em aumento da dureza superficial medida por nanoindentação, utilizada para camadas muito finas. A espessura das camadas tratadas foi verificada com a Espectroscopia de Elétrons Auger, que confirmou também a implantação dos átomos de cromo por *recoil*. Por meio dos perfis de concentração de AES também foi possível observar a formação do *ion mixing*, ou seja, da camada intermediária de mistura de átomos do filme e do substrato para amostras tratadas em alta energia. Além disso, a implantação de oxigênio em todas as amostras também ajudou a melhorar as propriedades anti-corrosivas do material, mostrando que nem sempre o oxigênio é prejudicial.

6.3 Conclusões gerais

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que a implantação de átomos metálicos presente num filme depositado na superfície da amostra pelo processo de implantação por *recoil* é possível, mas gera resultados diferentes para materiais diferentes. Características dos átomos componentes dos materiais têm grande influência nos resultados. Átomos pesados são mais difíceis de serem deslocados no impacto com íons energéticos do que átomos leves. Isso influencia também na profundidade alcançada pelos íons e na espessura da camada de mistura de átomos. A formação de compostos ou de solução sólida na superfície tratada influencia também nos resultados, mas ambas resultam em pontos positivos.

A difração de raios-X de alta resolução na configuração de *Rocking Curve* mostra, por meio das distorções assimétricas do pico, a implantação por *recoil* do cromo em silício após os tratamentos em alta energia, mas a confirmação da ocorrência de *recoil* e de *ion mixing* é obtida apenas com a espectroscopia de elétrons Auger. Os testes de indentação no aço carbono mostram a melhora nas propriedades mecânicas (dureza) da superfície tratada, sendo a nanoindentação mais precisa que a microindentação em amostras tratadas por 3IP (que forma camadas tratadas muito finas). A técnica do *pin-on-disk* nos ensaios de tribologia mostrou-se adequada para os testes e forneceu bons resultados do coeficiente de fricção e da taxa de desgaste, mostrando que os tratamentos 3IP

realizados neste trabalho também melhoraram as propriedades tribológicas do aço carbono. Para a avaliação da resistência à corrosão em meio salino, as curvas de polarização obtidas pela técnica de polarização potenciodinâmica anódica mostraram-se adequadas porque permitem uma avaliação qualitativa e quantitativa do processo de corrosão. Os tratamentos realizados neste trabalho aumentaram a resistência à corrosão do aço carbono mais que a simples deposição de cromo metálico na superfície. A confirmação de ocorrência dos processos de implantação por *recoil*, *ion mixing* e *ion stitching* foi obtida pela espectroscopia de elétrons Auger ao mostrar o perfil de concentração e profundidade das espécies presentes nas amostras.

O aumento da energia não aumenta, necessariamente, a espessura da camada tratada. A espessura do filme, se muito grande, impede que os íons o atravessem e cheguem ao substrato, concentrando-se na superfície, dentro do filme. É importante que o pico de concentração dos íons esteja próximo à interface filme-substrato para que o processo de *recoil* ocorra. No caso em que a maior parte dos íons pára no filme, há o tratamento do próprio filme que também ajuda a melhorar suas propriedades superficiais. Mesmo que não haja implantação de todos os átomos do filme no substrato, a formação da camada de mistura de átomos (*ion mixing*) promove o ancoramento do filme no substrato. Essa técnica pode ser utilizada para melhorar a aderência de filmes finos em substratos não compatíveis pelo processo do *ion stitching*.

Os resultados apresentados mostraram que a implantação de cromo por *recoil* ocorre mesmo em energias mais baixas, mas nesses casos, a maior parte do filme de cromo é removida da superfície por efeitos de *sputtering*. Em energias mais altas ocorre a implantação por *recoil* e a formação da camada de mistura dos átomos do filme e do substrato sem sofrer muito com os efeitos do *sputtering*. O aumento do tempo de tratamento pode aumentar a espessura dessa camada de mistura e aumentar a quantidade de cromo implantada por *recoil* no substrato de aço, formando assim uma camada rica em cromo e protegida da corrosão.

Assim, a técnica do *ion mixing* utilizada no tratamento das amostras de aço carbono e silício mostrou-se efetiva na melhora das propriedades superficiais dos materiais,

estimulando a continuidade do estudo desse processo, abrindo também possibilidades de estudo da técnica do *ion stitching*.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São apresentadas as seguintes sugestões para prosseguimento dos trabalhos, em face aos resultados já obtidos:

- Estudar o processo de *ion stitching*, que visa aumentar a aderência de filmes ao substrato, independentemente do modo como foram depositados.
- Estudar o processo de *ion stitching* por meio da deposição de filmes finos, depositados por *Electron Beam* e eletrodeposição, e subsequente implantação iônica por imersão em plasma (3IP).
- Estudar o processo de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D), em que a implantação e deposição ocorrem simultaneamente.
- Estender os estudos de *ion stitching* para filmes finos de diferentes materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abramof, E.; Beloto, A. F.; Ueda, M.; Gomes, G. F.; Berni, L. A.; Reuther, H. Analysis of X-ray rocking curves in (001) silicon crystals implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 161-163, p. 1054-1057, Mar. 2000.

Anders, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. 1. ed, New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.

Ashworth, V.; Procter, R. P. M.; Grant, W. A. The Application of Ion Implantation to Aqueous Corrosion. In: Hirvonen, J. K. (Ed.). **Treatise on Materials Science and Technology**, New York: Academic Press, 1980. v. 18, cap. 6, p. 189-190.

ASTM; ASTM. **Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus**: Standard test method (ASTM G99-95a). Philadelphia, PA, 2000. 6 p.

Bartels, W. J. Characterization of thin layers on perfect crystal with a multipurpose high resolution X-ray diffractometer. **Journal Vacuum Science Technology B1**, v. 1, n. 2, p. 338-345, Apr. 1983.

Biersack, J. P.; Haggmark, L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous target. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 174, n. 1-2, p. 257-269, Aug. 1980.

Bittencourt, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 3. ed. New York: Springer-Verlag, 2004. 678 p.

Bhushan, B. **Principles and applications of tribology**, 2. ed, New York: J. Wiley & Sons Inc, 1999. 1020 p.

Briggs, D.; Seah, M. P. **Practical surface analysis – auger and X-Ray photoelectron spectroscopy**, 2 ed, Cichester: J. Wiley & Sons Inc., 1990. 533 p.

Brundle, C. R.; Evans Jr., C.A.; Wilson, S. **Encyclopedia of Materials Characterization**, 1. ed, Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992. 800 p.

Cabo, A. Tratamientos termoquímicos assistidos por plasma. In: Comisión Nacional de Energia Atômica (CNEA)/Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA) (orgs). **Processamiento de Materiales por Plasma**. Buenos Aires, cap. 7, p. 141-157, 2005. (Octavo Curso Latinoamericano).

Callister Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 5. ed, Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002. 589 p.

Cheung, N. W. Processing considerations with plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v.156, n.1-3, p. 24-30, July 2002.

Conrad, J. A. Plasma source ion implantation: A new approach to ion beam modification of materials. **Materials Science Engineering A**, v. 116, p. 197-203, Aug. 1989.

Davis, J. R. Surface engineering of stainless steels. In: **ASM Handbook: surface engineering**. [S.l.]: ASM International, The Materials Society, 1992. v. 5, 1056 p.

Ferguson, I.F. **Auger Microprobe Analysis**, 1. ed, Bristol: Adam Hilger, 1989. 456 p.

Forlerer, E. Tribología e Recubrimientos. In: Comisión Nacional de Energia Atômica (CNEA)/Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA) (orgs). **Processamiento de materiales por plasma**. Buenos Aires, cap. 14, p. 277-293, 2005. (Octavo Curso Latinoamericano).

Gentil, V. **Corrosão**, 3. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1996. 345 p.

Gomes, G.F.; Ueda, M.; Reuther, H.; Richter, E.; Beloto, A.F. Chromium recoil implantation into SAE 1020 steel by nitrogen ion bombardment. **Brazilian Journal of Physics**, v. 34, p. 1629-1631, Dec. 2004.

Gomes, G.F.; Ueda, M.; Reuther, H.; Richter, E.; Beloto, A.F. Nitrogen recoil chromium implantation into SAE 1020 steel by means of ion beam or plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 196, n. 1-3, p. 275-278, June 2005.

Gomes, G.F.; Ueda, M.; Beloto, A.F.; Nakazato, R.Z.; Reuther, H. Corrosion resistance of SAE 1020 steel after chromium implantation by nitrogen ion recoil. **Materials Research**, v. 8, n. 4, p. 387-389, Oct.-Dec. 2005.

Grønbech-Jensen, N.; Snell, C. M.; Beardmore, K. M. REED, Rare event enhanced domain. **Physical Review E**, v. 57, p. 7278-7287, 1998.

Hirvonen, J. K.; Sartwell, B. D. Ion implantation. In: **ASM Handbook: surface engineering**. [S.l.]: ASM International, The Materials Society, 1992. v. 5, 1056 p.

Kostov, K. G.; Ueda, M.; Lepiensky, C. M.; Soares Jr., P. C.; Gomes, G. F.; Silva, M. M.; Reuther, H. Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantation and subsequent plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, n. 1-2, p. 204-208, Aug. 2004.

Lepienski, C. M.; Odo, G. Y.; Kuromoto, N. K. Introdução às modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies. In: Brotzen, F.; Pharr, G.; Lepienski, C. M. (Org.) **Propriedades nanométricas de superfícies, filmes finos e revestimentos**. (Apostila de curso proferido no 13º CBECIMAT – VI CEMEL – Curitiba – PR – 7 a 9 de dezembro, 1998).

Liau, Z. L.; Mayer, J. W. Ion bombardment effects on material composition. In: Hirvonen, J. K. (Ed.). **Treatise on Materials Science and Technology**, New York: Academic Press, 1980. v. 18, cap. 2, p. 19-22.

Lindhard, J.; Scharff, M.; Schiøtt, H. E. Range concepts and heavy ions ranges. **Matematik Fysisk Medd. Dan. Vid. Selsk.**, v. 33, n. 14, p. 1, 1963.

Mengui, Ú. A. **Crescimento por MBE e caracterização de filmes SnTe e heteroestruturas de SnTe/Sn_{1-x}EuxTe sobre BaF₂**. 2005-02-28. 117 p. (INPE-13598-TDI/1037). Dissertação de Mestrado - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2005.

Miyagawa, Y.; Miyagawa, S. Computer simulation of ion beam penetration in amorphous target. **Journal of Applied Physics**, v. 54, p. 7124-7131, 1983.

Miyagawa, Y.; Nakao, S.; Baba, K.; Hatada, R.; Ikeyama, M.; Miyagawa, S. Depth profile of nitrogen concentration and nano-hardness in nitrogen implanted Zr at RT and at 600°C. **Surface and Coatings Technology**, v. 103-104, p. 323-327, Apr. 1998.

Nordlung, K. Molecular dynamics simulation of ion ranges in the 1-100 keV energy range. **Computational Materials Science**, v. 3, n. 4, p. 448-456, Mar. 1995.

Poate, J. M. Implantation Metallurgy – Metastable alloy formation. In: Hirvonen, J. K. (ed.). **Treatise on materials science and technology**, New York: Academic Press, 1980. v. 18, cap. 4, p. 85-133.

Rabinowicz, E. **The friction and wear of materials**, 2. ed. New York: J. Wiley & Sons Inc., 1995. 336 p.

Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering**. v. 37, n. 4-6, p. 129-281, May 2002.

Rodrigo, A. Processamiento de materiales por plasma: conceptos introductorios. In: Comisión Nacional de Energía Atômica (CNEA)/Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA) (orgs). **Processamiento de materiales por plasma**. Buenos Aires, cap. 1, p. 1-19, 2005. (Octavo Curso Latinoamericano).

Roth, J. Reece. **Industrial plasma engineering: principles**. v. 1, Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995. 538 p.

Saha, S. K.; Chowdhury, D. P.; Das, S. K.; Guin, R. Encapsulation of radioactive isotopes into C₆₀ fullerene cage by recoil implantation technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 243, n. 2, p. 277-281, Feb. 2006.

Shao, L.; Lu, X.; Jin, J.; Li, Q.; Liu, J.; Van der Heide, P. A. W.; Chu, W. High-energy recoil implantation of boron into silicon. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 26, p. 3953-3955, June 2000.

Ueda, M.; Beloto, A. F.; Reuther, H.; Parascandola, S. Plasma immersion ion implantation of nitrogen in Si: formation of SiO₂, Si₃N₄ and stressed layers under thermal and sputtering effects. **Surface and Coatings Technology**, v. 136, n. 1-3, 244-248, Feb. 2001.

Ueda, M.; Wei, R.; Reuther, H. Plasma-based ion implantation treatments under industrially relevant conditions. **Solid State Phenomena**, v. 107, p. 31-36, 2005.

Whan, R. E. **ASM Handbook V10: materials characterization**. 9. ed. S.L.P.: ASME, 1986. v. 10. 761 p., V10. ISBN: 0-87170-016-6.

Wikipédia. **Aço**. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Aço>. Acesso em 24 set. 2006.

Wu, Z.-C.; Liu, Y.-L., Chen, M.-C., Passivation of copper films with magnesium doping using recoil implantation. **Thin Solid Films**, v. 358, n 1-2, p. 180-186, Jan. 2000.

Ziegler, J. F.; Biersack, J. P.; Littmark, U. **The stopping and range of ions in matter**, v.1, New York: Pergamon, 1985.

Ziegler, J. **SRIM and TRIM**. Disponível em <http://www.SRIM.org>. Acesso em 05 set. 2005.

APÊNDICE A

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E ARTIGOS SUBMETIDOS À PUBLICAÇÃO

Mello, C. B.; Ueda, M.; Beloto, A. F.; Rossi, J. O.; Moreno, B. L. D. *Estudo da Implantação de Cromo por Recoil em Silício por Meio de Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio*. Trabalho apresentado na forma de pôster no **XXVII CBRAVIC Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência** – Itatiba – SP – 26 a 28 de Julho de 2006.

Silva, L. L. G.; Mello, C. B.; Ueda, M. *Efeitos Tribológicos da Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP) no Aço AISI H13*. Trabalho apresentado na forma de pôster no **XXVII CBRAVIC Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência** – Itatiba – SP – 26 a 28 de Julho de 2006.

Ueda, M.; Mello, C. B.; Beloto, A. F.; Rossi, J. O.; Reuther, H. *Enhancement of Surface Properties of SAE 1020 by Chromium Plasma Immersion Recoil Implantation*. Trabalho apresentado na forma de pôster no **15th International Conference on Ion Beam Modification of Materials** – Taormina – Itália – 18 a 22 de Setembro de 2006.

Mello, C. B.; Ueda, M.; Beloto, A. F.; Rossi, J. O. *Tribological Properties of SAE 1020 Carbon Steel after Chromium Recoil Implantation*. Trabalho apresentado na forma de pôster no **V Encontro da SBPMat** – Florianópolis – SC – 08 a 12 de Outubro de 2006.

Mello, C. B.; Ueda, M.; Beloto, A. F.; Rossi, J. O.; Moreno, B. L. D. *Estudo da Implantação de Cromo por Recoil em Silício por Meio de Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio*. Artigo submetido à publicação na **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, aceito em Março de 2007.

Silva, G.; Ueda, M.; Mello, C. B. *Influência da Implantação Iônica por Imersão Plasma de Nitrogênio nas Propriedades Superficiais de Aço Inoxidável 304*. Artigo submetido à publicação na **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, aceito em Março de 2007.

Oliveira, R. M.; Ueda, M.; Tan, I. H.; Hoshida, L.; Mello, C. B. *Enhanced mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel by using a hybrid nitriding process*. Artigo submetido à publicação no **Plasma Processes and Polymers**, aceito em Dezembro de 2006.

Ueda, M.; Mello, C. B.; Beloto, A. F.; Rossi, J. O.; Reuther, H. *Enhancement of Surface Properties of SAE 1020 by Chromium Plasma Immersion Recoil Implantation*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 257, n. 1-2, p. 710-713, Apr. 2007.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

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

Manuais Técnicos (MAN)

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

Notas Técnico-Científicas (NTC)

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

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

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

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

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

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

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

Programas de Computador (PDC)

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

Pré-publicações (PRE)

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