

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE (UERN)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA (PPGF)
MESTRADO EM FÍSICA

FRANCISCO DE ASSIS SOUSA

**REVESTIMENTO INTERNO DE DUTOS POR NITRETAÇÃO A PLASMA COM
GAIOLA CATÓDICA**

Mossoró

2011

FRANCISCO DE ASSIS SOUSA

**REVESTIMENTO INTERNO DE DUTOS POR NITRETAÇÃO A PLASMA COM
GAIOLA CATÓDICA**

Dissertação apresentada à
Universidade do Estado do Rio
Grande do Norte como requisito
parcial à obtenção do grau de
MESTRE em Física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo

Mossoró
Agosto de 2011

Catlogação da Publicação na Fonte.

Sousa, Francisco de Assis.

Revestimento interno de dutos por nitretação a plasma com gaiola catódica. / Francisco de Assis Sousa. – Mossoró RN, 2011.

88 f.

Orientador(a): Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo
Dissertação (Mestrado) Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Departamento de Física

1. Física - Dissertação. 2. Física de plasma. 3. Gaiola catódica. I. [Araújo, Francisco Odolberto de](#). II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.
III. Título.

UERN/BC

CDD 530

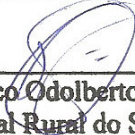
FRANCISCO DE ASSIS SOUSA

**REVESTIMENTO INTERNO DE DUTOS POR NITRETAÇÃO A PLASMA COM
GAIOLA CATÓDICA**


Dissertação apresentada à
Universidade do Estado do Rio
Grande do Norte como um dos
pré-requisitos para obtenção do
grau de MESTRE em Física.

Aprovado em 22 de Agosto de 2011.


Banca Examinadora



Francisco Odolberto de Araújo
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)
Orientador



José Alzamir Pereira da Costa
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)
Examinador Interno



Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Instituto Federal do Piauí (IFPI)
Examinador Externo

A minha família, em especial meus pais, Raimundo de Freitas Sousa e Maria Liduina de Sousa, pela educação e criação que me deram.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo, pela confiança, incentivo no desenvolvimento deste trabalho, imprescindível apoio à conclusão e enorme contribuição para meu crescimento profissional e pessoal.
- Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa, pela disponibilização do Laboratório de Plasma do IFPI e imensa contribuição para tornar possível a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior, pela disponibilização do LabPlasma na UFRN e grande apoio para a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa, pelas discussões e incentivos fundamentais no desenvolvimento deste trabalho.
- A todos os professores do PPGF, pelos conhecimentos transmitidos.
- A todos os meus colegas do mestrado, em especial ao Rubens e ao Vladson, com os quais tive um maior convívio ao longo desses últimos dois anos.
- A todos os alunos do LabPlasma pela ajuda e incentivo, especialmente ao amigo Danilo pelo apoio e hospedagem.
- A amiga Raíza pela hospedagem quando precisei.
- Ao amigo e ex-professor Dr. Francisco Carlos de Oliveira, pelo grande incentivo e apoio no ingresso ao mestrado.
- Aos meus pais Raimundo e Liduina, meus irmãos Adriana, Andreia, Aline e Zé Raimundo, meu cunhado Wellington e meus sobrinhos Juan e Guilherme pelo apoio incondicional.
- A todos os meus amigos que acreditaram e me incentivaram.
- A CAPES pelo apoio financeiro.

“Queremos buscar a verdade, não importa aonde ela nos leve. Mas para encontrá-la, precisaremos tanto de imaginação quanto de ceticismo. Não teremos medo de fazer especulações, mas teremos o cuidado de distinguir a especulação do fato.”

(Carl Sagan)

RESUMO

Este trabalho comprova o princípio de uma nova aplicação da técnica de nitretação por plasma com gaiola catódica para revestimentos internos de dutos, através da deposição de filmes finos de nitretos, sendo possível obter um revestimento interno uniforme, promovendo um aumento na dureza e resistência à corrosão das amostras tratadas. O uso desta técnica apresenta grandes vantagens, como a eliminação do efeito de bordas e de sombra na camada nitretada. O processo usando a técnica com gaiola catódica é baseado no uso simultâneo de múltiplos efeitos de cátodos oco. A gaiola é feita de aço austenítico inoxidável AISI 316, contendo uma tampa removível e furos com diâmetros de distâncias entre furos adjacentes bem definidos. Combinando a tensão e pressão no processo é possível a ocorrência do efeito de cátodo oco em todos os furos. O material retirado por sputtering é transferido para a superfície da peça. Nesta aplicação, a gaiola em que foi aplicado o potencial catódico, é envolvida pelas amostras a serem tratadas, tubos de vidro e placa de aço 316. As análises de DRX comprovaram a deposição de nitretos de ferros com presença de fases que também são observadas em amostras tratadas na região interna da gaiola, sendo possível realizar tratamentos simultâneos de amostras externas e internas em relação à gaiola, o que permite o total aproveitamento do potencial da técnica.

Palavras-chave: Física de plasma, gaiola catódica, cátodo oco e revestimento interno.

ABSTRACT

This work proves the principle of a new application of plasma nitriding technique with cathodic cage liners for pipelines through deposition of thin films of nitrides, it is possible to obtain a uniform lining causing an increase in the hardness and corrosion resistance of treated samples. The use of this technique presents great advantages such as elimination of edge effect and shadow effect in the nitrided layer. The process using the cathodic cage technique is based on the simultaneous use of multiple effects of hollow cathodes. The cage is made of austenitic stainless steel AISI 316, containing a removable lid and holes with diameters of distances between adjacent holes are well defined. Combining the tension and pressure in the process is the possible occurrence of the hollow cathode effect in all holes. The material removed by sputtering is transferred to the workpiece surface. In this application, the cage in which it was applied cathodic potential, is surrounded by the samples to be treated, glass tubes and steel plate 316. The XRD analysis confirmed the deposition of nitrides of iron in the presence of phases that are also seen in samples treated on the inside of the cage, and can perform simultaneous treatment of internal and external samples in relation to the cage, which allows full use of potential of the technique.

Keywords: Plasma physics, cathodic cage, hollow cathode and Coating internal.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	17
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 – Descrição do Plasma	18
2.1.1 – Bainha Catódica	21
2.2 – Interação Plasma-Superfície	22
2.2.1 – Sputtering da Superfície	23
2.3 – Parâmetros do Plasma	26
2.3.1 – Densidade e Temperatura Eletrônica	26
2.4 – Nitretação Iônica	30
2.4.1 – Nitretação Convencional por Plasma	30
2.5 – Efeito de Cátodo Oco	35
2.6 – Plasma Source Ion Implantation (PSII)	38
2.6.1 – Grid-Enhanced Plasma Source Ion Implantation (GEPSII).....	42
2.6.2 – Grid-Shadow Effect in GEPSII.....	44
2.7 – Nitretação por Plasma em Tela Ativa	47
2.8 – Nitretação por Plasma em Gaiola Catódica	49
2.8.1 – Transferência de Nitrogênio da Superfície da Amostra para o Substrato	52
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 – Equipamento de Nitretação por Plasma	56

3.2 – Preparação das Amostras	61
3.3 – Tratamento das Amostras	61
3.4 – Difractometria de Raios-X	62
3.5 – Espectroscopia de Emissão Óptica – OES	63
3.6 – Sonda Eletrostática	64
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1 – Introdução	66
4.2 – Parâmetros do Plasma	66
4.3 – Formação do Plasma/ Tratamento de Amostras	70
4.3.1 – Tratamento do Tubo de Vidro com Argônio	71
4.3.2 – Tratamento do Tubo de Vidro com N_2/H_2	73
4.3.3 – Análise de Difração de Raios-X do Tubo de Vidro	75
4.4 – Tratamento da Placa de Aço AISI 316	77
5 – CONCLUSÕES	80
6 – PERSPECTIVAS	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

RELAÇÃO DE FIGURAS

2.1	Tensão da descarga em função da corrente, mostrando os diferentes tipos de descarga elétrica em gás. FONTE: Ind. Plasma Engineering. Pág. 353.	19
2.2	(a) Perfil do plasma durante uma descarga luminescente anômala, (b) da intensidade luminosa, (c) do potencial, (d) do campo elétrico, (e) da densidade de carga espacial e (f) da densidade de corrente de íons I_i e elétrons I_e .	20
2.3	Troca de carga na bainha catódica [1].	21
2.4	Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de partículas energéticas [6].	23
2.5	Distribuição de energia de átomos ejetados por sputtering, em função da energia dos íons incidentes [11].	26
2.6	(a) Curva característica da corrente (I_p) versus a voltagem (V_p) e (b) $\ln I$ versus V da sonda de Langmuir, tomada a 15 mm de distância do cátodo, com 20% de O_2 ($V = 300$ Volts, $I = 0,3$ A).	27
2.7	Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica [1]	31
2.8	Curva de voltagem versus corrente, mostrando a condição onde ocorre a nitretação iônica [1].	32
2.9	Modelo para mecanismo da nitretação de aços por plasma [19].	34
2.10	Aspecto visual do efeito cátodo oco (a) de placas paralelas utilizada no aquecimento de sólido e (b) cilíndrico em redução aluminotermica. FONTE: Apostila RECONPLASMA. Vol. 2, Pág. 57.	36
2.11	(a) Modelo de descarga luminescente entre dois eletrodos planos paralelos e em (b) e (c) mudança nas intensidade luminosa [15]:	37
2.12	Curvas $V \times I$ para descargas luminescentes em cátodo oco a diferentes pressões (Torr) [15].	37
2.13	Esquema de uma convencional implantação de íons (Universidade de Wisconsin – Madison)	38
2.14	Esquema de um sistema típico de PSII. Os principais componentes do	39

	sistema incluem a câmara de vácuo, sistema de bombeamento, alta tensão de alimentação DC, pulsador de alta tensão ou modulador, sistema de refrigeração, montagem de suporte do alvo, o sistema de geração de plasma e sistema de entrada de gás de trabalho [21].	
2.15	Esquema de comparação de PSII com uma convencional implantação com feixe de íons [21].	40
2.16	Comportamento temporal da Bainha do plasma em uma amostra plana. (a) São mostradas as configurações iniciais com plasma quase uniforme em torno da amostra, (b) a formação da “matriz de íon” após os elétrons terem sido repelidos da região próxima a amostra, (c) a aceleração dos íons através da região da bainha para a superfície da amostra e (d) a bainha expandida no final do pulso de voltagem (d) [21].	41
2.17	Esquema de PSII para modificação da superfície interna de um tubo cilíndrico [31].	42
2.18	Esquema de PSII para modificação da superfície interna de um tubo cilíndrico com um eletrodo central [31].	43
2.19	Esquema de GEPSII para modificação da superfície interna de um cilíndrico [32].	44
2.20	Efeito grade sombra observado na superfície interna do tubo cilíndrico processado por GEPSII (as regiões das linhas da “grade” correspondem às regiões de sombra) [39].	45
2.21	Taxa do efeito grade-sombra R_s em relação ao potencial negativo aplicado para (a) diferentes distâncias de separação com a pressão $p = 0,1 Pa$ e (b) diferentes pressões do gás para distância de separação $d = 1,1 cm$ (raio da grade eletrodo $r_a = 3.9 cm$) [39].	46
2.22	Diagrama esquemático mostrando um sistema de (a) Nitretação convencional por plasma e (b) ASPN [4].	48
2.23	Vista em corte do reator de nitretação, destacando a disposição da gaiola catódica e a distribuição espacial das amostras no seu interior [15].	49
2.24	Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola para uma pressão de trabalho $p = 2,5 mbar$ [15].	50

2.25	Esquema sugestivo para o mecanismo de nitretação em gaiola catódica [43].	51
2.26	Defeito de bordas (a) em nitretação convencional por plasma e a eliminação do efeito de bordas (b) em nitretação com gaiola catódica [7].	52
2.27	Difratogramas comparativos dos processos de nitretação convencional e com gaiola catódica de aços (a) AISI 1020 e (b) AISI 316 [42].	53
2.28	Vista superficial das amostras na parte superior e gráfico de microdureza ao longo da superfície na mesma escala das amostras aço AISI 1020 nitretado (a) convencionalmente e (b) com gaiola catódica [42].	54
3.1	Desenho esquemático do equipamento de nitretação a plasma. FONTE: Apostila RECONPLASMA. Vol. 2, Pág. 50.	56
3.2	Fotografia do equipamento de nitretação por plasma do LabPlasma/UFRN.	57
3.3	Fotografia do equipamento de nitretação por plasma do Laboratório de Plasma do IFPI.	58
3.4	Vista em corte do reator parcial do reator utiliza no tratamento das amostras.	60
3.5	Vista ampliada da configuração utilizada durante o processo.	60
3.6	a) Suporte cilíndrico sem a amostra e (b) com a mostra.	62
3.7	Imagem do difratômetro utilizado.	63
3.8	Diagrama da disposição da sonda eletrostática no interior da gaiola a 8 mm da parede [15].	64
4.1	Espectros obtidos da gaiola nas pressões de 1,1, 2,5 e 5,0 <i>mbar</i> mantendo-se fixa a corrente (0,35 A) [15].	67
4.2	Curva $V \times I$ típica obtida na região dos furos da gaiola ($d = 0 \text{ mm}$) à pressão de 1,1 <i>mbar</i> [15].	68
4.3	(a) Perfil da temperatura eletrônica em função da posição da sonda (fora = -8 <i>mm</i> , na interface = 0 <i>mm</i> e dentro = 8 <i>mm</i>), para as diferentes pressões de tratamento; (b) Variação espacial correspondente da densidade de elétrons. Erro $\pm 1,5 \text{ mm}$ [15].	69
4.4	Presença do efeito cátodo oco nos furos da gaiola durante o tratamento do tubo de vidro com o Argônio.	70

4.5	(a) Imagem do tubo de vidro no reator imediatamente após o início do tratamento. (b) Imagem do tubo após o término do tratamento juntamente com a gaiola utilizada.	71
4.6	Correlação entre as regiões do tubo após o tratamento, apresentando o diagrama com as diferentes regiões formadas em relação à geometria da gaiola catódica.	72
4.7	Fotograma com vista superior do tubo de vidro na configuração de tratamento, indicando o reflexo da imagem da gaiola no revestimento interno do tubo.	73
4.8	(a) Aspecto visual do tubo de vidro no reator com a gaiola em seu interior antes do tratamento. (b) durante o tratamento.	74
4.9	Imagem do tubo após o tratamento com N_2/H_2 .	75
4.10	DRX da amostra de vidro, presença de Fe_3N e Fe_4N e CrN proveniente do sputtering da gaiola. Atmosfera de 80 % N_2/H_2 , $t = 1,5$ h, $p = 3,2$ mbar e a $T = 763$ K.	76
4.11	Figura 4.11 – Difratoograma de raios-X da superfície da amostra de vidro tratada dentro da gaiola, apresentando a deposição de Fe_3N e Fe_4N e CrN proveniente do sputtering da gaiola [15].	76
4.12	(a) Esquema utilizado para o tratamento da amostra. (b) Aspecto visual da amostra tratada.	78
4.13	Difratoograma de raios-X da superfície da amostra plana de aço tratada a 773 K, pressão 2,8 mbar durante 4 horas.	78
4.14	Diagrama apresentando os processos envolvidos no mecanismo de revestimento interno de dutos com gaiola catódica.	79

RELAÇÃO DE TABELAS

3.1	Valores médios dos parâmetros externos do plasma utilizados nas medidas de espectroscopia óptica e de sonda eletrostática [15].	55
3.2	Composição química em porcentagem dos compostos do vidro borossilicato [58].	56

LISTA DE SÍMBOLOS

e^- – Elétron livre

G^0 – Gás no estado fundamental

G^+ – Gás iônico

V_b – Tensão de ruptura

I_i – Densidade de íons

I_e – Densidade de elétrons

Y – Taxa de sputtering

M_i – Massa do íon incidente

M_T – Massa do átomo do alvo

E – Energia do íon incidente

U_0 – Energia de ligação superficial

y – Espessura da camada nitretada

a – Espessura da zona de compostos

t – Tempo de tratamento

$\rho(E)$ – Fluxo diferencial das partículas arrancadas

V – Diferença de potencial entre os eletrodos

I – Corrente na câmara

T_e – Temperatura de elétrons

V_p – Potencial de plasma

V_s – Potencial da sonda

k – Constante de Boltzman

n_e – Densidade de elétrons coletada pela sonda

n_{e0} – Densidade de elétrons no plasma

n_0 – Densidade de moléculas neutras

S – Área da sonda

I_{eo} – Corrente de saturação

m_e – Massa do elétron

e – Carga do elétron

λ_D – Comprimento de Debye

λ_0 – Livre caminho médio

r_p – Raio da sonda

ϵ_0 – Permissividade do vácuo

σ – Seção de choque

P – Pressão na câmara

A/V – Razão área superficial por volume

R_s – Parâmetro do efeito grade-sombra

n_s – Número total de íons na área de sombra

n_u – Número total de íons na área sem sombra

s_s – Área total de sombra

s_u – Área total sem sombra

INTRODUÇÃO

Todos os metais e ligas estão sujeitos a corrosão, buscar soluções para tratamentos que prolonguem a vida útil desses metais e ligas, principalmente com relação às tubulações tem sido um desafio amplamente estudado em diferentes linhas de pesquisas. Há certa dificuldade em obter um tratamento em superfícies internas de dutos que seja uniforme e eficaz em diferentes condições a qual essas tubulações sejam submetidas. Neste sentido, este trabalho teve como motivação principal comprovar uma nova aplicação da técnica de nitretação por plasma em gaiola catódica para revestimento interno de dutos, a fim de promover um aumento na dureza, na resistência à corrosão e ao desgaste das amostras tratadas, obtendo um revestimento uniforme sem efeito de bordas e efeito de sombra.

No segundo capítulo na revisão bibliográfica, é apresentada as principais técnicas de nitretação, para permitir uma melhor compreensão da importância e da evolução das idéias que levaram a criação da gaiola catódica. Será também apresentado um sistema de revestimento interno de dutos em baixas pressões denominado GEPSII, que, no entanto, apresenta limitações como o efeito de sombra que é indesejável para um revestimento interno uniforme. O capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados nos tratamentos dos tubos, a descrição do sistema de deposição desenvolvido, os parâmetros experimentais utilizados e a descrição dos métodos utilizados no diagnóstico do plasma e na caracterização dos filmes depositados.

No capítulo 4, apresentamos a caracterização dos parâmetros de plasma gerado utilizando a gaiola catódica, proposto como alternativa à deposição e ao tratamento superficial de geometrias tridimensionais, especialmente superfícies internas de dutos, baseado no princípio de sputtering reativo e que se utiliza do efeito de múltiplo cátodo oco como meio para a intensificação das taxas de deposição e crescimento de filmes e camadas superficiais. Finalmente, nos capítulos 5 e 6 são apresentadas as conclusões e sugeridos novos desdobramentos deste trabalho.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Descrição do Plasma

Nas primeiras décadas do século XX, estudos realizados em gases rarefeitos levaram à conclusão de que os gases ionizados são meios adequados para conduzir eletricidade. Na década 1920 o químico americano Irving Langmuir iniciou um estudo sistemático desses gases condutores e lhes deu o nome de plasmas. Plasma é definido como sendo um gás parcialmente ionizado que contém espécies neutras (átomos, moléculas e radicais), eletricamente carregadas (íons positivos, íons negativos e elétrons) e fótons. Em sua média, um plasma é eletricamente neutro (densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos deve ser igual à densidade de íons positivos), sendo que qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tende a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. Possui um importante parâmetro chamado de grau de ionização, no qual corresponde a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. Quando um plasma possui um grau de ionização muito menor que a unidade ele é dito fracamente ionizado, também chamado de “plasma frio”, sendo este bastante utilizado em processos de materiais [1]. Hoje em dia existe uma intensa atividade em pesquisa teórica e experimental em plasmas, abrangendo estudos em diversos campos.

Pode-se produzir plasma em um recipiente, hermeticamente fechado com gás a uma pressão suficientemente baixa, aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos contido nesse recipiente. Devido o campo elétrico existente entre os dois eletrodos, elétrons e íons são acelerados e colidem com outras partículas, produzindo assim, mais elétrons e íons através da seguinte combinação:



onde G^0 é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e G^{+} representa um íon deste gás.

Devido a essa produção de cargas, é gerada uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre os eletrodos, dada pela curva da figura 2.1.

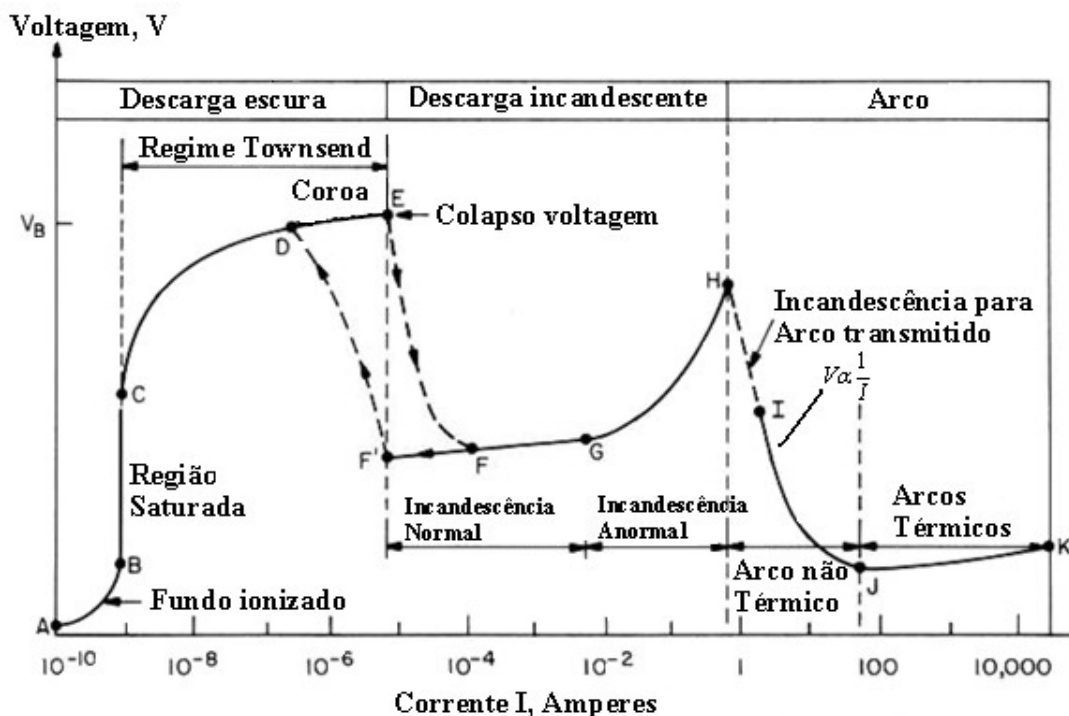


Figura 2.1 - Tensão da descarga em função da corrente, mostrando os diferentes tipos de descarga elétrica em gás. FONTE: Industrial Plasma Engineering. Pág. 353.

Esta curva possui três regiões distintas: inicialmente a corrente é baixa porque é proporcional apenas à velocidade com que os íons e elétrons podem se mover para os eletrodos. À medida que a tensão aumenta, também aumentará a velocidade dos íons e elétrons, que serão neutralizados nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, por conseguinte, decresce a taxa de aumento da corrente com a tensão. Se o ritmo de produção de elétrons e íons permanece constante ao se aumentar a tensão, chega-se a uma corrente de saturação, na qual todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos antes que tenham tempo de recombinar-se. Continuando-se a aumentar a tensão entre os eletrodos, a corrente irá aumentar porque elétrons adicionais serão produzidos, pois nessas condições os elétrons possuem energias suficientes para ionizar os átomos. Devido a esses elétrons adicionais, uma avalanche de cargas é produzida e uma tensão de ruptura V_b surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura, é denominada de descarga “Townsend” [1].

Nestas condições íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o catodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga auto sustentada. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados e produzem outros elétrons secundários. Este processo continua até que uma descarga se torne auto sustentada. Nesse instante, o gás se tornará brilhante e haverá uma queda de tensão até um patamar mínimo. Essa região é denominada de descarga Normal.

Quando a voltagem é aumentada ainda mais, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da voltagem para uma pressão constante. Esta região, denominada de região “anômala” (ou anormal), é usada em processos de deposição por plasma, devido ter maior densidade de corrente e, portanto, maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme [1]. Na descarga anômala há uma variação de espaços luminosos e escuros que podem ser distinguidos pela distribuição de potencial, cargas e corrente, como mostra a figura 2.2.

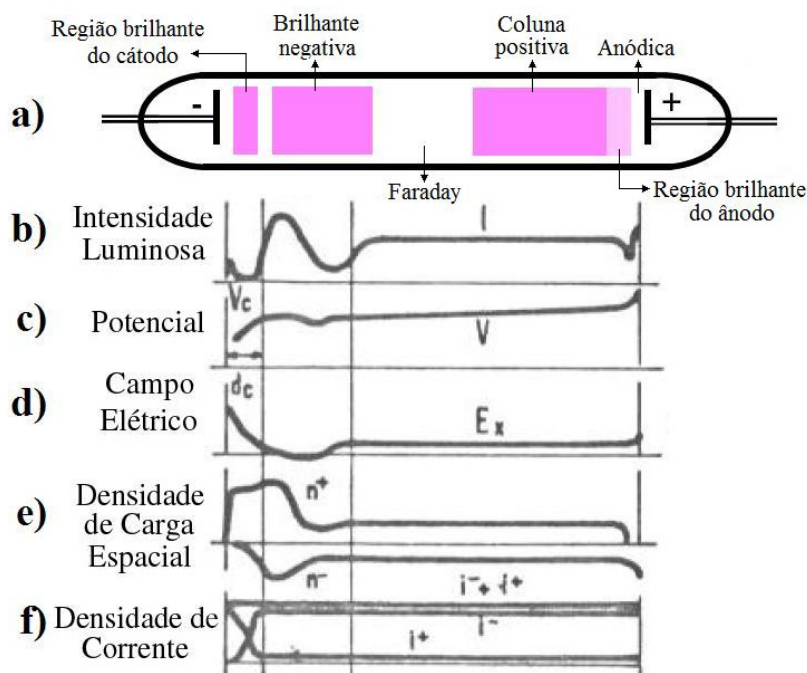


Figura 2.2 – (a) Perfil do plasma durante uma descarga luminiscente anômala, (b) da intensidade luminosa, (c) do potencial, (d) do campo elétrico, (e) da densidade de carga espacial e (f) da densidade de corrente de íons I_i e elétrons I_e .

A região luminosa próxima ao cátodo é chamada de luminescência catódica. A cor da luminescência é característica do gás e do material do cátodo. Seu surgimento é devido à excitação dos átomos dos elementos presentes. Entre o início dessa luminescência e o cátodo existe um espaço escuro chamado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade, chamada de luminescência negativa. Na luminescência negativa juntamente com a região catódica (cátodo e bainha) é onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações, excitações e produção de elétrons secundários [1]

2.1.1 – Bainha Catódica

É nesta região, bainha catódica, que se concentra praticamente todo gradiente do potencial elétrico da descarga anômala. Os íons que estão localizados entre a luminescência negativa e a bainha catódica são acelerados, pelo intenso campo elétrico presente nessa região, em direção a superfície do cátodo. Durante esse caminho os íons podem colidir com os átomos ou moléculas do gás neutro, como mostra a figura 2.3. Devido essas colisões pode ocorrer um evento de troca de carga, antes dos íons chegarem ao cátodo, como consequência, o íon rápido torna-se um átomo (ou molécula) rápido e o átomo (ou molécula) lento torna-se um íon lento [1].

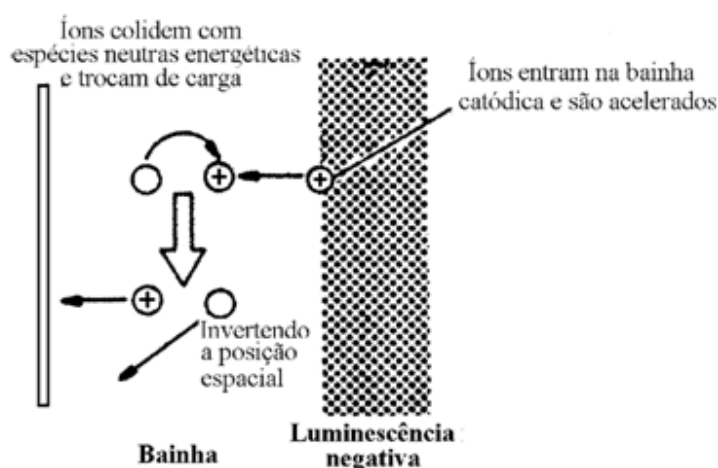


Figura 2.3 – Troca de carga na bainha catódica [1].

Para uma atmosfera de nitrogênio, as reações possíveis são as seguintes:





onde N^+ é um íon atômico de nitrogênio, N^* é o átomo de nitrogênio no estado excitado, N^0 é o átomo neutro de nitrogênio, N_2^+ é um íon molecular de nitrogênio, N_2^* é a molécula de nitrogênio no estado excitado e N_2^0 é a molécula neutra de nitrogênio [2].

Os íons são acelerados através da bainha catódica por uma curta distância antes de colidirem e serem neutralizados. Os novos íons que são gerados por essas colisões serão acelerados em direção ao cátodo para promover o sputtering do mesmo. Este efeito é importante no processo de nitretação iônica, pois modifica a distribuição de energia das partículas que bombardeiam a amostra. A distribuição de energia dos íons, nesta região, é influenciada pela transferência de cargas, como também, por outras colisões elásticas e inelásticas, e depende da pressão do gás [1]. Para pressões muito baixas, o livre caminho médio das partículas é muito grande, permitindo que a maior parte dos íons colida com a superfície sem sofrer colisões durante o percurso da bainha para o cátodo [3].

Para uma descarga auto sustentar-se, é preciso que cada íon que é neutralizado no cátodo seja substituído por outro, proveniente de uma colisão ionizante com os elétrons secundários. Do contrário, o catodo drenará os íons da luminescência negativa, neutralizando-os, extinguindo a descarga [1].

2.2 – Interação Plasma-Superfície

No estudo da nitretação iônica o cátodo é a região mais importante, pois é nele onde se desenvolve a maioria dos eventos responsáveis pelas características da camada nitretada. Entre estes eventos, os de maiores destaques são: a emissão de elétrons secundários, o sputtering da superfície, a dissipação de calor pelo bombardeio das partículas, criação de defeitos na rede cristalina do catodo (amostra), deposição de nitretos, adsorção e a difusão de nitrogênio [4,5]. A figura 2.4 mostra esquematicamente alguns dos diversos eventos que podem ocorrer durante a interação íon-superfície. Quando um íon energético colide com a superfície do cátodo além de

produzir elétrons secundários, também produzirá sputtering dos átomos contaminantes ou da superfície do catodo. Podendo também ser refletido pela superfície como íon de alta energia (colisão elástica) ou como uma partícula neutra [1].

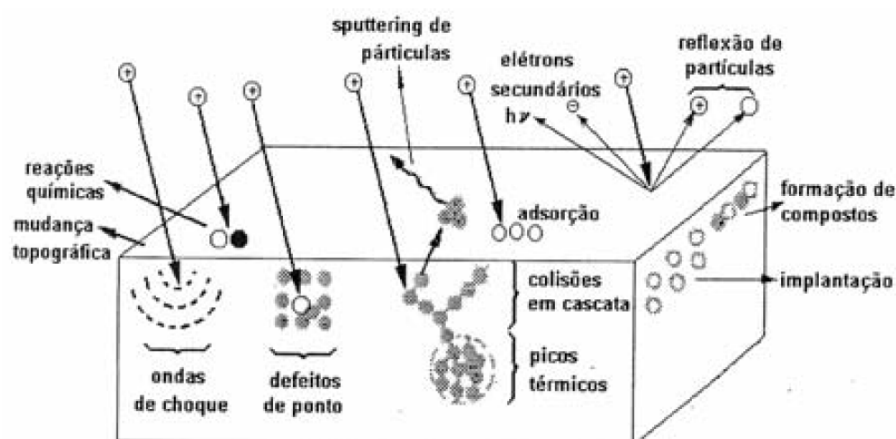


Figura 2.4 – Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de partículas energéticas [6].

Todos esses eventos que ocorrem durante a interação do íon com as superfícies catódicas, exposta ao plasma, têm um efeito significativo nos resultados do tratamento. A importância de cada tipo de evento, na propriedade final da peça tratada, depende dos parâmetros utilizados no plasma. No processo de nitretação iônica, todos esses eventos são responsáveis, sendo uns mais importantes que outros, pela modificação das propriedades da superfície da amostra tratada. Todos eles podem ocorrer simultaneamente [7].

2.2.1 – Sputtering da Superfície

Define-se sputtering como sendo o processo no qual os átomos de uma superfície de um sólido são desarranjados e ejetados devido à troca de momentum associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas (íons ou átomos) [8]. Para que haja sputtering na superfície de um material, a energia de ligação dos átomos na superfície (energia de sublimação) deve ser menor ou igual à energia possuída pela espécie incidente.

A taxa de sputtering, Y , é definida como o número de átomos ejetados da superfície por íon incidente, essa taxa depende da energia de bombardeamento, das massas e do tipo das

espécies incidentes, do alvo e do ângulo de incidência. O modelo de Sigmund [9] apresenta-se como o mais apropriado para os processos de deposição em descargas gasosas [10]. Segundo Sigmund para o caso de energias inferiores a 1 keV, a taxa de sputtering é dada por:

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{\pi^2} \frac{M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \frac{E}{U_0} \quad (2.5)$$

onde M_i é a massa do íon incidente; M_t é a massa do átomo do alvo; E é a energia do íon incidente (energia de bombardeamento); U_0 é a energia de ligação dos átomos da superfície e α é uma constantes de proporcionalidade que aumenta com a razão M_t/M_i . Para a razão de M_t/M_i igual a 0,1 alfa é igual a 0.15, e para a razão M_t/M_i igual a 10, alfa é igual a 1.5.

Esta equação, Y , prever que a taxa de sputtering aumenta linearmente com a energia do íon incidente, possuindo dependência também das massas do íon e do átomo do alvo e da energia de ligação entre os átomos do alvo (cátodo). Em termos mais gerais, a taxa de sputtering depende das massas relativas dos átomos dos projéteis e do alvo, da energia das partículas incidentes, da estrutura e orientação cristalográfica do alvo, do material do alvo, do ângulo de incidência das partículas, da morfologia da superfície e da pressão do gás [1].

Na nitretação a plasma a energia de bombardeamento é baixa, menos que 1 keV, a máxima taxa de sputtering é obtida quando a massa atômica das partículas do alvo e das partículas que as bombardeiam são aproximadamente iguais. As colisões primárias tornam-se mais importantes com a diminuição da energia, pois a profundidade média desta interação diminui, e uma fração média maior de energia primária é transferida para o átomo alvo [11].

Para processos a plasma em alta pressão, acima de 133 Pa, o fluxo de espécies que bombardeiam o cátodo é composto principalmente por espécies energéticas criadas por mecanismos de transferência de carga na bainha. Nessas pressões os átomos arrancados são termalizados por colisões com espécies do gás, podendo sofrer retrodifusão e se redeporem sobre a superfície do cátodo ou serem perdidos na descarga [12]. Estima-se, de um modo geral, que 60 a 70 % do material que deixa o cátodo por sputtering, retornam ao mesmo e é redepositado [13].

Na nitretação por plasma o sputtering e a difusão ocorrem simultaneamente, além disso, o crescimento da camada é sempre acompanhado por uma taxa linear de remoção de átomos da

superfície. Segundo Rolinski e Sharp, a espessura da camada de compostos, y , em nitretação por plasma, pode ser escrita pela seguinte equação [14].

$$y = a + Yt + ct^{1/2} \quad (2.6)$$

onde a é a espessura da zona de compostos formada durante o tempo de aquecimento, Y é a taxa de sputtering, c é um coeficiente devido à difusão e t é o tempo de tratamento.

Observa-se que a distribuição de energia dos átomos arrancados por sputtering para várias energias do íon incidente apresenta um máximo, geralmente de alguns eV , como mostra a figura 2.5. A posição desse máximo, no entanto, não depende da energia do íon incidente [14]. Isso implica que mesmo que o alvo seja bombardeado por partículas seguidamente mais energéticas, a energia cinética dos átomos ejetados do material não será necessariamente maior. O que se observa, em média, é que a energia cinética permanece quase constante, em contrapartida, o número de átomos arrancados aumenta. Isso pode ser explicado a partir da cinética do processo de sputtering. Durante sua passagem pelo sólido, a energia do íon incidente é entregue aos átomos do alvo através de sucessivas colisões. Portanto um íon com energia incidente maior poderá colidir com um número maior de átomos do alvo, conseqüentemente, a taxa de sputtering aumenta [15]. Se a energia das partículas incidentes continuarem aumentado, em um determinado instante a taxa de sputtering permanece constante, isso se deve o fato que os íons mais energéticos penetram mais profundamente no alvo, porém os átomos que recebem a energia através da colisão não conseguem atingir a superfície, tão pouco, serem ejetados [4]. Acima do máximo a baixas energias, a distribuição de átomos ejetados apresenta uma cauda que se estende a várias dezenas de eV para a região de altas energias. E é devido à existência dessa cauda que a energia cinética média dos átomos acaba sendo maior que a energia mais provável (a do máximo da distribuição) [15]. A seguinte equação descreve a distribuição de energia dos átomos arrancados por sputtering na região da cauda de altas energias [16]:

$$\rho(E) \sim \frac{E}{(E+U_0)^3} \quad (2.7)$$

onde $\rho(E)$ é o fluxo diferencial das partículas arrancadas com energia E , e U_0 , antes já dito, é a energia de ligação dos átomos da superfície.

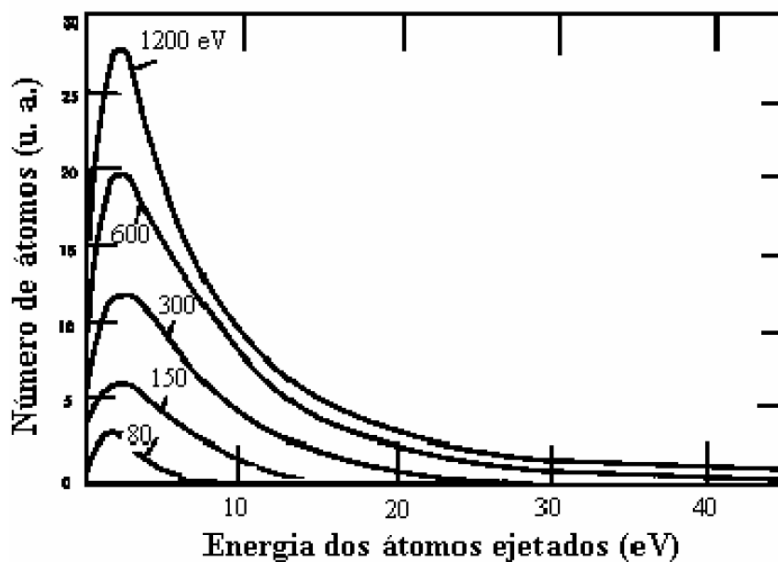


Figura 2.5 – Distribuição de energia de átomos ejetados por sputtering, em função da energia dos íons incidentes [11].

2.3 – Parâmetros do Plasma

2.3.1 – Densidade e Temperatura Eletrônica

Uma curva V versus I característica representativa das medidas efetuadas com a sonda de Langmuir é apresentada na figura 2.6(a) e (b). A análise destas curvas fornece os valores da densidade eletrônica (n_e) e da temperatura de elétrons (T_e), nas diferentes posições medidas ao longo de eixo do jato de plasma ejetado do cátodo oco.

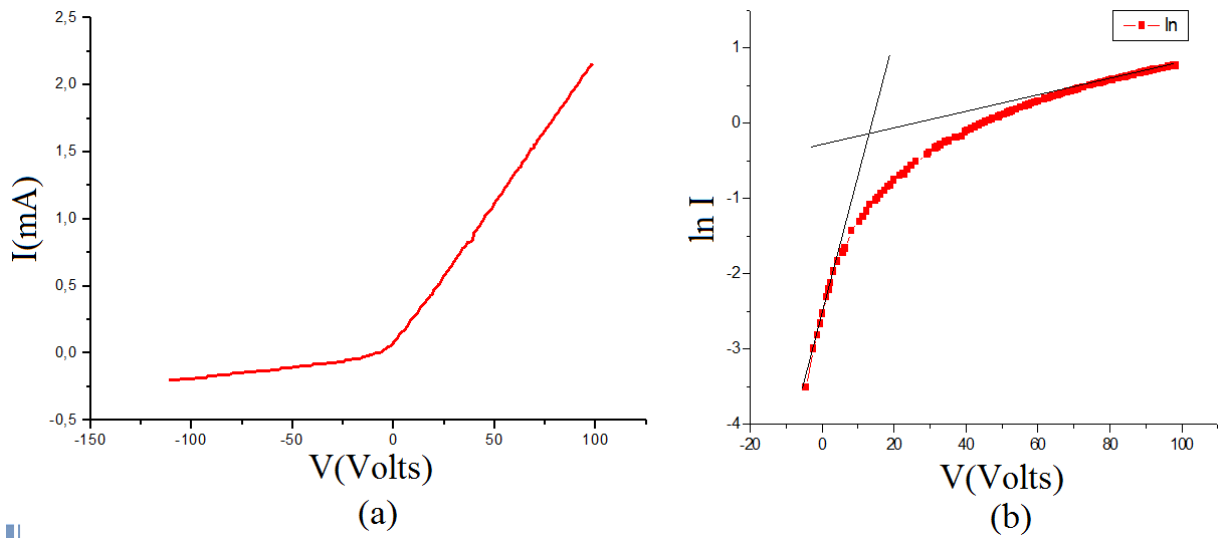


Figura 2.6 – (a) Curva característica da corrente (I_p) versus a voltagem (V_p) e (b) $\ln I$ versus V da sonda de Langmuir ($V = 300$ Volts, $I = 0,3$ A).

Se o potencial da sonda (V_s) é negativo em relação ao potencial do plasma, a densidade de elétrons que alcançam a sonda, assumindo uma função de Boltzmann para distribuição de energia dos elétrons [17,18], é

$$n_e = n_{e0} \exp\left(\frac{eV}{kT_e}\right) \quad (2.8)$$

Em termos da corrente de elétrons:

$$I_s = eS n_{e0} \sqrt{\frac{kT_{e\perp}}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{eV}{kT_{e\perp}}\right) \quad (2.9)$$

onde S é a área da sonda e I_{e0} é a corrente de saturação de elétrons coletados pela sonda quando o seu potencial se iguala ao potencial do plasma, m_e e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente. Na forma logarítmica a equação (2.9) torna-se,

$$\ln(I_s) = \ln(I_{eo}) + \frac{eV}{kT_{e\perp}} \quad (2.10)$$

O valor de V_p , correspondente ao valor da corrente de saturação de elétrons, pode ser facilmente obtido da curva do $\ln I_p$ versus V (figura 2.6). Se a função de distribuição de energia dos elétrons for maxwelliana, obteremos uma reta, cujo coeficiente angular é igual a e/kT_e , a partir do qual obtemos T_e .

A corrente de saturação de elétrons, obtida quando a sonda está no potencial de plasma, V_p é dada por:

$$I_{oe} = n_o e S \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \quad (2.11)$$

A densidade de elétrons $n_o \approx n_{eo}$ é determinada da expressão (2.11) substituindo o valor de T_e .

Podemos classificar os experimentos de caracterização do plasma via sonda eletrostática em quatro categorias, a partir da relação entre três importantes escalas de comprimento. A primeira é o comprimento de Debey, λ_D . A segunda é o raio da sonda cilíndrica a ser utilizada, r_p . A terceira é o livre caminho médio das colisões elétrons-partículas neutras, λ_0 , a citar [17]:

Bainha não colisional fina: $4\lambda_D < r_p < \lambda_0$

Bainha não colisional espessa: $r_p < 4\lambda_D < \lambda_0$

Bainha colisional fina: $\lambda_0 < 4\lambda_D < r_p$

Bainha colisional espessa: $\lambda_0 < r_p < 4\lambda_D$

O comprimento de Debey, λ_D , é definido como:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT_e}{n_e e^2}} \quad (2.12)$$

λ_D é uma grandeza extremamente importante como definição de escala num plasma. Uma definição mais precisa de um estado de “quase-neutralidade” é que as densidades de íons e elétrons são equivalentes apenas para distâncias da ordem do comprimento de Debye. Pode-se escrever a equação (2.12) na forma abaixo,

$$\lambda_D = 7430 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (2.13)$$

onde T_e está em eV , e n_e em m^{-3} , resultando λ_D em (m) .

O livre caminho médio, por sua vez, é dado pela expressão:

$$\lambda_0 = \frac{1}{n_0 \sigma} \quad (2.14)$$

onde, n_0 é a densidade de moléculas neutras e σ é a seção de choque para colisão elétron-partícula neutra. Uma boa aproximação para as seções de choque das colisões elétrons-partículas neutras é $\sigma = 5 \times 10^{-19} m^2$. Para o cálculo da densidade de moléculas neutras a uma pressão P , numa temperatura ambiente de $20^\circ C$, temos:

$$n_0 = 3,29 \times 10^{22} P(Torr) (m^{-3}) \quad (2.15)$$

Isto nos dá a seguinte relação entre pressão e livre caminho médio:

$$\lambda_0 = \frac{0,061}{P(mTorr)} (m) \quad (2.16)$$

2.4 – Nitretação Iônica

O processo conhecido como nitretação iônica (ion-nitriding), nitretação em descarga luminosa (glow discharge nitriding) ou nitretação por plasma (plasma nitriding), foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial.

Entre os anos de 1973 a 1992 houve um aumento significativo no número de unidades instaladas, passando de 65 para 1500. Pesquisas indicam que as empresas americanas que foram pioneiras na nitretação iônica possuem atualmente um número bem maior em suas instalações de unidades de nitretação iônica instaladas. A adaptação do processo por grandes companhias automotivas mostravam um indício que esse poderia ser um dos principais processos de endurecimento de superfície no futuro. Companhias como a Rolls Royce, Pilkington e Volkswagen, Peugeot, Citroën e Renault, através de seus fornecedores, utilizam este processo para tratamento de suas peças. No Brasil a técnica ainda não é muito conhecida tanto no meio empresarial como também entre metalurgistas e engenheiros de matérias, ficando sua divulgação apenas aos resultados de pesquisas desenvolvidas em universidades e apresentadas em congressos ou publicadas em revistas nacionais.

As três universidades pioneiras no Brasil, nesta área, iniciaram suas pesquisas entre 1985 e 1986. A Universidade Federal de Santa Catarina preocupou-se mais com o aspecto teórico como o diagnóstico do plasma e a influência das espécies sobre o mecanismo da nitretação, enquanto que a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) dedicaram-se mais a pesquisa aplicada como o aspecto microestrutural e mecânico da camada formada. Mais recentemente, em 1991, construiu-se e instalou-se na Universidade Federal de São Carlos um equipamento para nitretação iônica com plasma pulsado [1].

2.4.1 – Nitretação Convencional por Plasma

Na figura 2.7 está esquematizado um equipamento típico de nitretação iônica. Ele é constituído basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator.

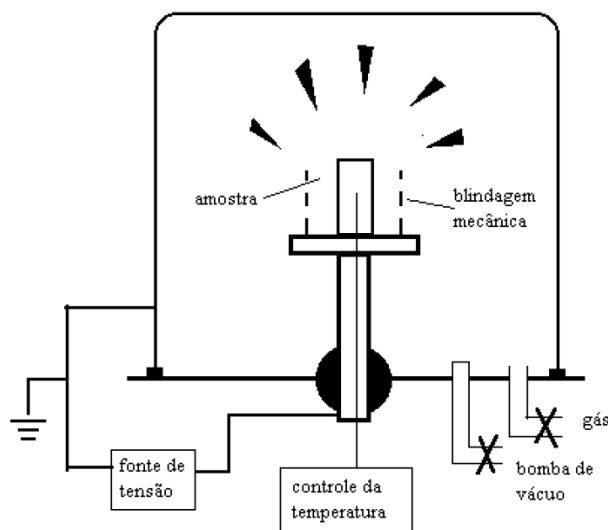


Figura 2.7 – Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica [1]

O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de 10^{-2} torr de pressão e possuir válvulas para controlar a vazão dos gases introduzidos para tratamento. A fonte de potência possui uma saída DC (descarga com tensão contínua) com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500 V e uma corrente capaz de fornecer energia à peça metálica para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300 e 600 °C. No reator estão dois eletrodos onde o cátodo é também o porta amostra. Ainda no reator devem existir saídas para medida da pressão, temperaturas e outras variáveis desejadas para o melhor controle do processo. Devem ter ainda entradas para a atmosfera nitretante, bomba de vácuo e outros acessórios que sejam necessários à nitretação da amostra. Inicialmente um vácuo de aproximadamente 10^{-2} torr é produzido no reator. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, entre 400 e 1200 V e então se introduz o gás nitretante (tipicamente uma mistura de N_2/H_2) no reator até atingir a pressão de trabalho (1 – 20 torr) [1].

Para pressões baixas, a descarga possui um brilho de cor rósea de pequena intensidade que é característica do gás e do material do cátodo (geralmente aço). À medida que se aumenta a pressão, esse brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do cátodo, até que se atinge uma condição de descarga propícia à nitretação, anteriormente descrita na secção 2.1, mostrada na figura 2.8.

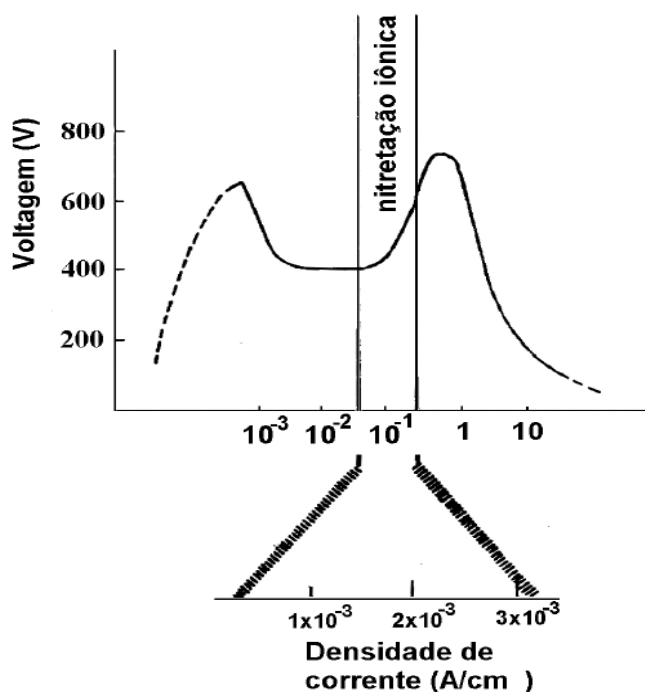


Figura 2.8 - Curva de voltagem versus corrente, mostrando a condição onde ocorre a nitretação iônica [1].

Nessas condições o plasma já está revestindo completamente o cátodo e a peça a ser nitretada. Os íons desde plasma estão sendo acelerados para a superfície do cátodo onde diversos efeitos ocorrem, dentre eles o aquecimento da peça devido ao bombardeamento pelos íons. A temperatura da peça é então controlada pela corrente até o valor desejado. A partir daí é contado o tempo de duração do processo. Após este tempo, a fonte é desligada e a peça é deixada resfriar naturalmente [1].

Entender o que realmente ocorre na superfície durante a nitretação por plasma não é fácil. Entre as possibilidades de interação, identificam-se quatro processos como sendo relevantes para a nitretação [7].

a) Implantação iônica

O mecanismo físico de interação entre espécies ativas e o substrato é determinado, principalmente, pela energia cinética dessas espécies e pela sua reatividade com o substrato. No

caso da nitretação a implantação de íons é desprezível, visto que para um íon ser implantado no sólido seria necessário possuir energia superior a 1 keV , valor bem acima do usado em nitretação por plasma. O limite de energia para a criação de defeitos tipo Frenkel em um substrato de ferro é $23,59\text{ eV}$ para o íon N_2^+ e $32,8\text{ eV}$ para o N^+ , o que torna a nitretação um processo muito efetivo para a geração do par Frenkel na sub-superfície [19]. Nesse nível de energia, N_2^+ e N^+ só podem penetrar até $0,9\text{ nm}$ e $1,8\text{ nm}$, respectivamente, em um substrato de ferro. De modo, podendo gerar danos superficiais e sub-superficiais.

b) Adsorção de espécies de nitrogênio

Para explicar os processos de nitretação por plasma, um grande número de caminhos de reações de adsorção de nitrogênio tem sido proposto. A adsorção química e física de moléculas e átomos de nitrogênio sobre a superfície metálica assistida pelo bombardeio de íons de baixa energia é tida como muito eficiente quanto se trata de metais de transição [19]. A adsorção física difere da química pelo nível de energia envolvido. A energia para adsorção física é tipicamente $0,1\text{ eV}$, enquanto na adsorção química este valor fica em torno de 1 eV .

c) Sputtering e desorção de partículas induzidas por íons

Para o processo de nitretação por plasma duas reações são importantes: o bombardeamento iônico induzindo desorção de camadas adsorvidas, que acontece para íons com energia entre $0,1$ e 10 eV , e o sputtering, que se torna importante quando a energia do íon excede a energia de ligação dos átomos da superfície (em torno de 50 eV para a maioria dos metais e ligas) [7]. A importância do sputtering para a nitretação já foi discutida na subsecção 2.2.1 desse trabalho.

d) Difusão de átomos de nitrogênio para o interior do substrato

O gradiente de concentração de nitrogênio entre a superfície e o interior do substrato é o mecanismo que propicia a difusão intersticial de átomos de nitrogênio. As estruturas das fases criadas na superfície na nitretação por plasma, similarmente à nitretação gasosa, está

condicionada a velocidade de difusão, ou seja, é independente do mecanismo envolvido, seja ele vacância, interstícios ou outro, portanto, é somente ativado pela temperatura do substrato [19].

A figura 2.9 mostra esquematicamente o mecanismo da nitretação com os processos citados anteriormente.

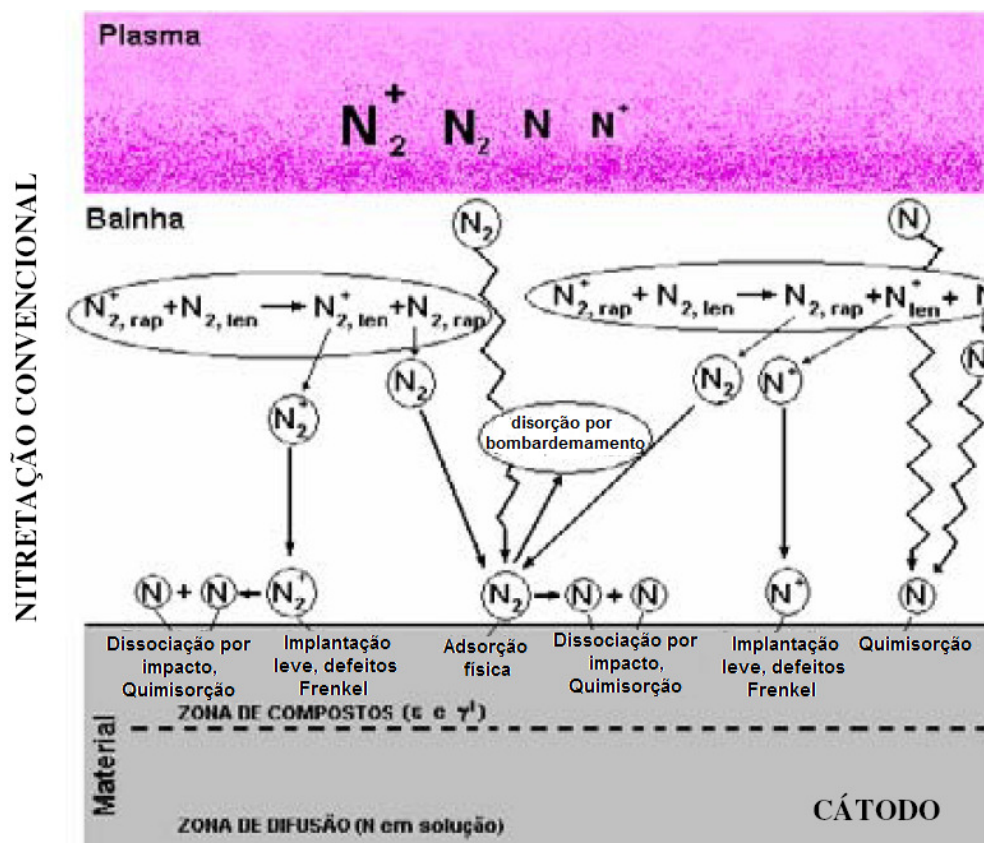


Figura 2.9 – Modelo para mecanismo da nitretação de aço por plasma [19].

O sucesso da nitretação iônica deve-se, além do caráter ecológico, às inúmeras vantagens da mesma sobre os processos convencionais. Essas vantagens são: baixas temperaturas de tratamento, controle da camada, tempo de tratamento inferior, uniformidade na espessura da camada, nitretação de partes da peça desejada, possibilidade de desnitratação e maior economia.

Obviamente algumas limitações existem na aplicação desse processo. A grande maioria das limitações já possui boas soluções que serão comentadas posteriormente. Outras limitações passam a ser vantagens sob alguns aspectos. Entre essas limitações podemos citar: efeito em

cátodo oco, efeito da razão A/V (razão entre a área superficial e o volume), abertura de arcos catódicos e efeito de bordas [1].

2.5 – Efeito de Cátodo Oco

Esse efeito aparece quando as superfícies de furos, canaletas ou de superfícies planas estão posicionadas a uma distância próxima o suficiente para que haja a sobreposição das regiões luminescentes do plasma. Os elétrons são confinados nesta região e oscilam, causando a ionização e a excitação adicional dos átomos. Quando a descarga inicia-se, a região luminescente é confinada dentro da cavidade, onde uma elevada densidade de partículas pulverizadas e evaporadas são produzidas e ejetadas da cavidade devido ao fluxo de gás [15].

Os seguintes processos podem ocorrer dentro da cavidade do cátodo:

- 1) Átomos do gás são ionizados na região da bainha próxima à parede interna onde os elétrons são acelerados.
- 2) Elétrons secundários são emitidos da parede interna devido ao impacto de íons e de fótons.
- 3) Emissão termiônica dos elétrons da superfície interna. Quando íons energéticos no interior da cavidade atingem as paredes, perdem sua energia, principalmente como calor, aumentando a temperatura das paredes do cátodo.
- 4) Elétrons rápidos são confinados eletrostaticamente na cavidade, e oscilam entre as superfícies opostas. Este efeito pendular incrementa a ionização e a excitação dos átomos na região da descarga luminescente negativa.
- 5) Partículas pulverizadas são produzidas devido ao impacto de íons do gás nas paredes e também devido ao aquecimento do cátodo.

Para uma composição específica de gás, o efeito ocorre em função da pressão p e da distância específica D entre as superfícies opostas do cátodo [15].

Na figura 2.10 é possível observar o efeito cátodo oco em duas configurações diferentes: a configuração do cátodo oco de placas paralelas utilizada no aquecimento de sólidos (figura 2.10a)

e a configuração do efeito cátodo oco cilíndrico utilizada no processo de aluminotermia (figura 2.10b).

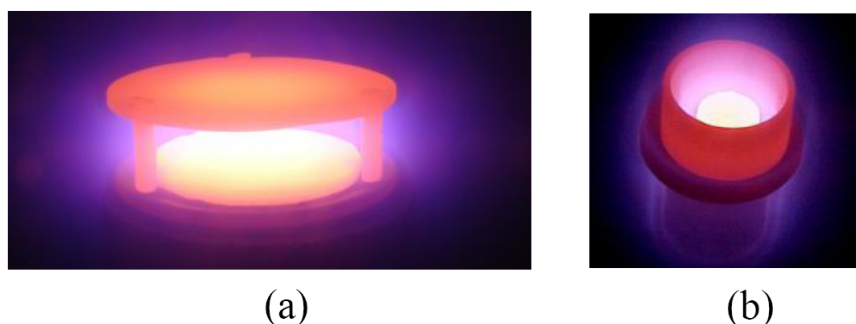


Figura 2.10 - Ilustração da configuração de cátodo oco (a) de placas paralelas utilizada no aquecimento de sólido e (b) cilíndrico em redução aluminotermica. FONTE: Apostila RECONPLASMA. Vol. 2, Pág. 57.

Quando as luminescências negativas (glow discharges, figura 2.11a) de cátodos paralelos sobrepõem-se, o brilho torna-se muito intenso, e esta característica indica o surgimento do regime de cátodo oco (figura 2.11b). Uma vez que para uma dada composição gasosa o efeito depende consideravelmente da pressão e do diâmetro do furo, esse aspecto visual surge somente em uma faixa estritamente definida da pressão. Conseqüentemente, se a pressão aumenta, a zona escura do cátodo estreita-se, e as cargas negativas se separam (figura 2.11c). Se o diâmetro de um furo é menor do que o comprimento da zona escura do cátodo, uma descarga luminescente não se formará em seu interior. O efeito de cátodo oco aparece quando as luminescências negativas aproximam-se ou se sobrepõem dentro de um furo e desaparece quando estas começam a se separar. O surgimento do efeito cátodo oco é mais facilmente detectado a partir da curva V versus I da descarga, onde pode ser identificada da mudança na inclinação da curva, como observado na figura 2.12 [15].

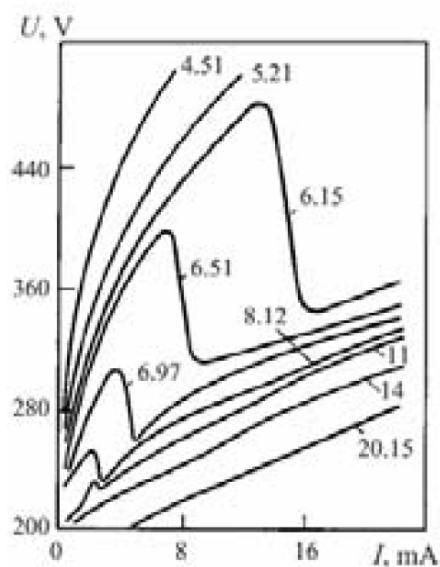
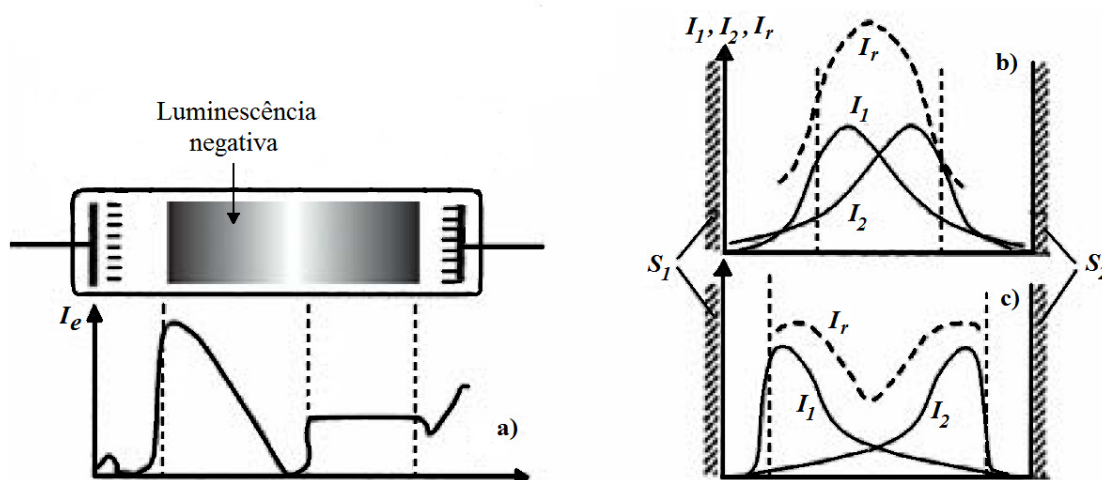


Figura 2.12 – Curvas $V \times I$ para descargas luminescentes em cátodo oco a diferentes pressões (torr) [15].

Uma vez que a pressão no interior da cavidade catódica é cerca de 10 vezes maior que no reator, a região da bainha no seu interior é colisional e pode contribuir para o aumento da ionização de acordo com o clássico mecanismo de ruptura da rigidez dielétrica de Townsend.

O controle do efeito cátodo ocorre nos processos de deposição e no tratamento por plasma com gaiola catódica, oferece a vantagem de controlar a taxa de deposição dos átomos pulverizados do cátodo por sputtering [15].

2.6 – Plasma Source Ion Implantation (PSII)

Plasma Source Ion Implantation (PSII), ou Plasma Immersion Ion Implantation (PIII), é uma técnica eficaz para aumentar as propriedades superficiais de materiais como metais, polímeros, cerâmicas e semicondutores [20]. Trata-se de uma abordagem diferente para a implantação de íons em superfícies, foi originalmente patenteada por John Conrad, Universidade de Wisconsin – Madison (1987), desenvolvida e demonstrada em escalas relevantes industrialmente por pesquisadores de Los Alamos, em colaboração com a Universidade de Wisconsin e General Motors Research.

Configurações convencionais de uma implantação de íons extraem um fluxo dos mesmos de uma fonte, acelera-os e concentra-os em um feixe que é direcionado para o alvo (Amostra a ser tratada). Muitas vezes o feixe de íons deve ser parcialmente mascarado para evitar que o mesmo atinja a amostra com um ângulo maior do que trinta graus em relação à normal. Isto assegura que a maioria dos íons sejam implantados e, bem como, reduz o sputtering. Além disso, nesses processos convencionais muitas vezes há a necessidade de que a amostra seja girada e manipulada no vácuo para assegurar que toda a superfície da amostra seja tratada, como ilustra a figura 2.13 [21].

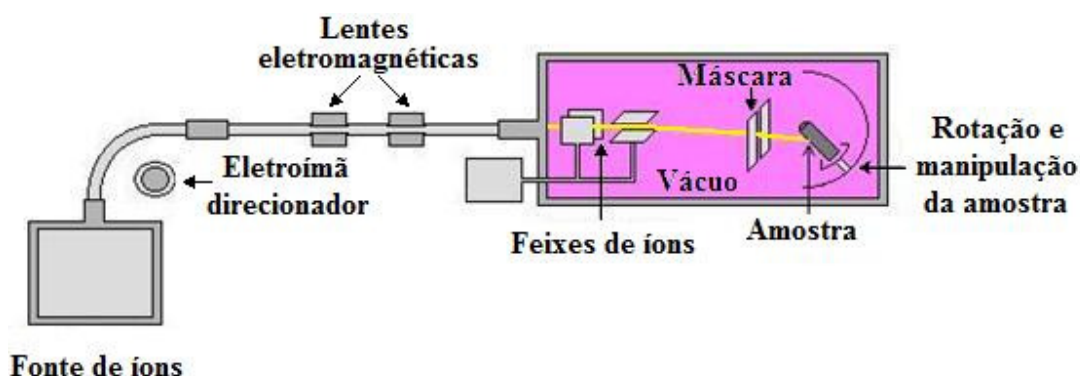


Figura 2.13 - Esquema de uma convencional implantação de íons (Universidade de Wisconsin – Madison)

A técnica PSII difere das demais técnicas convencionais em vários aspectos importantes. Nesta técnica a amostra está imersa no plasma, quando então se aplica uma série de pulsos negativos de alta tensão sobre a amostra a ser tratada os íons são acelerados para a mesma através da bainha do plasma. A figura 2.14 mostra o esquema de um sistema típico de PSII [22]. Com esta técnica é possível tratar praticamente toda a superfície de uma amostra em um mesmo instante e, bem como, várias amostras simultaneamente sem a necessidade de manipulação no vácuo desse conjunto de amostras, figura 2.15. Além disso, a média da corrente de íons para implantação na superfície da amostra pode ser maior quando comparada com as técnicas convencionais [23, 24, 25] resultando em uma redução significativa do tempo de tratamento necessário para grandes conjuntos de amostras. Ao espalhar o total de corrente aplicada sobre uma grande área da superfície da amostra há uma tendência de minimizar os efeitos de aquecimento local em uma região da superfície [21].

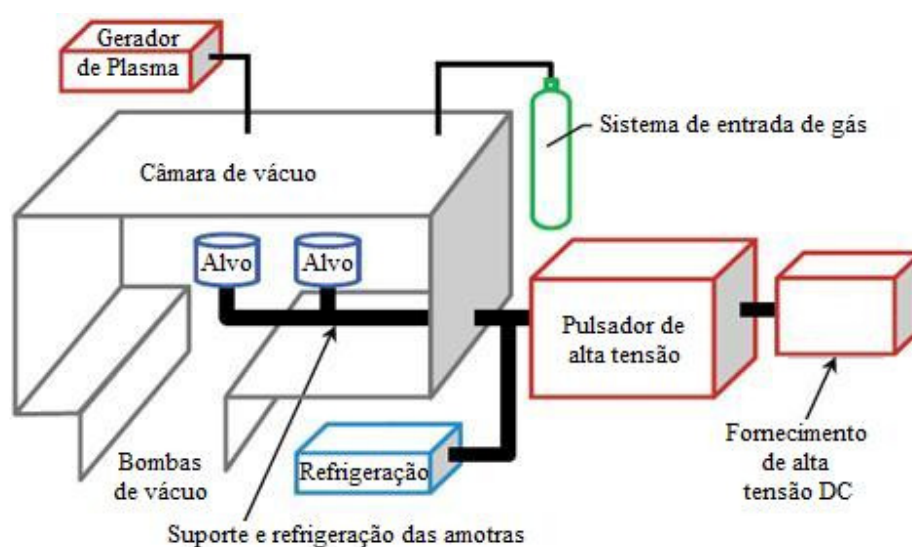


Figura 2.14 - Esquema de um sistema típico de PSII. Os principais componentes do sistema incluem a câmara de vácuo, sistema de bombeamento, alta tensão de alimentação DC, pulsador de alta tensão ou modulador, sistema de refrigeração, montagem de suporte do alvo, o sistema de geração de plasma e sistema de entrada de gás de trabalho [21].

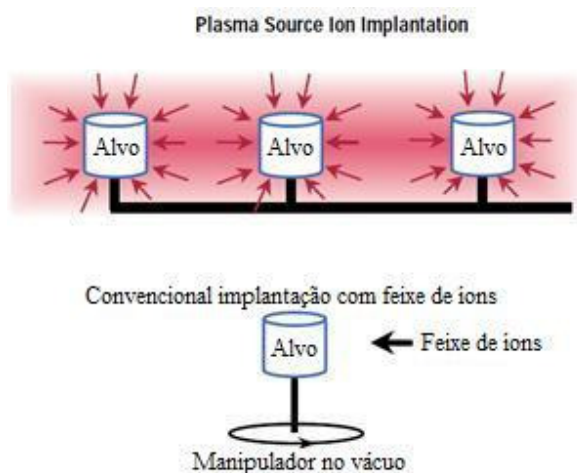


Figura 2.15 - Esquema de comparação de PSII com uma convencional implantação com feixe de íons [21].

Vários experimentos foram realizados e mostraram a superioridade em melhorar a dureza, a resistência ao desgaste e à corrosão dos materiais através da técnica PSII [26,27]. A quantidade de íons e a sua energia de impacto são os fatores mais importantes para determinar os resultados dessa técnica, esses dois fatores dependem, principalmente, da dinâmica do íon na bainha. Devido a isso, estudos teóricos sobre a dinâmica do íon na bainha surgiram e têm sido continuamente desenvolvidos para dar orientações para a técnica PSII [28].

As características da bainha do plasma desempenham um papel importante no processo PSII. Em configurações simples, ou seja, densidade de plasma uniforme e amostra geometricamente simples, as dimensões da bainha são determinadas principalmente pela densidade de plasma inicial, tensão aplicada às amostras e duração do pulso. Na configuração básica inicial, figura 2.16a, um plasma quase uniforme envolve a amostra. Como a massa dos elétrons é bem menor do que a dos íons, os elétrons no plasma irão se mover rapidamente para longe da amostra durante a parte inicial do pulso de tensão, o movimento dos íons nessa escala de tempo é desprezível, assim os elétrons ao se afastarem deixam para trás uma região quase uniforme de íons em volta da amostra, essa região é chamada de “matriz de íon”, figura 2.16b. O campo elétrico criado na região da bainha acelera íons para a amostra, figura 2.16c. Como os íons são implantados na amostra, e esses íons provêm da bainha, a borda da bainha se afasta da mesma, figura 2.16d, com isso há um aumento na espessura da bainha durante este tempo. Eventualmente, a borda da bainha vai estender-se a parede da câmara de vácuo, ou um arco irá

ocorrer, o que limita a duração do pulso útil para a implantação. Típicas larguras de pulso, portanto, variam em micros segundos cerca de $100 \mu s$ [21].

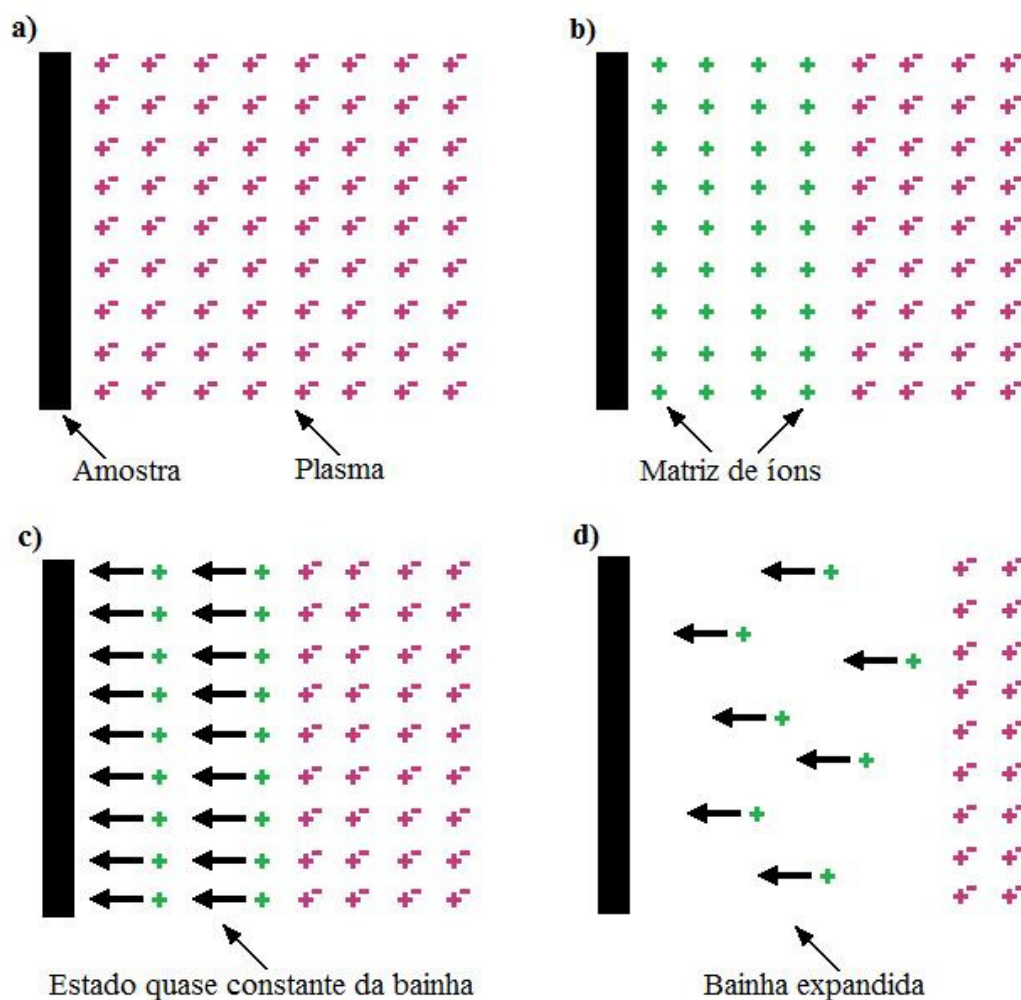


Figura 2.16 - Comportamento temporal da Bainha do plasma em uma amostra plana. (a) São mostradas as configurações iniciais com plasma quase uniforme em torno da amostra, (b) a formação da "matriz de íon" após os elétrons terem sido repelidos da região próxima à amostra, (c) a aceleração dos íons através da região da bainha para a superfície da amostra e (d) a bainha expandida no final do pulso de voltagem (d) [21].

É relativamente fácil tratar superfícies de peças geometricamente simples que estão expostas em PSII, mas há certa dificuldade para tratar peças com formas irregulares ou contendo furos, por exemplo, tubos industriais (figura 2.17). Isso se deve ao fato que a aceleração dos íons,

é devida ao campo elétrico e essa aceleração não existe no interior do tubo, haja vista que em um condutor submetido a um potencial elétrico, o potencial em seu interior é igual ao potencial em sua superfície, não existindo assim campo elétrico em seu interior. Além do mais, a densidade de plasma não é uniforme ao longo da direção axial, principalmente quando o tubo é longo quando comparado com o seu diâmetro [29,30].

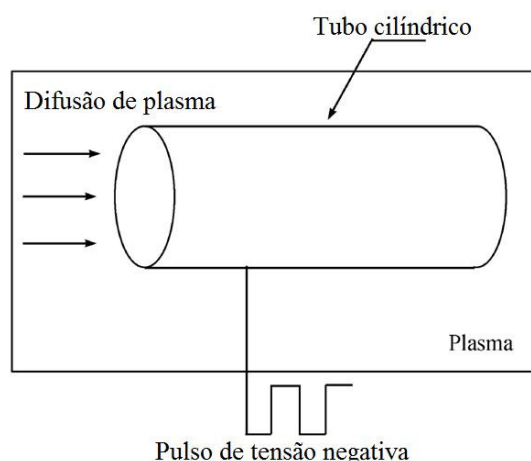


Figura 2.17 – Esquema de PSII para modificação da superfície interna de um tubo cilíndrico [31].

2.6.1 – Grid-Enhanced Plasma Source Ion Implantation (GEPSII)

Grid-Enhanced Plasma Source Ion Implantation (GEPSII) trata-se de um método proposto recentemente pela Chinese Academy of Sciences (Beijing) para melhorar as propriedades superficiais internas de tubos cilíndricos [32,33]. Este método foi baseado em outro método anterior no qual se introduziu um eletrodo central auxiliar em um tubo cilíndrico tratado em PSII, figura 2.18, diante do qual foi possível observar o aumento da implantação de íons e o aumento de suas energias de impacto no interior do mesmo, isso se deve ao fato do eletrodo central auxiliar manter dentro do cilindro uma diferença de potencial, o que proporciona uma existência de um campo elétrico. No entanto, vale salientar que embora a introdução de um eletrodo central possa melhorar a implantação e a energia de impacto dos íons, o número de íons no interior do tubo diminui rapidamente devido à escassez da fonte de plasma no interior do tubo. Em GEPSII além do cátodo central há também uma grade eletrodo posicionada coaxial entre o cátodo e a superfície interna do duto, graças a essa configuração o plasma passa a ser produzido dentro do

tubo (região I: região de plasma) com descarga RF estabelecida entre o cátodo central axial e a grade eletrodo coaxial aterrada, figura 2.19. O plasma pode difundir (região II: região de difusão) através da grade eletrodo para a superfície interna do tubo (amostra). Quando um pulso de tensão negativa é aplicado sobre a amostra, os íons positivos da região entre a grade eletrodo e a superfície interna (região II) podem ser acelerados para a superfície interna do tubo. Portanto, com a introdução da grade eletrodo o plasma passa a ser produzido dentro do tubo cilíndrico e a região de plasma e a região da bainha são separadas. Estudos experimentais têm demonstrado que a uniformidade da quantidade de íons na superfície interna ao longo da direção axial pode ser bastante melhorada graças à introdução dessa grade eletrodo. Outra grande virtude desse método GEPSII que merece destaque foi a possibilidade de implante metálico e deposição devido aos átomos metálicos que podem ser arrancados por sputtering RF do cátodo central [28].

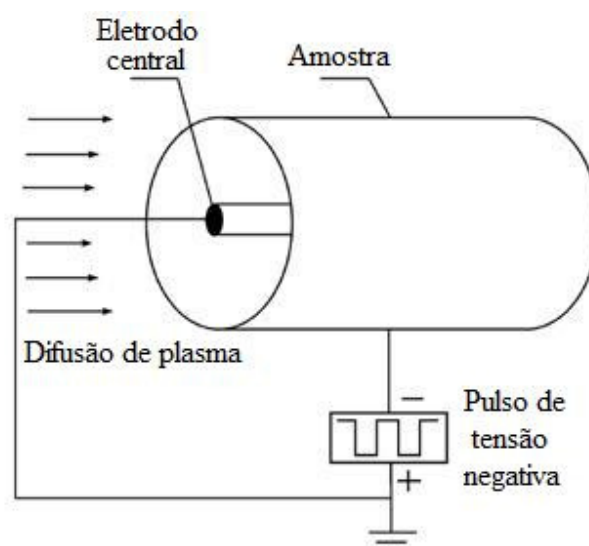


Figura 2.18 - Esquema de PSII para modificação da superfície interna de um tubo cilíndrico com um eletrodo central [31].

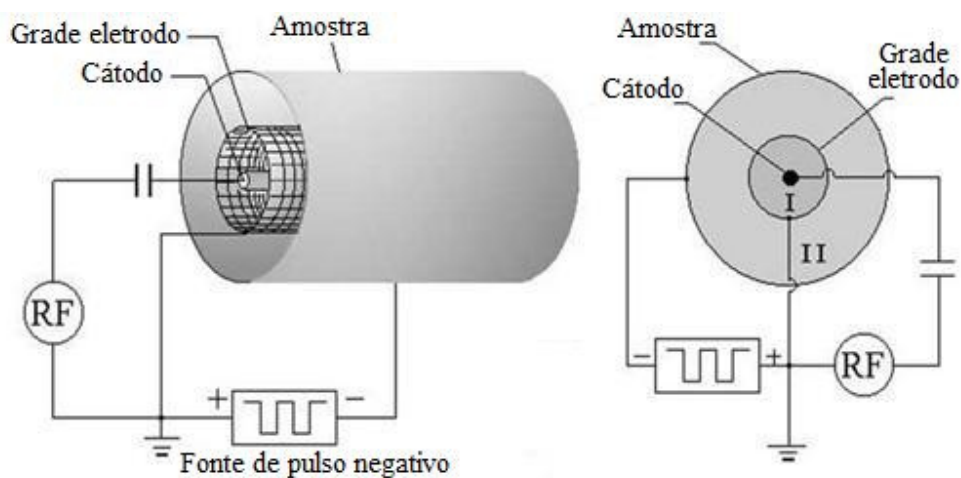


Figura 2.19 - Esquema de GEPSII para modificação da superfície interna de um cilindro [32].

2.6.2 – Grid-Shadow Effect in GEPSII

Estudos experimentais e teóricos [34,35] têm demonstrado as vantagens do novo método GEPSII em relação aos outros convencionais na implantação de íons para a modificação de superfícies internas de tubos cilíndricos [36,37]. Entretanto, apesar das várias vantagens apresentadas por esse método, é possível observar certas falhas no tratamento, tais como de uma grade nas superfícies internas processadas por GEPSII, figura 2.20. As regiões das linhas desta “grade” correspondem às regiões com menos íons implantados, essa falha no tratamento foi denominada de efeito “grade-sombra”, ou simplesmente efeito de sombra. Para um melhor entendimento podemos imaginar essa grade-sombra como sendo a projeção da grade eletrodo na superfície interna do tubo. Obviamente, a existência desta grade-sombra pode reduzir a uniformidade da implantação na superfície interna, e estudos experimentais [38] demonstraram que as características da superfície nas áreas de “sombra” e “sem sombra” são diferentes, por exemplo, a dureza da área de sombra é menor quando comparada com a da área sem sombra.



Figura 2.20 - Efeito grade sombra observado na superfície interna do tubo cilíndrico processado por GEPSII (as regiões das linhas da “grade” correspondem às regiões de sombra) [39].

Este efeito grade-sombra observado nos experimentos GEPSII foi investigado por simulação Monte Carlo [39]. Durante o deslocamento dos íons da grade eletrodo para a superfície interna eles são acelerados pelo campo elétrico radial e se dispersão devido às colisões com as partículas neutras presentes do gás. Sem essas colisões os íons mover-se-iam de maneira linear na direção do campo elétrico ao longo da direção radial e não haveria íons implantados na superfície interna do cilindro correspondente às linhas da grade, ou seja, neste caso haveria o máximo efeito grade-sombra. Quando sofrem colisões, os íons desviam-se da sua direção original de movimento, o que é útil para suavizar o efeito de grade-sombra na superfície interna do tubo. Através deste trabalho de investigação foi possível verificar que para um menor potencial negativo aplicado ao tubo, aumento da pressão do gás e aumento da distância entre a grade eletrodo e a superfície interna da amostra, pode ocorrer um enfraquecimento desse efeito. Ao aumentar a distância entre a grade eletrodo e a superfície interna aumenta o caminho percorrido pelos íons, aumentando assim a sua probabilidade de sofrer colisões. Quando a pressão do gás é maior, também é maior a probabilidade das colisões, pois o número de partículas neutras do gás ao longo desse caminho é maior. Quanto maior o potencial negativo aplicado sobre o alvo maior vai ser a aceleração radial dos íons devido o campo elétrico que também é radial, com isso o movimento dos íons não pode desviar-se muito da direção radial contribuindo assim para o efeito grade-sombra.

Para simplificar, foi definido um parâmetro R_s para representar o efeito grade-sombra que se expressa como:

$$R_s = \frac{n_s/s_s}{n_u/s_u} \quad (2.17)$$

onde n_s é o número total de íons dentro da área total de sombra s_s da amostra, e n_u é o número total de íons na área total sem sombra s_u da mesma. Defini-se área de sombra como sendo áreas nas quais o número de íons por unidade de área é menor que a metade do número de íons por unidade de área das áreas com maior implantação, ou seja, correspondente com as projeções dos buracos da grade na superfície interna do tubo, chamada de áreas sem sombra [39]. Obviamente, quanto maior for R_s mais fraco será o efeito grade-sombra.

A Figura 2.21 apresenta a taxa do efeito grade-sombra, R_s versus o potencial negativo aplicado para pressões do gás e distâncias diferentes de separação, entre a grade e a superfície interna da amostra. Pode ser visto que, para todos os casos, R_s diminui com o potencial negativo aplicado (onde o campo elétrico é maior); para o caso do potencial negativo e a pressão do gás fixo, os íons sofrerão menos dispersão devido às colisões quando a distância de separação é menor, então R_s é menor para distância menor (figura 2.21a); para o caso do potencial negativo e a distância de separação fixa reduzir a pressão do gás também significa menor dispersão dos íons devido as colisões, assim R_s é menor para pressões do gás mais baixas (figura 2.21b). As variações de R_s com o potencial negativo aplicado, a pressão do gás e a distância de separação concordam bem com os resultados experimentais [38].

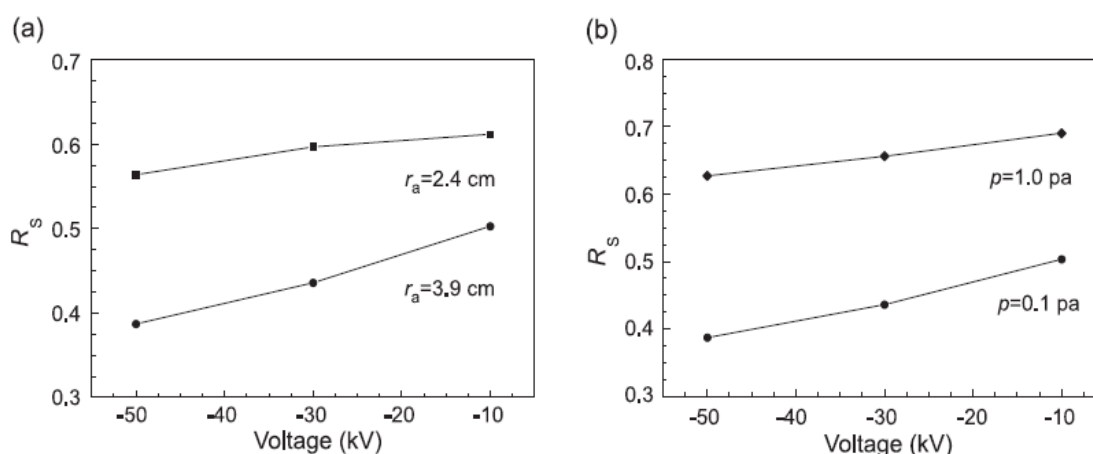


Figura 2.21 - Taxa do efeito grade-sombra R_s em relação ao potencial negativo aplicado para (a) diferentes distâncias de separação com a pressão $p = 0,1$ Pa e (b) diferentes pressões do gás para distância de separação $d = 1,1$ cm (raio da grade eletrodo $r_a = 3.9$ cm) [39].

Apesar de verifica-se que para distâncias maiores entre a grade eletrodo e a superfície interna, maiores pressões do gás e menores potenciais negativos ocorre uma redução do efeito grade-sombra, o que é consistente com os resultados experimentais correspondentes, no entanto, convém salientar que tal seleção de parâmetros para suavizar o efeito grade-sombra é indesejável para a melhoria da energia de impacto dos íons e conseqüentemente reduz a dureza da superfície interna da amostra processada.

2.7 – Nitretação por Plasma em Tela Ativa

A tecnologia de nitretação por plasma convencional tem grandes aplicações na indústria e apresenta várias vantagens em relação aos outros processos (banho de sais e gasosos). Neste processo, descrito anteriormente, os componentes a serem tratados estão sujeitos a um alto potencial catódico, para que o plasma se forme em torno da superfície dos componentes. Esse processo é eficiente no tratamento de peças com formas simples ou pequena quantidade de peças, mas devida à dificuldade de manter uma temperatura uniforme na câmara, particularmente com grande quantidade de amostras ou componentes de dimensões variadas, podem ocorrer danos como a abertura de arco, o efeito de bordas e efeito cátodo oco (discutido na secção 2.5) [7].

Inúmeros esforços foram feitos no sentido de evitar estes problemas. A invenção da tecnologia de nitretação por plasma em tela ativa (Active Screen Plasma Nitriding – ASPN) proporcionou um grande avanço nesse sentido. Neste processo as amostras são envolvidas por uma tela trançada, na qual um alto potencial catódico é aplicado, como mostra a figura 2.22. O grande diferencial neste processo se deve ao fato que o plasma atua na tela e não na superfície das amostras [40]. As peças a serem tratadas estão em um potencial flutuante (sem contato com o cátodo).

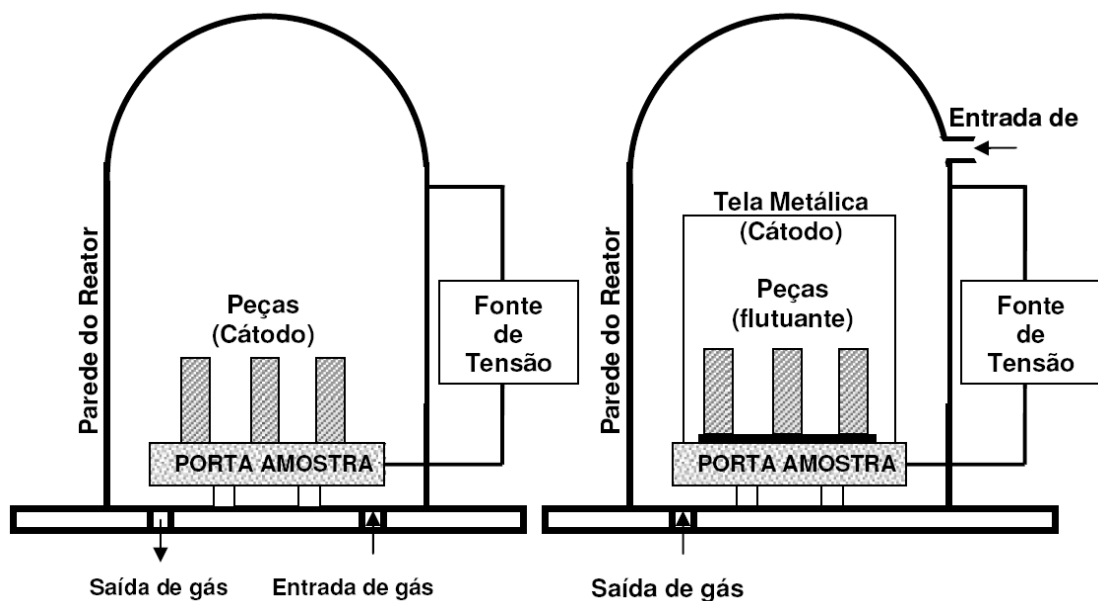


Figura 2.22 – Diagrama esquemático mostrando um sistema de (a) Nitretação convencional por plasma e (b) ASPN [40].

A análise dos mecanismos propostos de nitretação e a análise da técnica de nitretação em tela ativa juntamente com o desenvolvimento e a investigação da técnica de deposição por cátodo oco levaram os pesquisadores do Laboratório de Processamento por Plasma (LabPlasma-UFRN) ao desenvolvimento de um novo dispositivo, denominado “Gaiola Catódica” ou Gaiola Ionizante (Depósito de Patente Número PI0603213-3), para investigação do uso simultâneo de múltiplos cátodos ocos, com vista à obtenção de revestimentos e tratamentos superficiais tridimensionais sem defeitos, que possibilitam uma ampla série de aplicações industriais que não podem ser satisfeitas com a utilização da nitretação convencional por plasma [15].

Na técnica proposta por LI, C. X. et al, [40], utiliza-se uma tela metálica trançada sem geometria definida. Já nesta nova técnica proposta utiliza-se uma tela metálica de geometria bem definida, sendo formada por chapas furadas com diâmetro e distância entre os furos bem definidos. Essa configuração permitiu investigar o uso simultâneo de múltiplos cátodos ocos, onde se obteve uma intensificação na produção de íons na região dos furos [41]. A utilização da Gaiola Catódica representou um grande avanço na otimização de processamento de matérias comparado com os métodos anteriores, tendo em vista que, LI, C. X. et al, [40], conseguiu para nitretações de 20 horas em aço inoxidável SAE 316, camadas de $7 \mu\text{m}$ de espessura, enquanto que

tratando o mesmo aço a mesma temperatura ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$) com a Gaiola Catódica foi obtido camadas de $18\ \mu\text{m}$ em apenas 5 horas de tratamento [42].

2.8 – Nitretação por Plasma em Gaiola Catódica

O dispositivo protótipo desenvolvido pelos pesquisadores do LabPlasma consiste de uma tela de aço inoxidável austenítico 316 de $0,8\ \text{mm}$ de espessura, com diâmetro de $122\ \text{mm}$ por $25\ \text{mm}$ de altura, no qual foi montado sobre o porta amostras de um reator de nitretação DC convencional, conforme ilustrado na Figura 2.23. O diâmetro dos furos é de $8\ \text{mm}$ e a distância entre os centros de furos adjacentes é de $9,2\ \text{mm}$. A distância mínima lateral utilizada das amostras para a gaiola é de $25\ \text{mm}$.

Durante essa pesquisa as amostras permaneceram eletricamente isoladas, devido à utilização de um disco de alumina de $57\ \text{mm}$ de diâmetro e $3\ \text{mm}$ de espessura e foram dispostas radialmente, com espaçamento uniforme, conforme disposição apresentada na figura 2.23. Nesta configuração a gaiola funciona como o cátodo, na qual é aplicada a uma diferença de potencial em relação às paredes do reator. Dessa forma o plasma forma-se sobre a gaiola envolvendo toda a sua superfície externa [15].

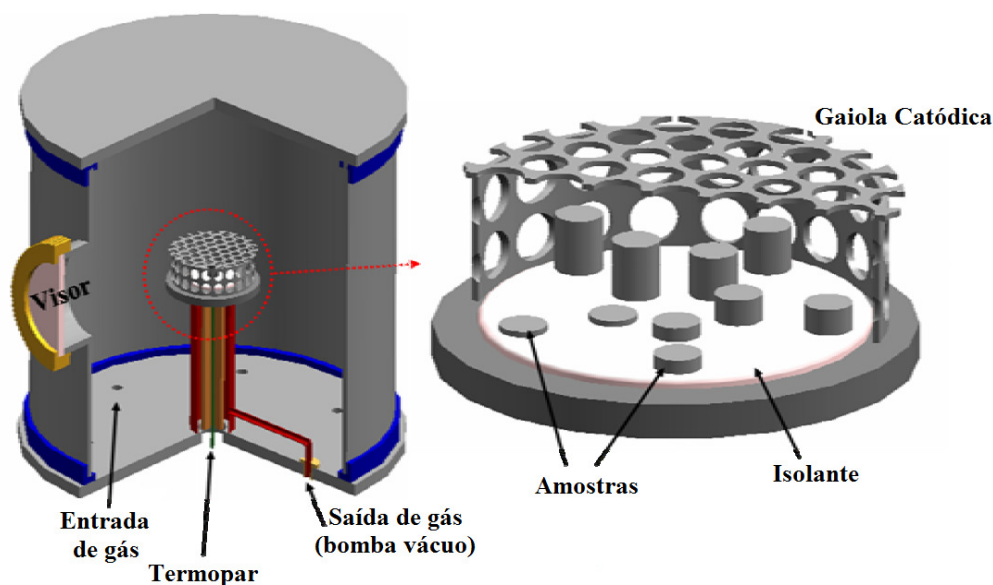


Figura 2.23 – Vista em corte do reator de nitretação, destacando a disposição da gaiola catódica e a distribuição espacial das amostras no seu interior [15].

A figura 2.24 mostra o aspecto visual do plasma formado sobre o dispositivo, onde se pode observar a intensificação luminosa do plasma em cada furo da gaiola, quando a pressão de trabalho atinge um patamar de $2,5 \text{ mbar}$. Este efeito, típico do cátodo oco, apresenta, no entanto, um direcionamento da região luminescente do plasma para fora dos furos da gaiola, pois esta funciona como uma gaiola de Faraday, impedindo a presença de campo elétrico no seu interior. Este fato indica que o sputtering dos átomos se dá sobre a gaiola, o que evita que a superfície da amostra sofra danos [15]. Assim, a gaiola catódica funciona como uma fonte de múltiplo cátodo oco, o que promove uma sobreposição das camadas depositadas, produzindo um filme uniforme, evitando os efeitos de borda e de sombra.



Figura 2.24 – Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola para uma pressão de trabalho $p = 2,5 \text{ mbar}$ [15].

Os átomos arrancados da gaiola podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando composto que se depositam na superfície da amostra, como mostra a figura 2.25. Dessa forma, a gaiola deve ser confeccionada no material que se deseja depositar. Vale salientar que as espécies ativas que chegam à superfície das amostras, que estão isoladas, não possuem energia suficiente para realizar sputtering.

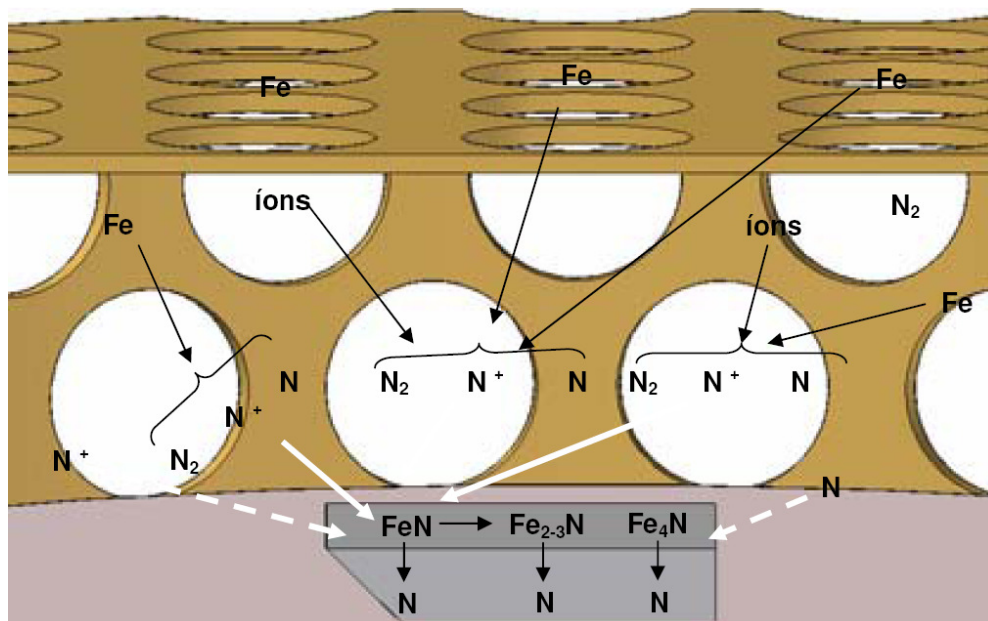


Figura 2.25 – Esquema sugestivo para o mecanismo de nitretação em gaiola catódica [43].

O plasma aquece a gaiola e, principalmente por meio de radiação, fornece o calor necessário para aquecer as amostras até a temperatura de tratamento. O plasma que atua na gaiola também contém uma mistura de íons, elétrons e outras espécies nitretantes ativas que são encorajadas a fluir através da gaiola e, por conseguinte, sobre as amostras, por meio de um fluxo de gás. Dessa maneira as espécies ativas podem atingir todos os pontos das amostras, inclusive entrar em furos, produzindo uma camada modificada uniforme em diferentes tipos de formas geométricas e em diferentes dimensões. Como o plasma não atua diretamente na superfície das amostras, são eliminados a abertura de arco e o efeito de bordas, que devido às alterações do intenso campo elétrico provocadas nas proximidades de cantos e bordas das amostras polarizadas no potencial catódico, causam descontinuidades nas camadas de nitretos de amostras tratadas em processos de nitretação convencional por plasma [15]. A nitretação em gaiola produz a mesma coloração cinza fosco em toda a superfície das amostras, independentemente da temperatura de nitretação, como mostra a figura 2.26 [7].

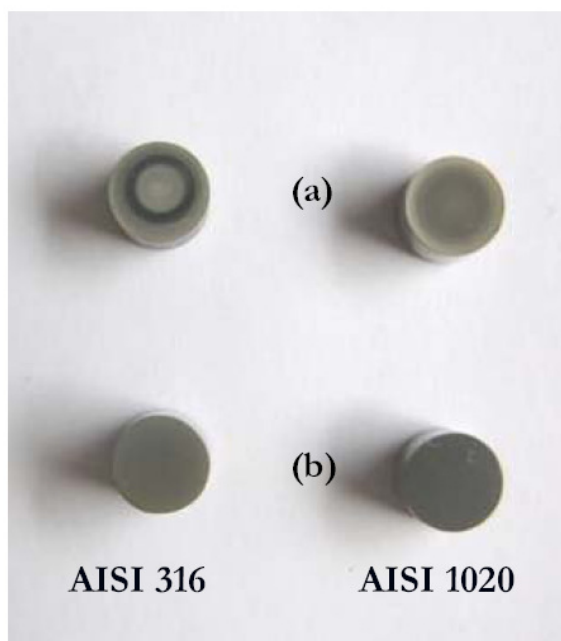


Figura 2.26 – Defeito de bordas (a) em nitretação convencional por plasma e a eliminação do efeito de bordas (b) em nitretação com gaiola catódica [7].

2.8.1 – Transferência de Nitrogênio da Superfície da Amostra para o Substrato.

A transferência de nitrogênio da atmosfera do plasma para a superfície da amostra, por deposição de nitreto de ferro, proporciona a formação de uma camada de compostos (região chamada de zona de compostos) e um gradiente de nitrogênio é estabelecido na superfície. Parte do nitrogênio então será liberado do nitreto de ferro na zona de compostos, sendo transferido para dentro da amostra (região chamada de zona de difusão) por processo controlado de difusão semelhante ao que ocorre na nitretação convencional por plasma. A profundidade da zona de difusão de nitrogênio final é determinada pelo gradiente de nitrogênio, temperatura e tempo de nitretação. Com uma temperatura e tempo fixado, a profundidade da camada será determinada somente pelo gradiente de nitrogênio.

No entanto, a profundidade da camada não é proporcionalmente aumentada com o conteúdo de nitrogênio e espessura da zona de compostos na superfície. Na nitretação convencional, uma vez que o potencial de nitrogênio é maior do que o limite para a formação da camada de compostos, a profundidade da camada de nitrogênio não será influenciada pelo

aumento do potencial de nitrogênio. A formação de uma zona de compostos estabelece uma constante concentração de nitrogênio na interface matriz/compostos, criando então semelhante gradiente de nitrogênio, e desse modo produzindo uma dureza da mesma ordem entre os dois processos. Por outro lado, se não existe camada de compostos formada na superfície e a concentração de nitrogênio na superfície das amostras é baixa, a profundidade da camada de difusão de nitrogênio será desfavoravelmente afetada [43].

Os processos de nitretação convencional e com a gaiola catódica produzem microestruturas praticamente idênticas, conforme análise de raios-X. A figura 2.27 mostra a comparação dos difratogramas de raios-X, observa-se que no processo de nitretação convencional predomina o nitreto γ' - Fe_4N , devido à descarbonetação superficial, por outro lado, no processo com gaiola catódica como não ocorre sputtering nas amostras, e conseqüentemente não há descarbonetação superficial, predomina a formação do nitreto ϵ - $Fe_{2-3}N$ [42].

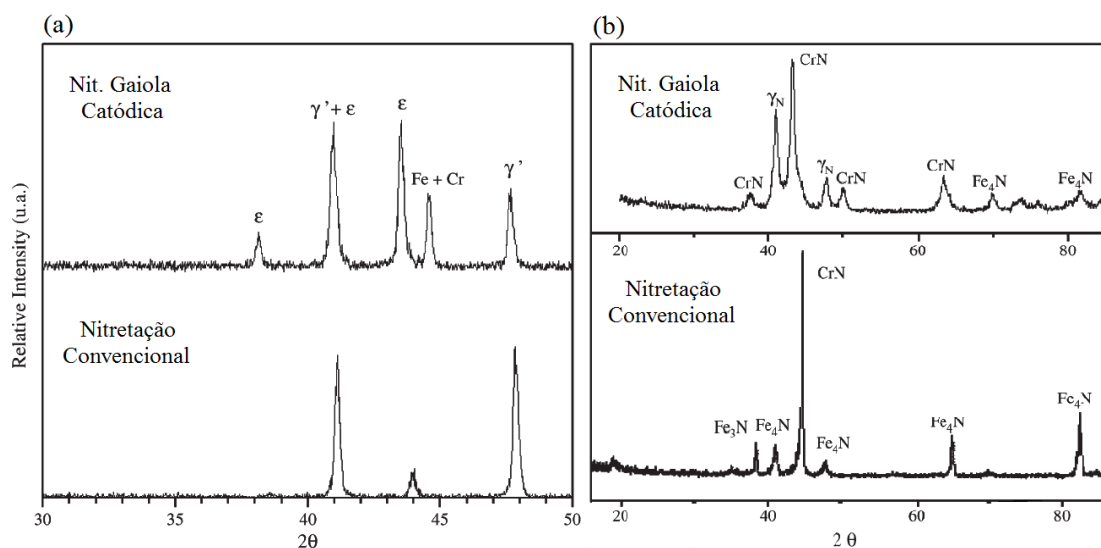


Figura 2.27 – Difratogramas comparativos dos processos de nitretação convencional e com gaiola catódica de aços (a) AISI 1020 e (b) AISI 316 [42].

A análise de microdureza na superfície superior das amostras tratadas pelas duas técnicas mostra que a microdureza das amostras nitretadas varia ao longo de sua superfície conforme é mostrado na figura 2.28. Uma redução gradual de dureza foi constatada para a peça tratada em nitretação convencional, essa redução coincide com a região do anel de restrição formado em virtude dos efeitos de borda. Por outro lado, na nitretação em gaiola catódica há uma

uniformidade superficial decorrente da eliminação deste efeito o que implica num perfil de microdureza superficial constante [42].

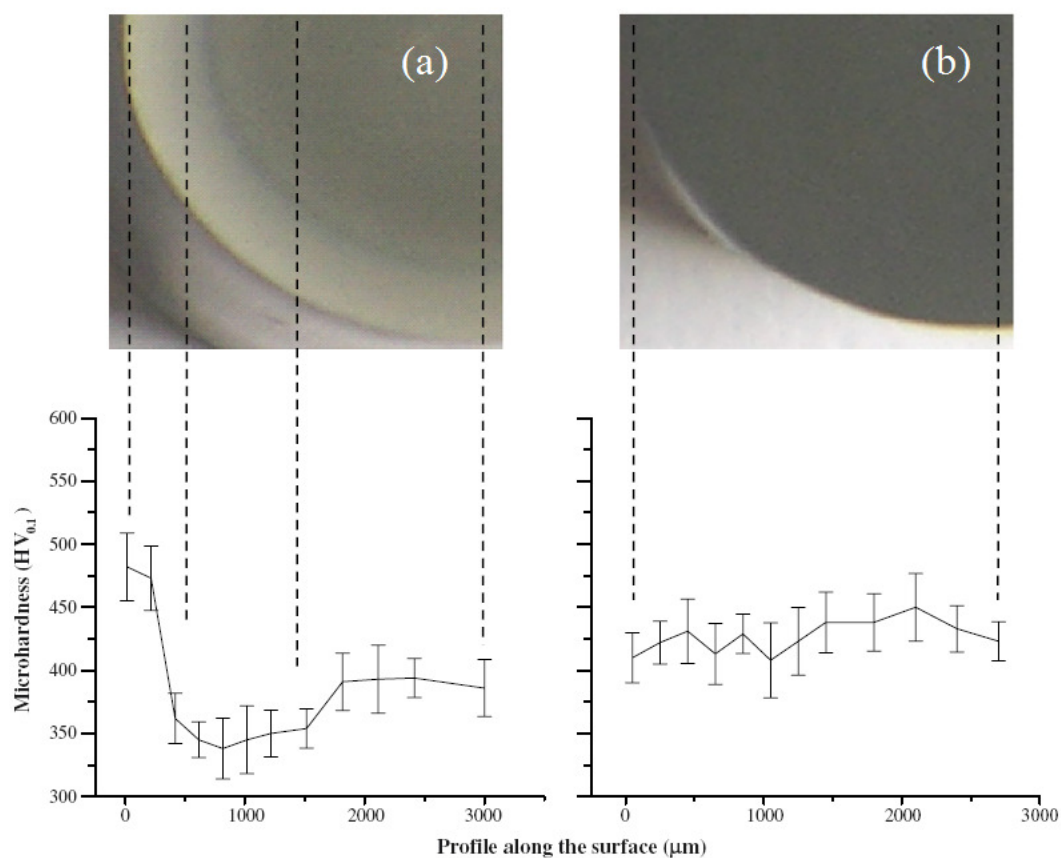


Figura 2.28 – Vista superficial das amostras na parte superior e gráfico de microdureza ao longo da superfície na mesma escala das amostras aço AISI 1020 nitrado (a) convencionalmente e (b) com gaiola catódica [42].

3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho deriva de uma proposição apresentada do desenvolvimento da técnica de deposição denominada Gaiola Catódica (Depósito de Patente número PI0603213-3), para investigar a possibilidade do uso simultâneo de múltiplos cátodos, com vistas à obtenção de revestimentos e tratamentos superficiais tridimensionais, que não podem ser satisfeitas com utilização do cátodo oco único, nem seja necessário que se utilize um sofisticado sistema de controle do posicionamento e/ou rotação das amostras a serem tratadas [15].

A investigação da natureza do confinamento e da composição do plasma na gaiola, através das medidas de espectroscopia óptica e sonda eletrostática foram feitas relacionando a pressão de trabalho e a intensidade luminosa emitida, mantendo fixa a corrente da descarga, conforme mostra a tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Valores médios dos parâmetros externos do plasma utilizados nas medidas de espectroscopia óptica e de sonda eletrostática [15].

Pressão(mbar)	Tensão(V)	Corrente(A)
1,1	650	0,35
2,5	510	0,35
5,0	460	0,35

A fim de comprovar o efeito do princípio de deposição nas paredes internas dos dutos nesta configuração e encontrar as melhores condições de tratamento, inicialmente foram realizados tratamentos em tubos de vidro borossilicato transparentes, cuja sua composição é mostrada na tabela 3.2, o que permitiu obter a visualização da uniformidade dos filmes depositados. Confirmadas as ausências dos efeitos de borda e de sombra, foram realizados tratamentos em amostras planas de aço inoxidável austenítico AISI 316.

Tabela 3.2 – Composição química em porcentagem dos compostos do vidro borosilicato [44].

Composição Química em Porcentagem			
SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
81 %	13 %	4 %	2 %

3.1 – Equipamento de Nitretação por Plasma

Os tratamentos dos tubos de vidro e das amostras de aço foram realizados nas instalações do LabPlasma/UFRN e do Laboratório de Plasma do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI (Campus Central em Teresina). Em ambos os laboratórios o equipamento consiste basicamente de uma câmara de vácuo (reator), sistema de exaustão, sistema de alimentação de gases, fonte de tensão e sensores eletrônicos. A figura 3.1 ilustra esquematicamente o sistema utilizado no Labplasma (semelhante a do IFPI) e na figura 3.2 é apresentada uma fotografia deste equipamento. A figura 3.3 mostra uma fotografia do equipamento utilizado no Laboratório de Plasma do IFPI.

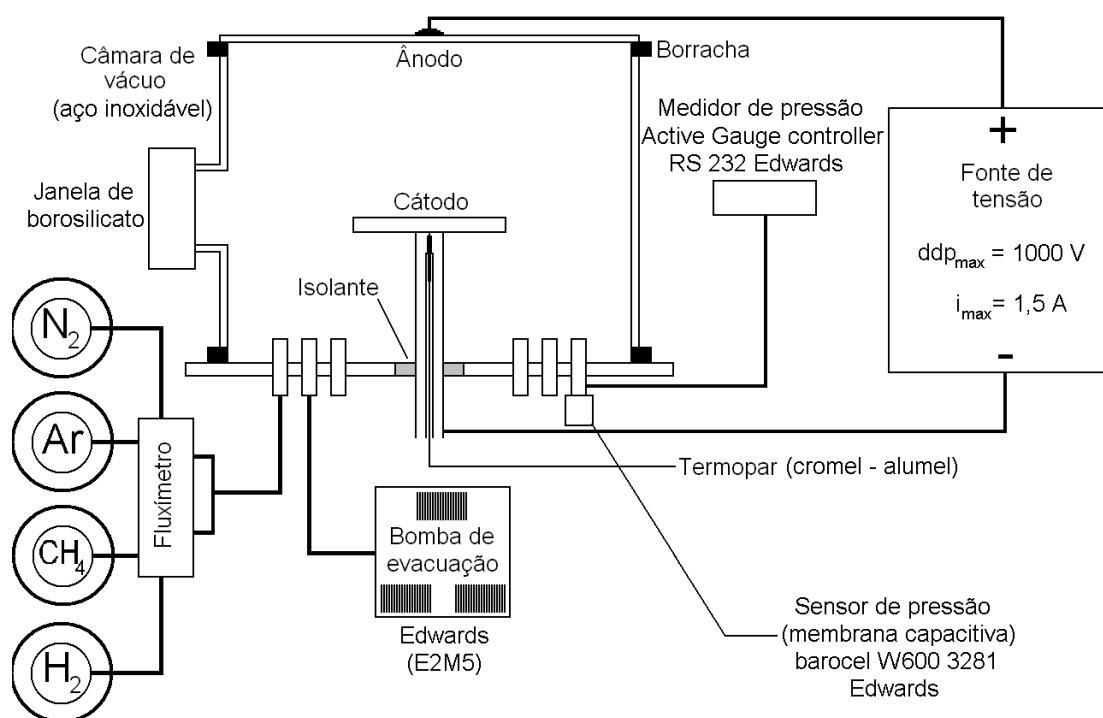


Figura 3.1 – Desenho esquemático do equipamento de nitretação a plasma. FONTE: Apostila RECONPLASMA. Vol. 2, Pág. 50.

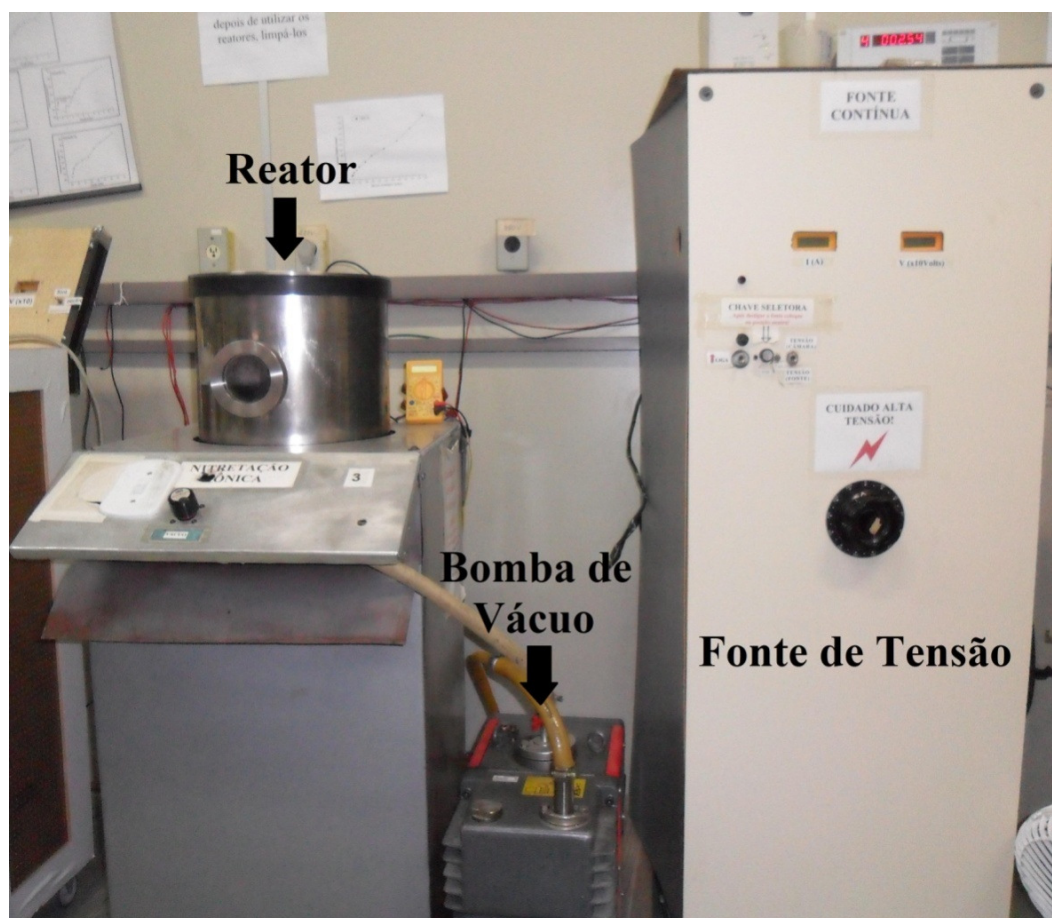


Figura 3.2- Fotografia do equipamento de nitretação por plasma do LabPlasma/UFRN.



Figura 3.3 - Fotografia do equipamento de nitretação por plasma do Laboratório de Plasma do IFPI.

As partes do sistema básico de tratamento a plasma do LabPlasma são descritas abaixo (O sistema básico do IFPI é semelhante):

a) Câmara de vácuo (reator): consiste em um recipiente cilíndrico fabricado em aço inoxidável com 400 *mm* de diâmetro e 320 *mm* de altura. As extremidades desse cilindro são fechadas por flanges de aço inoxidável. A vedação é feita através de gaxetas de viton em perfil “L”. O flange inferior dispõe de orifícios que são usados para a conexão do sensor de pressão, para entrada de

gás e para conexão da bomba de vácuo. No orifício central fica o cátodo que é utilizado como porta amostra, no qual está inserido um termopar do tipo cromel-alumel para monitoramento da temperatura. A leitura da temperatura foi realizada por um voltímetro cuja sensibilidade é de 0,1 *mV* que corresponde a 2° C. O flange superior e a parede da câmara estão conectados ao terminal positivo da fonte de potência que constitui o ânodo. Todo processo pode ser monitorado por meio de uma janela lateral de vidro borossilicato.

b) Sistema de vácuo: a pressão de trabalho é obtida por uma bomba mecânica rotativa Edwards (modelo E2M40), com capacidade de vácuo até 1 *Pa* (0,01 *mbar*). O monitoramento da pressão de trabalho é feito por um sensor de pressão de membrana capacitiva Edwards, modelo barocel W600 3281.

c) Fonte de tensão: consiste num sistema de retificação que ao receber tensão da rede elétrica convencional (corrente alternada, 220 *V*) converte em corrente contínua (0 –1200 *V*).

d) Sistema de alimentação de gases: na realização deste trabalho foi utilizada uma mistura composta por N_2 e H_2 . Os gases são inseridos na câmara individualmente por meio de fluxímetros MKS 1179A. Eles são misturados na linha de fluxo. O fluxo total foi de 5 *sccm* (Standard Centimeter Cubic per Minute), onde 1 *sccm* equivale a 45 *Torr.litro/hora*.

Em ambos os reatores a disposição da gaiola catódica é semelhante, apresentando os mesmos componentes principais e a disposição dos tubos como apresentado nas figuras 3.4 e 3.5.

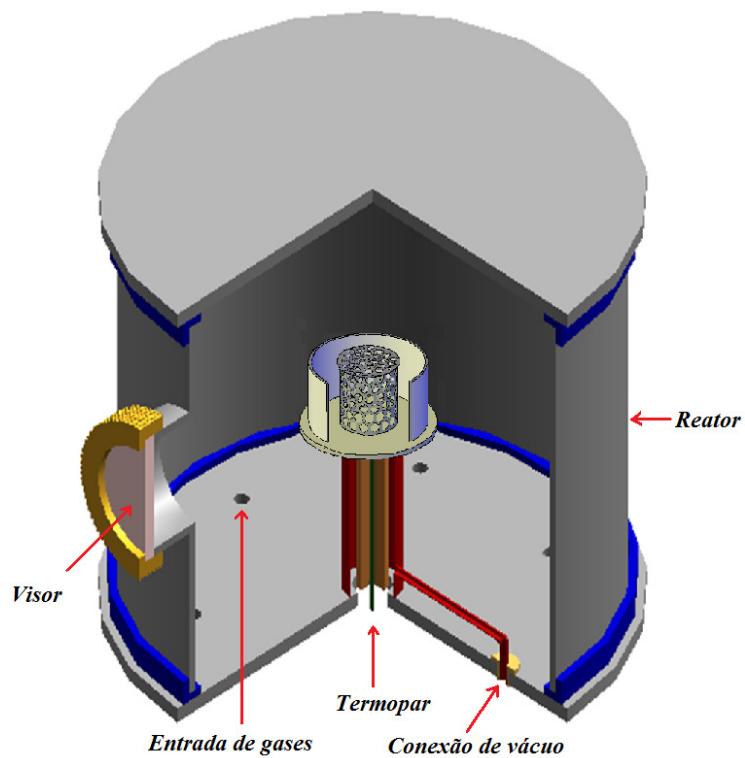


Figura 3.4 – Vista em corte do reator parcial do reator utiliza no tratamento das amostras.

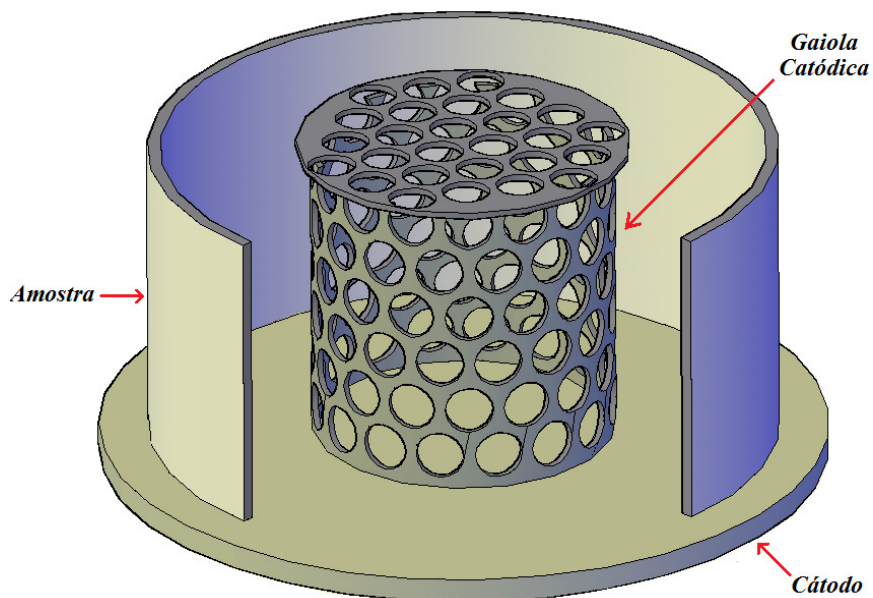


Figura 3.5 – Vista ampliada da configuração utilizada durante o processo.

3.2 – Preparação das Amostras

Para realização do tratamento dos tubos de vidro as amostras foram lavadas com água e detergente neutro, em seguida, secados com o auxílio de um secador convencional que produz um fluxo de ar quente, para que toda a água contida nos tubos fosse evaporada. As placas de aço inoxidável austenítico AISI 316 foram lixadas com lixas 150, 220, 360, 400, 600 e 1200. O polimento foi realizado utilizando pasta de diamante com o auxílio de uma máquina politriz, sendo em seguida lavadas e secadas de forma análoga aos tubos de vidro.

3.3 – Tratamento das Amostras

Primeiramente utilizando apenas o gás argônio, foi realizado um tratamento em um tubo de vidro de 84 mm de diâmetro interno e 130 mm de altura, utilizando uma gaiola catódica de aço com 65 mm de diâmetro externo, altura 35,5 mm, diâmetros dos furos de 8 mm, distância entre os centros adjacentes dos furos de 11 mm e espessura de aproximadamente 1 mm. Os parâmetros foram os seguintes: fluxo de 5 sccm, pressão 2,5 mbar, tensão 572 V, temperatura 609 K e tempo de tratamento de apenas 1 hora. Posteriormente um tubo de vidro de altura de 140 mm e diâmetro interno de 99 mm foi tratado com a mistura de gás citada anteriormente. A gaiola catódica utilizada para o seu tratamento possui 25 mm de altura, 83 mm de diâmetro externo, 3 mm de espessura, diâmetro dos furos de 8 mm e a distância entre centros adjacentes de 11,5 mm. A mistura gasosa utilizada no tratamento deste tubo de vidro borossilicato, foi composta por 80 % de N_2 e 20 % de H_2 , sendo o fluxo total de gás 5 sccm, ou seja, 4 sccm de N_2 e 1 sccm de H_2 . O tratamento durou 1 hora e meia, sendo a pressão fixada em 3,2 mbar, tensão 646 V e a temperatura 763 K.

No centro do reator os tubos de vidro e as gaiolas catódicas foram colocados de forma coaxial para manter a mesma distância entre a gaiola e a superfície interna do tubo em todas as direções. No tratamento com a mistura de gás, como a gaiola possui diâmetro externo de 83 mm e o tubo de vidro diâmetro interno de 99 mm, então a distância entre a superfície interna do tubo e a gaiola foi 8 mm. Como o vidro é um isolante, durante o processo de tratamento as amostras de vidros estavam em um potencial flutuante. Como dito anteriormente, a gaiola funciona como um cátodo, no qual é aplicada uma diferença de potencial.

Para o tratamento das placas de aço foi idealizado um tubo com uma abertura a fim de utilizá-lo como suporte para as placas, com essa configuração foi possível simular um tratamento de um tubo convencional de aço, considerando a placa como uma pequena parte deste tubo, permitindo assim um fácil manuseio da amostra com vistas às análises e ensaios de verificação da formação da camada de nitreto. A figura 3.6a mostra o esquema do suporte sem a amostra e a figura 3.6b mostra o esquema do suporte com a amostra. Neste tratamento o tubo não estava sobre um isolante.

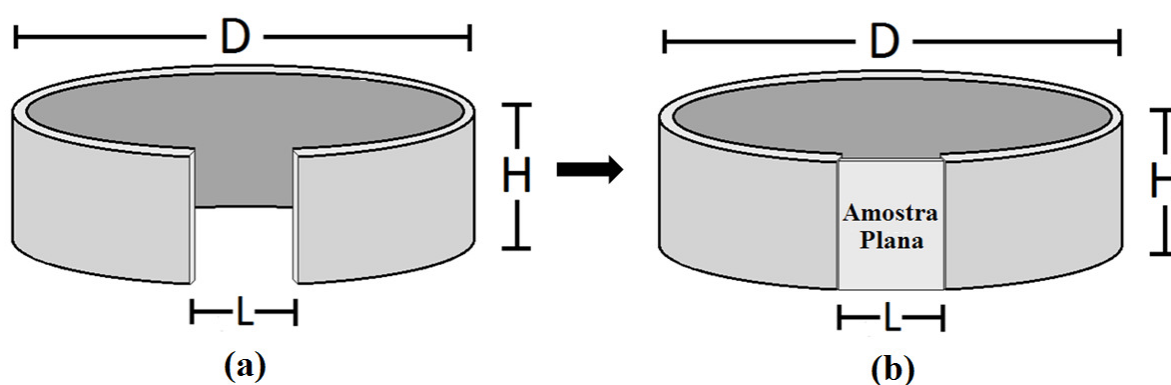


Figura 3.6 – (a) Suporte cilíndrico sem a amostra e (b) com a amostra.

No tratamento da placa de aço foi realizado primeiramente um pré-sputtering com H_2 com fluxo de 20 *sccm* em uma temperatura de 623 K tendo uma duração de 20 minutos. A mistura de gás utilizada também foi 80 % de N_2 e 20 % de H_2 , sendo o fluxo total de gás 20 *sccm*, ou seja, 16 *sccm* de N_2 e 4 *sccm* de H_2 . A temperatura foi estabilizada em 773 K e a pressão fixada em 2,8 *mbar*, sendo o tempo de duração de 4 horas.

3.4 – Difratomia de Raios-X

A difratometria de raios-x foi realizada com a geometria Bragg-Bretano no difratômetro MiniFlex II (figura 3.7) sob as seguintes condições:

- radiação: $Cu-k\alpha$
- ângulo de varredura (2θ): de 10 a 80° para as amostras de vidro e 25 a 80° para as placas.

- ângulo de avanço: $0,02^\circ$
- intervalo de tempo por avanço: $1,0\text{ s}$

A identificação das fases foi realizada com o auxílio do software PDXL disponibilizado pela empresa *Rigaku*, bem como através de pesquisas na literatura.



Figura 3.7 – Imagem do difratômetro utilizado.

3.5 – Espectroscopia de Emissão Óptica – OES

A radiação na faixa do espectro visível origina-se das transições eletrônicas atômicas e moleculares. A espectroscopia de emissão óptica é uma técnica não invasiva para o diagnóstico do plasma, que possibilita uma observação em tempo real, e tem sido amplamente utilizada para estudar os parâmetros da descarga luminescente de plasma [14,45]. Os espectros de emissão na escala do espectro visível são fáceis de obter com uma instalação experimental simples e robusta. Além disso, a presença dos campos e de elevados potenciais não perturbam a obtenção dos espectros. Embora os espectros sejam obtidos facilmente, a interpretação pode ser razoavelmente

complexa, em particular, nos plasmas de baixa temperatura e baixa pressão, que estejam fora do equilíbrio térmico, isto é, plasmas de não equilíbrio [46].

O sistema OES é composto por um espectrômetro Acton Spectrapro 2500i com comprimento focal de 500 mm, resolução espectral de 0.05 nm com rede tripla de difração e um cabo de fibra óptica de 5 m de comprimento. Neste trabalho foi utilizada a face de 1200 g/mm. Como detector foi utilizado um fotodiodo de silício de 10 mm de diâmetro responsável pela varredura de 200-1100 nm.

A fibra óptica foi posicionada perpendicularmente à câmara, apontada diretamente para o jato de plasma durante todas as medidas. Foram avaliadas as variações na composição do plasma nas diferentes condições experimentais utilizadas, especialmente quanto ao efeito do percentual de O_2 na composição da atmosfera do plasma [15].

3.6 – Sonda Eletrostática

Para uma análise quantitativa dos parâmetros do plasma na região dos furos posicionou-se a sonda eletrostática em três posições perpendiculares relativas à parede da gaiola, isto é, fora da gaiola (-8 mm de distância), na interface (0 mm) e dentro da gaiola (8 mm), conforme disposição apresentada na figura 3.8 abaixo [15].

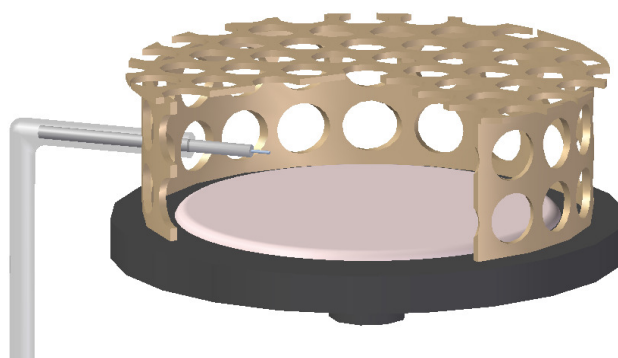


Figura 3.8 – Diagrama da disposição da sonda eletrostática no interior da gaiola a 8 mm da parede [15].

A sonda foi confeccionada com um eletrodo de tungstênio(W) com 0,1 mm de diâmetro e 3 mm de comprimento, e a polarização foi feita utilizando uma fonte de polarização com tensão

simétrica de ± 150 V. Toda a aquisição dos dados de corrente e tensão foi obtida via interface digital.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na determinação dos parâmetros do plasma, sua variação espacial e composição anteriormente obtidos [15], aspectos de fundamental importância para validação da eficiência na aplicação desta técnica na deposição de filmes finos de nitretos para o revestimento interno de superfícies de dutos, bem como a avaliação das características estruturais e composicionais dos filmes obtidos. Os filmes foram depositados em substratos de vidro de borossilicato variando-se sistematicamente as condições do processo, com vistas a comprovar a eficiência do princípio desta nova aplicação da gaiola catódica, para o posterior tratamento de amostras de aço inoxidável.

4.2 – Parâmetros do Plasma

Foram realizadas varreduras ao longo da faixa de 350-800 *nm* para as pressões de 1,1, 2,5 e 5,0 *mbar*, fixando-se independentemente a corrente, mantendo fixos os demais parâmetros, a citar, a temperatura e o fluxo de gases (10 *sccm*) da mistura (80 % N_2 / H_2). Observamos a presença de três principais linhas de emissão. Duas de N_2^+ ($B_2 \Sigma_u^+ \rightarrow X_2 \Sigma_g^+$, $v'=0$, $v''=0$ e $B_2 \Sigma_u^+ \rightarrow X_2 \Sigma_g^+$, $v'=1$, $v''=0$) e uma de H_α ($n = 3 \rightarrow n = 2$, Balmer), conforme espectros apresentados na figura 4.1, que apresentam composição e proporções entre os picos semelhante, havendo uma variação significativa nas suas intensidades [15].

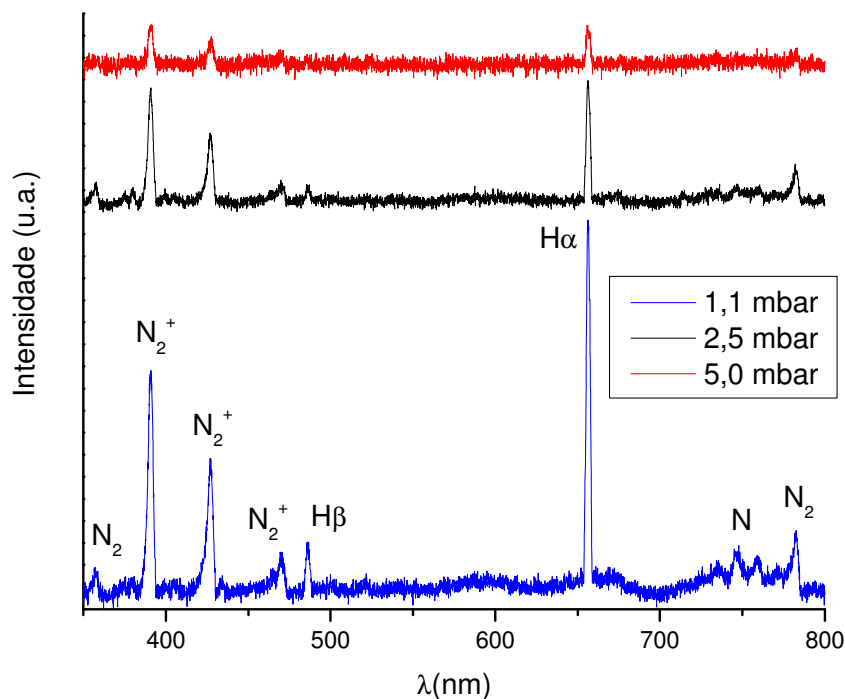


Figura 4.1 – Espectros obtidos da gaiola nas pressões de 1,1, 2,5 e 5,0 *mbar* mantendo-se fixa a corrente (0,35 A) [15].

A análise destes espectros ópticos indica que para medidas com corrente elétrica fixa (0,35 A), a intensidade luminosa é inversamente proporcional à pressão e cresce com a potência fornecida ao plasma. Para pressões mais baixas, quando ocorre a intensificação dos efeitos de cátodo oco, há uma maior luminosidade, ou seja, o aumento da intensidade das linhas de emissão, que se deve ao fato de haver menos partículas de gás e ao conseqüente aumento da tensão aplicada para que a corrente permaneça constante. Desta forma, a tensão variou de 460 V à pressão de 5,0 *mbar*, para 510 V à pressão de 2,5 *mbar*, chegando a 650 V quando a pressão utilizada foi de 1,1 *mbar* [15].

As curvas $V \times I$ (sonda eletrostática) foram obtidas simultaneamente à aquisição dos espectros ópticos, de modo a permitir um diagnóstico simultâneo do plasma gerado nas condições apresentadas na tabela 3.1. Uma curva típica obtida na interface ($d = 0 \text{ mm}$) é apresentada na figura 4.2.

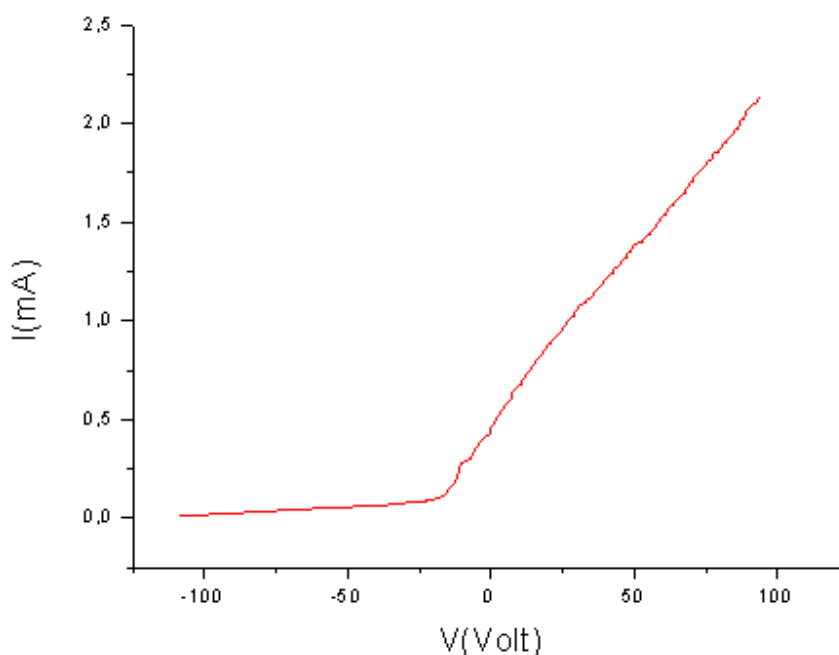


Figura 4.2 – Curva $V \times I$ típica obtida na região dos furos da gaiola ($d = 0 \text{ mm}$) à pressão de 1,1 $mbar$ [15].

A análise das curvas experimentais esclarece sobre o perfil da variação espacial da temperatura e da densidade eletrônicas do plasma nas proximidades das paredes da gaiola. A figura 4.3a apresenta o perfil da temperatura eletrônica para as três posições consideradas. Observa-se, em concordância com a intensidade dos espectros ópticos, uma elevação de T_e quando a pressão de trabalho é reduzida. Além disso, para todas as pressões consideradas há uma elevação de T_e na região dos furos, especialmente a 1,1 e 2,5 $mbar$, o que indica que apesar da pequena espessura da parede da gaiola (0,8 m), obtém-se um efeito de confinamento típico do efeito cátodo oco [15].

Esta conclusão é reforçada avaliando-se o perfil da densidade eletrônica (n_e), apresentado na figura 4.3b. Verifica-se a elevação de uma ordem de grandeza na densidade na interface dos furos, notadamente a 1,1 $mbar$. Este comportamento é consequência do incremento na frequência de colisões de elétrons com átomos neutros da atmosfera gasosa nesta região, que por sua vez provoca mais colisões dos íons formados com a superfície do cátodo, aumentando também a emissão de elétrons secundários. A formação de pequenos jatos de plasma ocorre devido à formação de camadas eletrostáticas que conforme observado na figura 2.24 confirma o

direcionamento de linhas de campo elétrico para fora da gaiola, como já mencionado. Como consequência a pequena redução de n_e , observada no centro do furo à pressão de 2,5 mbar, pode ser entendida pela sobreposição das bainhas opostas às paredes dos furos [15].

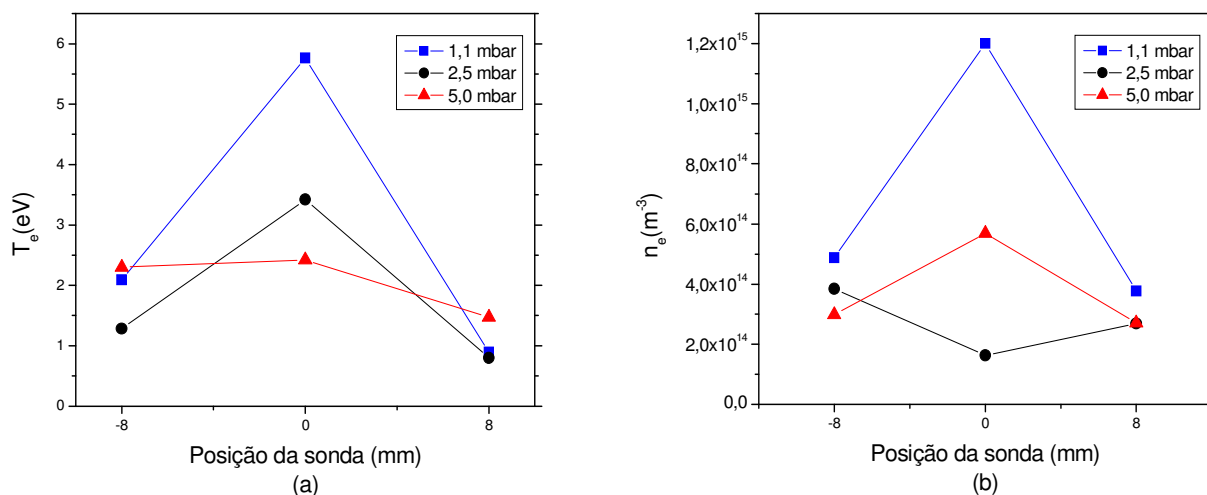


Figura 4.3 – (a) Perfil da temperatura eletrônica em função da posição da sonda (fora = -8 mm, na interface = 0 mm e dentro = 8 mm), para as diferentes pressões de tratamento; (b) Variação espacial correspondente da densidade de elétrons. Erro $\pm 1,5$ mm [15].

Nestes processos, com pressões de trabalho entre 1,1 e 5 mbar, temos uma variação de λ_0 entre $7,4 \times 10^{-5}$ m e $1,6 \times 10^{-5}$ m, respectivamente. Os valores de $4\lambda_D$ correspondentes foram aproximadamente $2,0 \times 10^{-3}$ m. Dessa forma, a análise comparativa das escalas de grandeza indica que o regime varia de uma configuração de plasma com uma *bainha colisional fina* para pressão de 5 mbar para um regime de transição entre colisional e não colisional quando a pressão cai à 1,1 mbar [17].

Dessa forma os íons formados nas proximidades da gaiola são fortemente acelerados em direção as paredes da gaiola provocando a pulverização de seus átomos, o que favorece a sua combinação com as partículas energéticas do plasma, formando os compostos que serão depositados e/ou difundidos na superfície das amostras, tanto interna quanto externamente à gaiola [15].

Estas características, que comprovam a eficiência e o controle desta técnica em produzir o efeito de cátodo oco múltiplo, i.e., em todos os furos do dispositivo, indicaram a possibilidade de aplicá-la para produzir com a mesma eficiência a deposição de filmes de compostos também em

superfície externas à gaiola. Especialmente observando-se que a temperatura eletrônica é ligeiramente maior fora do que dentro da gaiola, e considerando que os tratamentos serão realizados com pressões mais elevadas buscando-se a temperatura adequada de nitretação do aço AISI 316, teremos a mesma característica de plasma que produzirá um filme de nitretos uniforme e na composição desejada.

4.3 – Formação do Plasma/ Tratamento de Amostras

Apesar do tubo de vidro envolver a gaiola e possuir uma altura quase quatro vezes maior que a altura da gaiola, durante o tratamento dos tubos de vidro foi possível observar o efeito cátodo oco nos furos da gaiola, figura 4.4, assim como na nitretação por plasma em gaiola catódica de amostras posicionadas em seu interior [15]. Como o vidro é isolante, portanto está em um potencial flutuante, não há uma interação direta do vidro com as partículas do plasma. Como vemos, o plasma é formado sobre a gaiola. Dessa forma, o aquecimento do vidro se dá principalmente pela radiação térmica proveniente da gaiola, o que devido à configuração geométrica do experimento, proporciona uma distribuição uniforme do calor nas regiões mais próximas da gaiola.

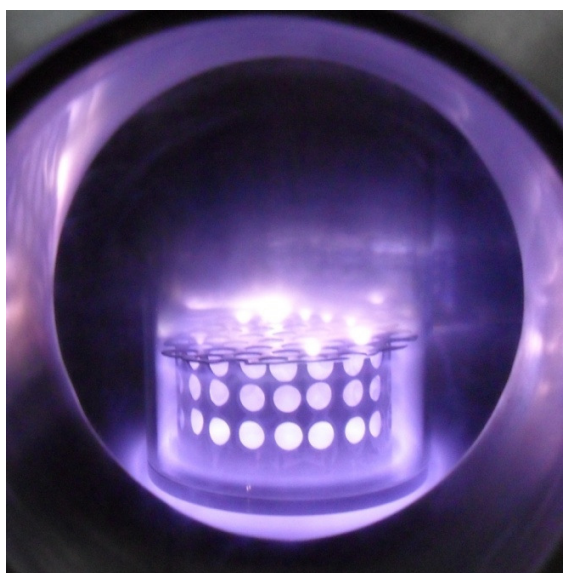


Figura 4.4 – Presença do efeito cátodo oco nos furos da gaiola durante o tratamento do tubo de vidro com o Argônio.

4.3.1 – Tratamento do Tubo de Vidro com Argônio

A partir dos parâmetros de plasma obtidos anteriormente e com o intuito de comprovar o princípio da eficiência na utilização da gaiola catódica para o revestimento interno de dutos, foram realizados os experimentos iniciais com o uso do Argônio. Este tratamento durou apenas 1 hora, com fluxo de 5 *sccm*, pressão 2,5 *mbar*, tensão 572 *V* e temperatura 609 *K*.

Nestes tratamentos foi possível observar visualmente a obtenção de revestimentos internos, confirmando que este dispositivo pode tratar com a mesma efetividade tanto amostras internas quanto tubos dispostos externamente à gaiola. Isto fica claro quando comparamos as imagens do tubo de vidro imediatamente após o início e o fim do tratamento, como mostra a figura 4.5. A figura 4.5b mostra a imagem do tubo revestido e da gaiola, sendo possível observar que a altura do revestimento corresponde à altura da gaiola. Neste ensaio apenas foram depositados elemento arrancados da gaiola de aço, principalmente o ferro, pois o argônio é um gás inerte e não interage com esses elementos arrancados da gaiola, ou seja, não há formação de compostos como Fe_3N e CrN .

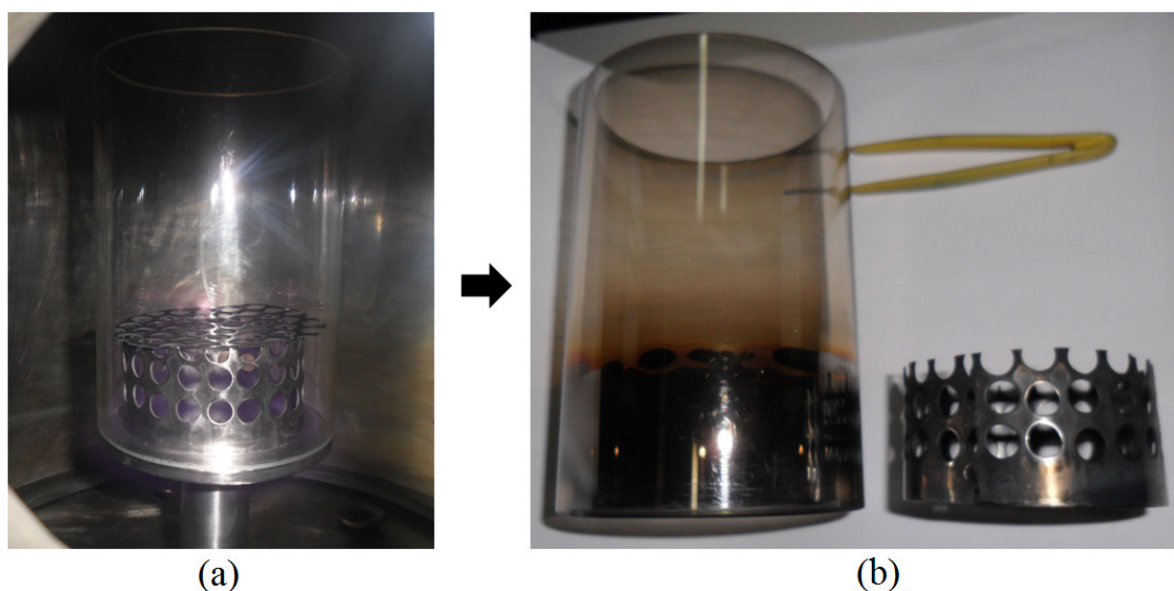


Figura 4.5 – (a) Imagem do tubo de vidro no reator no início do tratamento. (b) aspecto do tubo após o tratamento mostrando a correlação com a gaiola catódica utilizada.

Após o tratamento observamos a existência de três regiões distintas no vidro: uma com maior revestimento, completamente espelhada, uma segunda com um revestimento de menor espessura e a região sem revestimento (figura 4.6). A região com maior revestimento apresenta aspecto uniforme, ou seja, sem efeito de sombra, e corresponde exatamente à superfície do tubo localizada frontalmente à região dos furos laterais que caracterizam a gaiola. Este efeito indica a perfeita sobreposição dos plasmas formados em cada furo, formando um efeito de múltiplo cátodo oco, que de acordo com os parâmetros corretos de distância, pressão e corrente do plasma, promoveram a deposição de um filme com elevada uniformidade.

A região inferior do tubo que apresentou um revestimento de menor intensidade, decorre do fato de está a uma mesma altura da parte da gaiola que não contém furos, portanto não sendo possível a formação do efeito de cátodo oco, o que reduz a densidade do plasma nesta região. Por fim, observamos que na região do tubo acima da altura da gaiola não ocorreu o revestimento, embora os furos da tampa também estivessem com o efeito cátodo oco. A correlação entre estas regiões está apresentada na figura 4.6.

Esse revestimento proporcionou no tubo de vidro um aspecto semelhante ao de um tubo cilíndrico metálico, sendo possível observar a formação de imagens com melhor lucidez na região com revestimento.

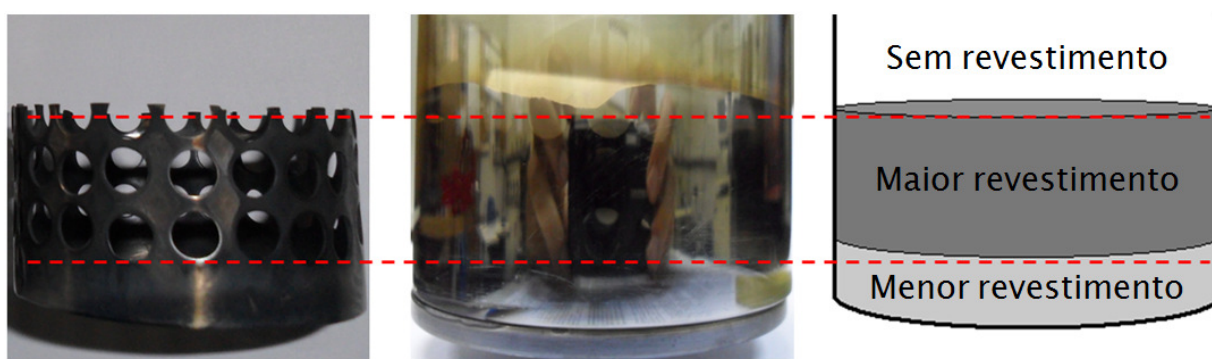


Figura 4.6 – Correlação entre as regiões do tubo após o tratamento, apresentando o diagrama com as diferentes regiões formadas em relação à geometria da gaiola catódica.

A figura 4.7 apresenta o aspecto visual do tubo tratado, na configuração típica de tratamento com a gaiola (sem a tampa, para facilitar a visualização), onde observa-se o aspecto

espelhado do filme depositado uniformemente na superfície interna do tubo, com a formação de uma imagem bem definida da gaiola nesta região.

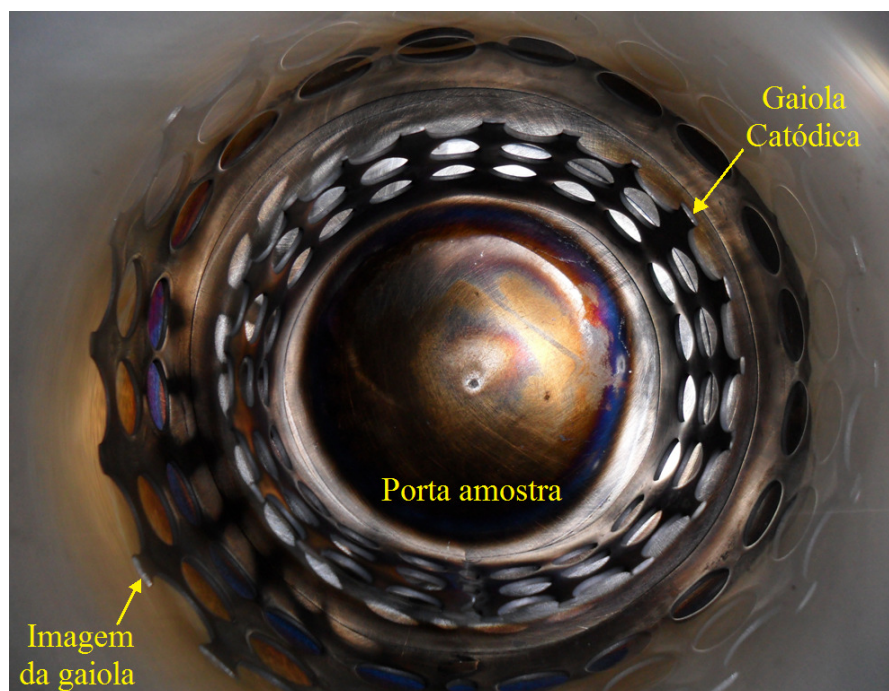


Figura 4.7 – Fotograma com vista superior do tubo de vidro na configuração de tratamento, indicando o reflexo da imagem da gaiola no revestimento interno do tubo.

4.3.2 – Tratamento do Tubo de Vidro com N_2/H_2

Depois de comprovado o princípio proposto pela análise visual dos tubos de vidro tratados utilizando-se Argônio, foi realizado o tratamento de tubos de vidro utilizando a mistura de gás composta por 80 % de N_2 e 20 % de H_2 , com fluxo de 4 *sccm* de N_2 e 1 *sccm* de H_2 . O tempo de tratamento deste tubo foi de 1 hora e meia, sendo a pressão fixada em 3,2 *mbar* e a temperatura 763 *K*. Esta condição é semelhante às tipicamente utilizadas nas nitreções com gaiola catódica [15,42].

A figura 4.8a mostra o tubo dentro do reator antes do início do tratamento. Já a figura 4.8b mostra uma imagem durante o tratamento deste tubo, nesta imagem pode-se observar o efeito cátodo oco nos furos. A gaiola utilizada neste tratamento possui furos laterais muito o próximo ao porta amostra, ou seja, não possui uma região de destaque que não haja furos, diferentemente da

gaiola utilizada anteriormente no tratamento com o argônio. Além disso, sua espessura é 3 mm, aproximadamente três vezes a espessura da gaiola utilizada no tratamento com argônio, isto promove uma maior intensificação do efeito de cátodo, logo mais partículas foram ejetadas da gaiola. Em decorrência disso, foi possível observar que o revestimento no tubo possui uma altura maior que a altura da gaiola. O aspecto visual do tubo após o tratamento usando a mistura de gás foi semelhante ao do tratamento com utilização apenas do argônio, como mostra a figura 4.9, porém, diferentemente da observação anterior, não foi observado uma região com menor revestimento na parte mais próxima da borda tratada do tubo, pois a parte inferior da gaiola possui furos.

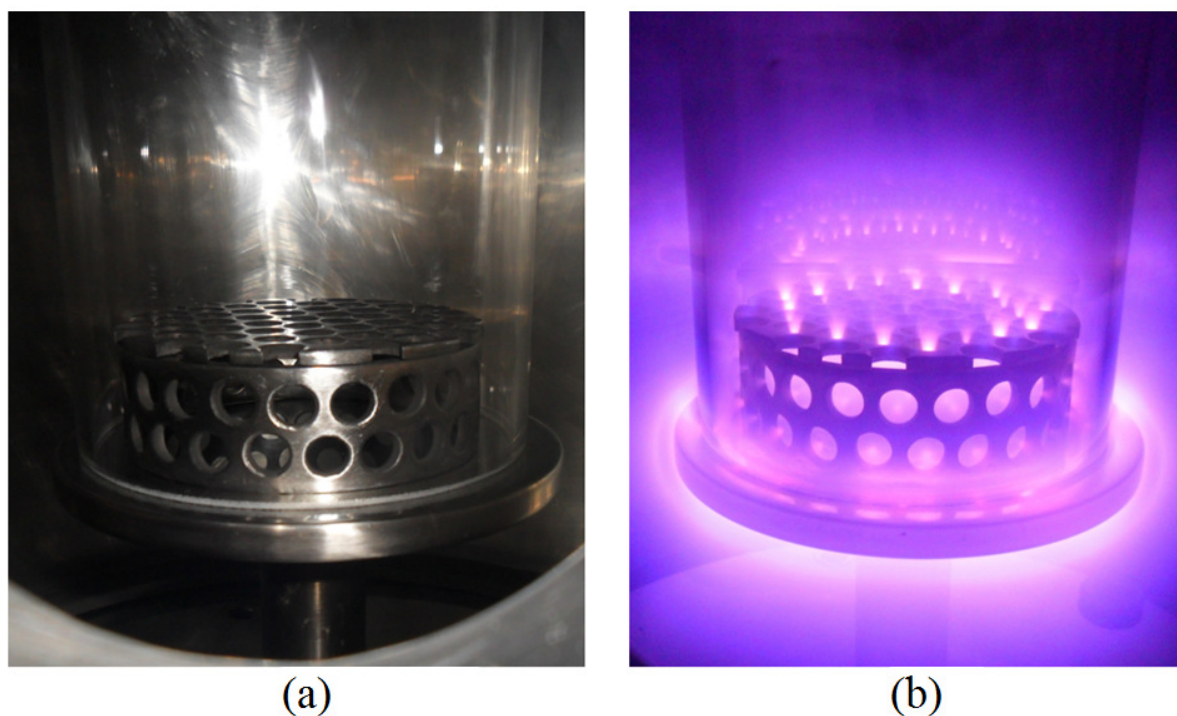


Figura 4.8 – (a) Aspecto visual do tubo de vidro no reator com a gaiola em seu interior antes do tratamento. (b) durante o tratamento.

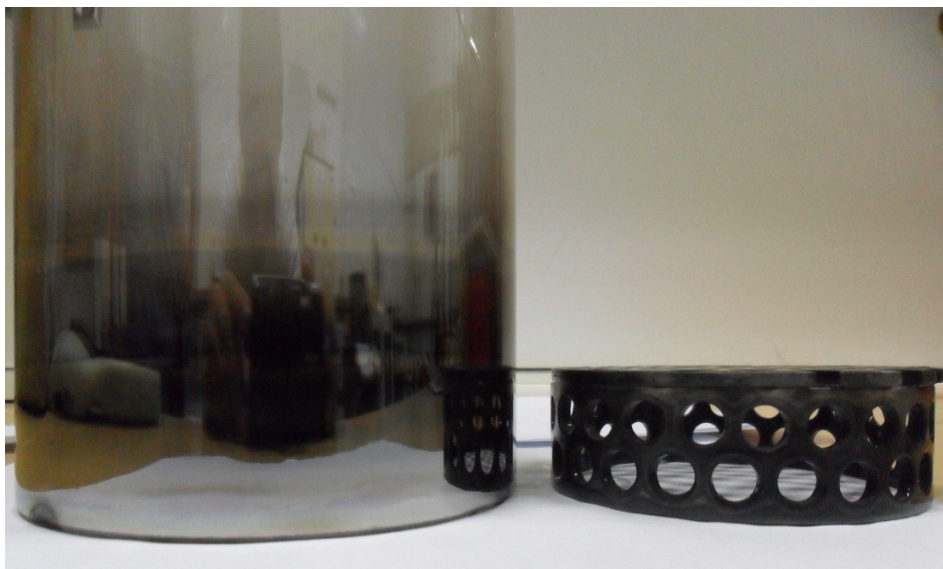


Figura 4.9 – Imagem do tubo após o tratamento com N_2/H_2 .

4.3.3 – Análise de Difração de Raios-X do Tubo de Vidro

Para análise de difração de raios-X, pequenos pedaços do tubo de vidro tratado com a mistura de gás que continham o revestimento foram analisados. Todos apresentaram o mesmo padrão mostrado na figura 4.10. Neste caso, uma camada de nitreto de ferro (Fe_3N e Fe_4N) foi formada na superfície interna do tubo, conforme análise do difratograma de raio-X mostrado na figura 4.10. Nota-se ainda a presença de nitreto de cromo (CrN), elemento que constitui a composição do aço AISI 316 (descrita na subseção 2.9.2), com o qual foi confeccionada a gaiola catódica utilizada. O resultado dessa difração é semelhante ao resultado obtido para o tratamento de amostra de vidro por nitretação em plasma com gaiola catódica posicionadas em seu interior, como mostra o difratograma da figura 4.11 [15].

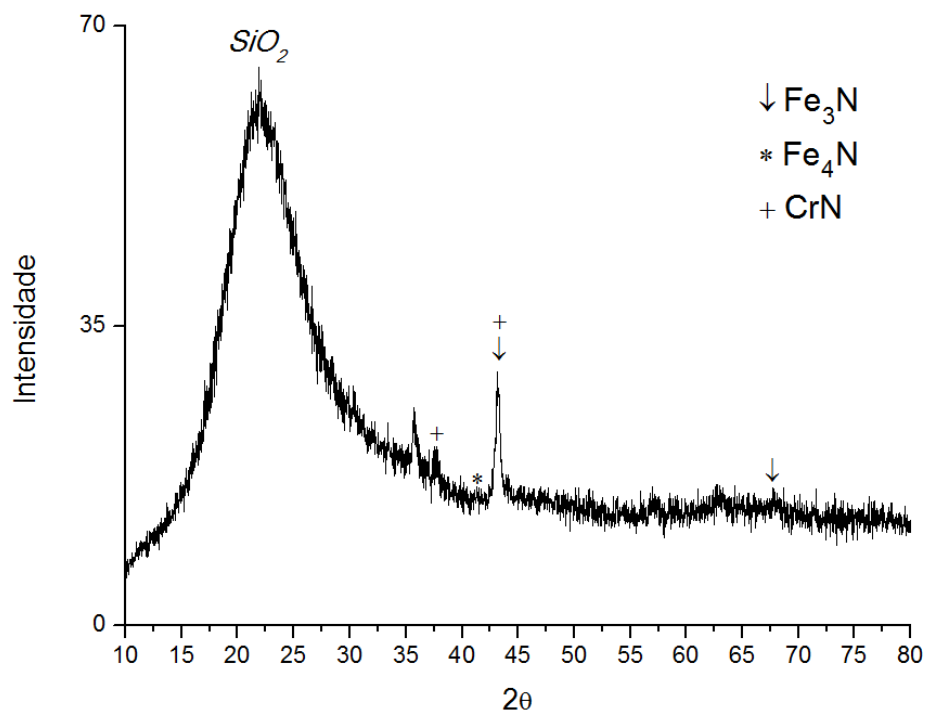


Figura 4.10 – DRX da amostra de vidro, presença de Fe_3N e Fe_4N e CrN proveniente do sputtering da gaiola. Atmosfera de 80 % N_2/H_2 , $t = 1,5$ h, $p = 3,2$ mbar e a $T = 763$ K.

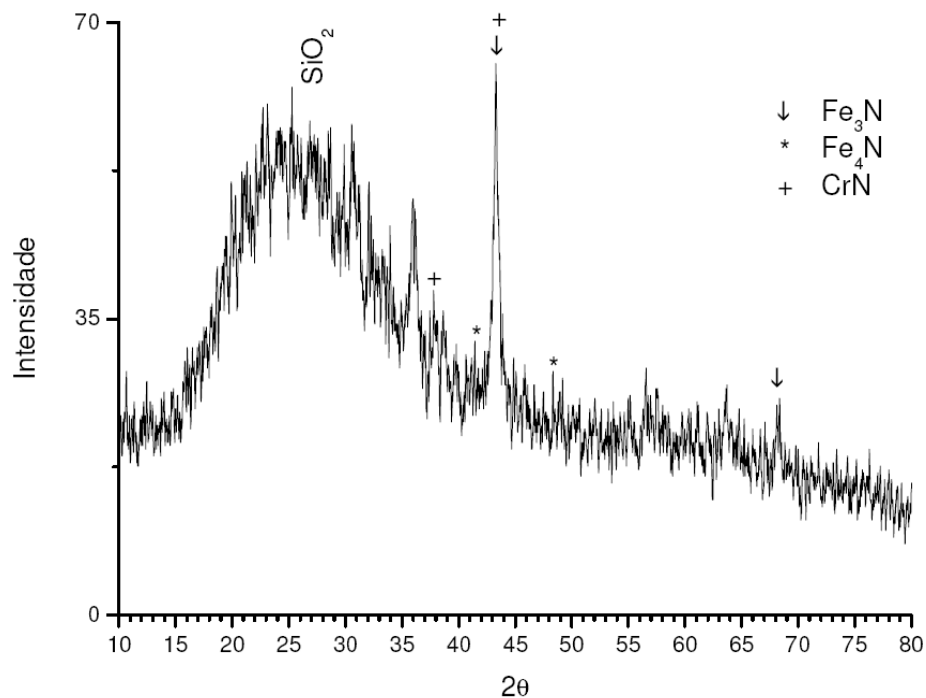


Figura 4.11 – Difratoograma de raios-X da superfície da amostra de vidro tratada dentro da gaiola, apresentando a deposição de Fe_3N e Fe_4N e CrN proveniente do sputtering da gaiola [15].

4.4 – Tratamento da Placa de Aço AISI 316

Com a finalidade de avaliar a eficiência do processo no produto final, i.e., em amostras de aço inoxidável, foram realizados tratamento em placas de aço com mistura de gás, utilizando parâmetros semelhantes às condições definidas anteriormente nos tratamentos com amostras de vidro (fluxo total de gás 20 *sccm*, temperatura de 773 K, pressão 2,8 *mbar* e o tempo de duração de 4 horas).

A figura 4.12a mostra o esquema utilizado para o tratamento da placa de aço. Como se observou que uma parte dos compostos formados da tampa da gaiola deposita-se acima da altura da mesma quando há uma intensificação do efeito de cátodo oco e com o intuito de aumentar o efeito de difusão dos compostos formados radialmente, optamos nesse tratamento por utilizar uma tampa sem furos, facilitando assim o efeito catodo oco nos furos laterais da gaiola, pois dessa forma o plasma se confina e se distribui apenas nessa região. Neste tratamento o suporte e a amostra não estavam isolados.

Na figura 4.12b observa-se o aspecto visual da amostra após o tratamento. Com a análise do difratograma de raios-X foi possível observar a formação de uma camada de nitreto de ferro (FeN , Fe_3N e Fe_4N) conforme mostrado na figura 4.13. Foram realizados dois difratogramas de raios-X da amostra em duas diferentes posições, ambas apresentando os mesmo picos característicos. Nota-se ainda, como na deposição anterior em um tubo de vidro, a presença de nitreto de cromo (CrN), pois a gaiola utilizada foi confeccionada de Aço AISI 316. Alguns átomos de ferros arrancados da gaiola foram depositados na amostra sem interagir com os elementos do plasma, como podemos observar no difratograma que apresentou picos referentes à presença da estrutura do ferro α , ou seja, ferro puro.

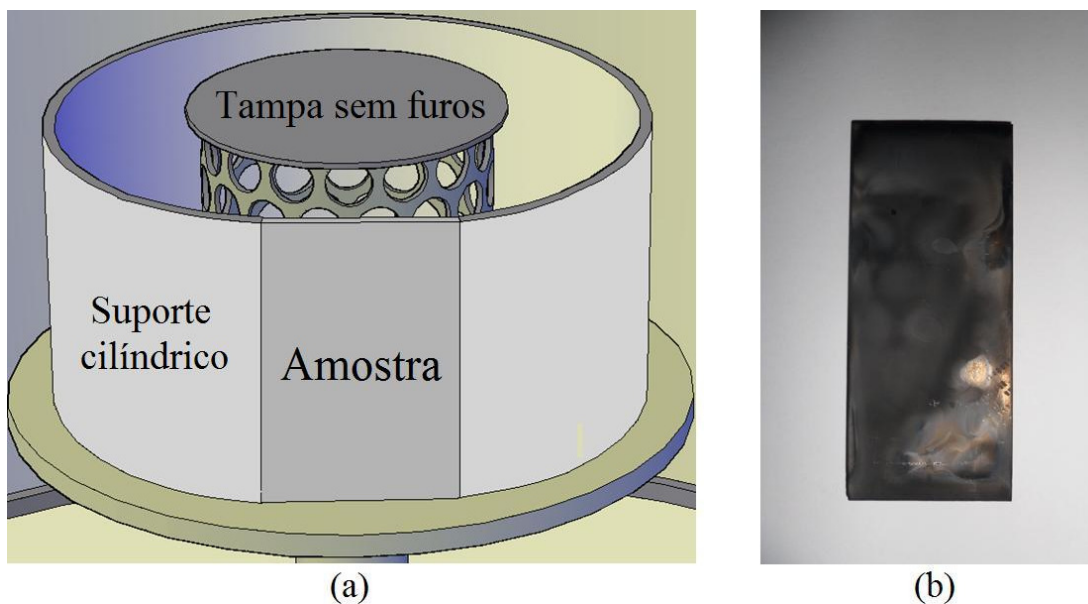


Figura 4.12 – (a) Esquema utilizado para o tratamento da amostra. (b) Aspecto visual da amostra tratada.

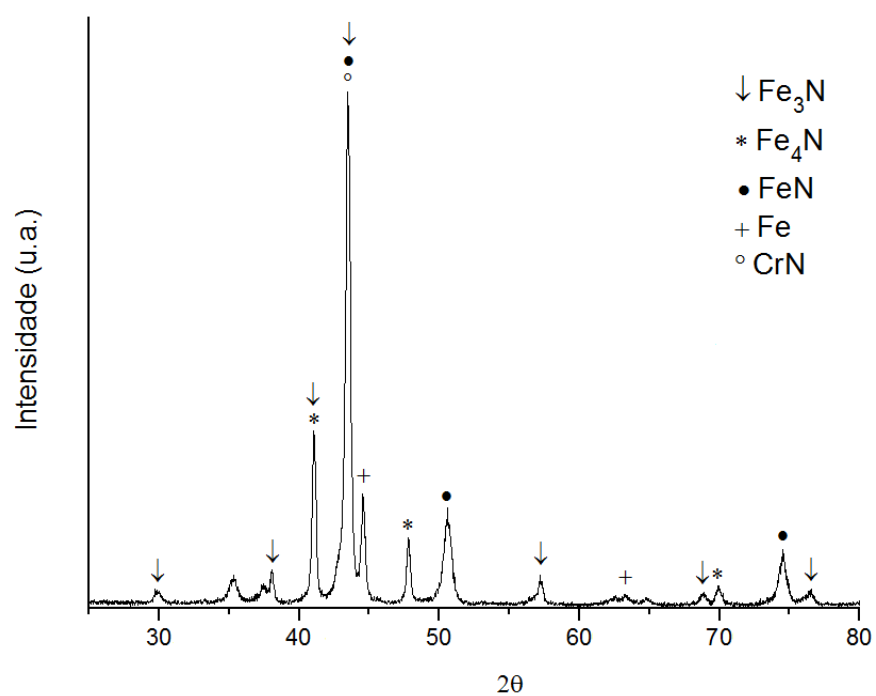


Figura 4.13 – Difratograma de raios-X da superfície da amostra plana de aço tratada a 773 K, pressão 2,8 mbar durante 4 horas.

Com base nestes experimentos, podemos concluir que o mecanismo de atuação desta técnica é o sputtering de átomos da gaiola, que resulta na deposição de compostos que se formam na região do plasma sobre a superfície interna das amostras, conforme diagrama apresentado na figura 4.14. Dessa forma, como o plasma só interage diretamente sobre a superfície da gaiola, podemos obter um filme com elevada uniformidade e com a composição desejada, como função principalmente da composição dos gases utilizada, do livre caminho médio das partículas em função da pressão de trabalho, bem como da distribuição geométrica dos furos e da espessura das paredes da gaiola.

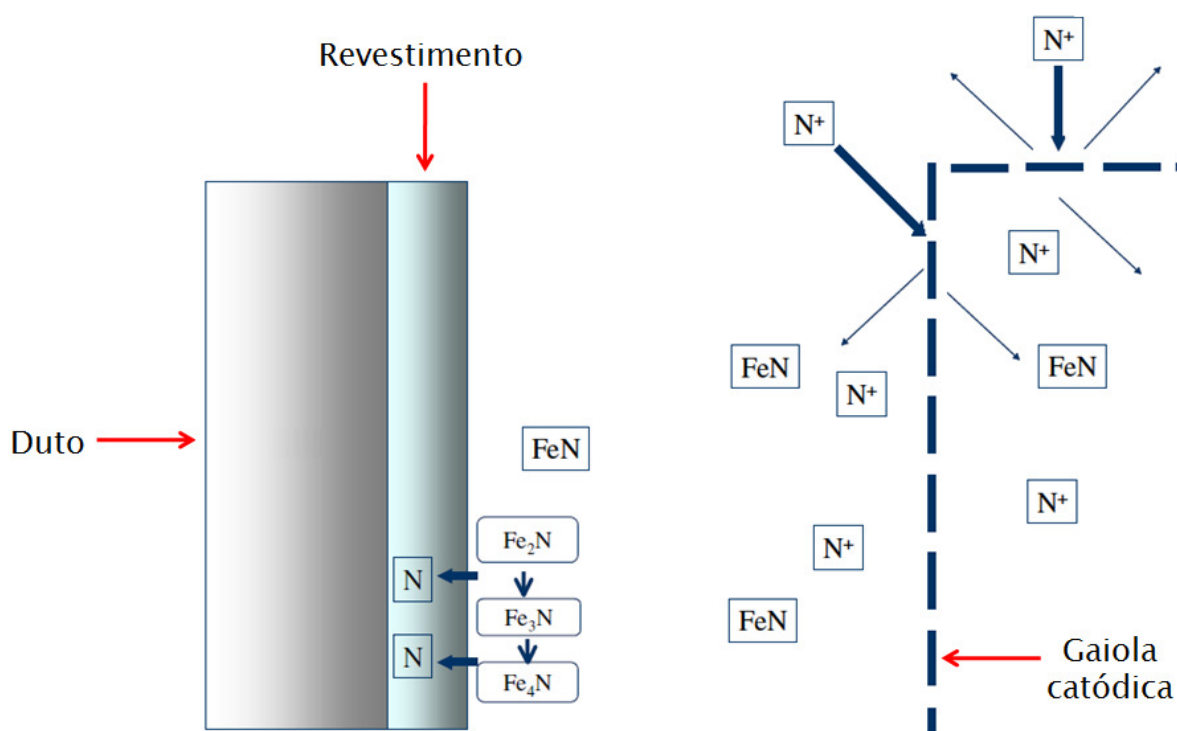


Figura 4.14 – Diagrama apresentando os processos envolvidos no mecanismo de revestimento interno de dutos com gaiola catódica.

CONCLUSÕES

As conclusões gerais deste trabalho são as seguintes:

- 1) Comprovou-se o princípio desta nova aplicação da gaiola catódica para a deposição de filmes finos de nitretos produzindo o revestimento interno de superfícies de dutos.
- 2) É possível a realização de tratamentos simultâneos de tubos externos e amostras internas em relação à gaiola, o que permite o total aproveitamento do potencial da técnica.
- 3) As alturas das amostras não são um fator limitante para o tratamento, sendo possível revestir longos tubos com gaiolas de dimensão semelhante ou produzindo-se o deslocamento longitudinal da mesma.
- 4) A utilização de uma gaiola com maior espessura resulta em um maior revestimento pela intensificação do efeito de cátodo oco, sendo que a região com maior revestimento corresponde exatamente à superfície do tubo localizada frontalmente à região dos furos laterais que caracterizam a gaiola.
- 5) A utilização de uma tampa sem furos da gaiola para o tratamento mostrou-se ser mais viável, concentrando o efeito de cátodo oco nos furos laterais e facilitando a obtenção da temperatura de trabalho desejado para a nitretação do aço.

Em suma, os objetivos principais do trabalho foram cumpridos, demonstrando a versatilidade da gaiola catódica como ferramenta para tratar amostras não apenas externamente como internamente.

6

PERSPECTIVAS

1. Polarização das amostras com fonte auxiliar para aumentar o potencial atrativo dos íons formados e direcioná-los à sua superfície, com vistas ao incremento na taxa de deposição/crescimento de camadas das amostras tratadas na gaiola catódica.
2. Determinação via espectroscopia de emissão óptica da variação espacial dos principais parâmetros do plasma nos sistemas de deposição e na gaiola catódica, e determinação da função de distribuição de energia dos elétrons.
3. Avaliar a variação dos parâmetros de tratamento, como a distância entre a gaiola e a superfície interna, espessura da gaiola e diâmetros do furo da gaiola, para investigar suas influências nas propriedades da camada nitretada.
4. Tratamento de tubos com superfície com rosca interna, a fim de avaliar a configuração e as propriedades da camada nitretada e comprovar a eficiência do processo na obtenção de filmes uniformes em superfícies irregulares.
5. Desenvolvimento de sistema de híbrido para a deposição de filmes e/ou o tratamento de superfícies com gaiola catódica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALVES JR., C. *Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações*. Natal: EDFRN, 2001.
- [2] PIZZOLATTI, J. *Nitreção de substratos ferrosos e aços em descargas elétricas*. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 1988. 135p.
- [3] KERSTEN, H. et al., *Vacuum* 63, 2001, 385 - 431
- [4] CHAPMAN, B. *Glow discharge processes - sputtering and plasma etching*. New York, Wiley International, 1980. 406p.
- [5] EDENHOFER, B. *Physical and metallurgical aspects of ionnitriding*. Heat Treatment of Metals, v.1, part. 1, p.23-8, 1974.
- [6] RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. *Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering*. New York: Blackie & Son Ltd, 1991.
- [7] SOUSA, R. R. M., *Nitreção iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica*. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal – RN, 2006.
- [8] HUDIS, M., *Study of ion-nitriding*. Journal of Applied Physics, v.44, n.4, p. 1489-96, 1973.
- [9] SIGMUND, P., Phys. Rev. 184 383 (1969).
- [10] AHMED, N. A. G., *Ion Plating Technology*. New york, Willey 1987 p. 171
- [11] OECHSNER, H. *Aplied Physics*, 8, 1975, 185 – 198.

- [12] MASON, R.; PICHILINGI, M., *Journal Physical D: Applied Physics*, 27, 1994, 2362 – 2371.
- [13] BORGAERTS, A.; GIJBELS, R., *Spectrochemical ACTA part B*, 53, 1998, 437 – 462.
- [14] MAISSEL, L.; GLANG, R., *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw –Hill, New York, 1970.
- [15] ARAÚJO, F. O., *Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco*. Tese (Doutorado), UFRN, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Física, Natal – RN, 2006.
- [16] GREENE, J. E.; BARNETT, S. A., *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 1982, 285.
- [17] RUZIC, D. N., *Electric probes for low temperature*, AVS Press, New York, 1992. 97p.
- [18] ROHDE, D. et al, *Surf. Coat. Tech.*, 149 (2002), 206.
- [19] WALCOWICK, J. *Surface and Coatings Technology*. 174 – 175, 2003, 1211 – 1219.
- [20] ANDERS, A. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, Wiley-Interscience, New York, 2000.
- [21] MUNSON, C. P.; CLUGGISH, B.; WOOD, B.; WALTER, K. *Plasma Source Ion Implantation Research, Development and Applications*. Los Alamos National Laboratory. Physics Division Progress Report 1997–1998.
- [22] LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley-Interscience, New York, 1994.

- [23] CHARTER, S. B. J.; THOMPSON, L. R.; DEARNALEY, G., *The Commercial Development of Ion Implantation for Steel and Carbide Tools*. Thin Solid Films 84, 355, 1981.
- [24] SMIT, F. A.; SARTWELL, D. B. *Manufacturing Technology Program to Develop a Production Ion Implantation Facility for Processing Bearings and Tools*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 6, 70, 1985.
- [25] TREGGIO, J. R.; PERRY, A. J.; STINNER, R. J. *Economics of Metal Ion Implantation, in Proceedings of the Eighth International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams*. Surface and Coatings Technology 65, 184 (1994).
- [26] WALTER, K. C., *Nitrogen plasma source ion implantation of Aluminum*, J. Vac. Sci. Tech. B, 1994, 12(2): 945 - 950.
- [27] TAN, L.; DODD, R. A.; CRONE, W. C. *Corrosion and wear-corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation*. Biomater., 2003, 24(22): 3931 - 3939.
- [28] WANG, J.; ZHANG, G.; *Simulation methods of ion sheath dynamics in plasma source ion implantation*. Chinese Science Bulletin 2004 Vol. 49 No. 8 757-765.
- [29] MATSON, D. W.; MERZ, M. D.; MCCLANAHAN, E. D.; J. Vac. Sci. Technol. A, 1992, 10: 1791
- [30] YUKIMURA, K.; KUMAGAI, M. et al. Surf. Coat. Technol., 2003, 174: 694
- [31] SUN, M.; YANG, S. Z.; LI, B. *New method of tubular material inner surface modification by plasma source ion implantation*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1996, 14(2): 367 - 369.
- [32] LIU, B.; LIU, C. Z.; YANG, S. Z. *A new method for inner surface modification by plasma source ion implantation*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 2001, 184: 644 - 648.

- [33] ZHANG, G. L.; WANG, J. L.; YANG, et al. *TiN coating for inner surface modification by grid enhanced plasma source ion implantation*. Acta Phys. Sin. (in Chinese), 2003, 52(9): 2213 - 2218.
- [34] LIU, B.; ZHANG, G. L.; CHENG, D. J. et al. J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 19 (2001) 2958.
- [35] LIU, B.; ZHANG, G. L.; CHENG, D. J. et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B Beam Interact. Mater. Atoms 184 (2001) 644.
- [36] SHERIDAN, T.E., J. Appl. Phys. 74 (1993) 4903.
- [37] ZENG, X. C.; KNOW, T. K.; LIU, A. G., et al, J. Appl. Phys. 83 (1998) 44.
- [38] ZHANG, G. L.; WANG, J. L.; LIU, Y.F., et al, Chin. Phys. Lett. 21 (2004) 1114.
- [39] WANG, J. L.; ZHANG, G. L. *Grid-shadow effect in grid-enhanced plasma source ion implantation*. Surface & Coatings Technology 192 (2005) 101– 105.
- [40] LI, C. X.; BELL, T.; DONG, H. *A study of active screen plasma nitriding*. Surf. Eng. 18 (3), 2002, 174 – 181.
- [41] GRILL, A. *Cold plasma in materials fabrication*. New York: IEEE Press, 1994.
- [42] ALVES JR, C.; ARAÚJO, F. O.; RIBEIRO, K. J. B.; COSTA, J. A. P.; SOUSA, R. R. M.; SOUSA, R. S. *Use of cathodic Cage in plasma nitriding*. Surface and Coatings Technolog. 201, 2006, 2450-2454.
- [43] RIBEIRO, K. J. B., *Nitreção em plasma com gaiola catódica: Caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em facas de corte*. Dissertação (Mestrado). Centro de

Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal – RN, 2007.

[44] LABORGLAS. *Tubos de vidro borossilicato: Características físicas e químicas*. Disponível em: <<http://www.laborglas.com.br/>>. Acesso em 20 de junho de 2011

[45] NOGUEIRA, W. A.; FILHO, S. G. S., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 20, 2001, 46.

[46] FANTZ, U., *Plasma Sources Sci. and Technol.*, 15, 2006, S137.