

Universidade Estadual de Campinas

PROPRIEDADES MICROSCÓPICAS E  
MACROSCÓPICAS DE SUPERFÍCIE EM  
LIGAS FERROSAS IMPLANTADAS COM  
NITROGÊNIO

Carlos Alejandro Figueroa

Orientador: Prof. Fernando Alvarez

*Este exemplar corresponde à redação final da  
tese de Doutorado defendida pelo aluno  
CARLOS ALEJANDRO FIGUEROA e aprovada  
pela comissão julgadora.*

Agosto de 2004

*F. Alvarez*

*Fernando Alvarez  
DE FÍSICA - UNICAMP*

Departamento de Física Aplicada  
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

*18/03/2005*

UNIDADE	IFGW
Nº CHAMADA	F469p
V	EX
TOMBO BC/	63392
PROC.	16.0086-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	26-04-05
Nº CPD	

CAMP

IF/517

lib-id 347890

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

F469p

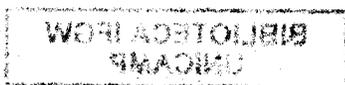
Figueroa, Carlos Alejandro  
Propriedades microscópicas e macroscópicas de  
superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio /  
Carlos Alejandro Figueroa. -- Campinas, SP : [s.n.], 2004.

Orientador: Fernando Alvarez.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Nitruração por plasma. 2. Oxigênio.  
3. Hidrogênio. 4. Deutério. 5. Superfícies (Física).  
6. Superfícies (Tecnologia). 7. Difusão em sólidos.  
I. Alvarez, Fernando. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".  
III. Título.

- Palavras-chave em inglês (Keywords):
  1. Plasma nitriding
  2. Oxygen
  3. Hydrogen
  4. Deuterium
  5. Surfaces (Physics)
  6. Surfaces (Technology)
  7. Diffusion in solids
- Área de concentração: Física da matéria condensada
- Titulação: Doutor em física
- Banca examinadora:
  - Prof. Fernando Alvarez
  - Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior
  - Prof. Mário Ueda
  - Prof. Ivan Emílio Chambouleyron
  - Prof. Francisco das Chagas Marques
- Data da defesa: 25.08.2004





C.P. 6165  
 CEP: 13083-970  
 Tel. (19) 3788-5305  
 e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CARLOS ALEJANDRO FIGUEROA - RA 005345 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 25 / 08 / 2004.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Fernando Alvarez (Orientador do Candidato) -  
 DFA/IFGW/UNICAMP

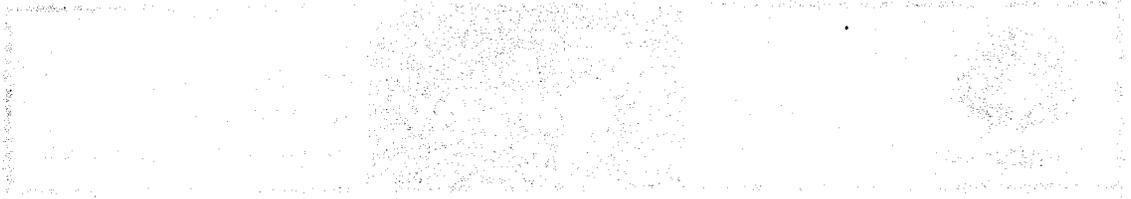
Prof. Dr. Fernando Lázaro Freire Júnior - DF/PUC-RJ

Prof. Dr. Mário Ueda - LAP/INPE

Prof. Dr. Ivan Emílio Chambouleyron - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques - DFA/IFGW/UNICAMP

200508738



Faint, illegible text or markings in the upper section of the page.

Faint, illegible text or markings in the middle section of the page.

Faint, illegible text or markings in the lower middle section of the page.

Faint, illegible text or markings in the lower section of the page.

Faint, illegible text or markings in the lower section of the page.

Faint, illegible text or markings in the lower section of the page.

Faint, illegible text or markings in the lower section of the page.

Faint, illegible text or markings in the lower section of the page.

... e a minha mãe Teresa, por todo o esforço realizado na educação do seu filho...

... e a minha mãe Teresa, por todo o esforço realizado na educação do seu filho...

**A meu pai Alejandro e a minha mãe Teresa por todo o esforço realizado na educação do seu filho**



## Agradecimentos

Três pessoas estão ligadas diretamente ao caminho percorrido nestes quatro anos de trabalho, contudo em etapas e funções diferentes. O Professor Fernando Alvarez que soube motivar e orientar este trabalho desde o começo até o final. Suas idéias e sugestões sempre trouxeram enriquecimentos científicos à presente tese e a minha formação profissional. Além disso, o excelente lado humano do Prof. Fernando faz que o dia a dia de trabalho seja uma aventura com final aberto. A minha companheira de emoções, “La Osa” Verónica, que soube ver através do tempo e veio comigo a um novo país, deixando um curso, a família e amig@s. Não me alcançam as palavras para agradecer a dimensão daquele fato e somente posso dizer que a amo eternamente. Finalmente, a Professora Sara Aldabe que soube guiar meu caminho em dois momentos chaves da minha vida profissional, o primeiro no começo e o segundo fazendo a oportuna indicação do Prof. Fernando.

Aqui começa um grupo grande de pessoas que sempre estiveram próximas e contribuíram no meu desenvolvimento profissional e humano. Não vou fazer uma lista, pois sempre iria esquecer alguém. Porém, quero levar meus mais sinceros e afetuosos agradecimentos ao pessoal do Grupo de Pesquisas Fotovoltaicas, que sempre estendeu uma mão quando foi necessário e pelo excelente clima de trabalho em grupo que existe. A comunidade toda do IFGW, e roubando as palavras de Darci Ribeiro, pela cordialidade típica do povo brasileiro, que cria uma atmosfera que faz esquecer as barreiras culturais e com uma recepção única que ajuda e acelera o processo de adaptação a um novo país. Aos funcionários do IFGW, que sempre estão na luta dando uma ajuda valiosa, ao pessoal do LME que sempre está disposto a consertar as besteiras que fazem os usuários e às amizades construídas no meu estágio na Austrália. Finalmente existe um grande grupo de amig@s que conheci nestes anos, pelo lado da “Osa” Verónica, que também me mostraram e me ensinaram esta original cultura brasileira.

Quero agradecer profundamente aos meus pais, que souberam dar as ótimas condições de educação que tod@ filh@ merece e que fez possível meu crescimento desde a pré-escola até a pós-graduação. Também porque não colocaram travas e entenderam que meu projeto profissional estava mais longe.



Por último, quero agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelo suporte financeiro dado na bolsa de estudo, como também pela reserva técnica que fez possível meu estágio na Austrália. Além disso, quero parabenizar à FAPESP pela eficiência e seu organizado funcionamento, que a transforma em uma instituição de vanguarda no Brasil.

Sem mais, agradeço a tod@s por igual.



## Resumo

O presente trabalho de tese de doutorado apresenta o estudo de um importante tópico no processo de implantação iônica: a interação de fases plasma-gás-sólido. O conhecimento dos mecanismos que governam a fisico-química de superfície é fundamental para interpretar as propriedades microscópicas e macroscópicas da interface e do volume do material, permitindo controlar a quantidade de espécies implantadas na fase sólida e sua posterior difusão. Levando em conta sua importância tecnológica, as ligas metálicas AISI 316 e 420 foram escolhidas como materiais modelos para o estudo destes fenômenos. No caso do sistema AISI 316, um estudo detalhado da influência do livre caminho médio, energia iônica, densidade de corrente, oxigênio, hidrogênio e deutério, durante o processo de implantação por feixe de íons foi realizado. Por outro lado, na liga AISI 420 foi estudado o efeito da temperatura e do tempo de implantação iônica usando a tecnologia  $PI^3$ . As técnicas de caracterização usadas foram a espectroscopia *in-situ* de elétrons fotoemitidos (XPS), nano-indentação (dureza), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sonda EDS, difração de raios-X (convencional e rasante), perfilometria e ensaios de corrosão.

Um modelo original, levando em conta o espalhamento elástico dos íons, para o cálculo da distribuição de energia das partículas que atinge a superfície do material é desenvolvido. A complementaridade entre os efeitos da energia iônica e da densidade de corrente é discutida. O conceito de potencial químico de nitrogênio é introduzido como um novo parâmetro de processo e é interpretado em relação à densidade da corrente. O efeito do oxigênio no processo de nitretação foi estudado mostrando que ele é absorvido seguindo a lei de uma isoterma de Langmuir. Conseqüentemente, se forma uma barreira de potencial na superfície constituída, basicamente, por óxidos ferrosos e de nitrogênio. O efeito decapante do hidrogênio sobre o oxigênio absorvido é confirmado e uma lei fenomenológica é proposta para explicar o fenômeno observado. Demonstramos, também que o deutério produz uma remoção intensa do oxigênio superficial, incrementando a quantidade de nitretos metálicos e, por conseguinte, o conteúdo de nitrogênio no volume do material aumenta consideravelmente. Esse último efeito sugere que estamos frente a uma inovação tecnológica que poderia abrir novos caminhos nos processos de modificação de superfícies baseados a plasma.



## Abstract

In this doctoral work, we present a comprehensive study about an important topic in ionic implantation, i.e., the plasma-gas-solid phase's interaction. In order to understand the microscopic and macroscopic properties of the material, the knowledge of the mechanisms controlling the physical and chemical phenomena at the surface are mandatory. Moreover, the bulk properties of the material largely depend on the precise control of the implanted species for further thermo-chemical diffusion deeper in the solid. Due to their technological importance, the metal alloys AISI 316 and 420 were selected as prototype materials for the present studies. In the case of the AISI 316 system, a comprehensive study of the influence by the ions mean free path, ionic energy, ion current density, as well as, the presence of oxygen, hydrogen, and deuterium on the ion beam implantation process was performed. On the other hand, in the AISI 420 system, the effects of the temperature on the corrosion resistance and diffusion time process were studied using the  $PI^3$  technology. Along the work, several characterization techniques such as *in-situ* photoemission electron spectroscopy (XPS), nano-indentation (hardness), scanning electron microscopy (SEM) with EDS, X-ray diffraction (XRD and GIXRD), profilometry, and corrosion tests were used.

An original model taking into account the ions elastic scattering to calculate the final distribution of the energy particles arriving to the material surface was proposed. The ion energy and current density effects on the nitriding process was analyzed and discussed. The importance of the nitrogen chemical potential on the thermo-chemical process is demonstrated. The effect of different partial pressures on the nitriding process was studied. Oxygen is absorbed following a Langmuir isothermal law forming an oxidized potential barrier to nitrogen incorporation. The oxygen etching by hydrogen effects was studied and a phenomenological process law proposed. The original proposal of using deuterium instead of hydrogen proved to be more efficient in the oxygen etching process. This effect is a result of a considerable augment of surface metallic nitrides, i.e., beneficial diffusion nitrogen precursors. Last but not least, it is interesting to remark that the technological connotations of these findings could lead to new pathways in surface treatments and modifications by plasma techniques.



# ÍNDICE

## Capítulo I

### Introdução

1.1 – Ligas ferro-carbono	1
1.2 – Ligas com alto conteúdo de cromo: aços inox AISI 316 e 420	3
1.3 – Plasma e nitretação a plasma de ligas metálicas	4
1.4 – Cromo: seu papel como armadilha na difusão do nitrogênio e na resistência à corrosão	5
1.5 – Oxigênio: barreira de potencial do processo	6
1.6 – Hidrogênio: decapante químico	6
1.7 – Deutério: uma alternativa para novos processos	7
1.8 – Aspectos tecnológicos e industriais do trabalho	8
1.9 – Objetivo do trabalho	9
Referências	10

## Capítulo II

### Métodos de implantação de íons e planejamento das experiências

2.1 – Introdução	13
2.2 – Implantação por feixe iônico	13
2.3 – Células de Kaufman	16
2.4 – $PI^3$ : Implantação iônica por imersão em plasma (“plasma immersion ion implantation”)	16
2.5 – Detalhes gerais da implantação iônica por canhão de Kaufman	18
2.6 – Estudos de implantação a energias iônicas e densidades de correntes variáveis	
2.6.1 – Introdução	20
2.6.2 – Mudança direta das energias iônicas e densidades de correntes nominais	20
2.6.3 – Mudança indireta das energias iônicas e densidades de correntes a pressão total variável	20
2.7 – Estudos de implantação a pressão parcial de oxigênio variável	

2.7.1 – Introdução	21
2.7.2 – Análise in-situ em condições de alta pressão total por XPS	21
2.7.1 – Análise ex-situ em condições de baixa pressão total	22
2.8 – Estudos de implantação a pressão parcial de hidrogênio e deutério	
2.8.1 – Introdução	23
2.8.2 – Análise in-situ em condições de alta pressão total por XPS	23
2.8.3 – Análise ex-situ em condições de baixa pressão total	24
2.9 – Estudos de implantação a temperatura e tempo de processos variáveis	25
Referências	26

### **Capítulo III**

#### **Técnicas de caracterização**

3.1 – Introdução	27
3.2 – Espectroscopia de elétrons fotoemitidos (XPS)	
3.2.1 – Características gerais	27
3.2.2 – Linha de base dos espectros de fotoemissão	28
3.2.3 – Medida da concentração atômica	29
3.2.4 – Deslocamento químico	29
3.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	
3.3.1 – Características gerais	30
3.3.2 – Imagem por elétrons secundários e retro-espalhados: SEI e BEI	31
3.3.3 – Espectroscopia de dispersão de energia: EDS	33
3.4 – Nano-indentação (Dureza)	33
3.5 – Difração de raios-X convencional e rasante (DRX e DRXAR)	35
3.6 – Ensaio de corrosão	37
3.7 – Perfilometria mecânica	37
Referências	39

### **Capítulo IV**

#### **Mecanismo da implantação iônica: conceitos fundamentais**

4.1 – Introdução	41
4.2 – As três etapas fundamentais: física de plasmas, processo superficial e difusão do nitrogênio no material	43
4.3 – Física de plasmas: geração	43
4.4 – Processo superficial: interação das fases plasma-gás-sólido	45
4.5 – Difusão no sólido	46
4.6 – Zona de implantação e zona de difusão	48
4.7 – Porquê é tão eficiente a nitretação a plasma quando comparada à gasosa?	49
4.8 – O potencial químico do nitrogênio na superfície	50
Referências	51

## **Capítulo V**

### ***Energia dos íons e livre caminho médio***

5.1 – Introdução	53
5.2 – Espalhamento de partículas	53
5.3 – Pressão na câmara e livre caminho médio	54
5.4 – Energia iônica e livre caminho médio	55
5.5 – Modelagem da distribuição de energia iônica	55
Referências	58

## **Capítulo VI**

### ***Efeitos da energia iônica e da densidade de corrente***

6.1 – Introdução	59
6.2 – Energia dos íons e zona de implantação	59
6.3 – Densidade de corrente e zona de difusão	61
6.4 – Energia iônica e densidade de corrente: a complementaridade desses parâmetros no processo de implantação	61
6.5 – Densidade de corrente e potencial químico	61
6.6 – Espessura da camada nitretada e densidade de corrente	63
Referências	68

## **Capítulo VII**

### **Efeito do oxigênio**

7.1 – Introdução	69
7.2 – Óxidos e hidróxidos de metais de transição	69
7.3 – Barreira de potencial pela oxidação da superfície	70
7.4 – <i>Sputtering</i> do material produzido pelo feixe incidente	73
7.5 – Absorção do oxigênio: isoterma de Langmuir	73
7.6 – Absorção de oxigênio: espessura da camada nitretada	76
7.7 – Estrutura físico-química da superfície oxidada	79
7.8 – Mecanismo limitante do processo de nitretação	80
Referências	85

## **Capítulo VIII**

### **Efeito do hidrogênio**

8.1 – Introdução	87
8.2 – Remoção de oxigênio de superfícies metálicas pela ação do hidrogênio	87
8.3 – Papel redutor do hidrogênio na barreira de potencial criada pelo oxigênio	88
8.4 – Estudo da superfície implantada com nitrogênio na presença de hidrogênio	92
8.5 – Sítios ativos superficiais: oxigênio versus hidrogênio	94
8.6 – O mecanismo de remoção do oxigênio pelo hidrogênio	96
8.7 – Modelagem da remoção do oxigênio	98
8.8 – Tem algum efeito o hidrogênio na ausência de oxigênio?	100
8.9 – É o oxigênio sempre ruim no processo de implantação iônica de nitrogênio?	103
Referências	105

## **Capítulo IX**

### **Efeitos do deutério**

9.1 – Introdução	107
9.2 – Hidrogênio versus Deutério	107

9.3 – Estudo da superfície implantada com nitrogênio na presença de deutério	108
9.4 – Importante remoção de oxigênio	111
9.5 – Correlações entre as propriedades superficiais e as propriedades de volume	112
9.6 – Interpretação do fenômeno: efeito isotópico	115
9.7 – Novos caminhos e aplicações do uso do deutério	117
Referências	119

## **Capítulo X**

### ***Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão***

10.1 – Introdução	121
10.2 – AISI 316: resistência à corrosão versus temperatura de nitretação iônica	121
10.3 – Evolução da estrutura como uma função da temperatura do processo	122
10.4 – Evolução da morfologia da superfície implantada como uma função da temperatura do processo	125
10.5 – Estrutura eletrônica da superfície implantada	130
10.6 – Evolução da resistência à corrosão como uma função da temperatura do processo	132
10.7 – Mecanismo de diminuição da resistência à corrosão	133
Referências	136

## **Capítulo XI**

### ***Conclusões gerais***

11.1 – Introdução	137
11.2 – Efeito do livre caminho médio e da pressão total no processo de nitretação	137
11.3 – Efeito da energia iônica e da densidade de corrente no processo de nitretação	138

11.4	– Efeito do oxigênio na nitretação iônica	139
11.5	– Efeito do hidrogênio na nitretação iônica	140
11.6	– Efeito do deutério na nitretação iônica	140
11.7	– Influência da temperatura na estrutura e na resistência à corrosão dos materiais nitretados	141
11.8	– Utilidades deste trabalho	141
11.9	– Perspectivas futuras	143

## **Apêndice**

A.1	– Medida da concentração atômica por XPS	145
A.2	– O método de Oliver e Pharr	146
A.3	– Dependência do livre caminho médio com a pressão gasosa	152
A.4	– Energia transferida em um choque elástico	154
A.5	– A isoterma de Langmuir: dedução a partir de considerações cinéticas	156
A.6	– Fluxo de moléculas de oxigênio sobre uma superfície	157
	Referências	159

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - Ligas ferro-carbono

As ligas ferro-carbono têm sido os materiais metálicos mais importantes nestes últimos milênios. A grande abundância e fácil obtenção do ferro metálico e as propriedades singulares e únicas da liga formada com carbono indicam que as ligas ferro-carbono continuarão a ser as mais utilizadas.<sup>[1]</sup> Comumente chamadas aços, elas possuem múltiplas aplicações tecnológicas. Contudo, muitas questões a respeito dessas ligas continuam sem resposta satisfatória, começando pelas grandes mudanças nas propriedades do ferro puro produzidas pela incorporação de carbono, que já em proporções de 1 em 1000 produz uma liga maleável partindo de um material quebradiço.<sup>[1, 2]</sup> Outro aspecto pouco conhecido é a estrutura interna em escala atômica, ou seja, a nanoestrutura das ligas ferro-carbono. Finalmente, ainda não há um consenso sobre as modificações produzidas pelos tratamentos térmicos e termoquímicos nessas ligas.<sup>[3]</sup>

Os sistemas ferro-carbono possuem complicações adicionais em relação a outras ligas, devido a dois importantes fatos: (1) O ferro é dimórfico. A sua estrutura bcc (cúbica centrada no corpo) é estável até 906°C e, de novo, entre 1401 e 1530°C (ponto de fusão), sendo ferromagnética em condições normais de pressão e temperatura. Entre 906 e 1401°C, a estrutura paramagnética fcc (cúbica centrada nas faces) é estável. A temperatura de Curie (766°C) se situa abaixo da transição bcc-fcc; (2) A relação de raios C/Fe (0,6) está próxima do limite crítico de formação de uma solução intersticial sólida. Isso repercute diretamente nas propriedades da liga ferro-carbono, que se devem aos

fenômenos quânticos dos diferentes acoplamentos das funções de onda do ferro na presença do carbono, i. e., as ligações químicas que formam a rede cristalina.<sup>[2]</sup>

A nanoestrutura das ligas metálicas é um campo pouco estudado. Ainda mais, sua microestrutura não é conhecida totalmente, dadas a grande variedade de ligas e a história prévia de formação delas (fundição, controle apurado das quantidades dos elementos envolvidos, velocidade do processo de solidificação, etc). A importância da visão nanoscópica desses sistemas reside no fato de que proporcionará novas interpretações às propriedades macroscópicas, abrindo possibilidades a maiores avanços tecnológicos. Entre essas propriedades, as mecânicas são as mais importantes sob um ponto de vista tecnológico e trabalhos recentes mostram a relevância da nano- e micro-estrutura nas ligas metálicas contendo nitrogênio.<sup>[4]</sup> As nanoestruturas formadas pela precipitação nas bordas dos grãos das ligas policristalinas modificam as propriedades mecânicas do material. *Grosso modo*, o tamanho menor dos nanoprecipitados aumenta a adesão entre grãos. Essa maior adesão entre grãos aumenta a resistência à ruptura, fadiga e desgaste do material (comportamentos macroscópicos).<sup>[4]</sup>

Finalmente, a grande variedade de métodos de tratamentos térmicos e termoquímicos, que conferem aos materiais melhores propriedades mecânicas e químicas, produz mudanças complexas. Para citar um exemplo, a difusão de elementos leves como carbono e nitrogênio em ligas ferrosas é uma questão ainda pouco conhecida. A bibliografia, geralmente, mostra resultados de coeficientes de difusão efetivos, os quais levam em conta todos os processos de difusão envolvidos no mecanismo e consideram uma média ponderada. Portanto, os ricos fenômenos físicos microscópicos não são completamente entendidos, situação que hoje em dia, com os modernos métodos experimentais de caracterização (XPS, MEV, MET, etc.) e com os modelos teóricos (métodos quânticos de cálculo semiempíricos e de primeiros princípios), permitem um conhecimento mais profundo do problema.

Neste trabalho, foi abordado um aspecto dos problemas citados usando como paradigmas as ligas metálicas AISI 316 (aço inox austenítico) e AISI 420 (aço inox martensítico). Estes materiais englobam muitas das características que serão cruciais nas futuras ligas de aços: a microestrutura e a sua relação com as propriedades

macroscópicas. Nossa ênfase será estudar o mecanismo de interação íon-gas-sólido na superfície do material visando aumentar o ingresso de nitrogênio no material, i.e., a modificação da microestrutura em profundidade e seu efeito na dureza, tenacidade, fadiga e atrito. Esse último, na realidade, um fenômeno de superfície, também depende do processo de nitretação iônica. No caso da liga AISI 420, focou-se mais na manutenção da resistência à corrosão da superfície.

### **1.2 - Ligas com alto conteúdo de cromo: aços inox AISI 316 e 420**

O cromo em uma quantidade relativamente alta (acima de 12,5 % wt.) confere às ligas ferro-carbono uma propriedade muito importante: a resistência à corrosão. Além disso, esses tipos de materiais são chamados de “altamente ligados” pela alta proporção de elementos diferentes à liga original ferro-carbono. O cromo atua formando uma barreira de potencial no processo de oxidação do ferro, pois ele forma um óxido estável e compacto na superfície do material. Dessa maneira, diminui a exposição do ferro ao oxigênio e evita a formação dos porosos óxidos de ferro, os quais são permeáveis ao oxigênio e criam caminhos de oxidação.<sup>[5]</sup>

O níquel, o outro componente importante da liga SS 316, muda a estrutura cristalina da fase estável em condições normais de pressão e temperatura. Enquanto a fase  $\alpha$ -bcc é estável em um aço de baixa liga, a fase  $\gamma$  fcc é estável em aços altamente ligados como o AISI 316, utilizado, principalmente, neste trabalho. Já no caso da liga AISI 420, a fase martensítica (bcc distorcida), obtida por resfriamento rápido, é metaestável e a sua estrutura sempre contém uma porcentagem de fase fcc.<sup>[1]</sup>

Essas ligas possuem um alto interesse tecnológico, e a busca de métodos que melhorem sua dureza, sem perder sua resistência à corrosão, é um objetivo muito importante. Elas são maciçamente usadas na indústria alimentar, aeroespacial, plástica e biomédica.

### 1.3 - Plasma e nitretação a plasma de ligas metálicas

Define-se plasma como o quarto estado da matéria, i. e., a uma mistura gasosa parcialmente ionizada.

As tecnologias de nitretação a plasma têm ganhado um interesse maior nos últimos tempos e representam uma nova alternativa aos processos convencionais que usam gás ou banho de sais fundidos. Essas técnicas apresentam múltiplas vantagens, as quais podem ser resumidas em 3 grupos:

- a) Processo: apurado controle da uniformidade da espessura e qualidade da camada nitretada, reprodutibilidade, mínima alteração dimensional das peças e boa penetração do plasma em complicadas geometrias permitindo uma nitretação uniforme.
- b) Econômicas: redução de usos de gases, eliminação de posteriores processos de retífica e usinagem pelas mínimas deformações que apresenta a peça tratada, e economia de energia elétrica.
- c) Ambientais: eliminação dos poluentes e tóxicos gases de amônia (processo a gás) e sais de cianeto (processo de sais fundidos).

Fisicamente a nitretação a plasma é um processo termoquímico combinado com implantação iônica de nitrogênio realizada em fornos de vácuo e a temperaturas entre 380 e 550°C.<sup>[6]</sup> Uma vez que o nitrogênio forma a camada de implantação, ele difunde termicamente formando nitretos metálicos intersticiais.<sup>[7]</sup> Esses compostos melhoram propriedades do material tais como dureza, fadiga, atrito e resistência à corrosão e ao desgaste.<sup>[8]</sup> Essa técnica é cada vez mais comum na nitretação de aços carbono (baixa liga), aços inoxidáveis, ligas e materias sinterizados. Além disso, pode ser combinada com outras técnicas como a carburização, a oxidação e a formação de filmes finos tais como nitreto de titânio, essa última chamada comumente de “processo duplex”.<sup>[9]</sup>

### **1.4 - Cromo: seu papel como armadilha na difusão do nitrogênio e na resistência à corrosão**

Apesar da importante função do cromo nessas ligas, ele possui um efeito indesejado quando observado sob o ponto de vista do mecanismo de nitretação. A alta afinidade do nitrogênio pelo cromo faz com que haja uma grande tendência à formação de compostos como CrN e Cr<sub>2</sub>N.<sup>[10]</sup> Isso repercute no coeficiente de difusão do nitrogênio, sendo muito menor quando comparado a um aço de baixa liga. Podemos dizer, então, que o cromo atua como armadilha no processo de difusão do nitrogênio, diminuindo consideravelmente a profundidade da camada nitretada.<sup>[11]</sup>

A bibliografia mostra um forte esforço em melhorar a difusão do nitrogênio visando viabilizar os processos de nitretação a plasma em tratamentos de aços inox.<sup>[12]</sup> Sendo o problema do cromo intrínseco à natureza da liga, o parâmetro a mudar, tentando diminuir o tempo de processo, deveria ser a temperatura. Estudos feitos mostram que existe um limite de temperatura de 450° até o qual pode ser aumentada a dureza sem precipitação da fase CrN, no caso da nitretação da liga AISI 316.<sup>[13]</sup> A temperaturas maiores, o cromo começa a difundir através da estrutura cristalina fcc com um coeficiente apreciável e, ao entrar em contato com o nitrogênio, precipita na forma de CrN.<sup>[14]</sup> Essa segregação faz com que a fcc original se transforme em uma mistura de CrN (disperso aleatoriamente na matriz) e ferrita (Fe - bcc). A queda no conteúdo de cromo na matriz da estrutura produz a deterioração da resistência à corrosão do material original.<sup>[15]</sup> Por outro lado, a liga AISI 420 não possui um estudo acabado da faixa de temperatura de trabalho que maximize a difusão do nitrogênio sem perda da resistência à corrosão.<sup>[16, 17]</sup>

Visando procurar novos caminhos na melhora da eficiência de difusão do nitrogênio sem passar, porém, do limite máximo de temperatura e sem a segregação do cromo, outros conceitos devem ser analisados. Nesse contexto, o estudo da interface íon-gás-sólido aparece como uma interessante opção. Interpretar como é possível aumentar o conteúdo de nitrogênio na superfície ou na zona de implantação dos íons é a chave para aumentar o potencial químico de nitrogênio e, por conseguinte, o fluxo de nitrogênio que

difunde para o interior do material.<sup>[18]</sup> Esses conceitos serão discutidos nos seguintes capítulos.

### **1.5 - Oxigênio: barreira de potencial do processo**

O oxigênio é um gás residual presente em todas as câmaras industriais de nitretação a plasma. Na faixa de pressões parciais no qual o oxigênio se situa, ele interage com a superfície formando óxidos metálicos que criam a chamada “barreira de potencial” para o processo de implantação e difusão do nitrogênio.<sup>[19]</sup> Trabalhos prévios mostram que o aumento da pressão parcial de oxigênio produz uma maior absorção dele na superfície do material e diminui o nitrogênio disponível para difusão.<sup>[20]</sup>

Embora seja conhecido o efeito de criação da barreira de potencial, muito pouco se sabe sobre o mecanismo da formação, ou seja, como as moléculas de oxigênio interagem com a superfície metálica, como são absorvidas, que tipo de compostos superficiais formam. Além disso, ainda não foram desenvolvidos modelos gerais que expliquem os resultados experimentais. Finalmente, faltam relações que liguem os resultados e interpretações do processo superficial com as mudanças das propriedades de volume do material.

Por último, vale destacar a importância da modelagem do efeito do oxigênio ao mesmo tempo em que o processo de implantação de nitrogênio é realizado. Um modelo apurado permite prever processos mais eficientes e assim avançar nas benéficas modificações superficiais dos materiais tratados.

### **1.6 - Hidrogênio: decapante químico**

O hidrogênio é considerado imprescindível nas tecnologias de nitretação iônica, sendo usado no dia a dia dos processos. Porém, ainda persiste um grande debate a respeito do papel do hidrogênio.<sup>[21]</sup> A bibliografia mostra dois efeitos fundamentais: (1)

remoção de oxigênio da superfície do material sendo implantado e (2) intensificador da descarga de nitrogênio no plasma.<sup>[22, 23]</sup> Mesmo assim, não há ainda resultados e modelos microscópicos que expliquem em detalhe esses comportamentos. Por exemplo, não existe um entendimento completo do papel do hidrogênio como removedor químico do oxigênio, além disso, a bibliografia mostra grandes contradições com respeito às interpretações do efeito.

Os trabalhos publicados nessa área mostram poucos mecanismos microscópicos explicando seu efeito e, no geral, só fazem referência ao processo que envolve a remoção do oxigênio em forma de água pela sua formação, catalisada pela presença de Pt ou Pd.

Os resultados apresentados no presente trabalho servem para analisar o efeito do hidrogênio na remoção do oxigênio enquanto um processo de implantação iônica de nitrogênio é realizado. O conceito de potencial químico de nitrogênio vai ser usado, verificando-se que o hidrogênio aumenta a concentração superficial, mediante a criação de sítios ativos superficiais disponíveis para absorção, o que aumenta o gradiente de concentração e assim a velocidade de difusão do nitrogênio para o interior do material.

### ***1.7 - Deutério: uma alternativa para novos processos***

Das propriedades atribuídas ao hidrogênio, a mais importante sob o ponto de vista tecnológico é a eficiente remoção de oxigênio da superfície do material, diminuindo a barreira de potencial do processo de implantação iônica de nitrogênio. Nesse contexto introduzimos o deutério, um isótopo pesado do hidrogênio.

As aplicações do deutério na área dos semicondutores são bem conhecidas e podem ser transferidas aos processos de nitretação iônica de superfícies. Os trabalhos publicados nessa área mostram uma grande retenção do deutério na superfície do material semiconductor quando comparado ao hidrogênio.<sup>[24]</sup> Essa propriedade se baseia principalmente na sua massa atômica e pode trazer interessantes resultados químicos, como mudanças nas velocidades das reações que se desenvolvem sobre a superfície durante o processo de implantação iônica de nitrogênio na presença de oxigênio.

O uso do deutério abriria um novo campo de inovações na área da nitretação a plasma de ligas metálicas. A importância da físico-química da superfície, passo prévio à difusão das espécies no material, sugere que o deutério possa vir a ter muita importância em aplicações tecnológicas.

### **1.8 – Aspectos tecnológicos e industriais do trabalho**

O presente trabalho de tese de doutorado está baseado em um apurado estudo das propriedades microscópicas, físicas e químicas da liga metálica AISI 316 (aço inox austenítico) quando nitretada por feixe de íons de nitrogênio. A modo de sistema complementar, a liga AISI 420 (aço inox martensítico) foi nitretada pela técnica  $PI^3$ , visando estudar a sua resistência à corrosão. Os resultados experimentais e interpretações, como também os modelos desenvolvidos, possuem uma aplicação geral e direta em processos de modificação de superfícies baseados a plasma. Estudamos a influência do oxigênio e modelamos como ele afeta a implantação de nitrogênio, obtendo constantes características. Esses resultados podem se estender a outros tipos de ligas ferrosas, dado o comportamento semelhante de formação de óxidos metálicos. O estudo do efeito do hidrogênio esclarece o modo como ele atua no processo de implantação iônica na presença de oxigênio. Destacamos que o mecanismo proposto também pode ser estendido a outros sistemas de trabalho. A idéia do aumento da concentração de nitrogênio na superfície é a chave para aumentar a velocidade do processo de difusão.

Como uma contribuição importante do trabalho, citamos a descoberta do efeito do deutério, abrindo novos caminhos no processo de modificação de superfícies por plasma. A adaptação das tecnologias existentes para o uso do deutério poderá possibilitar a redução de tempos de processo, assim como também viabilizar o tratamento de ligas até agora impossíveis ou difíceis de serem nitretadas por técnicas baseadas a plasma.

Finalmente, a introdução do potencial químico de nitrogênio como novo parâmetro nos processos de plasma e a reconsideração da importância da físico-química

do processo superficial permitem acrescentar novos pontos de vista no entendimento da modificação de materiais por nitretação a plasma.

### **1.9 - Objetivo do trabalho**

Um dos objetivos fundamentais do trabalho é o estudo das propriedades físicas e estruturais de ligas metálicas, em particular as ligas comerciais AISI 316 e 420, quando implantadas usando nitrogênio. O trabalho se centra na interpretação dos efeitos no processo de nitretação a plasma dos seguintes parâmetros nas propriedades finais: energia iônica, densidade de corrente, pressão total (livre caminho médio), oxigênio residual, composição do feixe (nitrogênio, hidrogênio e deutério), temperatura e tempo de tratamento.

Os resultados são interpretados utilizando ferramentas e conceitos que consideram problemas da física aplicada e estudos fisico-químicos. As discussões dos fenômenos são levadas no sentido da formulação de modelos tão gerais quanto possíveis, tentando explicar e prever resultados. As interpretações são realizadas preservando a consistência com as observações e resultados das propriedades da superfície, assim como com as propriedades de volume do material modificado. Até onde é possível, o trabalho focaliza os resultados em aplicações tecnológicas.

### Referências

---

- <sup>1</sup> *Physical Metallurgy*, Vol. II, edited by R. W. Cahn and P. Haasen, Fourth Ed., North-Holland Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo, The Netherlands (1996).
- <sup>2</sup> A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, (Fifth Ed., Clarendon Press – Oxford, Great Britain, 1984).
- <sup>3</sup> J. Rohde and A. Jeppsson, *Scandinavian J. of Metallurgy* **29**, 47 (2000).
- <sup>4</sup> M. Taneike, F. Abe, and K. Sawada, *Nature* **424**, 294 (2003).
- <sup>5</sup> F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, (Fifth Ed., J. Wiley & Sons, USA, 1988).
- <sup>6</sup> A.H. Deutchman, R. J. Partyka, C. Lewis, *Conference Proceedings of the ASM - 2<sup>nd</sup> Int. Conf.*, Cincinnati, Ohio, USA, p. 29 (1989). Edited: by T. Spalvins and W. L. Kovacs, ASM Int., Mat. Park, Ohio 44073, USA.
- <sup>7</sup> Z. L. Zhang and T. Bell, *Surf. Eng.* **1**, 131 (1985).
- <sup>8</sup> B. Podgornik, J. Vizintin, and V. Leskovšek, *J. of Mech. Eng.* **4**, 163 (2001).
- <sup>9</sup> J. Vetter, T. Michler, and H. Steuernagel, *Surf. Coat. Technol.* **111**, 210 (1999).
- <sup>10</sup> P. Kizler, G. Frommeyer, and R. Rosenkranz, *Z. Metallkd.* **85**, 705 (1994).
- <sup>11</sup> S. Parascandola, W. Möller, and D. L. Williamson, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2194 (2000).
- <sup>12</sup> D. L. Williamson, J. A. Davis, and P. J. Wilbur, *Surf. Coat. Technol.* **103-104**, 178 (1998).
- <sup>13</sup> B. A. Shedden, M. Samandi, and G. A. Collins, *Materials Sci. Forum* **189-190**, 435 (1995).
- <sup>14</sup> G. A. Collins, R. Hutchings, K. T. Short, J. Tendys, X. Li, and M. Samandi, *Surf. Coat. Technol.* **74-75**, 417 (1995).
- <sup>15</sup> M. Samandi, B. A. Shedden, T. Bell, G. A. Collins, R. Hutchings, and J. Tendys, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 935 (1994).
- <sup>16</sup> S. K. Kim, J. S. Yoo, J. M. Priest, and M. P. Fewell, *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 380 (2003).

- <sup>17</sup> P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, and E. Broitman, *Surf. Coat. Technol.* (2004) no prelo.
- <sup>18</sup> C. A. Figueroa, E. Ochoa, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* **94**, 2242 (2003)
- <sup>19</sup> S. Parascandola, O. Kruse, and W. Möller, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1851 (1999).
- <sup>20</sup> S. Parascandola, O. Kruse, E. Richter, and W. Möller, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 855 (1999).
- <sup>21</sup> C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.*, **92**, 764 (2002).
- <sup>22</sup> J. Walkowicz, P. Supiot, J. Smolik, and M. Grushin, *Surf. Coat. Technol.* **180-181**, 407 (2004).
- <sup>23</sup> L. F. Zagonel, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, submetido.
- <sup>24</sup> I. P. Ipatova, O. P. Chikalova-Luzina, and K. Hess, *J. Appl. Phys.* **83**, 814 (1998).



## MÉTODOS DE IMPLANTAÇÃO DE ÍONS E PLANEJAMENTO DAS EXPERIÊNCIAS

### **2.1 – Introdução**

Neste capítulo são introduzidos e explicados os dois métodos de implantação de íons utilizados no presente trabalho. No caso da implantação por feixe iônico, o dispositivo experimental é apresentado em detalhe com seus diferentes acessórios. No caso da técnica  $PI^3$ , uma resenha histórica da tecnologia e um esquema do equipamento semi-industrial são apresentados. Finalmente, os detalhes e planejamentos das diferentes experiências realizadas são explicados.

### **2.2 - Implantação por feixe iônico**

Existem inúmeros tipos de dispositivos de implantação por feixe iônico. Basicamente, eles se diferenciam pela forma de geração do plasma, a geometria e a eletrônica de aceleração e extração de íons. Os íons constituintes do plasma podem ser acelerados para atingir energias de alguns eV até a ordem dos MeV. Uma vez aceleradas, as espécies ionizadas são direcionadas para a superfície a ser implantada. As densidades de correntes típicas utilizadas nestes dispositivos são relativamente baixas, indo dos  $\mu A.cm^{-2}$  até  $mA.cm^{-2}$ .

Citando alguns exemplos, o canhão de microondas tipo ECR (*electron cyclotron resonance*) possui um magnetron que gera microondas a uma frequência de 2,45 GHz, as quais são confinadas em uma cavidade ressonante e levadas através de um guia de ondas até a câmara de vácuo onde geram o plasma. Além disso, a densidade do plasma é

aumentada por um quadrupolo magnético que circunda a câmara de descarga. Isto faz com que os elétrons adquiram um movimento de ressonância ciclotrônica, o que cria um percurso em espiral para o elétron e, assim, num aumento do caminho percorrido. Por conseguinte, a probabilidade de colisão elétron-molécula é incrementada. Há outros dispositivos, como o usado no nosso caso, para realizar as implantações de nitrogênio e as diversas misturas nitrogênio-hidrogênio (deutério), que foi um canhão de íons do tipo Kaufman, o qual permite um controle apurado tanto da energia como da densidade de corrente dos íons. Os detalhes técnicos da célula de Kaufman serão apresentados na seção 2.3.

O sistema de implantação iônica é constituído, além do canhão de íons, por uma câmara de alto vácuo. A figura 2.1 mostra um esquema do sistema experimental utilizado para a implantação da liga metálica AISI 316. Este sistema foi projetado e construído no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas e opera normalmente desde 1996.<sup>[1]</sup>

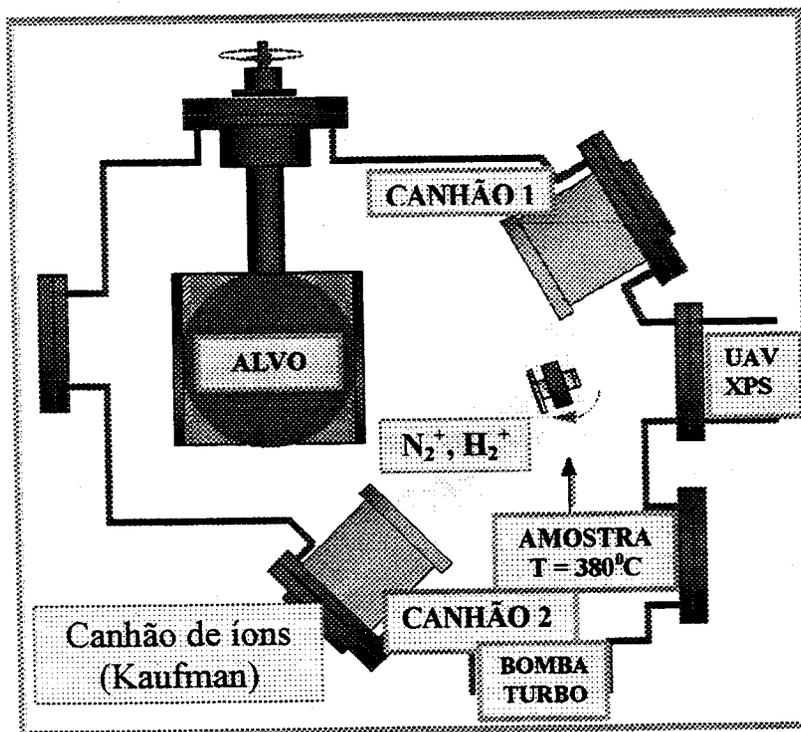


Fig. 2.1: Esquema representativo da câmara de alto vácuo composta pelos canhões de íons onde todas as amostras da liga metálica AISI 316 foram implantadas. Indica-se à direita o acesso *in-situ* ao XPS.

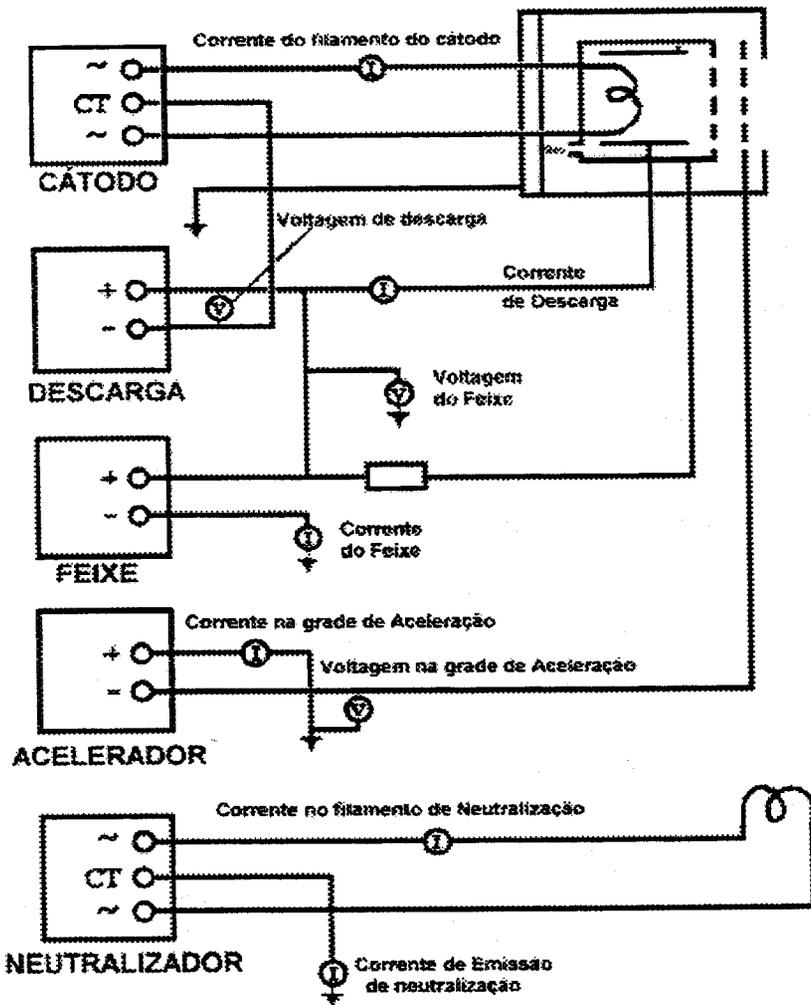


Fig. 2.2: Corte transversal de célula de Kaufman e esquema geral das conexões elétricas à eletrônica de controle.

A câmara de implantação encontra-se em alto vácuo (pressão total  $< 10^{-4}$  Pa). Vale remarcar que somente o canhão indicado como *assisting* (vide fig. 2.1) foi utilizado nas nossas experiências de implantação. O outro, *sputtering*, é utilizado na deposição de filmes. O porta-amostras é colocado perpendicularmente ao feixe incidente e possui um sistema de aquecimento controlado ( $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ). Finalmente, a câmara de implantação está

## Métodos de implantação de íons e planejamento das experiências

anexada a um sistema de transferência de vácuo intermediário (pressão total  $< 5 \times 10^{-6}$  Pa) para uma outra câmara de ultra alto vácuo (pressão total  $< 2 \times 10^{-7}$  Pa), onde se situam os equipamentos de espectroscopia de elétrons XPS e UPS. Uma característica fundamental é o fato de o sistema ser totalmente fechado, podendo ser desenvolvidas experiências *in-situ*.

### **2.3 - Células de Kaufman**

Os componentes essenciais da célula de Kaufman (canhão de íons) são apresentados na figura 2.2. Consistem num compartimento até onde chegam os gases precursores e no qual existe um filamento emissor de elétrons (cátodo). Esses elétrons percorrem o caminho desde o filamento até as paredes do compartimento, que estão a um potencial maior (ânodo). No caminho atingem átomos e moléculas gasosas, ionizando-as e criando assim um plasma formado por espécies atômicas e moleculares, carregadas e neutras excitadas, e por elétrons. O movimento posterior dessas partículas é guiado pelos campos elétricos aplicados nas grades aceleradoras de tal forma que os íons são lançados em direção ao substrato. Os potenciais elétricos necessários também estão indicados na figura 2.2.

### **2.4 - PI<sup>3</sup>: Implantação iônica por imersão em plasma (“plasma immersion ion implantation”)**

Esta tecnologia de modificação de superfícies é uma técnica híbrida que combina uma imersão em plasma com uma implantação de íons a alta energia. Ela foi desenvolvida simultânea e independentemente em 2 grupos diferentes da Austrália e dos USA, entretanto, usando 2 formas diferentes de geração do plasma.<sup>[2, 3]</sup> Basicamente, a técnica desenvolvida na ANSTO (Austrália), chamada de PI<sup>3</sup>, cria o plasma com uma

## Métodos de implantação de íons e planejamento das experiências

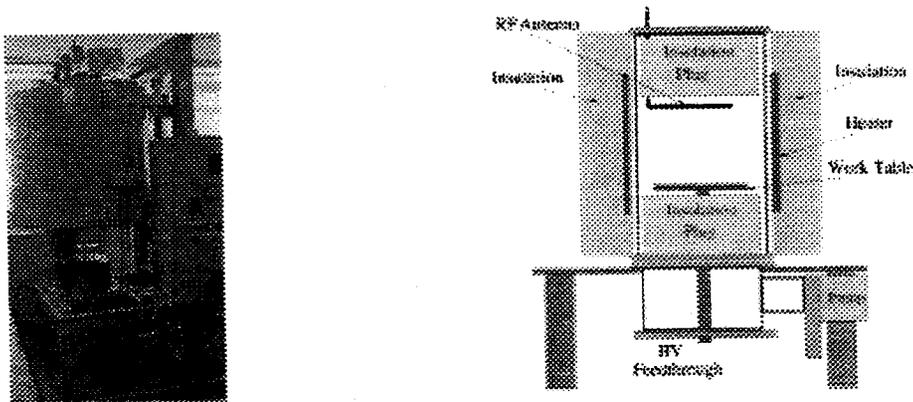
antena de radiofrequência e o material a ser implantado é colocado a uma alta tensão negativa (até 50 KeV) e pulsada, fazendo os íons adquirirem uma alta energia cinética na direção do “catodo” (material).<sup>[4]</sup> Já na técnica desenvolvida na Universidade de Wisconsin, chamada de PSII (*plasma source ion implantation*), o plasma é gerado por elétrons emitidos por um filamento e confinados por um arranjo de magnetos permanentes posicionados ao redor da câmara.<sup>[5]</sup> Finalmente, a técnica PI<sup>3</sup> foi introduzida no Brasil por Ueda et al. a partir de 1995 no INPE, sendo o único dispositivo disponível na América Latina atualmente.<sup>[6]</sup>

Esta técnica vem sendo aplicada a um nível de pesquisa e desenvolvimento desde a década dos 90 e se focalizou no tratamento de implantação de nitrogênio e carbono nas mais diversas ligas metálicas ferrosas.<sup>[7, 8]</sup> Além disso, existem trabalhos no desenvolvimento de *diamond like coatings* (DLC) usando PI<sup>3</sup>.<sup>9</sup> Finalmente, pode citar-se a adaptação da técnica em tecnologias duplex, onde, após um tratamento de nitretação sobre uma liga ferrosa, um segundo tratamento é desenvolvido e um coating de CN<sub>x</sub> é depositado sobre a superfície modificada por implantação.<sup>[10]</sup>

Entre as características únicas da técnica podem ser citadas: (1) a alta energia envolvida no processo de implantação, o que faz uma grande diferença qualitativa, possibilitando diminuir a barreira de potencial superficial e aumentar a retenção das espécies na zona de implantação (obtem-se até 0.1 micras de espessura implantada), (2) a relativa baixa pressão total base, o que faz uma baixa pressão residual de oxigênio na câmara, (3) as propriedades híbridas da tecnologia, podendo ser adaptada a processos duplex. As duas primeiras características são chaves no tratamento de ligas metálicas com alta concentração e estabilidade de óxidos superficiais. Por exemplo, as ligas ferrosas com alto conteúdo de cromo podem atingir maiores espessuras de camada nitretada em menores tempos utilizando a técnica PI<sup>3</sup> quando comparada às outras como plasma pulsado ou plasma de RF.<sup>[11]</sup>

A figura 2.3 mostra uma foto real e um esquema do último equipamento de PI<sup>3</sup> desenvolvido no grupo de *Plasma Surface Engineering* da ANSTO (Austrália). Chamado Mark 2, a sua característica mais importante, quando comparado com seus antecessores, é o aquecimento independente e controlado. Nesse equipamento foram realizados os

experimentos sobre a liga metálica AISI 420 apresentados nesta tese como parte de um estágio de 6 meses na ANSTO.



**Fig. 2.3:** Foto real e esquema do equipamento PI<sup>3</sup> desenvolvido na ANSTO.

### ***2.5 – Detalhes gerais da implantação iônica por canhão de Kaufman***

Nesta seção serão detalhados os aspectos comuns das experiências realizadas utilizando o canhão de íons tipo Kaufman, para a implantação da liga metálica AISI 316. A figura 2.4 mostra um esquema do arranjo experimental de implantação de amostras. As amostras retangulares, de 20 x 10 mm e 1 mm de espessura, foram extraídas da mesma fonte de liga comercial aço inox AISI 316 (composição em wt %: C: 0.04, Si: 0.48, P: 0.05, S: 0.03, Mn: 1.6, Mo: 2.3, Ni: 12.0, Cr: 17.0, Fe: balanço). A face a ser implantada foi polida até espelhamento usando técnicas metalográficas normais. A pressão base da câmara de alto vácuo é  $< 10^{-4}$  Pa (pressão parcial de oxigênio  $< 2 \times 10^{-5}$  Pa). Os gases são introduzidos na célula de Kaufman através de controladores de fluxo e os íons projetados na direção perpendicular à superfície. A pressão na câmara é monitorada usando um

## Métodos de implantação de íons e planejamento das experiências

medidor de cátodo frio *Varian*. Os valores das pressões absolutas são obtidos usando o fator de correção para cada gás, fornecido pelo fabricante.<sup>[12]</sup> As energias iônicas e densidades de correntes nominais foram mudadas de 600 até 1500 eV e de 1,9 até 5,7 mA.cm<sup>-2</sup>, respectivamente. A corrente nominal é obtida dividindo-se a corrente da fonte de Kaufman pela área geométrica do feixe. Esses valores nominais devem ser considerados como aqueles que são ejetados pelo canhão de íons. Em todas as experiências, a temperatura do substrato foi fixada na faixa de  $(380 \pm 1)^\circ\text{C}$  e as amostras foram implantadas durante tempos de 30 e 60 minutos. Esses tempos foram escolhidos para garantir o estabelecimento de um estado estacionário. O nitrogênio foi introduzido diretamente no canhão com um fluxo constante resultando em uma pressão parcial de  $\sim 10^{-2}$  Pa.

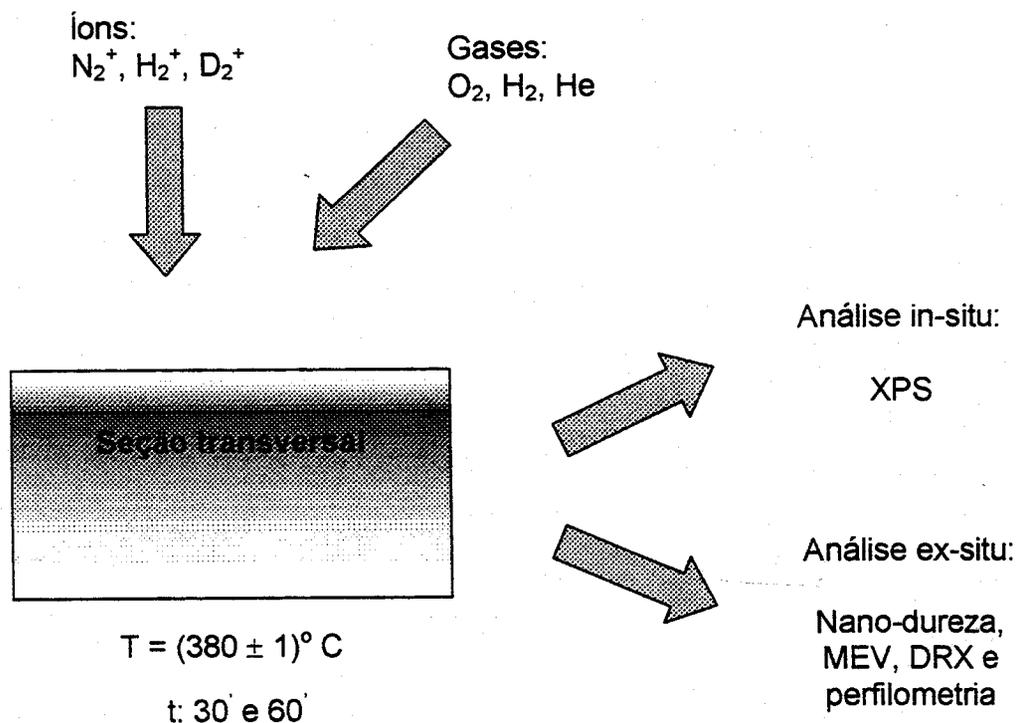


Fig. 2.4: Esquema geral da preparação de amostras, usando o canhão de Kaufman, e sua posterior caracterização.

### **2.6 – Estudos de implantação a energias iônicas e densidades de correntes variáveis**

#### **2.6.1 – Introdução**

Estes experimentos foram feitos com o intuito de determinar os efeitos da energia iônica e da densidade de corrente do feixe de íons no processo de implantação de nitrogênio. Duas séries foram realizadas dependendo de se a mudança dessas variáveis foi realizada diretamente sobre os parâmetros do canhão de íons (condições de relativa baixa pressão total) ou pelo espalhamento produzido pelo gás presente na câmara mantendo constantes os valores nominais iniciais no canhão (condições de pressão total relativamente alta).

#### **2.6.2 – Mudança direta das energias iônicas e densidades de correntes nominais**

Esta série de experiências foi realizada implantando a liga metálica durante um tempo de 60 minutos. A pressão parcial de oxigênio na câmara foi a de base do sistema ( $< 2 \times 10^{-5}$  Pa). O feixe de íons conteve somente nitrogênio. As energias iônicas e densidades de correntes nominais foram mudadas na faixa de 600 até 1500 eV e de 1,9 até 5,7 mA.cm<sup>-2</sup> respectivamente. Medições ex-situ de nano-dureza, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e perfilometria foram realizadas.

#### **2.6.3 – Mudança indireta das energias iônicas e densidades de correntes a pressão total variável**

Esta série de experiências foi realizada implantando a liga metálica durante um tempo de 60 minutos. O canhão de íons foi alimentado diretamente com nitrogênio. A

pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $5 \times 10^{-4}$  Pa e um fluxo variável de hidrogênio foi introduzido por uma entrada independente (não através do canhão de íons), visando fixar a pressão total na câmara. A energia iônica e densidade de corrente nominais usadas foram 600 eV e  $5,7 \text{ mA.cm}^{-2}$  respectivamente. Medições *ex-situ* de nano-dureza, MEV, DRX e perfilometria foram realizadas.

### **2.7 – Estudos de implantação a pressão parcial de oxigênio variável**

#### **2.7.1 – Introdução**

Estes experimentos foram feitos com o intuito de determinar o efeito do oxigênio no processo de implantação iônica. Duas séries foram realizadas visando realizar um estudo apurado *in-situ* e *ex-situ* a pressão total relativamente alta e *ex-situ* a pressão total relativamente baixa, respectivamente. O uso de condições de pressão total relativamente altas nas análises *in-situ* reside no fato de simular as condições reais de energia iônica das câmaras industriais de nitretação a plasma e estudar, assim, a superfície modificada por espectroscopia de elétrons fotoemitidos (XPS). Na série realizada a pressão relativamente baixa, focou-se mais no estudo das propriedades de volume como a dureza em função da profundidade e o estudo da espessura da camada nitretada mediante MEV. Finalmente, vale salientar que o oxigênio que ingressa na câmara não afeta o canhão de íons.

#### **2.7.2 – Análise *in-situ* em condições de alta pressão total por XPS**

Esta série de experiências foi realizada implantando a liga metálica durante um tempo de 30 minutos. Este tempo, como mostrado experimentalmente, permite atingir o estado de equilíbrio dinâmico na superfície durante o processo. A pressão parcial de oxigênio foi mudada de  $10^{-3}$  até  $10^{-2}$  Pa. A pressão total na câmara foi fixada em  $8,3 \times 10^{-1}$  Pa, utilizando um fluxo de hidrogênio tal que garanta um livre caminho médio constante

## Métodos de implantação de íons e planejamento das experiências

para os íons de  $N_2^+$  ( $N^+$ ) em todos os experimentos.<sup>[13]</sup> O oxigênio e o hidrogênio foram introduzidos através de entradas independentes (não através do canhão de íons de nitrogênio). A densidade de corrente e a energia nominal dos íons de  $N_2^+$  ( $N^+$ ) foram fixadas em  $5,7 \text{ mA.cm}^{-2}$  e 600 eV respectivamente. A densidade de corrente real na superfície da amostra foi  $\sim 0,23 \text{ mA.cm}^{-2}$  medida usando um copo de Faraday. Para esses íons que possuem tais energias, simulações numéricas mostram que o espalhamento produzido cria uma distribuição final com uma média de 50 eV de energia, o que resulta numa espessura de camada de implantação de  $\sim 4\text{-}5 \text{ nm}$ .<sup>[14]</sup> Convenientemente, essa espessura é semelhante à profundidade característica de escape para elétrons fotoemitidos com energia cinética na faixa entre 200 e 1500 eV.<sup>[15]</sup> Esse fato é importante, pois permite analisar detalhadamente as mudanças acontecidas na zona de implantação de íons. Imediatamente depois de realizada a experiência de implantação de nitrogênio, hélio é introduzido rapidamente na câmara com o objetivo de resfriar a superfície e o volume da amostra. Foi escolhido o hélio pela sua reatividade química quase nula nas pressões e temperaturas usadas. Finalmente, as amostras foram transferidas à câmara de ultra alto vácuo para medição do espectro de XPS da superfície. Análises *ex-situ* também foram realizadas visando obter as propriedades de volume do material modificado. As amostras foram cortadas em seção transversal e a camada nitretada foi caracterizada. A dureza a uma profundidade constante também foi medida.

### *2.7.3 – Análise ex-situ em condições de baixa pressão total*

Esta série de experiências foi realizada em condições de relativa baixa pressão total. As amostras foram implantadas durante 60 minutos. A pressão parcial de oxigênio foi mudada de  $2 \times 10^{-5}$  até  $10^{-2} \text{ Pa}$  e o gás ingressou por uma entrada independente. A densidade de corrente e a energia nominal dos íons de  $N_2^+$  ( $N^+$ ) foram fixadas em  $5,7 \text{ mA.cm}^{-2}$  e 600 eV, respectivamente. Nessas condições de pressão total  $< 5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ , o livre caminho médio garante que a distribuição de energia de chegada dos íons é semelhante àquela de saída da célula de Kaufman. A densidade de corrente real que atinge a superfície da amostra foi de  $1,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , medida com um copo de Faraday.<sup>[16]</sup>

### **2.8 – Estudos de Implantação a pressão parcial de hidrogênio e deutério variáveis**

#### **2.8.1 – Introdução**

Estes experimentos foram feitos com o intuito de determinar o efeito do hidrogênio e do deutério no processo de implantação iônica. Duas séries foram realizadas visando realizar um estudo apurado *in-situ* e *ex-situ* a pressão total relativamente alta e *ex-situ* a pressão total relativamente baixa, respectivamente. Em ambas series, fluxos variáveis de hidrogênio e deutério foram introduzidos no canhão junto ao nitrogênio, criando misturas nitrogênio-hidrogênio e nitrogênio-deutério usadas nos estudos. O uso de condições de pressão total relativamente altas nas análises *in-situ* reside no mesmo fato da seção 2.7.1. Na serie feita a relativa baixa pressão foi estudado o efeito de hidrogênio na ausência de oxigênio.

#### **2.8.2 – Análise *in-situ* em condições de alta pressão total por XPS**

Esta série de experiências foi realizada implantando a liga metálica durante 30 minutos. Como citado anteriormente esse tempo foi escolhido para atingir o estado de equilíbrio dinâmico na superfície. O nitrogênio foi introduzido diretamente no canhão com um fluxo constante resultando em uma pressão parcial de  $\sim 10^{-2}$  Pa. O hidrogênio (deutério) foi também introduzido diretamente no canhão, formando a mistura nitrogênio-hidrogênio (deutério), em forma variável de  $4,4 \times 10^{-3}$  Pa até  $2,2 \times 10^{-2}$  Pa. A pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $3,2 \times 10^{-3}$  Pa. A pressão total na câmara foi fixada em 1,2 Pa utilizando um fluxo de hélio tal que garanta um livre caminho médio constante para os íons de  $N_2^+$  e  $H_2^+ / D_2^+$  ( $N^+$  e  $H^+ / D^+$ ) em todos os experimentos. O oxigênio e o hélio foram introduzidos através de entradas independentes (não através do canhão de íons de nitrogênio). A densidade de corrente e a energia nominal dos íons de  $N_2^+$  ( $N^+$ ) foram fixadas em  $5.7 \text{ mA.cm}^{-2}$  e 600 eV, respectivamente. A escolha dessas

## Métodos de implantação de íons e planejamento das experiências

condições de pressão parcial relativamente altas e a caracterização efetuada nas amostras tratadas são as mesmas que as explicadas na seção 2.7.2.

### 2.8.3 – *Análise ex-situ em condições de baixa pressão total*

Esta série de experiências foi realizada implantando a liga metálica durante um tempo de 60 minutos. A pressão parcial de oxigênio na câmara foi a de base do sistema ( $< 2 \times 10^{-5}$  Pa). Duas séries de experiências foram executadas: (1) usando diferentes misturas nitrogênio-hidrogênio e (2) pré-implantando hidrogênio e logo após usando um feixe puro de nitrogênio. A primeira visa estudar o efeito do hidrogênio ao mesmo tempo que implantando o nitrogênio. A segunda visa estudar o efeito do hidrogênio previamente implantado no volume do material. Ambas séries foram realizadas na virtual ausência de oxigênio (pressão base no sistema de alto vácuo).

Na primeira série, a energia iônica nominal foi fixada em 600 eV. A densidade de corrente começa em  $5,7 \text{ mA.cm}^{-2}$  para o caso do feixe puro em nitrogênio e vai se incrementando com o agregado de hidrogênio no canhão. A tabela 2-I mostra os detalhes experimentais das diferentes misturas utilizadas.

$\text{H}_2 / (\text{H}_2 + \text{N}_2)$ (%)	Pressão parcial de hidrogênio (Pa)	Densidade de corrente, ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )
0	-	5.7
25	$1 \times 10^{-3}$	6.0
40	$2.6 \times 10^{-3}$	6.2
57	$6.2 \times 10^{-3}$	6.7
66	$9.6 \times 10^{-3}$	7.0
72	$1.2 \times 10^{-2}$	7.1

Tabela 2-I: Condições experimentais das diferentes misturas nitrogênio-hidrogênio na primeira série.

Na segunda série, a pré-implantação de hidrogênio foi realizada em dois tempos diferentes de 30 e 75 minutos. A energia iônica e a densidade de corrente nominais foram de 1 KeV e  $5,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ , respectivamente. A pressão parcial de hidrogênio usado nessas experiências foi de  $4.10^{-1} \text{ Pa}$ . Logo após a implantação de hidrogênio, um *annealing* de 30 minutos a  $380^{\circ}\text{C}$  nessa mesma atmosfera de hidrogênio foi realizado. Finalmente, as amostras foram implantadas com um feixe puro de nitrogênio usando uma energia iônica e densidade de corrente nominais de 600 eV e  $5,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Medições ex-situ de nano-dureza, MEV, DRX e perfilometria foram realizadas.

### **2.9 – Estudos de implantação a temperatura e tempo de processos variáveis**

Estes experimentos foram feitos com o intuito de determinar o efeito da temperatura no processo de implantação iônica focando na estrutura e na resistência à corrosão do material.

Nesta série as amostras foram tratadas utilizando a técnica  $\text{PI}^3$  no grupo de *Plasma Surface Engineering* da ANSTO (Austrália). O material nitretado foi a liga metálica AISI 420 (C: 0.3, Si: < 1.0, P: < 0.04, S: < 0.03, Mn: < 1.0, Ni < 1.0, Cr: 13.0, Fe: balanço). A pressão base da câmara foi  $< 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  (pressão parcial de oxigênio base  $< 10^{-4} \text{ Pa}$ ). O plasma de nitrogênio puro foi gerado a uma pressão total de trabalho de  $3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  e usando uma potência de radiofrequência de 290 W a 13,56 MHz sobre uma antena localizada no topo da câmara (vide fig. 2.4). Os pulsos de alta tensão negativa, aplicados sobre as amostras, tiveram mudanças de amplitude de - 5 até 25 KeV com uma duração de 100  $\mu\text{s}$ . A dose foi mantida em  $\sim 3 \times 10^{18} \text{ N.cm}^{-2}$ . Foram utilizadas três temperaturas e tempos de processos diferentes de 360, 450 e  $500^{\circ}\text{C}$  e 1, 4 e 9 horas, respectivamente. Medições ex-situ de dureza, MEV, DRX (convencional e rasante), espectroscopia de elétrons foto-emitidos e de dispersão de energia e análises de polarização anódica por métodos eletroquímicos foram realizados.

**Referências**

- <sup>1</sup> P. Hammer, N. M. Victoria, and F. Alvarez, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2941 (1998).
- <sup>2</sup> J. Tendys, I. J. Donnelly, M. J. Kenny, and J. T. A. Pollock, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2143 (1998).
- <sup>3</sup> J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala, and N. C. Tran, *J. Appl. Phys.* **62**, 4591 (1987).
- <sup>4</sup> G. A. Collins, R. Hutchings, K. T. Short, and J. Tendys, *Heat Treat. of Metals* **4**, 91 (1995).
- <sup>5</sup> J. R. Conrad, *Mater. Sci. Eng.* **A116**, 197 (1989).
- <sup>6</sup> M. Ueda, L. A. Berni, J. O. Rossi, J. J. Barroso, G. F. Gomes, A. F. Beloto, and E. Abramof, *Surf. Coat. Tech.* **136**, 28 (2001).
- <sup>7</sup> R. Hutchings, G. A. Collins, and J. Tendys, *Surf. Coat. Tech.* **51**, 489 (1992).
- <sup>8</sup> C. Blawert, B. L. Mordike, G. A. Collins, K. T. Short, Y. Jirásková, O. Schneeweiss, and V. Perina, *Surf. Coat. Tech.* **128-129**, 219 (2000).
- <sup>9</sup> A.H. Hamdi, X. Qiu, G.W. Malaczynski, A.A. Elmoursi, S. Simko, M.C. Militello, M.P. Balogh, B.P. Wood, K.C. Walter, M.A. Nastasi, *Surf. Coat. Tech.* **103-104**, 395 (1998).
- <sup>10</sup> C. A. Figueroa, F. Alvarez, K. Finnie, Z. Zhang, G. A. Collins, and K. T. Short, resultados não publicados.
- <sup>11</sup> M. P. Fewell, J. M. Priest, M. J. Baldwin, G. A. Collins, and K. T. Short, *Surf. Coat. Tech.* **131**, 284 (2000).
- <sup>12</sup> Multi-Gauge Controller, Manual 6999-08-091, Revision U, December 1998. Varian Vacuum Tech., Lexington, MA.
- <sup>13</sup> R. Wei, *Surf. and Coat. Technol.* **83**, 218 (1996).
- <sup>14</sup> C. A. Figueroa, E. Ochoa, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* **94**, 2242 (2003).
- <sup>15</sup> *Practical Surface Analysis*, Second Ed., Vol. 1, edited by D. Briggs and M. P. Seah, J. Wiley, New York, (1996).
- <sup>16</sup> H. Ch. Paulini, and U. Littmark, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **58**, 260 (1991).

## TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.1 Introdução

Neste capítulo descreveremos, de forma sucinta, as principais técnicas de caracterização usadas durante os trabalhos desta pesquisa. As idéias básicas das técnicas são introduzidas e exemplos dos resultados obtidos são apresentados. Finalmente, para o aprofundamento dos conceitos, dispositivos e fórmulas utilizadas recomendamos a leitura dos apêndices e das referências citadas.

### 3.2 - Espectroscopia de elétrons fotoemitidos (XPS)

#### 3.2.1 - Características gerais

A interação do material em estudo com radiação proveniente de uma fonte de raios-X produz uma ejeção de elétrons fotoemitidos pertencentes aos níveis eletrônicos de caroço dos átomos constituintes do material, i. e., o efeito fotoelétrico. Nesse estudo, os principais átomos constituintes são ferro, nitrogênio, oxigênio, cromo e níquel. A figura 3.1 mostra a distribuição dos elétrons fotoemitidos pela ação de fótons correspondentes a linha  $K\alpha$  do alumínio de 1486,6 eV de uma típica amostra da liga metálica AISI 316, após implantação de nitrogênio na presença de oxigênio na câmara. Na prática, o que o aparelho mede é a energia cinética dos elétrons fotoemitidos.<sup>[1]</sup>

No processo de fotoemissão direta, parte da energia do fóton incidente é necessária para compensar a função de trabalho do material (energia necessária para que um elétron

livre no sólido consiga sair do mesmo). Uma outra parte da energia do fóton é necessária para tirar o elétron do nível em que ele se encontra e levá-lo para camadas superiores onde fica como elétron livre. O valor de energia necessário para que isso aconteça é específico de cada orbital atômico e é chamado Energia de Ligação. A análise efetuada nas próximas seções está baseada no processo de fotoemissão simples.<sup>[1]</sup>

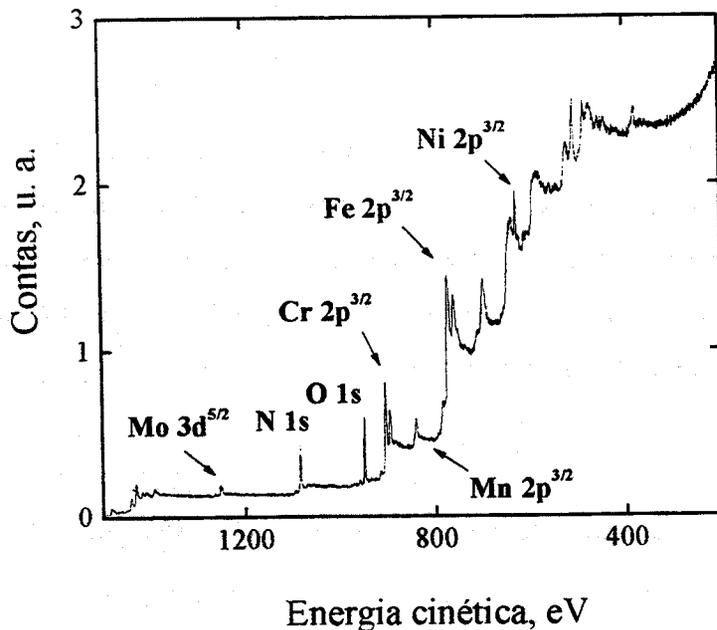


Fig. 3.1: Espectro típico de elétrons fotoemitidos de uma amostra de AISI 316 nitretada na presença de oxigênio na câmara.

### 3.2.2 – Linha de base dos espectros de fotoemissão

Só alguns dos elétrons fotoemitidos conseguem sair do material sem ter algum processo de dispersão inelástica, no qual eles perdem parte da sua energia e passam a formar parte do *background* do espectro.<sup>[2]</sup> Existem vários métodos possíveis para a eliminação do *background*, tendo sido usado, no nosso caso, o método de *Shirley*. O método considera os pontos anteriores à região do pico como referência para uma

aproximação polinômica que aumenta linearmente com a energia, e que é posteriormente subtraída do pico. O procedimento já vem incluído no software de todos os espectrômetros comerciais, sendo, então, de fácil aplicação. Esse método foi utilizado no tratamento dos dados experimentais, cada vez que foi necessário eliminar o *background*.

### 3.2.3 – Medida da concentração atômica

A seguinte expressão foi utilizada para o cálculo das concentrações dos elementos envolvidos nos espectros obtidos por XPS:

$$C_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} = \frac{\left( \frac{A_x \cdot E_x^{0,3}}{n_v^x \cdot \sigma_x^j(h\nu)} \right)}{\sum_i \left( \frac{A_i \cdot E_i^{0,3}}{n_v^i \cdot \sigma_i^j(h\nu)} \right)} \quad (\text{III-I})$$

onde  $X$  é o índice do elemento à ter sua concentração determinada e a soma é estendida a todos os elementos que compõem o material estudado. O apêndice A.1 apresenta um cálculo mais detalhado da dedução da expressão III-I e as respectivas citações bibliográficas.

### 3.2.4 – Deslocamento químico

A energia de ligação dos elétrons de um átomo  $X$  é sensível ao ambiente químico que o rodeia por transferência de carga, i. e., as eletronegatividades dos átomos que formam o composto.<sup>[1]</sup> Isso significa que a mudança de posição e/ou forma dos picos está associada a modificações na estrutura local. Uma forma de aprofundar-se na informação contida

nessas mudanças é a realização de uma análise das componentes de um pico determinado. Admite-se que cada ambiente químico corresponde a um pico de forma gaussiana (ou lorentziana, ou uma combinação linear delas), e se realiza um processo de deconvolução do pico experimental em diferentes componentes. Essa deconvolução nunca é única e deve ser analisada cuidadosamente, não se limitando ao simples procedimento matemático. A importância de uma decomposição é que ela reflete e esclarece a interpretação que o pesquisador faz dos resultados. Uma vez obtidas as componentes individuais, elas devem ser relacionadas com um ambiente químico determinado. Para isso, existem varias maneiras básicas de proceder:

- 1) analisar os ambientes químicos possíveis e, usando conhecimentos básicos de química, em particular a eletronegatividade, determinar qual é a ordem esperada de energias para cada um.
- 2) comparar com bases de dados experimentais, buscando os valores de energia correspondentes às configurações esperadas.
- 3) realizar cálculos teórico-quânticos *ab-initio* ou semi-empíricos que aplicam os conhecimentos atuais da física atômica a cada ambiente químico, retornando uma energia de ligação.<sup>[3]</sup>

### **3.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

#### **3.3.1 - Características gerais:**

A microscopia eletrônica é um método de análise através das imagens que são geradas ao se irradiar uma amostra com um feixe de elétrons. Como conhecido, trata-se de um método similar à microscopia óptica, exceto pelo fato de que os fótons da região

do espectro visível são substituídos por elétrons. Utilizando a propriedade onda-partícula, esses últimos possuem um comprimento de onda menor que os fótons provenientes do espectro visível, resultando em uma resolução muito maior.<sup>[4]</sup>

Os elétrons, ao interagirem com uma amostra, podem ter suas trajetórias mudadas ou por reflexão ou por transmissão. A formação de imagens a partir de elétrons espalhados por reflexão constitui o que se chama de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que recebe esse nome porque, nessa técnica, deve fazer-se um feixe de elétrons do diâmetro da ordem de nanômetros percorrer, em linhas paralelas, toda a superfície da amostra que se quer “micrografar”. Os elétrons espalhados em cada ponto da superfície em questão são capturados por um detector fixo, sendo a informação ali contida armazenada na forma de uma imagem.

### ***3.3.2 - Imagem por elétrons secundários e retro-espalhados: SEI e BEI***

Existem dois tipos de elétrons que sofrem espalhamento por reflexão, os elétrons secundários e os retro-espalhados. Os primeiros são provenientes dos átomos constituintes da amostra e formam as imagens SEI. Eles são originados pelos processos de espalhamentos inelásticos dos elétrons incidentes com as nuvens eletrônicas dos átomos e possuem uma distribuição de energia média de 50 eV. A imagem SEI mostra a morfologia da superfície da amostra. Dependendo da energia incidente do feixe de elétrons (normalmente entre 1 até 30 KeV), obtém-se uma informação mais superficial quando a energia incidente é menor. A figura 3.2 mostra uma imagem típica SEI da seção transversal de uma amostra implantada com nitrogênio visando caracterizar a espessura da camada nitretada com um erro de 10 %. A linha divisória é considerada como a interface matriz-camada nitretada.



**Fig. 3.2: Imagem SEI da seção transversal de uma amostra característica implantada com nitrogênio.**

Por outro lado, os elétrons retro-espalhados são provenientes do mesmo feixe incidente pela colisão quase-elástica com os núcleos dos átomos constituintes da amostra. Com um sinal menor que os secundários (menor quantidade), eles possuem uma energia semelhante à energia inicial e uma resolução menor. Porém, eles contêm uma informação complementar, pois dependendo da posição dos detectores de elétrons e do modo no qual são utilizados, fotos com a topografia da superfície podem ser obtidas. Além disso, eles dão informação qualitativa da composição, ou seja, da distribuição atômica. À medida que o número atômico do átomo aumenta (maior  $Z$ ), a probabilidade do elétron ser retro-espalhado aumenta pelo incremento do tamanho do núcleo. Assim, uma região com átomos de maior  $Z$  dará um sinal mais intenso na foto (mais brilho).<sup>[4]</sup>

### 3.3.3 - Espectroscopia de dispersão de energia: EDS

Além dos elétrons secundários e dos retro-espalhados, o material bombardeado pelo feixe de elétrons emite radiação do tipo raios-X. Os elétrons secundários ejetados pelo feixe incidente deixam buracos nos níveis de caroço dos átomos constituintes do material. O decaimento dos elétrons das camadas externas (daquelas denominadas L) para as camadas internas (níveis de buraco e denominadas K) produz essas emissões espontâneas de radiação na faixa dos raios-X. Como cada átomo possui um decaimento eletrônico característico, podemos atribuir as diferentes energias dos fótons incidentes no detector de estado sólido aos diferentes átomos que constituem o material. Essa técnica é denominada de microanálise, pois a radiação provém de uma zona que envolve uma micra cúbica (resolução máxima). Embora essa espectroscopia seja rápida e versátil como ferramenta de análise qualitativo de sólidos, em especial de metais de transição, é necessário o uso de padrões para realizar análises quantitativas e é quase impossível a análise de elementos leves (carbono, nitrogênio, etc.).<sup>[5]</sup>

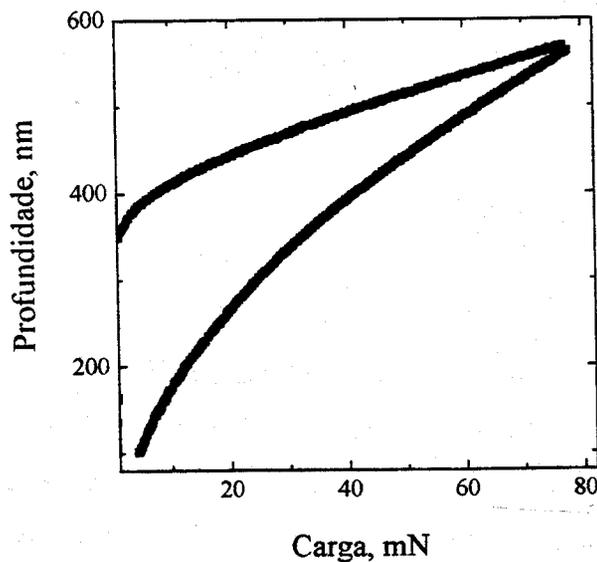
### 3.4 - Nano-indentação (Dureza)

A técnica de nanoindentação é utilizada para determinar propriedades mecânicas de superfícies e filmes finos. Podem-se obter, também, perfis de dureza em profundidade, preparando as amostras para análise em seção transversal. Sua característica fundamental é a possibilidade de estudar as primeiras camadas atômicas, sendo que podem ser realizadas medições que atinjam de 1800 nm até 10 nm de profundidade.

Nos sistemas de nanoindentação, as medidas de dureza ocorrem de forma análoga às dos testes mecânicos tradicionais (microdureza): propriedades são obtidas de medidas simples de carga mecânica, deslocamento e tempo. Um penetrador, geralmente com ponta de diamante, é impulsionado em direção à superfície da amostra, enquanto a carga

aplicada e o deslocamento do penetrador são medidos. Os resultados da carga como uma função do deslocamento nos materiais são muito similares, e contêm, aproximadamente, as mesmas informações que são obtidas utilizando um teste de compressão convencional. A grande diferença está na geometria de contato entre o dispositivo de carga (ponta) e a amostra. Nos testes convencionais, a área de contato permanece constante durante todo o ensaio. Já com o indentedor, a área se modifica com a penetração.

As medidas de nanoindentação foram realizadas utilizando um nanoindentador modelo Nano-Test 300 da marca NanoInstruments. Este medidor é equipado com uma ponta de diamante piramidal de três faces opostas (tipo Berkovich) com capacidade de realizar indentações com cargas de 0,1 mN até 500 mN. A figura 3.3 mostra uma curva típica da profundidade de penetração do indentedor como uma função da carga aplicada em uma amostra da liga metálica AISI 316 nitretada.



**Fig. 3.3: Típica curva de indentação profundidade vs. carga aplicada de uma amostra nitretada.**

A seção A-1 do apêndice mostra os detalhes experimentais e do cálculo das medidas de nano-dureza.

### 3.5 - Difração de raios-X convencional e rasante (DRX e DRXAR)

As técnicas de difração de raios-X convencional e rasante são consideradas de rotina em cristalografia. Elas se baseiam na incidência de uma radiação que possui um comprimento de onda comparável às separações interatômicas. Esse fato faz com que os raios-X se difratem ao passar através de um cristal, pelas interferências das ondas que o atravessam. A lei de Bragg é a equação básica da cristalografia que dá o ângulo de reflexão com interferência construtiva quando a diferença de caminho percorrido pela onda é um número inteiro do comprimento de onda da radiação incidente:<sup>[6]</sup>

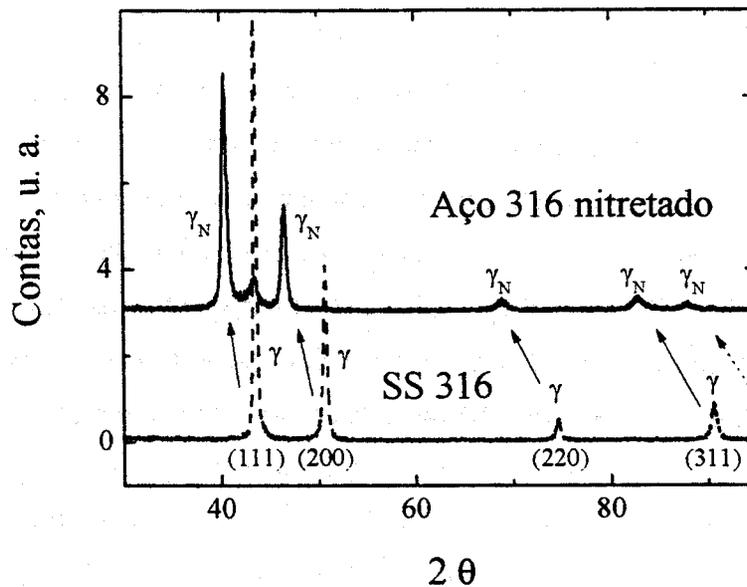
$$n\lambda = 2.d.\text{sen } \theta \quad (\text{III} - \text{II})$$

onde  $n$  é o número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\theta$  o ângulo de reflexão e  $d$  é o espaçamento entre planos da rede cristalina.

O principal uso da lei de Bragg é a determinação do espaçamento entre planos, uma vez que se localiza o máximo de intensidade dado pela interferência construtiva que, por sua vez, é dada pelo ângulo  $\theta$ . Essa ferramenta quantitativa é fundamental no estudo das propriedades estruturais em monocristais.

Nosso sistema, sólido e policristalino, pode ser analisado da mesma maneira que o método de análise de pó. Essa técnica é útil para realizar uma análise qualitativa da amostra e para uma determinação inicial das dimensões e da simetria da célula unidade. Porém, não dá informação detalhada da distribuição da densidade eletrônica que pode ser obtida a partir do modelo do monocristal com um só comprimento de onda de Bragg.

A figura 3.4 mostra o diagrama de difração de raios-X rasante a  $2^\circ$  da liga metálica AISI 316 como recebida e implantada com nitrogênio.



**Fig. 3.4:** Típico difratograma de raios-X rasante da liga metálica AISI 316 como recebida e após implantada com nitrogênio.

Focaremos nesses resultados, já que a temperatura escolhida em todas as experiências realizadas sobre a liga AISI 316 foi de 380°C, o que fixa a fase cristalina para todos os experimentos na  $\gamma_N$ .<sup>[7]</sup> O parâmetro variável será o conteúdo de nitrogênio na fase, pois como é representado na fig. 3.4, o ingresso do nitrogênio desloca os planos para menores ângulos de reflexão, i. e., o nitrogênio expande a fcc original.<sup>[8]</sup>

No caso das análises da liga AISI 316, os diagramas de difração foram obtidos utilizando um difratômetro automatizado Philips nos modos convencional e rasante. Utilizou-se a radiação da linha  $K_\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), uma potencia de 5 kW (50 kV e 100 mA), um passo de 0,02° e um tempo de exposição de 5 segundos. No modo rasante, utilizaram-se os ângulos de 2° e 5°.

No caso das análises da liga AISI 420, os diagramas de difração foram obtidos utilizando um difratômetro automatizado Philips nos modos convencional e rasante. Utilizou-se a radiação da linha  $K_\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), uma potencia de 5 kW (50

kV e 100 mA), um passo de  $0,02^\circ$  e um tempo de exposição de 5 segundos. No modo rasante, utilizaram-se os ângulos de  $5^\circ$ .

### **3.6 – Ensaio de corrosão**

Esses ensaios foram realizados mediante métodos eletroquímicos visando estudar a resistência à corrosão das amostras implantadas com nitrogênio, a temperatura variável feitas na ANSTO. As medições foram realizadas usando um equipamento VoltaLab PGZ-402, o qual é, basicamente, um potenciostato comandado por computador. O circuito elétrico é fechado por uma célula de corrosão que contém um sistema convencional de 3 eletrodos: o eletrodo de trabalho (a amostra a estudar), o eletrodo auxiliar (um metal nobre, tipicamente Pt) e o eletrodo de referência de Ag/AgCl 1 M (um padrão interno de potencial conhecido). O eletrólito usado foi uma solução de NaCl 3 % a partir de reagentes de pureza analítica e água deionizada (18.2 Mohms). Todas as voltagens foram medidas contra o eletrodo de referência. As medições potenciodinâmicas são curvas de polarização anódica potencioestáticas, onde a corrente que atravessa o eletrólito entre os eletrodos de trabalho e referência é registrada como uma função do potencial aplicado usando uma varredura  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[9]</sup>

Dependendo da densidade de corrente e do potencial de corte apresentados em cada amostra estudada, foi possível obter a dependência da resistência à corrosão com a temperatura de implantação de nitrogênio.

### **3.7 - Perfilometria mecânica**

O perfilômetro mecânico é um aparelho que utiliza uma ponta tipo agulha para varrer superfícies. Quando uma superfície apresenta degraus, a ponta vai descrevendo um perfil da superfície. O percurso da ponta vai seguindo as variações verticais da superfície, as quais são registradas e desenhadas. Dessa maneira, podemos obter o perfil da

## Técnicas de caracterização

superfície, o qual é muito importante em estudos da rugosidade ou da taxa de deposição de um revestimento.

No nosso caso, foi medida a taxa de sputtering na superfície da amostra pelo efeito do feixe incidente. Em todas as experiências, uma parte da amostra é coberta com uma pequena peça de aço e o degrau é medido entre essa região e a implantada com nitrogênio.

Para nossos estudos foi utilizado um perfilômetro marca Dektak3, o qual está equipado com uma ponta tipo agulha de diamante e possui uma resolução da margem de  $\pm 10$  nm em uma condição de mínimo de vibração externa.

### Referências:

---

- <sup>1</sup> *Practical Surface Analysis*, Second Ed., Vol. 1., edited by D. Briggs and M. P. Seah, J. Wiley, New York, (1996).
- <sup>2</sup> S. Hufner, *Photoelectron Spectroscopy: principles and applications*, (Second Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- <sup>3</sup> S. Souto, M. Pickholtz, M. C. dos Santos and F. Alvarez, *Phys. Rev. B*, Vol.57, 2436, 1998
- <sup>4</sup> L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, (First Ed, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, Germany, 1985).
- <sup>5</sup> D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, (First Ed, Plenum Press – New York and London, USA, 1996).
- <sup>6</sup> C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (Seventh Ed., Wiley, USA, 1996).
- <sup>7</sup> R. L. de O. Basso., Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil, 2003.
- <sup>8</sup> E. J. Miola, S. D. de Souza, P. A. P. Nascente, M. Olzon-Dionysio, C. A. Olivieri, and D. Spinelli, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 2733 (2000).
- <sup>9</sup> A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, (Second Ed., John Wiley & Sons, New York, 2001).



## Capítulo IV

# MECANISMO DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA: CONCEITOS FUNDAMENTAIS

### 4.1 - Introdução

Com o objetivo de esclarecer o entendimento global dos resultados e discussões que serão apresentados a partir do capítulo V, as diferentes etapas do mecanismo da implantação iônica de nitrogênio são explicadas detalhadamente a seguir. A bibliografia existente não provê ainda um modelo único e completo do processo de nitretação por implantação iônica. Sob um ponto de vista teórico, o desafio é muito complexo pelos intrínsecos problemas que envolvem o trabalho com espécies carregadas e neutras, todas elas em estados excitados, como também os átomos metálicos de transição que formam parte da rede cristalina e os compostos intersticiais que se formam após nitretação. Sob um ponto de vista experimental, as diversas pesquisas desenvolvidas na área enfocam mais aspectos qualitativos ao invés de desenvolver modelos quantitativos dos fatos experimentais.

O modelo proposto por Köbel e posteriormente ratificado por Edenhofer, é um dos primeiros e traz um mecanismo mais genérico tanto em termos da física, como em relação à interação química do plasma com a superfície (não considera os tipos de espécies que interagem com a superfície).<sup>[1, 2, 3]</sup> Ele supõe que os átomos de ferro presentes na superfície são ejetados e podem combinar-se com as espécies nitrogenadas, altamente reativas que conformam o plasma, para formar nitretos metálicos ( $\text{FeN}_x$ ) que acabam se depositando sobre a superfície. Já com o nitrogênio na fase sólida, formando compostos intersticiais, começa o processo de difusão para o interior do material originado pelo gradiente de concentração. Outros autores tais como Lakhtin et al. e Jones

## Mecanismo da implantação iônica: conceitos fundamentais

et al. propõem que a transferência de massa das espécies  $\text{NH}^+$  e  $\text{NH}_2^+$  seria o mecanismo predominante.<sup>[2, 4, 5]</sup> Esses modelos foram desenvolvidos visando explicar o mecanismo de nitretação a plasma em sistemas onde as espécies geradas possuem uma baixa energia devido ao alto espalhamento presente na câmara e não têm um controle apurado da proporção das espécies ionizadas e neutras excitadas que atingem a superfície. Essas condições são opostas ao apurado controle da energia dos íons, da densidade de corrente e proporção de espécies ionizadas disponíveis uma célula de Kaufman.

O presente trabalho de tese de doutorado está baseado nas observações realizadas por Hudis, nas quais as espécies carregadas (ionizadas) são as mais importantes, ou seja, bombardeio iônico, para o processo de implantação de nitrogênio e posterior difusão no volume do material.<sup>[6]</sup> Cabe remarcar que o modelo proposto por Tibbetts, que contraria totalmente ao modelo de Hudis, propõe que as espécies mais importantes para nitretação são as neutras excitadas.<sup>[7]</sup> A pressão de trabalho relativamente alta ( $\sim 10^3$  Pa) determina que as espécies ionizadas possuam uma energia semelhante às espécies neutras excitadas, não existindo diferenças qualitativas entre eles, pois, como veremos nas próximas seções, a energia dos íons é uma variável fundamental do processo de implantação iônica.

*Grosso modo*, o mecanismo da implantação iônica de elementos leves (nitrogênio, carbono, hidrogênio) pode resumir-se em três etapas principais: física de plasmas, interação ternária de fases (plasma-gás-sólido) e difusão em sólidos. A primeira e a terceira são as mais estudadas e modeladas. A primeira, pelas leis da eletrodinâmica e as análises *in-situ* do plasma, e a terceira, pela relativamente análise fácil *ex-situ* do material implantado. A segunda etapa apresenta maiores complicações experimentais, pois as análises devem ser feitas estritamente *in-situ*. Além disso, a complexidade de um sistema estacionário fora do equilíbrio termodinâmico no qual estão interagindo 3 estados da matéria é mais uma complicação.

Nosso trabalho vai focalizar-se no estudo da interface plasma-gás-sólido, procurando as relações existentes entre as propriedades físico-químicas da superfície implantada e as propriedades de volume do material.

Um conceito fundamental daqui até o final da presente tese será a utilização do potencial químico de nitrogênio. Termodinamicamente, ele está relacionado à

## Mecanismo da implantação iônica: conceitos fundamentais

concentração de nitrogênio e possui um papel chave no processo de difusão do nitrogênio.

### ***4.2 - As três etapas fundamentais: física de plasmas, processo superficial e difusão do nitrogênio no material***

A figura 4.1 mostra um esquema ilustrativo do processo de implantação iônica de nitrogênio em uma liga metálica.

A primeira etapa é a geração do plasma (física de plasmas) e a chegada dos íons, nele gerados, até o sólido a ser implantado. Nessa etapa, o nitrogênio em estado gasoso é parcialmente ionizado na presença ou não de hidrogênio. A grande energia envolvida no processo de criação do plasma, quando comparada à energia térmica ( $kT$ ), excita todos os tipos de energia molecular: translação, vibração e rotação das partículas carregadas e neutras, por exemplo  $N_2^+$  e  $N_2^*$  respectivamente. Na segunda etapa, essas espécies interagem com a superfície metálica e com os gases residuais presentes na câmara de implantação, os quais se absorvem e desorvem permanentemente da superfície por diversos mecanismos. Ainda nessa etapa, as espécies que penetram no material vão perdendo energia cinética até ficarem em repouso, formando assim a zona de implantação e criando um máximo de concentração da espécie, neste caso nitrogênio. Por último, e como parte de terceira etapa, o nitrogênio difunde termicamente e forma a denominada zona de difusão.

### ***4.3 - Física de plasmas: geração***

Hoje em dia, existem inúmeras tecnologias para geração de plasmas. Vamos nos limitar àquelas utilizadas na nitretação e nitrocarburação a plasma. Aqui podemos

## Modelo (corte transversal)

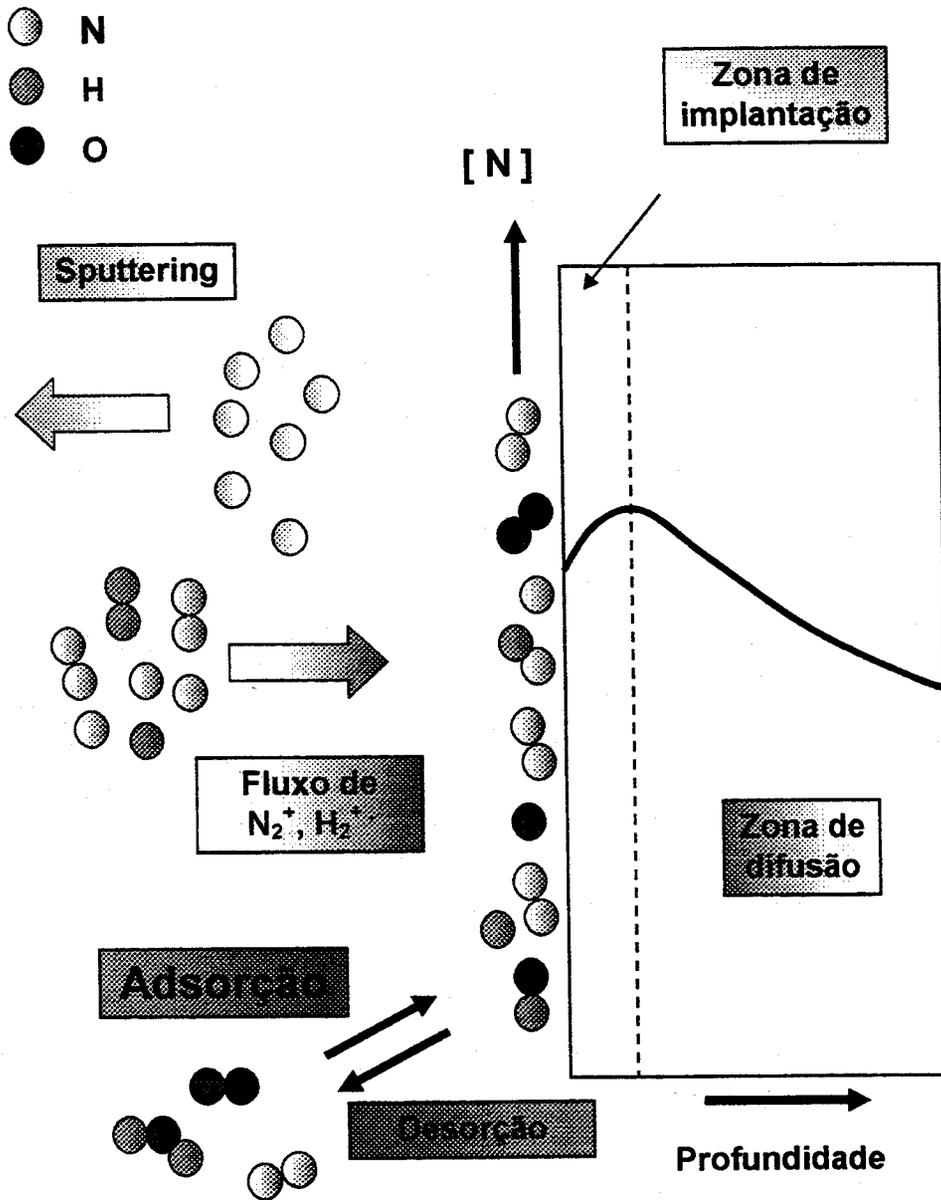


Fig. 4.1: Esquema ilustrativo do mecanismo de implantação de íons de nitrogênio sobre uma liga metálica (com hidrogênio presente no plasma).

dividi-las em dois grandes grupos: aquelas que só geram o plasma e as que, além de gerá-lo, aceleram os íons até a superfície do material. No primeiro grupo, podemos citar os equipamentos RF (radio-freqüência), descarga luminescente, microondas, etc. No segundo grupo, encontramos os equipamentos de plasma pulsado, plasma contínuo, PI<sup>3</sup> (*plasma immersion ion implantation*), os canhões de íons, etc. Em todos esses dispositivos a idéia central é ionizar as espécies neutras ou por bombardeio com elétrons (acelerados por campos elétricos e/ou magnéticos) ou por excitação direta dos níveis vibracionais e rotacionais até elas ejetarem um elétron.

Uma vez gerado o plasma, ele pode interagir sem aceleração prévia dos íons como é o caso da técnica PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*), onde as espécies ionizadas e neutras excitadas chegam até a superfície do material por difusão (gradiente de concentração) e aceleradas por autopolarização do substrato devido à grande diferença de mobilidade dos íons e elétrons, mas sem controle externo deste último parâmetro. No segundo grupo citado anteriormente, os íons são os que interagem principalmente com a superfície do material, pois eles são acelerados desde a borda do plasma até colidir com a superfície, sendo que a aceleração é controlada externamente. No processo de aceleração eles vão adquirindo energia cinética que, logo após entrarem no sólido, vão perdendo devido ao espalhamento inelástico com os átomos da rede cristalina.<sup>[8]</sup>

A tabela 4.I mostra as transformações físico-químicas que acontecem nos átomos e moléculas que fazem parte de um plasma.

### **4.4 - Processo superficial: interação das fases plasma-gás-sólido**

Uma vez que temos as espécies do plasma interagindo com a superfície, começa o processo mais complexo: a interação ternária plasma-gás-sólido. A superfície da fase sólida recebe os átomos e moléculas da fase gasosa (gás residual na câmara de implantação) e, ao mesmo tempo, as espécies provenientes do plasma. Além disso, a superfície é composta de elementos metálicos que catalisam reações químicas. Por

## Mecanismo da implantação iônica: conceitos fundamentais

último, todas as espécies que chegam ou se formam na superfície podem ser desorvidas espontaneamente ou por *sputtering*, indo à fase gasosa, ou podem difundir para o volume do material.

Fisicamente, a energia envolvida neste processo (basicamente a energia iônica) faz com que o sistema esteja longe do equilíbrio termodinâmico e se posicione em um estado estacionário. A alta agitação térmica e o bombardeio iônico criam uma superfície difusa, onde somente interações fortes, do tipo ligação química, sobrevivem.

O feixe iônico incidente possui um efeito adicional: o *sputtering* (remoção das espécies que estão na superfície por interação física de troca de momento). Seria como pensar em uma sublimação, onde os átomos que fazem parte da superfície são expulsos pela alta energia entregue pelos íons que chegam. Isso provoca danos e enriquecimento, na superfície, da espécie com menor taxa de *sputtering*.

Reação química	Denominação da transformação
$e^- + X_2 \rightarrow 2 e^- + X_2^+$	Ionização
$e^- + X_2 \rightarrow e^- + X_2^*$	Excitação
$X_2^* \rightarrow X_2 + h\nu$	Relaxação ou emissão de fótons
$e^- + X_2^- \rightarrow X_2$	Recombinação
$e^- + X_2 \rightarrow e^- + X + X$	Dissociação

Tabela 4.I: Resumo das reações químicas envolvidas na geração e manutenção do plasma.

### 4.5 - Difusão no sólido

Uma vez que os íons chegam à superfície do material, são neutralizados e dissociados.<sup>[9]</sup> A energia cinética é utilizada para penetrar no material formando assim parte da fase sólida. O gradiente de concentração gerado determina que essas espécies

## Mecanismo da implantação iônica: conceitos fundamentais

atômicas comecem a difundir para o interior do material na direção da região de maior concentração à região de menor concentração. Três mecanismos de difusão diferentes governam esta etapa.<sup>[10]</sup>

- a) Difusão intersticial. Esse mecanismo está presente basicamente dentro do grão, aonde as espécies (neste caso os átomos nitrogênio), vão passando de vão octaédrico (ou tetraédrico) em vão octaédrico (ou tetraédrico), ou seja, de rede unidade em rede unidade.<sup>[11]</sup>
- b) Difusão pela borda de grão. Como o nome diz, esse mecanismo se dá pelos contornos do grão. Entre os grãos, ficam espaços de vácuo virtual, pois, ao sistema passar do estado líquido ao sólido, esses lugares entre cristais não são ocupados por átomos, e as espécies podem difundir através deles para o interior do material.<sup>[10]</sup>
- c) Difusão por defeitos. As ligas metálicas policristalinas possuem grande quantidade de defeitos na estrutura. Átomos faltantes, parâmetros de rede diferentes, não homogeneidade de elementos de liga, etc. Todos esses fatores determinam caminhos preferenciais para as espécies que difundem.<sup>[10]</sup>

Alem desses mecanismos, tem-se um importante ingrediente: os elementos de liga. Eles vão mudar o coeficiente de difusão do nitrogênio, dependendo da afinidade química. Como foi previamente indicado na seção 1.4, o cromo possui uma alta afinidade com o nitrogênio, se transformado em armadilha do processo de difusão do nitrogênio. A regra qualitativa geral é que quanto maior a energia liberada na formação do nitreto metálico (composto final mais estável), maior será a diminuição do coeficiente de difusão do nitrogênio.<sup>[12]</sup>

### **4.6 - Zona de implantação e zona de difusão**

Até aqui foram introduzidas as idéias gerais das 3 etapas fundamentais da modificação de ligas metálicas por implantação de nitrogênio. Conhecidas estas ferramentas, já podemos começar a desenvolver as idéias da zona de implantação e da zona de difusão, as quais serão modeladas nas seções posteriores.

Define-se como zona de implantação, aquela onde as espécies implantadas vão perdendo a energia cinética que traziam ao serem projetadas contra a superfície do material. A perda de energia cinética se deve ao espalhamento inelástico das espécies nitrogenadas com os átomos que constituem a rede cristalina do sólido. Existem muitos modelos na bibliografia, no entanto, sendo isto basicamente um processo clássico, o modelo da interação por esferas rígidas e espalhamento estocástico é o mais utilizado para aproximar o mecanismo real da perda de energia cinética. A espessura da zona de implantação depende diretamente da energia dos íons incidentes.

Define-se como zona de difusão, aquela onde as espécies freadas (energia cinética zero) começam a difundir termicamente até o zero de concentração (zero de potencial químico). Nessa zona é onde são aplicados os modelos de difusão em sólidos. A espessura da zona de difusão pode ser estimada aplicando modelos clássicos. Apesar das leis da difusão serem muito bem conhecidas, a maioria dos sistemas analisados levam a coeficientes de difusão efetivos, que tomam em conta todos os mecanismos de difusão em sólidos como uma média ponderada. Esses resultados são aproximações muito gerais e novas experiências deveriam ser planejadas visando desatrelar os diferentes mecanismos de difusão e obter coeficientes de difusão discriminados, i. e., poder entender problemas nano e microscópicos mais complexos que permitam avançar no entendimento do fenômeno.

### **4.7 - Porquê é tão eficiente a nitretação a plasma quando comparada à gasosa?**

A nitretação gasosa de ligas metálicas é uma técnica muito antiga de modificação termoquímica de superfícies.<sup>[13]</sup> As câmaras trabalham a alta temperatura em uma atmosfera de amônia. As espécies nitrogenadas atingem a superfície do material e, por diferença de concentração, difundem para o interior do material.

O processo na nitretação iônica é fundamentalmente diferente. O processo utiliza uma mistura nitrogênio-hidrogênio. Quimicamente, a molécula de nitrogênio é muito estável e *a priori* este processo deveria ser pouco atrativo. A diferença entre tecnologias está na energia envolvida. Enquanto a energia das espécies na nitretação gasosa é dada pela temperatura da câmara (agitação térmica, na faixa dos meV), na nitretação por feixe de íons a energia média dos íons vai de 50 eV (plasma pulsado) até 50 keV (PIII, *plasma immersion ion implantation*). Devido, então, à alta energia cinética, foi necessário introduzir o conceito de zona de implantação desenvolvido na seção anterior. Não existe uma penetração eficiente das espécies nitrogenadas com energias da faixa dos meV. Por outro lado, devido à pouca retenção destas espécies na superfície, não se pode estabelecer um potencial químico alto (i. e., alta concentração) como para promover uma boa difusão do nitrogênio para o interior do material. Por isso, a nitretação gasosa é somente eficiente a altas temperaturas e longos tempos de processo quando comparada à iônica. Assim, das três componentes que modulam a difusão de espécies para o interior do material, temperatura, tempo e gradiente de concentração, a nitretação gasosa possui a temperatura e o tempo como as componentes mais importantes, enquanto a iônica possui o gradiente de concentração como a componente chave. Já no caso da nitretação iônica, os íons penetram de alguns nm até décimas de micra (no caso de íons com energias de 50 KeV) formando uma zona de implantação muito rica em espécies nitrogenadas. A retenção de nitrogênio e a diferença de concentrações, portanto, são altas. Isto faz que sejam utilizadas temperaturas moderadas para atingir altos conteúdos de nitrogênio no volume. Finalmente, é importante salientar que esse último fato representa uma vantagem

## Mecanismo da implantação iônica: conceitos fundamentais

tecnológica, pois o uso de uma temperatura relativamente baixa de processos não induz mudanças no volume do material, modificando somente a superfície.

### **4.8 - O potencial químico do nitrogênio na superfície**

O potencial químico ( $\mu$ ) é uma magnitude termodinâmica escalar e sua derivada espacial determina a direção da mudança espontânea de um sistema. Fazendo um paralelo com o potencial elétrico, no qual uma partícula carregada se movimenta de uma região de alto a baixo potencial, o conceito de potencial químico é semelhante, focando na quantidade de partículas ao invés da carga delas. Aqui as partículas se movimentam de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração de partículas. Pode-se demonstrar que a derivada do potencial químico em relação à distância é uma força efetiva.

No nosso caso, a versão mais útil do potencial químico é a seguinte:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \cdot \ln(a_{ct} / a_{ct}^{\circ}) \quad (\text{IV-I})$$

onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura,  $\mu^{\circ}$  é o potencial químico padrão (definido a uma determinada condição padrão de pressão e temperatura) e  $a_{ct}$  é a atividade das espécies envolvidas, a qual é proporcional à concentração das espécies. Finalmente  $a_{ct}^{\circ}$  é a atividade na qual se define o potencial químico padrão.<sup>[14]</sup>

Nessa última expressão podemos ver de uma forma explícita a dependência do potencial químico do nitrogênio com a concentração. Como a superfície do material vai apresentar a maior concentração de nitrogênio e como no bulk do material ela é zero, o potencial químico de nitrogênio é a “força impulsora” do processo de difusão.

### Referências

---

- <sup>1</sup> B. Edenhofer, *Heat Treatment of Metals*, 24 (1974).
- <sup>2</sup> C. Alves Jr., Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil, 1995.
- <sup>3</sup> A. da Silva Rocha, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, 2000.
- <sup>4</sup> Y. M. Lakhtin and G. A. Krymskii, *Protective Coatings on Metals* **2**, 179 (1970).
- <sup>5</sup> S. D. Pringle, V. S. Joss, and C. Jones, *Surf. Interface Analysis* **24**, 821 (1996).
- <sup>6</sup> M. Hudis, *J. Appl. Phys.* **44**, 1489 (1973).
- <sup>7</sup> G. G. Tibbetts, *J. Appl. Phys.* **45**, 5072 (1974).
- <sup>8</sup> J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985), Vol. 1.
- <sup>9</sup> M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (A Wiley-Interscience Publication, USA, 1994).
- <sup>10</sup> P. G. Shewmon, *Diffusion in solids* (McGraw Hill, New York, 1963).
- <sup>11</sup> D. E. Jiang and E. A. Carter, *Physical Review B* **67**, 214103 (2003).
- <sup>12</sup> J. D. Kamminga, T. P. C. Klaver, K. Nakata, B. J. Thijssse, and G. C. A. M. Janssen, *J. Computer-Aided Mat. Design* **10**, 1 (2003).
- <sup>13</sup> L. H. Corredor, B. Chornik, and K. Ishizaki, *Scripta Metallurgica* **15**, 195-199 (1981).
- <sup>14</sup> P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, (Fourth Ed., Oxford University Press, UK, 1990).



## ENERGIA DOS ÍONS E LIVRE CAMINHO MÉDIO

### **5.1 – Introdução**

Neste capítulo se começa a apresentação dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho de tese de doutorado. O objetivo principal neste capítulo é estudar a dependência da distribuição de energia dos íons com o livre caminho médio na câmara de implantação. Nesse intuito, um modelo de espalhamento elástico íon-molécula foi desenvolvido. Como o livre caminho médio é inversamente proporcional à pressão total, os íons provenientes do canhão de Kaufman perdem energia pelo espalhamento com as moléculas de gás presentes na câmara. Finalmente, o modelo é usado nos próximos capítulos para o cálculo das distribuições finais de energia iônica que atingem a superfície do material implantado.

### **5.2 - Espalhamento de partículas**

O estudo sobre espalhamento de partículas abrange uma vasta área da física. O espalhamento pode ser elástico ou inelástico dependendo, respectivamente, de se a energia cinética é conservada ou não, após a interação.<sup>[1]</sup>

No caso específico do presente trabalho, as interações que analisaremos são do tipo íon-molécula. Os íons são extraídos da célula de Kaufman que viajam até a superfície do material onde se implantam. No caminho, existem moléculas dos gases que compõem a atmosfera da câmara de implantação e que vão interagir com os íons. O tipo de interação é um processo muito complexo de ser estudado e resulta de uma soma de

diferentes causas. O número de interações pode ser estudado e modelado de uma forma simplificada, e depende principalmente das pressões parciais dos gases residuais presentes e da temperatura na câmara.

A grande maioria dos equipamentos industriais de nitretação a plasma trabalha em vácuo primário (pressão total base  $\sim 10^{-1}$  Pa), o que rende uma pressão total relativamente alta quando comparada à dos sistemas de alto vácuo. Nessas condições de trabalho, os íons que são projetados devem percorrer uma determinada distância até atingirem a superfície a ser implantada, sofrendo espalhamento durante sua trajetória e diminuindo sua energia inicial.<sup>[2]</sup> Aqui reside a importância do estudo do efeito da pressão total (livre caminho médio) no processo de implantação iônica. Conhecer a distribuição final de energia dos íons que chegam à superfície é um importante parâmetro de análise, porque muitos processos dependem da energia iônica, como por exemplo, a taxa de *sputtering*, a espessura da zona de implantação, a ativação de reações químicas superficiais, etc.

É importante salientar que fenômenos de espalhamento inelástico, produto de processos como transferência de carga, ionização, dissociação, excitações dos níveis vibracionais e rotacionais das espécies envolvidas, não serão considerados no nosso modelo a ser desenvolvido nas próximas seções. Portanto, será considerado o espalhamento elástico do tipo esferas rígidas.

### **5.3 – Pressão na câmara e livre caminho médio**

O livre caminho médio ( $\lambda$ ) é definido pela distância média entre eventos de colisão (interação íon-molécula). Essa magnitude depende da pressão total na câmara.

A pressão total é mais uma variável no processo de nitretação. Por exemplo, os equipamentos a plasma pulsado possuem um regime de trabalho na faixa do torr ( $1-3 \times 10^2$  Pa), o que produz um forte espalhamento dos íons que chegam até a superfície do material a ser implantado. Por outro lado, a célula de Kaufman é planejada para trabalhar

## Energia dos íons e livre caminho médio

a baixa pressão total ( $10^{-2}$  Pa), mas pode ser mudada de acordo com a experiência desejada.

Como apresentado e deduzido usando-se a teoria cinética dos gases ideais no apêndice A.3, chegamos na expressão para o livre caminho médio, i. e., a distância média percorrida por um íon N (íon de nitrogênio) entre colisões com moléculas H (moléculas de hidrogênio que fixam a pressão total na câmara):

$$\lambda_N = \langle V_N \rangle / Z_{NH} \quad (V-I)$$

### **5.4 - Energia iônica e livre caminho médio**

A célula de Kaufman produz uma distribuição gaussiana de energia à saída das grades extratoras.<sup>[3, 4]</sup> Uma vez que esses íons começam a colidir com as moléculas do gás presente na câmara, o mecanismo de espalhamento governa as mudanças registradas na distribuição energética dos íons. Como passo prévio à modelagem da distribuição final de energia iônica, a seguinte expressão apresenta a variação da energia em cada interação íon-molécula na forma da fração de energia transferida da massa  $m_N$  à massa  $m_H$ :

$$E_H / E_N = [1/2(m_H \cdot u_H^2)] / [1/2(m_N \cdot v_N^2)] = [4 \cdot m_N \cdot m_H / (m_N + m_H)^2] \cdot \cos^2\theta \quad (V-II)$$

O apêndice A.4 apresenta a dedução detalhada da expressão (V-II).

### **5.5 - Modelagem da distribuição de energia iônica**

Nesta seção desenvolveremos um modelo original para o cálculo da distribuição final de energia iônica que chega à superfície do material a ser implantado.<sup>[5]</sup> A idéia central é modelar o espalhamento elástico dos íons que saem da célula de Kaufman como

## Energia dos íons e livre caminho médio

---

uma função de seu livre caminho médio, usando conceitos probabilísticos e os resultados das seções anteriores .

Nas pressões de trabalho utilizadas, a “distância de vôo” entre duas colisões sucessivas segue uma distribuição de decaimento exponencial  $\sim \exp(-x / \lambda)$ .<sup>[6]</sup> Para a relação  $L / \lambda = 1$  (onde  $L$  é a distância entre a grade de extração de íons da célula de Kaufman e a superfície do material e  $\lambda$  é dada pela expressão (V-I)), 37 % dos íons não colidirão com as moléculas presentes na câmara. Em outras palavras, existem 63 % desses íons que colidirão uma vez com as moléculas presentes. Assim, a distribuição inicial mudará após sucessivas colisões. Assumindo  $N$  íons, a fração de partículas sofrendo  $k$  colisões (êxitos) após viajarem  $n$  livres caminhos médios segue uma distribuição de probabilidade binomial:

$$c_k = \{n! / [k!(n-k)!]\} p^k (1-p)^{n-k} \quad (\text{V-III})$$

Aqui,  $k \leq n$  representa o número de livres caminhos médios por partícula;  $p = 0.63$  é a probabilidade de uma colisão individual.

Uma distribuição gaussiana em energia é uma suposição realística em um feixe produzido por um canhão de íons tipo Kaufman.<sup>[3]</sup> Nas nossas condições experimentais, os valores típicos para  $\sigma$  e  $E_0$  são 40 e 600 eV, respectivamente (onde  $\sigma$  e  $E_0$  representam a variância e o valor médio da distribuição). Após viajar  $n$  livres caminhos médios haverá  $n + 1$  distribuições, ou seja, uma distribuição por cada colisão  $k$  satisfatória. A distribuição final da energia iônica pode ser escrita como:

$$F(E) = \sum_{k=0}^n c_k \cdot f_k(E) \quad (\text{V-IV})$$

onde os  $c_k$  são dados pela distribuição binomial (V-III), ou seja, esses coeficientes representam a probabilidade de obter  $k$  colisões bem sucedidas quando  $n$  eventos são realizados ( $n$  livres caminhos médios percorridos pelo íon) e  $f_k$  é a função densidade de

## Energia dos íons e livre caminho médio

uma distribuição normal dos íons após  $k$  colisões bem sucedidas dada pela seguinte expressão:

$$f_k(E) = [1 / (2\pi\sigma^2)^{1/2}] \exp\{- [E - (E_0 r^k)]^2 / 2 \sigma^2\} \quad (\text{V-V})$$

onde  $\sigma$  e  $E_0$  são as definidas acima. O fator  $r$  está relacionado com a perda de energia após uma colisão bem sucedida e é dado pela expressão (V-II). Assumindo uma colisão frontal,  $r = 0,75$  e  $m_N$  é a massa da molécula de nitrogênio ( $N_2$ ) e  $m_H$  a massa de uma molécula de hidrogênio ( $H_2$ ).

A figura 5.1 mostra as distribuições de energia iônica obtidas para três diferentes relações  $L/\lambda$  usando V-IV. Para relações  $L/\lambda \ll 1$ , a distribuição final é muito semelhante à inicial (aquela que sai do canhão de Kaufman). Por outro lado, para relações  $L/\lambda > 1$ , a distribuição final mudará consideravelmente em relação à inicial.

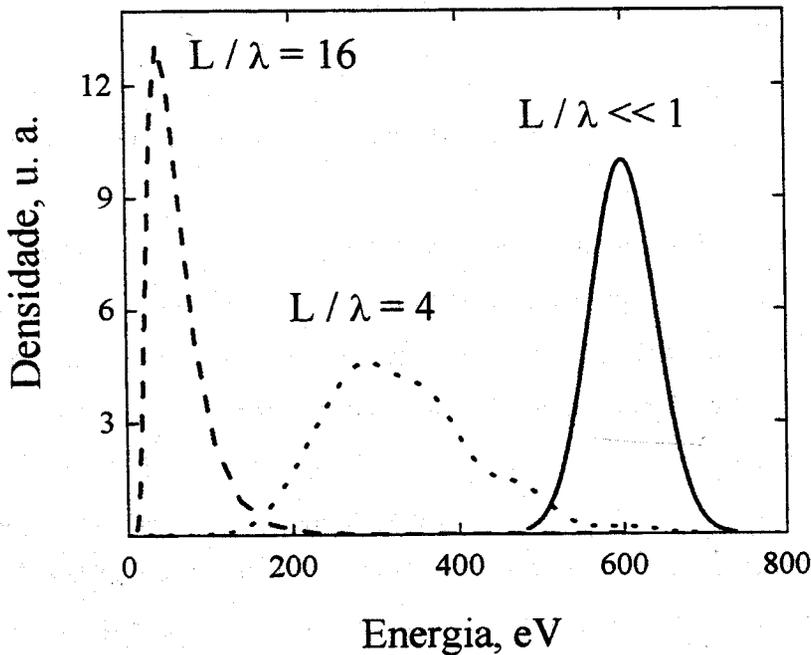


Fig. 5.1: Distribuições de energia dos íons obtidas para três diferentes relações  $L/\lambda$  e usando o modelo desenvolvido de espalhamento elástico.

**Referências**

---

- <sup>1</sup> M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (A Wiley-Interscience Publication, USA, 1994).
- <sup>2</sup> R. Wei, *Surf. Coat. Technol.* **83**, 216 (1996)
- <sup>3</sup> H. Ch. Paulini, and U. Littmark, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **58**, 260 (1991).
- <sup>4</sup> Van Vechten, G. K. Hubler, and E. P. Donovan, *Vacuum* **36**, 841 (1986).
- <sup>5</sup> C. A. Figueroa, E. Ochoa, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* **94**, 2242-2247 (2003).
- <sup>6</sup> B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, (Wiley-Interscience, New York, 1980).

## Capítulo VI

# EFEITOS DA ENERGIA IÔNICA E DA DENSIDADE DE CORRENTE

### 6.1 – Introdução

Neste capítulo são estudados os efeitos da energia iônica e da densidade de corrente no processo de nitretação iônica. As relações entre esses parâmetros e os conceitos de zona de implantação e difusão são analisados e comparados. O potencial químico é interpretado no contexto da densidade de corrente envolvida no processo, a qual governa a espessura da camada nitretada.

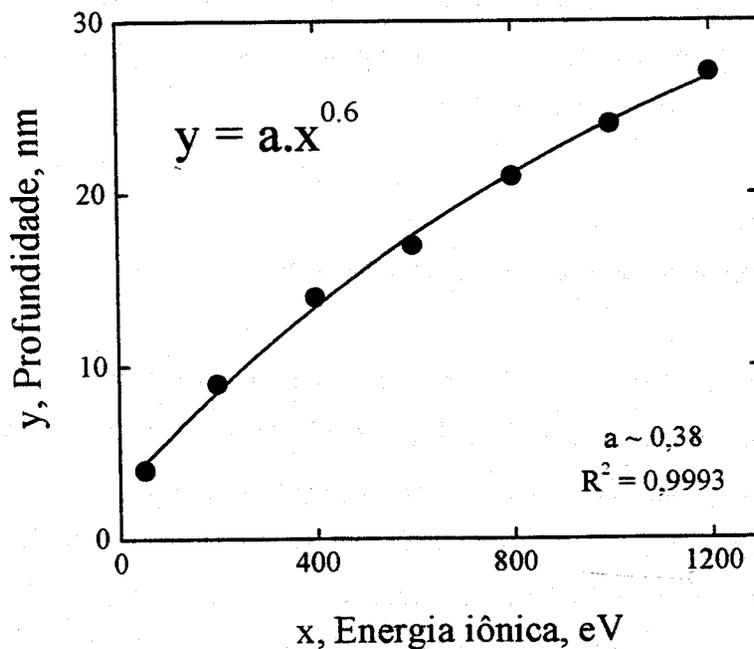
### 6.2 - Energia dos íons e zona de implantação

Como antecipado na seção 4.6, a espessura da zona de implantação no material depende da energia dos íons. Biersack et al. desenvolveram um modelo de espalhamento por esferas rígidas, em fase sólida, que aproxima muito bem os resultados experimentais.<sup>[1]</sup> A figura 6.1 mostra a dependência da espessura da zona de implantação com a energia de um feixe de íons. De uma forma geral, a espessura da zona de implantação segue uma raiz quadrática da energia iônica. Esta figura foi obtida usando o software TRIM, o qual está baseado no modelo citado.<sup>[2]</sup> Aqui, a profundidade da zona de implantação será considerada pela distância entre a superfície e o máximo da distribuição de íons freados pelas colisões estocásticas.

A bibliografia mostra resultados experimentais da dependência da espessura da zona de implantação com a energia dos íons, especialmente quando a técnica PIII é

utilizada, pois, ao usar uma alta energia iônica, os perfis de nitrogênio implantado são facilmente detectados em décimas de micras. Por exemplo, Tian et al. mostram os perfis de concentração de nitrogênio a diferentes energias iônicas, evidenciando um excelente ajuste da zona de implantação com o modelo de cálculo TRIM, baseado no artigo de Biersack et al.<sup>[3]</sup>

Finalmente podemos remarcar mais uma vez que a energia iônica tem dois papéis importantes: (1) as espécies nitrogenadas podem atravessar a barreira de potencial superficial, criando assim uma zona de alta retenção de nitrogênio pronta para difundir e (2) formação da zona de implantação modulando sua espessura.



**Fig. 6.1: Cálculo da evolução da profundidade de implantação dos íons como uma função da sua energia. O modelo baseado no software TRIM foi utilizado.**

### **6.3 - Densidade de corrente e zona de difusão**

Até o momento, não foi introduzida uma variável fundamental do processo de nitretação iônica: a densidade de corrente. Além da energia iônica, a quantidade de espécies carregadas que atingem a superfície do material está determinada pela densidade de corrente. Este parâmetro dá uma idéia da concentração das espécies ionizadas totais que chegam à superfície; porém, sem discriminação entre elas.

A densidade de corrente influencia, entre outras coisas, o conteúdo de nitrogênio na zona de implantação e, por conseguinte, a espessura da zona de difusão. Como foi indicado na seção 3.8, o potencial químico de nitrogênio na superfície é a “força impulsora” do processo de difusão. A densidade de corrente determina a concentração de nitrogênio na zona de implantação e, portanto, atua como o potencial químico do processo. A espessura da zona de difusão depende exclusivamente do gradiente de concentrações (a temperatura constante) e do *stopping power* do material. Esse último parâmetro é bastante independente do tipo de sólido.<sup>[1]</sup>

### **6.4 - Energia iônica e densidade de corrente: a complementaridade desses parâmetros no processo de implantação**

É de fundamental relevância determinar o peso desses parâmetros no processo de nitretação a plasma. É intuitivo o fato de que, quanto maior a energia dos íons, maior será a penetração no material, formando uma zona de implantação mais larga. À medida que o íon penetra mais no material, a retenção dele é maior. Após a penetração, a espécie já neutralizada fica disponível para difundir para o interior do material. Aqui surge uma importante pergunta: qual deve ser a energia limite para atingir uma profundidade tal na qual a espécie não possa voltar à fase gasosa? Conhecer este parâmetro é muito importante para maximizar sua retenção e fazer com que o nitrogênio que chega à

## Efeitos da energia iônica e da densidade de corrente

superfície possa difundir eficientemente. A resposta depende de muitas variáveis, das condições de trabalho e, claramente, do estado inicial da superfície do material. Por exemplo, os aços de baixa liga possuem uma barreira de potencial superficial baixa e o nitrogênio pode ser implantado a baixas energias para atingir altos fatores de retenção. Por outro lado, os aços inox (altamente ligados) formam óxidos estáveis e compactos de cromo na superfície, o que aumenta a barreira de potencial para o nitrogênio penetrar. Usando sistemas de baixa energia iônica (plasma pulsado), o nitrogênio fica preso na camada de óxidos e não é muito bem retido, caindo assim a eficiência do processo de difusão. Por isso é que se têm desenvolvido as tecnologias de  $PI^3$ , onde os íons incidentes podem atingir energias de até 50 KeV, atravessando a barreira dos óxidos superficiais e aumentando assim sua retenção.

Como foi discutido na seção anterior, a densidade de corrente está intimamente ligada à concentração de nitrogênio na zona de implantação. O potencial químico depende da atividade do nitrogênio (a qual é proporcional à concentração) e será controlado pela densidade de corrente e a temperatura. Por conseguinte, a espessura da zona de difusão dependerá, fortemente, da densidade de corrente iônica.

Estas duas importantes variáveis, energia iônica e densidade de corrente, possuem papéis complementares. Ambas contribuem com a formação da zona de implantação: a energia iônica com sua espessura e a densidade de corrente com sua concentração de espécies nitrogenadas. Uma energia mínima é necessária para atravessar a barreira de potencial superficial e aumentar a retenção na superfície e a densidade de corrente no intuito de criar um potencial químico suficientemente alto para controlar o processo de difusão para o volume do material.

### **6.5 - Densidade de corrente e potencial químico**

Aqui podemos identificar os conceitos salientados no capítulo IV e nas seções anteriores do presente capítulo, tais como gradiente de concentração e potencial químico de nitrogênio, com os parâmetros de processo energia iônica e densidade de corrente. De

forma geral, em um estado estacionário, a concentração de nitrogênio na superfície pode ser identificada com o potencial químico que dependerá da densidade de corrente iônica.

A figura 6.2 mostra a evolução da dureza como uma função da profundidade em materiais implantados a energia variável e densidade de corrente nominal constante.

Como sabemos que a dureza é proporcional ao conteúdo de nitrogênio, a zona de difusão (perfil de concentração de nitrogênio) não muda significativamente com a energia iônica.<sup>[4, 5]</sup> Por outro lado, a figura 6.3 mostra a evolução da dureza como uma função da profundidade a densidade de corrente nominal variável e energia iônica constante.

A clara dependência do perfil de dureza demonstra que a densidade de corrente possui um papel destaque no processo de difusão. A alta concentração de espécies nitrogenadas cria um alto potencial químico na zona de implantação, fazendo os átomos de nitrogênio difundirem com maior eficiência.<sup>[6]</sup>

### **6.6 – Espessura da camada nitretada e densidade de corrente**

Finalmente vamos quantificar o efeito da densidade de corrente sobre a zona de implantação e sua relação com a posterior formação da zona de difusão.

Das experiências feitas mudando a pressão total na câmara de implantação, diversas amostras foram realizadas, e parâmetros como a dureza e a espessura da camada nitretada foram determinadas. A tabela 6.I mostra a densidade de corrente final medida usando um copo de Faraday e a energia iônica média calculada com o modelo proposto no capítulo V.<sup>[7, 8, 9]</sup> Ambas seriam os valores dos parâmetros do feixe iônico que atinge a superfície do material.

A espessura da zona de implantação foi calculada usando o software TRIM e as energias iônicas extraídas do modelo apresentado no capítulo anterior. A figura 6.4 mostra a mudança da energia iônica e da densidade de corrente com a quantidade de livres caminhos médios percorridos pelos íons antes de atingirem a superfície.<sup>[9]</sup>

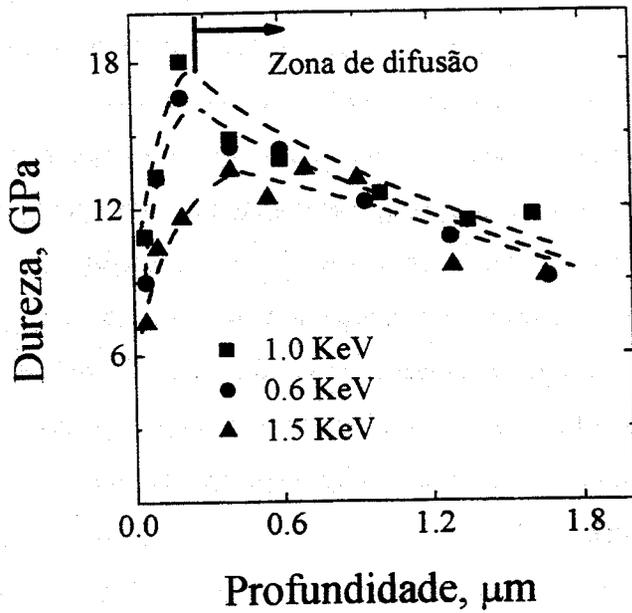
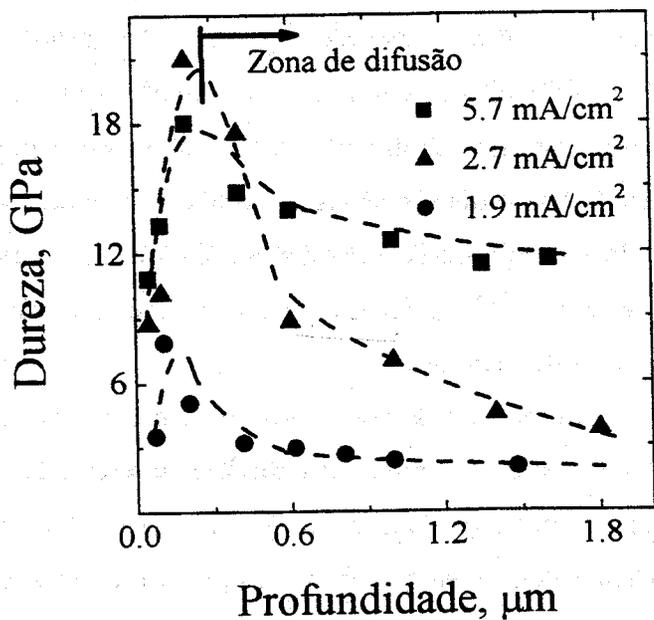


Fig. 6.2: Evolução da dureza como uma função da profundidade variando a energia iônica do feixe incidente e mantendo constante a densidade de corrente nominal em  $5,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Fig. 6.3: Evolução da dureza como uma função da profundidade variando a densidade de corrente nominal do feixe incidente e mantendo constante a energia iônica em 1 KeV.



## Efeitos da energia iônica e da densidade de corrente

Pressão total (Pa)	Energia iônica média (modelo) (eV)	Densidade de corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Espessura da ZI (TRIM) (nm)
$8.3 \times 10^{-1}$	50	0.31	4
$4.1 \times 10^{-1}$	174	0.32	8.4
$1.1 \times 10^{-1}$	441	0.76	13.1
$6 \times 10^{-2}$	516	0.97	15.2
$3 \times 10^{-2}$	556	1.19	16.6
$1.7 \times 10^{-2}$	572	1.23	17.3
$1 \times 10^{-2}$	584	1.23	17.6

Tabela 6.I: Parâmetros finais do feixe iônico na superfície do material em função da pressão total do sistema. Na última coluna é apresentado o cálculo da espessura da ZI mediante o uso do programa TRIM.<sup>[9]</sup>

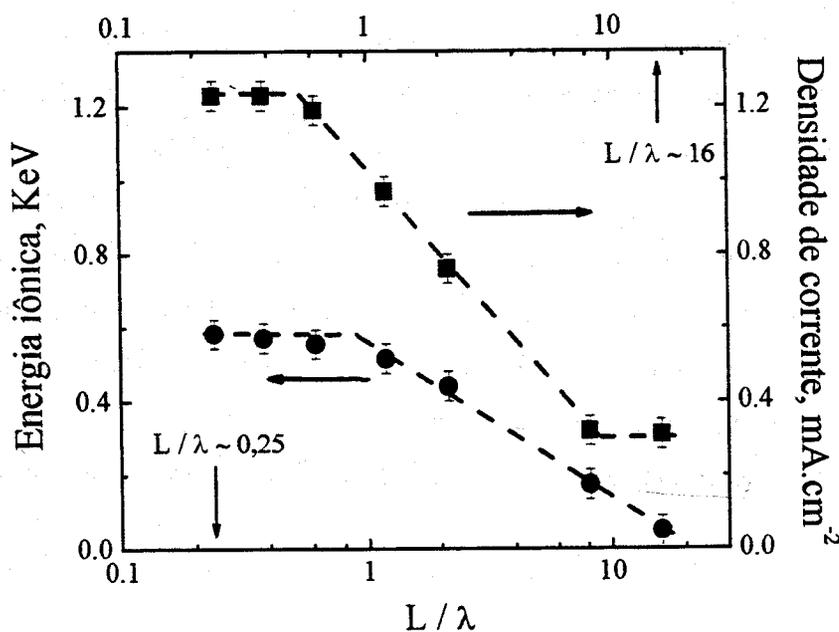


Fig. 6.4: Evolução da energia iônica e da densidade de corrente que atinge a superfície do material como uma função do número de livres caminhos médios percorridos pelos íons.

## Efeitos da energia iônica e da densidade de corrente

Observa-se que a energia iônica e a densidade de corrente se mantêm constantes e no valor inicial (saída do canhão de íons) até aproximadamente o valor de  $L/\lambda \sim 1$  onde começam a sofrer o processo de espalhamento e seus valores caem de maneira monótona.

Como salientado nas seções anteriores, a difusão efetiva do nitrogênio para o interior do material está relacionada à concentração de nitrogênio na zona de implantação, a qual está associada intimamente à densidade de corrente iônica. Podemos supor uma relação linear entre a espessura da camada nitretada e a densidade de corrente iônica:

$$d_N = c \cdot I_{ion} \quad (VI-I)$$

onde  $c$  é uma constante.

A figura 6.5 mostra a evolução da dureza a profundidade constante e da espessura da camada nitretada com a densidade de corrente.

Pode-se notar que a equação VI-I ajusta muito bem com os resultados experimentais. Contudo, deve ser remarcado o fato de que esta relação é válida para o caso onde só existe uma única fase cristalina, neste caso a  $\gamma_N$  (fcc). O painel inserido na figura 6.5 mostra a dureza e a espessura da camada nitretada normalizadas com a densidade de corrente como uma função da energia iônica. A dependência constante sugere que a energia dos íons que chegam à superfície não é um parâmetro primordialmente importante na dureza e na espessura final da camada nitretada.

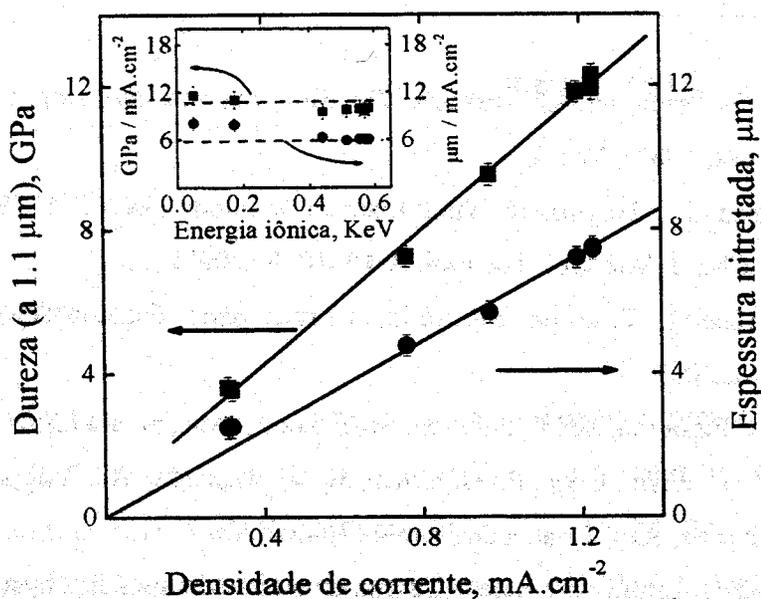


Fig. 6.5: Evolução da dureza (a profundidade constante) e da espessura da camada nitretada como uma função da densidade de corrente iônica. O painel inserido mostra as durezas e espessuras normalizadas com a densidade de corrente como uma função da energia iônica.

## Referências

---

- <sup>1</sup> J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985), Vol. 1.
- <sup>2</sup> J. P. B. Biersack and G. L. Haggmark, *Nucl. Instrum. Methods* **174**, 257 (1980).
- <sup>3</sup> X. Tian and P. K. Chu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1008 (2001).
- <sup>4</sup> E. A. Ochoa Becerra, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 2003.
- <sup>5</sup> E. A. Ochoa, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, *Surf. Coat. Tech.*, aceito (2004).
- <sup>6</sup> C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, P. Hammer, R. G. Lacerda, R. Droppa Jr., F. C. Marques, and F. Alvarez, *Surf. Coat. Tech.* **146-147**, 405 (2001).
- <sup>7</sup> H. Ch. Paulini and U. Littmark, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **58**, 260 (1991).
- <sup>8</sup> D. Van Vechten, G. K. Hubler, and E. P. Donovan, *Vacuum* **36**, 841 (1986).
- <sup>9</sup> C. A. Figueroa, E. Ochoa, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* **94**, 2242 (2003)

## Capítulo VII

# EFEITO DO OXIGÊNIO

### 7.1 – Introdução

Neste capítulo é estudado o efeito do oxigênio durante o processo de nitretação iônica. A formação da barreira de potencial, que dificulta o ingresso do nitrogênio no material, é explicada pela oxidação da superfície, e os óxidos que a compõem são identificados. A absorção do oxigênio na superfície é modelada utilizando a isoterma de Langmuir. A relação entre a espessura da camada nitretada e o recobrimento superficial de oxigênio é encontrada. Finalmente, o mecanismo limitante do processo de nitretação é identificado como a degradação dos nitretos metálicos do tipo  $FeN_x$  e  $\gamma_N$  que provêm o nitrogênio ativo para difusão.

### 7.2 - Óxidos e hidróxidos de metais de transição

Os metais de transição (nome dado aos metais com elétrons “d” na banda de valência) apresentam um amplo leque de óxidos e hidróxidos metálicos. Tendo em conta que a liga estudada é composta principalmente de ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni), vamos nos centrar nesses compostos. A tabela 7-I mostra as entalpias padrões de formação desses compostos (medidas à temperatura de 25°C e pressão de 1 bar).<sup>[1]</sup>

O valor negativo mostra que as espécies são termodinamicamente estáveis e que a superfície vai oxidar-se espontaneamente na presença de oxigênio, inclusive a baixas pressões parciais na câmara. Por outro lado, a presença de hidrogênio na câmara faz com que, além dos óxidos, hidróxidos metálicos ( $Me(OH)_x$ ) se formem na superfície.

## Efeito do oxigênio

Como veremos nas próximas seções do presente capítulo, o oxigênio possui um papel fundamental no processo de nitretação iônica. Sua inevitável presença nas câmaras de tratamento faz com que seja muito significativo entender a influência e suas conseqüências na fisico-química da implantação de nitrogênio. Esses fenômenos são de muita importância nos processos industriais onde a concentração de oxigênio residual nos equipamentos de nitretação a plasma é alta.

<i>Composto</i>	$\Delta H_f^\circ, \text{kJ.mol}^{-1}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-825.5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1118.4
FeO	-272
Fe(OH) <sub>2</sub>	-574.1
Fe(OH) <sub>3</sub>	-832.6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1129.7
NiO	-240.6
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1407.1
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1084.5

Tabela 7.I: Entalpias padrões de formação de diversos óxidos e hidróxidos de Fe, Cr e Ni.

### 7.3 - Barreira de potencial pela oxidação da superfície

A bibliografia mostra abundante material relacionado ao conceito da barreira de potencial, a qual dificulta o ingresso de nitrogênio no material.<sup>[2]</sup> Ela se forma pela oxidação da superfície, e os dados qualitativos mostram que o ingresso de nitrogênio diminui com o aumento da pressão parcial de oxigênio na câmara. A figura 7.1 mostra a evolução da dureza em função da profundidade a pressão parcial de oxigênio variável na

## Efeito do oxigênio

---

câmara. Nela, podemos observar que a dureza (que é proporcional ao conteúdo de nitrogênio [3]), a profundidade constante, diminui de maneira monótona com o aumento da pressão parcial do oxigênio.

Complementando esta observação indireta que mede uma propriedade de volume, a figura 7.2 mostra a evolução do espectro de fotoemissão associado aos elétrons no nível  $2p^{3/2}$  do ferro em amostras implantadas com nitrogênio e controlando diversas pressões parciais de oxigênio na câmara. Após implantação, as amostras foram transferidas imediatamente *in-situ* na câmara de ultra alto vácuo para análise por XPS da superfície.

Pode-se observar que o espectro sofre um deslocamento para maiores energias de ligação quanto maior é a pressão parcial de oxigênio na câmara de implantação. A largura do espectro ( $\sim 5$  eV) e o deslocamento são característicos da presença de uma mistura de compostos e dos estados de oxidação dos metais da superfície, respectivamente. Qualitativamente, e aplicando o conceito de eletronegatividade, o aumento da energia de ligação do nível  $2p^{3/2}$  do ferro indica que esses átomos metálicos estão ganhando carga positiva, pois os elétrons dos níveis do caroço sofrem uma estabilização (ficam mais próximos do núcleo positivo). Este processo é chamado de oxidação e os elétrons perdidos pelo ferro estão sendo adquiridos pelo oxigênio que fica com densidade negativa. [4]

O apêndice A.3 mostra os passos seguidos na obtenção da seguinte expressão, que quantifica o fluxo de oxigênio que chega à superfície, mediante o uso da teoria cinética dos gases ideais:

$$R_{TCG} = P_{O_2} / (2\pi mkT)^{1/2} \quad (VII-1)$$

onde  $P_{O_2}$  é a pressão parcial de oxigênio presente na câmara,  $T$  é a temperatura da câmara,  $m_{O_2}$  é a massa de um molécula de oxigênio e  $k$  é a constante de Boltzman.  $R_{TCG}$  está definido como o fluxo de moléculas de oxigênio que atingem a superfície da amostra.

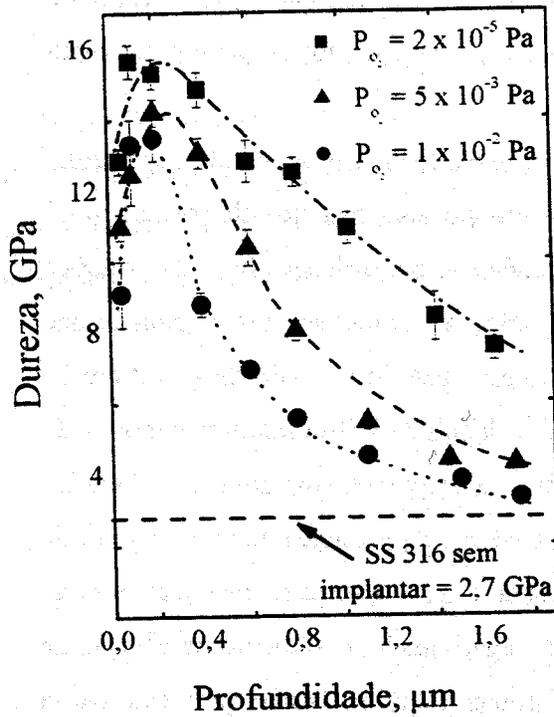
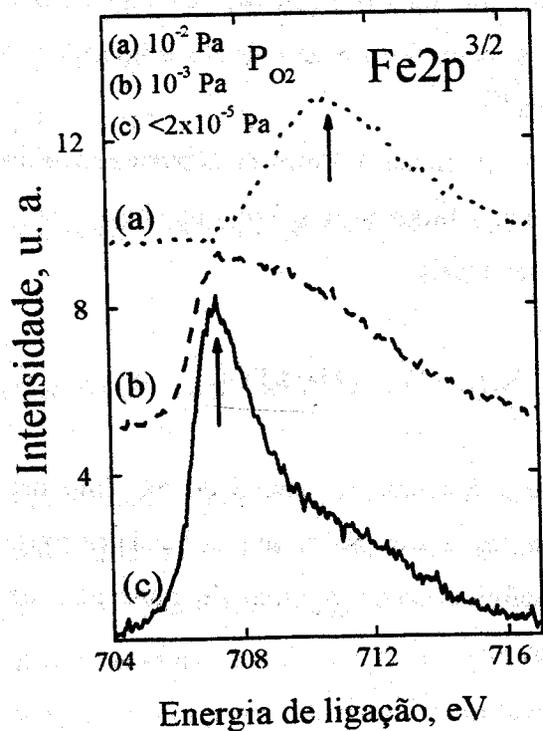


Fig. 7.1: Evolução da dureza como uma função da profundidade variando a pressão parcial de oxigênio na câmara.

Fig. 7.2: Evolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 2p<sup>3/2</sup> do Fe variando a pressão parcial de oxigênio na câmara.



### 7.4 - Sputtering do material produzido pelo feixe incidente

Um efeito muito importante a ser considerado no processo de nitretação é o *sputtering* devido ao feixe de nitrogênio incidente no material. Parte do oxigênio que chega proveniente da fase gasosa, e absorvido na superfície, é removido pelo nitrogênio por efeito do *sputtering*. Dependendo da energia do feixe iônico, o *sputtering* pode ser importante. No caso de íons com energias relativamente altas ( $> 200$  eV), esse fluxo de oxigênio removido pode ser quantificado pela seguinte fórmula proposta por Parascandola et al.<sup>[5]</sup>

$$R_S = j_{\text{ion}} \times \int f(E) Y_o(E) dE \quad (\text{VII-II})$$

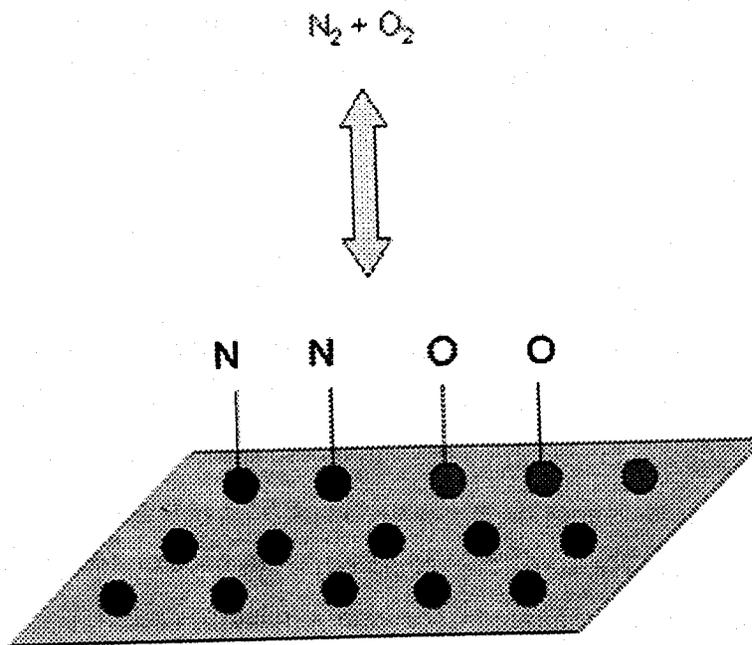
onde  $j_{\text{ion}}$  é a densidade iônica incidente,  $f(E)$  é a função distribuição de energia iônica e  $Y_o$  é eficiência do *sputtering* (quantos átomos de oxigênio removidos por nitrogênio incidente). Este modelo semiquantitativo traz um rápido entendimento das regiões limites do processo de implantação iônica de nitrogênio: superfície sem oxigênio absorvido (alta performance da nitretação) e superfície completamente coberta com oxigênio (baixa performance da nitretação), analisando somente a relação  $R_{\text{TCG}} / R_S \ll 1$  e  $\gg 1$  respectivamente.

### 7.5 - Absorção do oxigênio: isoterma de Langmuir

Das seções 7.3 e 7.4 podemos concluir que o oxigênio absorvido na superfície se encontra em equilíbrio dinâmico (estado estacionário), onde ele chega da atmosfera da câmara em um fluxo dado pela teoria cinética dos gases ideais e é removido da superfície devido ao *sputtering* do feixe de nitrogênio incidente. Porém, essas fórmulas nada dizem sobre como varia o conteúdo de oxigênio superficial com a pressão parcial dele presente na câmara ao mesmo tempo em que o processo de implantação de nitrogênio é realizado. Antes de entrarmos nos resultados de como o oxigênio é absorvido, devemos introduzir o

## Efeito do oxigênio

modelo da isoterma de Langmuir. Este parêntese é necessário, pois, como mostraremos no presente e no próximo capítulo, este modelo pode explicar os resultados experimentais obtidos no nosso trabalho. A figura 7.3 mostra um esquema de uma superfície representada como uma sucessão de sítios ativos para absorção (círculos) e espécies que chegam e saem da superfície.



**Fig. 7.3: Idealização de uma superfície modelada como uma sucessão monótona de sítios ativos para absorção.**

Neste modelo, todos os sítios ativos para absorção são iguais, criando uma densidade superficial chamada  $\sigma_0$ . A fração de recobrimento  $\theta = \sigma/\sigma_0$  vai de 0 até 1, o que indica uma superfície sem espécies absorvidas e totalmente ocupada, respectivamente.

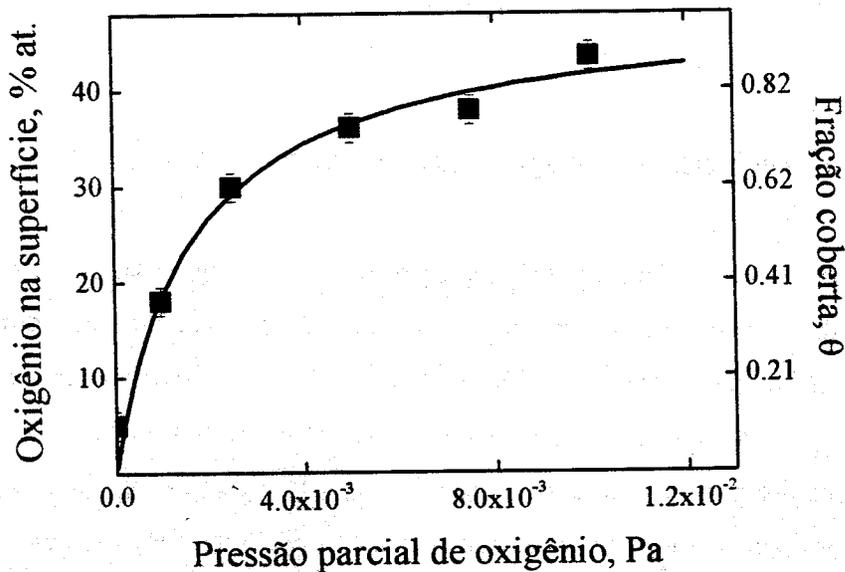
A dedução da expressão matemática do modelo da isoterma de Langmuir, a partir de considerações cinéticas, é apresentada no Apêndice A.2. Chegamos, assim, à fórmula mais comum da isoterma de Langmuir:<sup>[6]</sup>

## Efeito do oxigênio

$$\theta = b.P / (1 + b.P)$$

(VII-III)

A figura 7.4 mostra nossos resultados experimentais da evolução do oxigênio atômico presente na superfície como uma função da pressão parcial de oxigênio.



**Fig 7.4: Evolução do conteúdo de oxigênio superficial como uma função da pressão parcial do oxigênio na câmara. A linha contínua representa o ajuste do modelo da isoterma de Langmuir.**

A linha contínua representa o ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais. Verifica-se que a absorção de oxigênio, enquanto acontece a implantação iônica de nitrogênio, pode ser modelada pela isoterma de Langmuir. Os valores das constantes características obtidas estão apresentados na tabela 7-II. A  $P^*$  apresentada nesta tabela está definida como a pressão parcial de oxigênio necessária para cobrir a metade dos sítios ativos com oxigênio ( $\theta_{1/2} = 0,5$ ).

$\sigma_o$ , % at. de oxigênio	$P^*$ , Pa
49	$1,7 \times 10^{-3}$

Tabela 7-II: Constantes características obtidas a partir do ajuste do modelo da isoterma de Langmuir.

### 7.6 – Absorção de oxigênio: espessura da camada nitretada

Nas seções 7.2 e 7.4 foram apresentados resultados que mostram que existe uma pressão parcial de oxigênio limite na qual a espessura da camada nitretada diminui de maneira monótona e que a absorção do oxigênio segue uma isoterma de Langmuir, respectivamente. Nesta seção, combinaremos essas observações visando prever a espessura da camada nitretada com uma função da pressão parcial de oxigênio na câmara.

A seguinte dependência da espessura nitretada pode ser proposta, uma vez que, até certo limite, a quantidade de oxigênio removido pelo *sputtering* não é suficiente e começa a acumular-se na superfície. Isto produz um efeito dilatário sobre a quantidade de nitrogênio disponível para difusão, o que diminui a espessura da camada nitretada:

$$d_N = k / \sigma_{O_2}$$

(VII-IV)

A figura 7.5 traz uma interpretação pictórica e qualitativa da relação proposta.

Na figura, ilustra-se que quanto maior é o recobrimento de oxigênio na superfície ( $\sigma_{O_2}$ ) menor será a espessura da camada nitretada ( $d_N$ ). Reordenando a expressão do

## Efeito do oxigênio

modelo de Langmuir dada em (VII-III) e substituindo a relação (VII-IV) nela, chegamos a:

$$d_N = \alpha + \beta / P_{O_2} \quad (\text{VII-V})$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são  $\alpha = k/\sigma_0$  e  $\beta = \alpha \cdot P^*$  respectivamente.

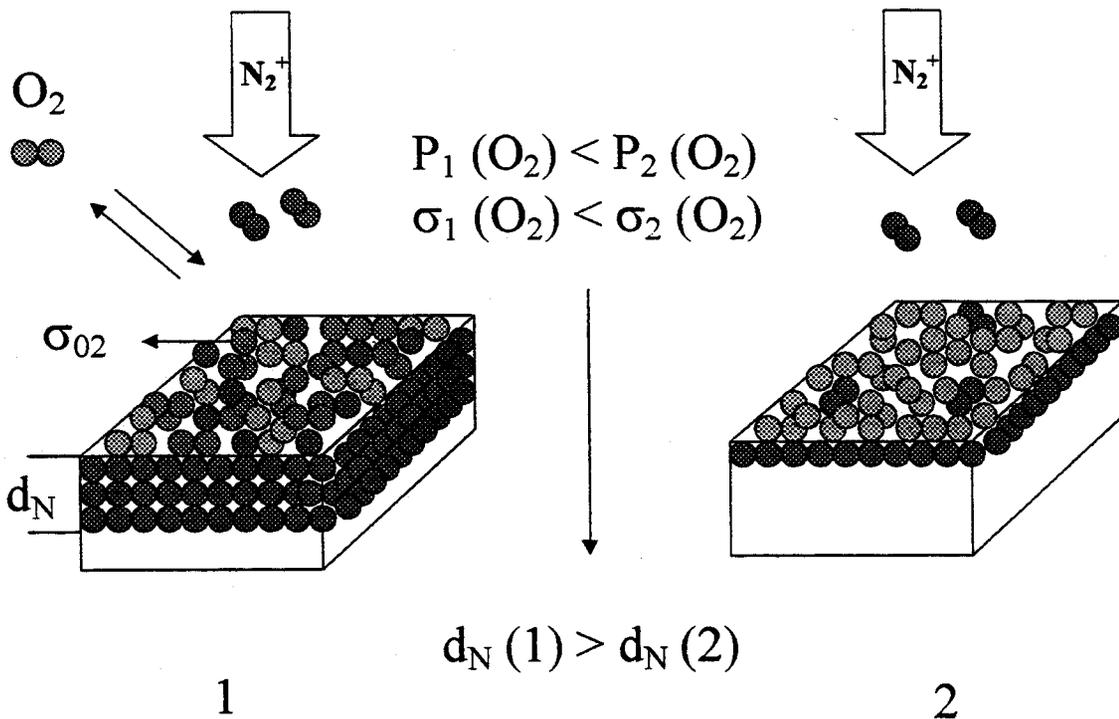


Fig. 7.5: Esquema pictórico e qualitativo da relação proposta, onde uma maior absorção de oxigênio na superfície diminui a quantidade de nitrogênio retido e a espessura da camada nitretada.

A figura 7.6 mostra o ajuste da expressão (VII-V) aos dados experimentais na região denominada zona de absorção de Langmuir, onde a espessura da camada nitretada cai de maneira monótona.<sup>[7]</sup>

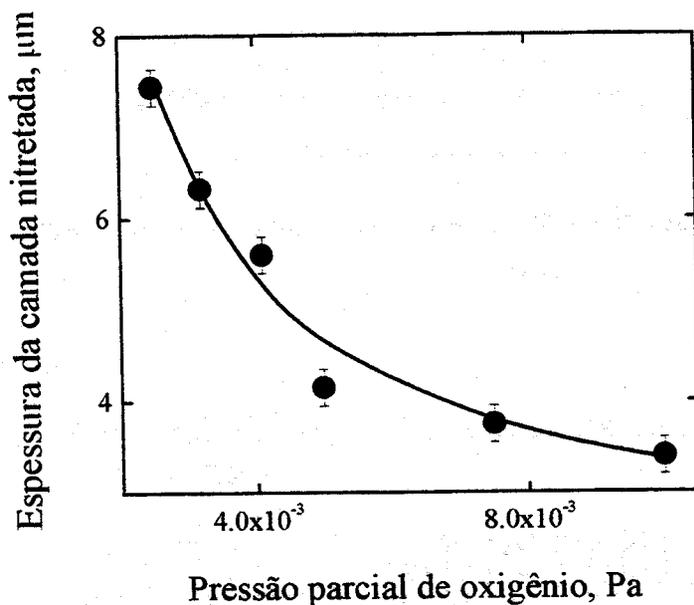
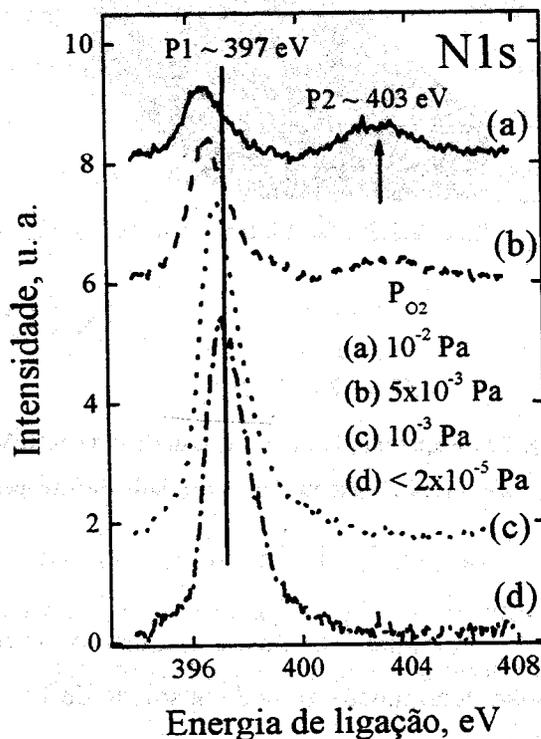


Fig. 7.6: Evolução da espessura da camada nitretada como uma função da pressão parcial de oxigênio na câmara. A linha contínua representa o ajuste da expressão (VII-V).

Fig. 7.7: Evolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio usando diversas pressões parciais de oxigênio na câmara.



### 7.7 - Estrutura físico-química da superfície oxidada

Nesta seção analisaremos a estrutura físico-química da superfície oxidada. A figura 7.7 mostra a evolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio usando diversas pressões parciais de oxigênio na câmara.

Podemos observar que a pressões parciais baixas de oxigênio, só o pico localizado ~ 397 eV é predominante (P1). Incrementando a pressão parcial de oxigênio, o pico P1 decresce e um novo pico localizado em ~ 403 eV surge (P2). Além disso, o pico P1 apresenta um deslocamento para menores energias de ligação. Este pico é associado aos nitretos metálicos do tipo CrN,  $\epsilon$ -FeN<sub>2-3</sub>,  $\gamma$ -FeN<sub>4</sub> e  $\gamma_N$  [8, 9, 10, 11], enquanto que o pico P2 está formado por óxidos de nitrogênio do tipo NO<sub>2</sub>. [12]

A figura 7.8 mostra a evolução do espectro de fotoemissão associado aos elétrons no nível 2p<sup>3/2</sup> do cromo em amostras implantadas com nitrogênio e controlando diversas pressões parciais de oxigênio na câmara

O deslocamento observado nesses espectros para maiores energias de ligações, a maiores pressões parciais de oxigênio na câmara, é semelhante ao comportamento no nível 2p<sup>3/2</sup> do ferro (vide fig. 7.2). As figuras 7.9 a e b apresentam as contribuições discriminadas dos espectros de fotoemissão do ferro e do cromo no nível eletrônico 2p<sup>3/2</sup>, respectivamente. [13]

Da análise dos resultados apresentados nas figuras 7.2, 7.7, 7.8 e 7.9 a e b podemos concluir que a formação da barreira de potencial está diretamente ligada à degradação dos nitretos metálicos pela formação de óxidos metálicos mais estáveis e NO<sub>2</sub>. Então, a presença de oxigênio produz um incremento do pico P2 em detrimento do pico P1 (vide fig. 7.7), esse último associado com o nitrogênio “disponível” para difusão e conseguinte formação da camada nitretada. Na próxima seção aprofundaremos este ponto.

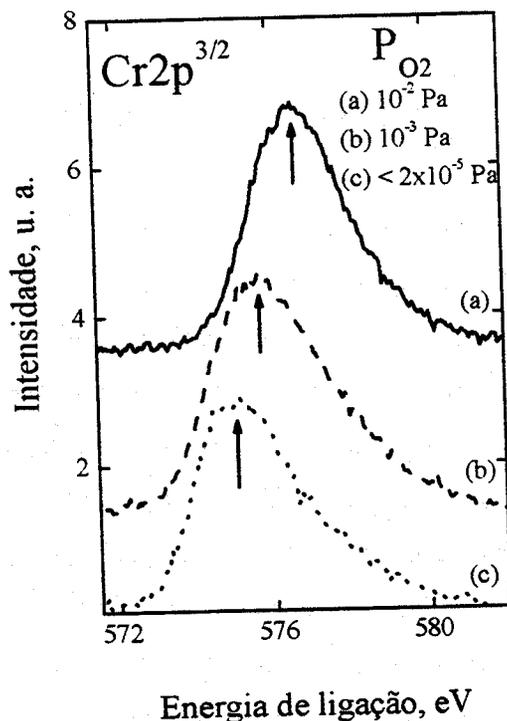


Fig. 7.8: Evolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico  $2p^{3/2}$  do Cr variando a pressão parcial de oxigênio na câmara.

### 7.8 - Mecanismo limitante do processo de nitretação

Da fig. 7.7 podemos concluir que o pico P1 sofre um deslocamento para menores energias de ligação quando maiores pressões parciais de oxigênio estão presentes na câmara. A uma pressão parcial relativamente baixa de oxigênio, o pico P1 está centrado em  $\sim 397$  eV e se associa diretamente aos compostos tipo  $FeN_x$  e nitrogênio dissolvido na liga ( $\gamma_N$ ).<sup>[9]</sup> Por outro lado, a uma pressão parcial relativamente alta de oxigênio, o pico P1 se desloca para uma menor energia de ligação e, o qual está associado à formação de precipitados do tipo  $CrN_x$  ( $\sim 396.6$  eV).<sup>[11]</sup> Na figura 7.10 é apresentada a deconvolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico  $1s$  do nitrogênio em 3 contribuições

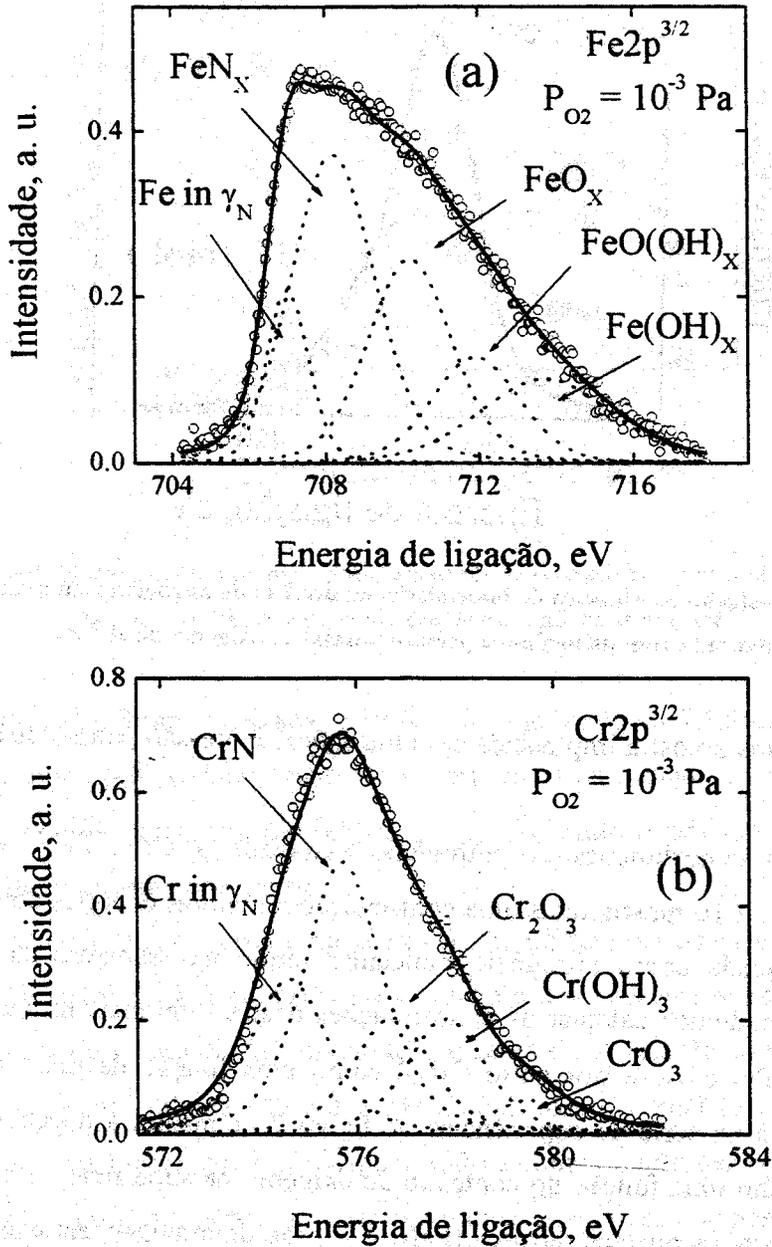


Fig. 7.9 a e b: Contribuições discriminadas dos espectros de fotoemissão do nível eletrônico  $2p^{3/2}$  do ferro e do cromo, respectivamente.

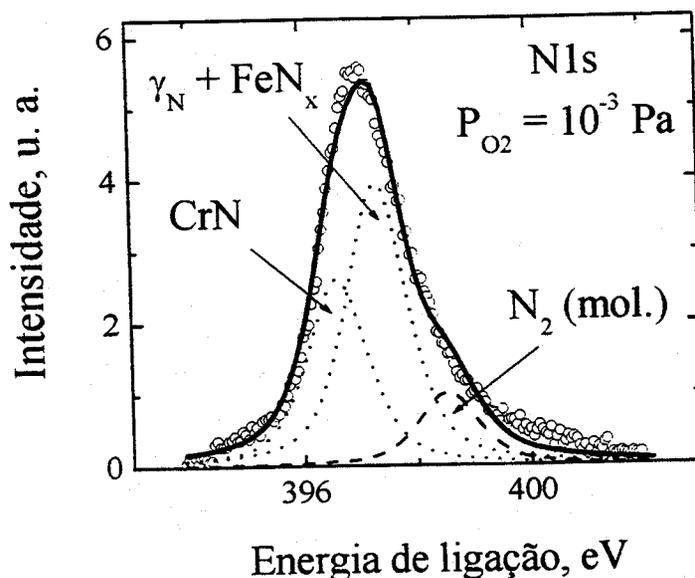


Fig. 7.10: Deconvolução do espectro de fotoemissão do nível 1s do nitrogênio em uma amostra implantada com nitrogênio à pressão parcial de oxigênio de  $10^{-3}$  Pa.

principais, para uma amostra implantada com nitrogênio à pressão parcial de oxigênio de  $10^{-3}$  Pa.

Além das contribuições do nitrogênio associado a CrN,  $FeN_x$  e  $\gamma_N$  acima comentadas, a fig. 7.10 mostra mais uma contribuição a maiores energias de ligação, que pode ser interpretada como nitrogênio molecular retido nas camadas superficiais.<sup>[14]</sup> Dessa maneira, podemos calcular as concentrações destes diferentes nitretos metálicos (por um lado  $FeN_x$  e  $\gamma_N$ , e por outro  $CrN_x$ ) como uma função da pressão parcial de oxigênio utilizada na série de experiências. A figura 7.11 mostra a dependência desses componentes como uma função do conteúdo de oxigênio na superfície. A baixa pressão parcial de oxigênio, os nitretos ferrosos ( $FeN_x$  e  $\gamma_N$ ) são dominantes, enquanto que a alta pressão parcial de oxigênio, eles vão diminuindo monotonamente e os nitretos não-ferrosos (CrN) se mantêm em um patamar constante.

Esses resultados representam as observações das mudanças na superfície. Visando unir as propriedades de volume com as superficiais, medições da dureza e da espessura

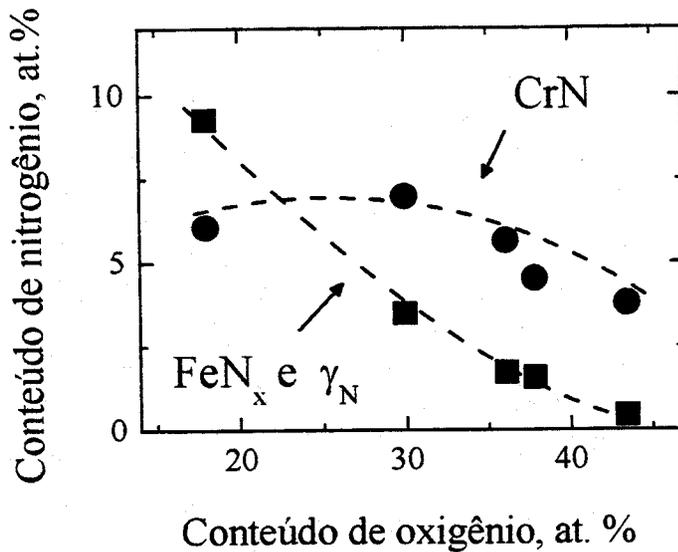


Fig. 7.11: Evolução do conteúdo de nitrogênio associado às estruturas ferrosas ( $\text{FeN}_x$  e  $\gamma_N$ ) e não-ferrosas em função do conteúdo de oxigênio na superfície.

da camada nitretadas foram realizadas nessas amostras. A figura 7.12 mostra a evolução da dureza em uma profundidade constante e a espessura da camada nitretada em função do nitrogênio contido na forma de  $\text{FeN}_x$  e  $\gamma_N$ , aproveitando o fato que os nitretos não ferrosos são, praticamente, constantes.

Na figura 7.12 temos representado a evolução da dureza e da espessura da camada nitretada em função da concentração de nitrogênio em espécies superficiais ferrosas ( $\text{FeN}_x$  e  $\gamma_N$ ) para dois tempos de implantação diferentes. A relação linear que refletem estas propriedades de volume (dureza e espessura) com o conteúdo de nitrogênio na forma de  $\text{FeN}_x$  e  $\gamma_N$  sugere que essas espécies são a fonte de nitrogênio “ativo ou livre” para difusão.<sup>[15]</sup> Desde um ponto de vista termodinâmico, esses compostos representam principalmente o coeficiente de atividade do nitrogênio para difusão no sólido. Além disso, podemos interpretar esses resultados à luz do processo de oxidação superficial e do modelo de Langmuir, nos quais os sítios ativos da superfície que estão sendo ocupados pelos nitrogênios ativos para difusão são oxidados, ou seja, o oxigênio pega o sítio do nitrogênio e degrada os nitretos metálicos mais instáveis ( $\text{FeN}_x$  e  $\gamma_N$ ).<sup>[1]</sup>

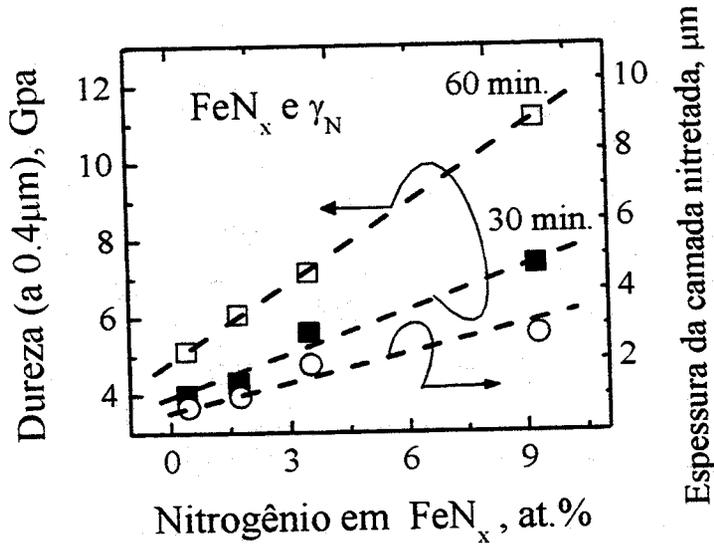


Fig. 7.12: Evolução da dureza a profundidade constante e da espessura da camada nitretada em função do conteúdo de nitrogênio associado às espécies ferrosas  $FeN_x$  e  $\gamma_N$ .

Este raciocínio é reforçado pelas propriedades termodinâmicas dos nitretos metálicos. Com efeito, a tabela 7.III mostra as entalpias padrões de formação dos nitretos metálicos envolvidos neste sistema de estudo. Dela, então, podemos concluir que a maior estabilidade apresentada pelo  $CrN$  é fundamental para entender porque ele suporta a degradação, sendo os  $FeN_x$  e  $\gamma_N$  as espécies nitrogenadas mais propensas à oxidação.

Composto	$\Delta H_f^\circ, kJ.mol^{-1}$
$Fe_4N$	-10,9
$Fe_2N$	-3,8
$Cr_2N$	-127,6
$CrN$	-123

Tabela 7.III: Entalpias padrões de formação de diversos nitretos de Fe e Cr.

### Referências

---

- <sup>1</sup> *Thermodynamical properties of inorganic substances*, edited by I. Barin and O. Knack. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf Germany, (1973).
- <sup>2</sup> S. Parascandola, O. Kruse, E. Richter, and W. Möller, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 855 (1999).
- <sup>3</sup> E. A. Ochoa, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, *Surf. Coat. Tech.*, aceito (2004).
- <sup>4</sup> *Practical Surface Analysis*, Second Ed., Vol. 1., edited by D. Briggs and M. P. Seah, J. Wiley, New York, (1996).
- <sup>5</sup> S. Parascandola, T. Telbizova, O. Kruse, and W. Möller, *Nucl. Instr. and Meth. B* **161-163**, 406 (2000).
- <sup>6</sup> P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, (Fourth Ed., Oxford University Press, UK, 1990).
- <sup>7</sup> C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* **92**, 764 (2002).
- <sup>8</sup> E. J. Miola, S. D. de Souza, P. A. P. Nascente, M. Olzon-Dionysio, C. A. Olivieri, and D. Spinelli, *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, 272 (1999).
- <sup>9</sup> Marcus and M. E. Bussell, *Appl. Surf. Sci.* **59**, 7 (1992).
- <sup>10</sup> J. P. Riviere, M. Cahoreau, and P. Meheust, *J. Appl. Phys.* **91**, 6361 (2002).
- <sup>11</sup> O. Nishimura, K. Yabe, and M. Iwaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **49**, 335 (1989).
- <sup>12</sup> B. Folkenssoni, *Acta Chem. Scand.* **27**, 287 (1973).
- <sup>13</sup> C. A. Figueroa and F. Alvarez, "In-situ photoemission electron spectroscopy (XPS) of plasma nitrated metal alloys" *J. Appl. Phys.*, Aceito (2004).
- <sup>14</sup> J. Torres, C. C. Perry, S. J. Bransfield, and D. H. Fairbrother, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5558 (2003).
- <sup>15</sup> C. A. Figueroa, A. S. Ferlauto, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* **94**, 5435 (2003).



## Capítulo VIII

# EFEITO DO HIDROGÊNIO

### 8.1 – Introdução

Neste capítulo é estudado o efeito do hidrogênio durante o processo de nitretação iônica na presença de oxigênio e na sua virtual ausência. Como temos visto no capítulo VII, o oxigênio degrada os nitretos ferrosos superficiais, diminuindo a difusão do nitrogênio para o interior do material. O hidrogênio possui um importante papel, aproveitando a atividade catalítica dos metais de transição que formam a liga metálica, ele reduz quimicamente o oxigênio (*chemical etching*), e o remove na forma de água. Essa remoção disponibiliza novos sítios ativos para a absorção do nitrogênio, regenerando os nitretos ferrosos superficiais e aumentando a difusão do nitrogênio para o interior do material. Uma lei fenomenológica do processo de remoção química do oxigênio pelo hidrogênio é proposta. Finalmente, comprova-se que a baixa pressão parcial de oxigênio na câmara (ausência virtual), o hidrogênio não provoca mudanças aparentes na implantação e posterior difusão do nitrogênio. Somente existe uma pequena região onde a presença de oxigênio é benéfica para o processo de nitretação.

### 8.2 - Remoção de oxigênio de superfícies metálicas pela ação do hidrogênio

Os metais de transição, cujos elétrons da banda de valência são do tipo “d”, são muito bem conhecidos pelas suas propriedades catalíticas.<sup>1</sup> Um catalisador é um composto ou elemento que muda o caminho de uma reação química diminuindo a energia

## Efeito do hidrogênio

de ativação do processo, porém sem mudar a termodinâmica da reação (estado inicial – estado final).

Metais como o platino (Pt) e o paládio (Pd) foram bem estudados na análise da reação de formação de  $H_2O$  partindo dos elementos base ( $H_2 + O_2$ ) em sistemas próximos ao equilíbrio termodinâmico.<sup>[2]</sup> No entanto, pouco se conhece sobre sistemas estacionários fora do equilíbrio, como no caso do nosso estudo, onde o oxigênio é removido pelo hidrogênio ao mesmo tempo em que a implantação de nitrogênio é realizada. Apesar de o uso do hidrogênio em sistemas de nitretação e carbonitretação por plasma ser comum, todos os autores transferem a responsabilidade da remoção do oxigênio pela citação direta da catálise via Pt e Pd, sem experimentos diretos do efeito sobre ligas metálicas ferrosas. Sob esse ponto de vista, é importante formular um modelo do efeito do hidrogênio, visando quantificar a remoção de oxigênio em ligas ferrosas enquanto o processo de implantação iônica de nitrogênio é realizado. Este modelo também poderia ser aplicado a outras ligas não-ferrosas e a outros tipos de tecnologias baseadas a plasma, onde a remoção de oxigênio é fundamental para realizar processos de implantação de nitrogênio satisfatórios.

### ***8.3 – Papel redutor do hidrogênio na barreira de potencial criada pelo oxigênio***

O uso do hidrogênio nos processos de nitretação por plasma é fortemente ligado à barreira de potencial superficial criada pela presença do oxigênio absorvido. O caráter redutor do hidrogênio e as propriedades catalíticas dos elementos da liga metálica são utilizados visando diminuir essa barreira de potencial via remoção química do oxigênio na forma de  $H_2O$ .

A figura 8.1 mostra a evolução da dureza como uma função da profundidade usando um feixe de nitrogênio puro e outro com uma mistura nitrogênio-hidrogênio na presença de oxigênio na câmara de implantação.

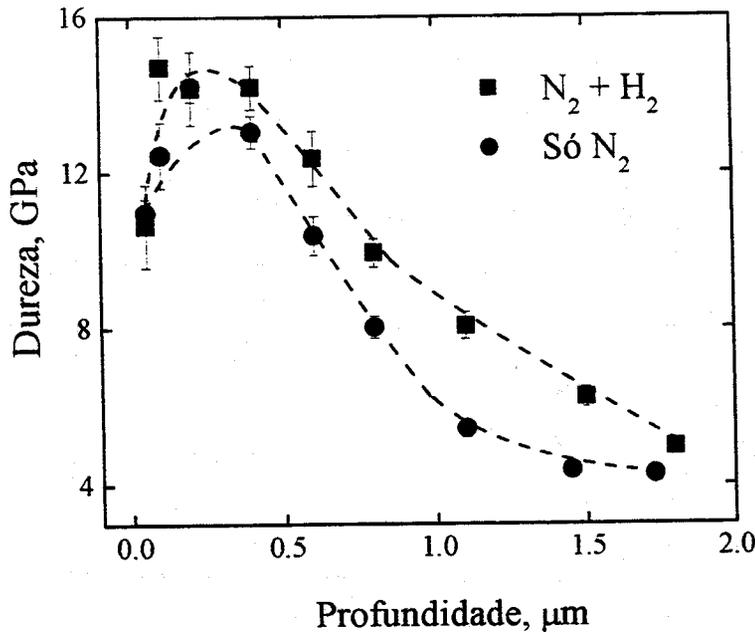
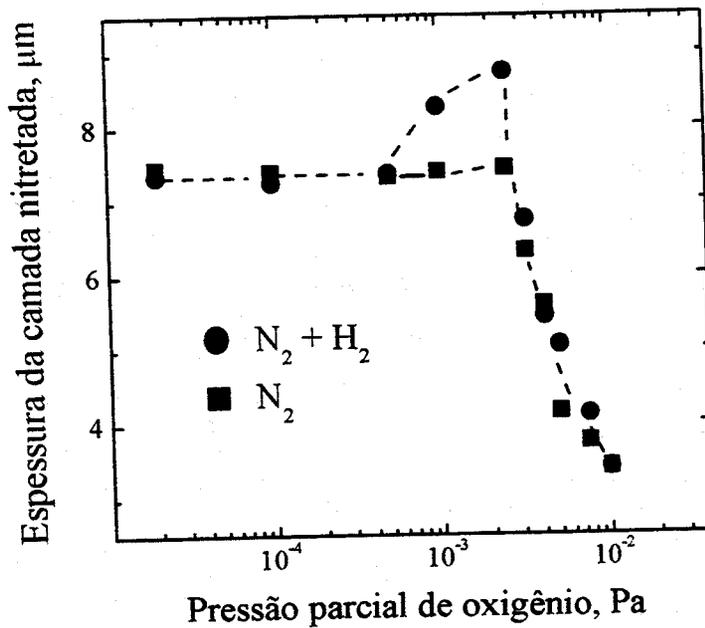


Fig. 8.1: Evolução da dureza como uma função da profundidade usando 2 feixes de nitrogênio com e sem hidrogênio na mistura gasosa que alimenta o canhão. A pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $5 \times 10^3$  Pa.

O aumento no perfil de dureza da amostra tratada com uma mistura nitrogênio-hidrogênio está indicando, indiretamente, que mais nitrogênio ingressou no material, i. e., houve uma diminuição da barreira de potencial superficial. Similarmente, a figura 8.2 mostra a dependência da espessura da camada nitretada como uma função da pressão parcial de oxigênio na câmara usando um feixe de nitrogênio puro e outro com uma mistura nitrogênio-hidrogênio.

Na fig. 8.2 podemos ver que, no caso do feixe de nitrogênio puro, existe uma faixa de pressões parciais de oxigênio onde a espessura é constante até chegar a uma pressão parcial de oxigênio limite e cair abruptamente. Por outro lado, o caso do feixe de nitrogênio contendo hidrogênio mostra uma estreita faixa de pressões parciais de oxigênio onde a espessura se incrementa para logo cair abruptamente no mesmo valor que no caso do feixe sem hidrogênio. Mesmo assim, as espessuras na região da queda



**Fig. 8.2:** Evolução da espessura da camada nitretada com uma função da pressão parcial de oxigênio na câmara usando 2 feixes de nitrogênio com e sem hidrogênio na mistura gasosa que alimenta o canhão.

são, em média, maiores quando o feixe contém hidrogênio. Estes resultados podem ser modelados utilizando a equação VII-V, onde a espessura da camada nitretada pode ser quantificada como uma função da pressão parcial de oxigênio usada na câmara. Como essa equação é montada usando a isoterma de Langmuir, somente a região de queda abrupta da espessura, ou seja, a região de absorção do oxigênio, pode ser modelada. A figura 8.3 mostra o ajuste dos resultados experimentais à equação VII-V na região da absorção de oxigênio (vide seção 7.5).

A tabela 8-I mostra as constantes obtidas do ajuste efetuado, sendo que os significados das constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $P^*$  já foram introduzidos na seção 7.5. O maior valor da  $P^*$  apresentada, quando usada a mistura nitrogênio-hidrogênio, indica que é necessária uma maior pressão parcial de oxigênio para cobrir a metade dos sítios ativos.

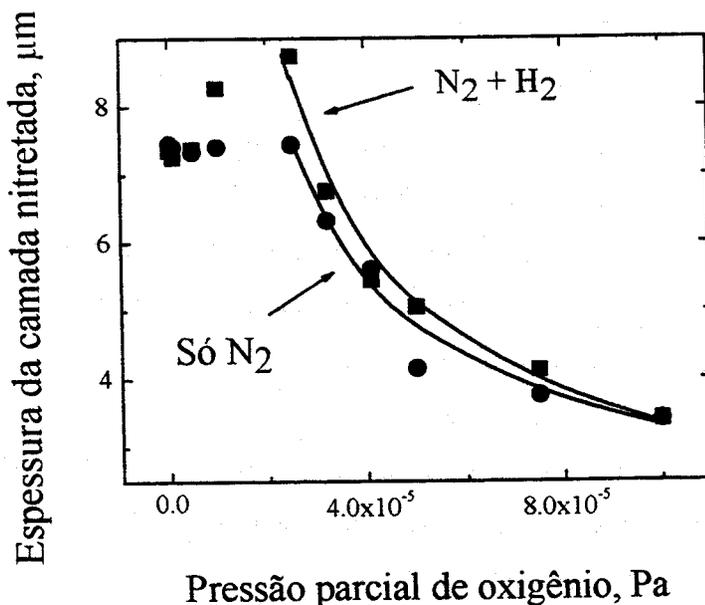


Fig. 8.3: Ajuste dos resultados experimentais à equação VII-V.

Em outras palavras, fica mais difícil atingir o  $\theta_{1/2}$  quando o feixe contém hidrogênio, o que demonstra que o hidrogênio ajuda a remover parte do oxigênio absorvido na superfície. Finalmente, esta remoção diminui a barreira de potencial do processo de implantação iônica de nitrogênio e, por conseguinte, aumenta as espécies que difundem para o interior do material incrementando a espessura da camada nitretada.<sup>[3]</sup>

	$\alpha$ ( $\mu\text{m}$ )	$\beta$ ( $\mu\text{m Pa}$ )	$P^* = \beta/\alpha$ (Pa)
Com hidrogênio	$1.6 \pm 0.3$	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(1.06 \pm 0.25) \times 10^{-2}$
Sem hidrogênio	$1.9 \pm 0.3$	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(0.7 \pm 0.2) \times 10^{-2}$

Tabela 8.I: Constantes obtidas da utilização da equação VII-V nos resultados da espessura da camada nitretada como uma função da pressão parcial de oxigênio na câmara.

### 8.4 - Estudo da superfície implantada com nitrogênio na presença de hidrogênio

Na seção anterior foram apresentados resultados indiretos de como o hidrogênio diminui a barreira de potencial superficial, criada pela absorção de oxigênio, mudando as propriedades de volume do material como a dureza e a espessura da camada nitretada. No intuito de identificar o mecanismo superficial que governa o processo de implantação iônica de nitrogênio usando hidrogênio na mistura gasosa e na presença de oxigênio, um detalhado estudo da superfície foi desenvolvido.

A figura 8.4 mostra a evolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio usando um feixe com uma mistura nitrogênio-hidrogênio e outro só com nitrogênio em uma atmosfera controlada de oxigênio.

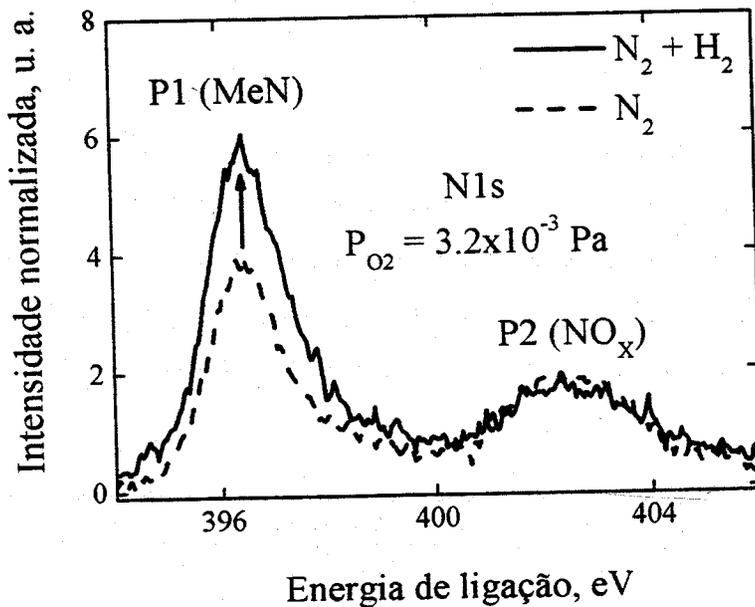


Fig. 8.4: Evolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio quando implantado com e sem hidrogênio na mistura gasosa. A pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $3,2 \times 10^{-3}$  Pa.

## Efeito do hidrogênio

As curvas normalizadas estão indicando que o pico P1 (correspondente aos nitretos metálicos, MeN) aumenta com o incremento do conteúdo de hidrogênio na mistura gasosa. Fortalecendo estas observações, as figuras 8.5 a e b mostram os espectros de fotoemissão dos níveis eletrônicos  $2p^{3/2}$  do ferro e do cromo, respectivamente, usando um feixe com nitrogênio puro e um outro com uma mistura nitrogênio-hidrogênio. Nos painéis inferiores, a diferença dos espectros é representada.

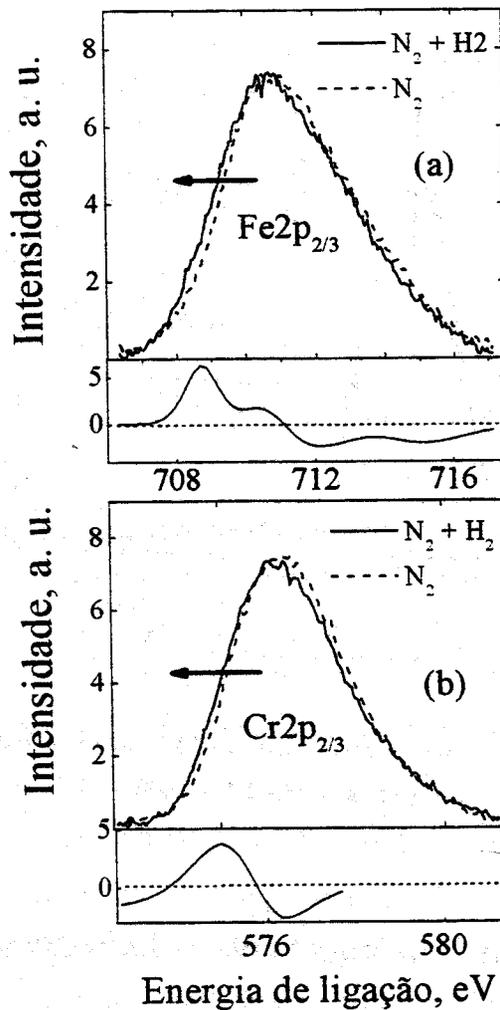


Fig. 8.5 a e b: Evolução dos espectros de foto-emissão dos níveis  $2p^{3/2}$  do ferro e cromo respectivamente quando implantado com e sem hidrogênio na mistura gasosa. A pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $3,2 \times 10^{-3}$  Pa. Os painéis inferiores mostram a diferença entre espectros.

## Efeito do hidrogênio

Ambos espectros apresentam um deslocamento para menores energias de ligação quando o feixe contém hidrogênio. Relembrando as interpretações da estrutura físico-química da superfície oxidada (vide seção 7.7 e figuras 7.9a e b), podemos interpretar o deslocamento como um enriquecimento de nitretos metálicos (MeN) na superfície.

Finalmente, a figura 8.6 mostra a queda da intensidade normalizada do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 1s do oxigênio quando é utilizado um feixe com uma mistura nitrogênio-hidrogênio.

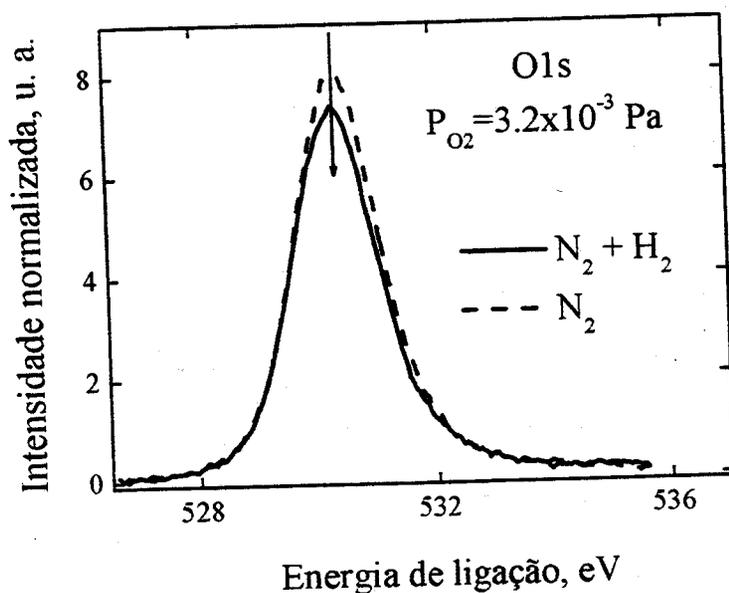


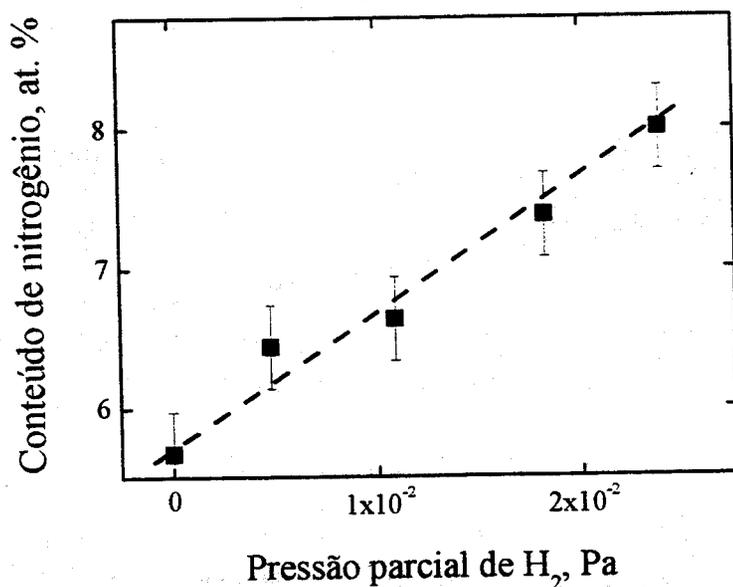
Fig. 8.6: Evolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 1s do oxigênio quando implantado com e sem hidrogênio na mistura gasosa. A pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $3,2 \times 10^{-3}$  Pa.

### 8.5 - Sítios ativos superficiais: oxigênio versus hidrogênio

Como foi apresentado na seção 7.5, o modelo de Langmuir supõe que a superfície está formada por uma sucessão monótona de sítios ativos para absorção. Poderíamos interpretar as observações feitas na seção 8.3 como se mais sítios ativos estivessem sendo

## Efeito do hidrogênio

ocupados pelo nitrogênio devido à presença do hidrogênio. A figura 8.7 mostra a evolução do conteúdo superficial de nitrogênio como uma função da pressão parcial de hidrogênio utilizada no canhão de íons.



**Fig. 8.7:** Evolução do conteúdo superficial de nitrogênio como uma função da pressão parcial de hidrogênio utilizada no canhão de íons. A pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $3,2 \times 10^{-3}$  Pa.

É claro que a presença do hidrogênio aumenta o conteúdo de nitrogênio na superfície e, segundo a fig. 8.6, o oxigênio diminui. A figura 8.8 mostra a evolução do conteúdo superficial de oxigênio e a soma do conteúdo total nitrogênio + oxigênio como uma função da pressão parcial de hidrogênio utilizada no canhão de íons.

A fig. 8.8 confirma a queda monótona na quantidade de oxigênio, com a presença do hidrogênio, e o singular valor constante que reflete a soma dos conteúdos de nitrogênio + oxigênio. Este último resultado reforça a hipótese relativa aos sítios ativos superficiais, pois a densidade deles é uma constante que muda com o tipo de superfície, i. e., oxigênio e nitrogênio concorrem pelos mesmos sítios ativos tentando formar óxidos e nitretos metálicos, respectivamente, na superfície tratada.

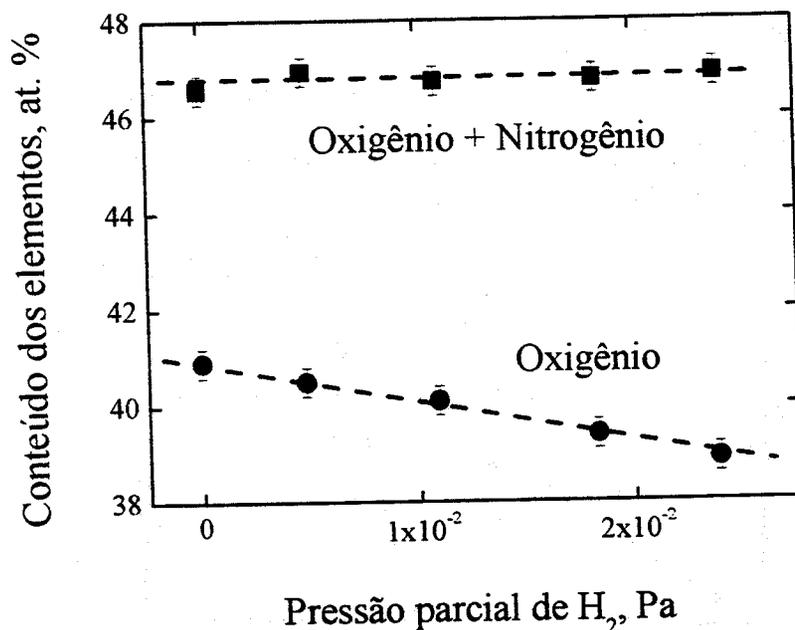


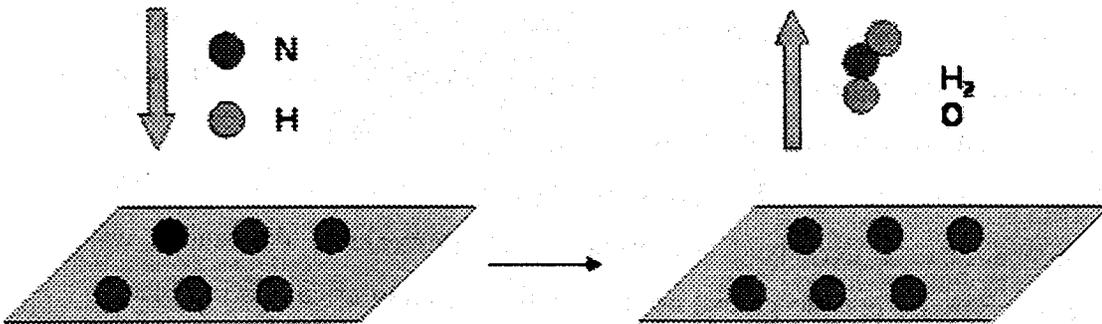
Fig. 8.8: Evolução do conteúdo de oxigênio superficial e a soma dos conteúdos de nitrogênio e oxigênio como uma função da pressão parcial de hidrogênio utilizada no canhão de íons. A pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $3,2 \times 10^{-3}$  Pa.

### 8.6 - O mecanismo de remoção do oxigênio pelo hidrogênio

As conclusões das figuras 8.7 e 8.8 trazem uma interpretação muito importante: o hidrogênio remove átomos de oxigênio da superfície enquanto aumenta o conteúdo de nitrogênio, ou seja, o sítio ativo livre que gera o hidrogênio é ocupado por um nitrogênio. A figura 8.9 mostra um esquema qualitativo do mecanismo superficial da remoção do oxigênio. No esquema, à esquerda, nitrogênio e hidrogênio chegam à superfície, enquanto que à direita, o oxigênio é eliminado da superfície na forma de H<sub>2</sub>O.

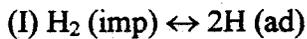
## Efeito do hidrogênio

---



**Fig. 8.9:** Esquema do mecanismo de remoção de oxigênio na forma que H<sub>2</sub>O e geração de um sítio ativo livre para o nitrogênio.

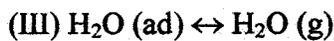
Podemos apresentar o mecanismo como a seguinte sucessão de passos:



Quimisorção



Reação Química



Desorção

O primeiro passo representa a implantação do hidrogênio e adsorção superficial na forma de hidretos metálicos. Uma vez que as espécies de hidrogênio estão localizadas na superfície, entram em contato com o oxigênio adsorvido. Aqui começa o segundo passo, a reação química que formará as moléculas de água, que ficará adsorvida. O terceiro e último passo do mecanismo é a desorção da molécula de água levando o oxigênio absorvido.

### 8.7 - Modelagem da remoção do oxigênio

Os resultados e discussões até aqui apresentados mostram a remoção de oxigênio enquanto o processo de implantação iônica é realizado. Podemos quantificar esse mecanismo fazendo um modelo fenomenológico.

A fluxo de hidrogênio,  $\phi$  ( $H_2$ ), que chega à superfície da amostra pode ser estimado assumindo que a densidade de corrente total, proveniente do canhão de Kaufman, é proporcional à pressão parcial de hidrogênio e à seção eficaz de ionização,  $\sigma_{H_2}$ :

$$\phi(H_2) = C \cdot \sigma_{H_2} \cdot P_{H_2} \quad (\text{VIII-I})$$

onde C é uma constante.

Além disso, a partir dos resultados de difração de raios-X, sabemos que o nitrogênio se incorpora nos vãos da estrutura  $\gamma$  (fcc) inchando-a e formando a  $\gamma_N$  (fcc expandida e levemente distorcida).<sup>[4]</sup> O oxigênio presente na câmara é absorvido sobre a superfície dessa estrutura cristalina. Assim, o uso da densidade de átomos metálicos presentes na superfície (2 átomos metálicos por face e por célula unidade, vide figura 8.10) e da relação de concentrações [Me/O] obtida por XPS, permite estimar a densidade superficial de oxigênio,  $[O]_\phi$  (# átomos.cm<sup>-2</sup>), para cada fluxo de hidrogênio utilizado nos experimentos.

Então, assumindo que a diferença entre a densidade superficial de oxigênio sem fluxo de hidrogênio,  $[O]_0$ , e a atual  $[O]_\phi$  é proporcional ao fluxo de hidrogênio  $\phi(H_2)$ , a seguinte lei fenomenológica pode ser deduzida.<sup>[5]</sup>

$$[O]_0 - [O]_\phi = \tau \phi(H_2) \quad (\text{VIII-II})$$

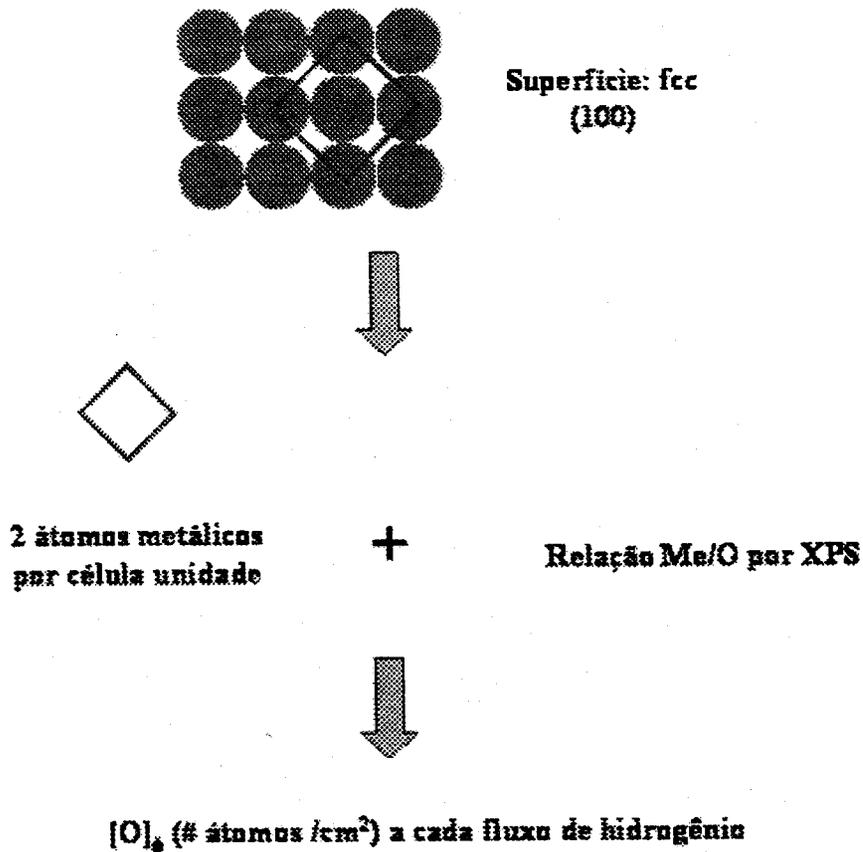


Fig. 8.10: Esquema ilustrativo do cálculo da densidade de oxigênio superficial para cada fluxo de hidrogênio utilizado.

onde  $\tau$  é o tempo característico do processo, que é dependente da temperatura e do estado da superfície e está relacionado à retenção do hidrogênio, à reação química de formação de água e à desorção. A figura 8.11 mostra o ajuste dos dados experimentais à lei proposta na equação VIII-II. Do gráfico, podemos obter a inclinação  $\tau = (0,32 \pm 0,01)$  s a 380°C. O caráter linear dos resultados obtidos confirma bem as suposições da equação VIII-II.

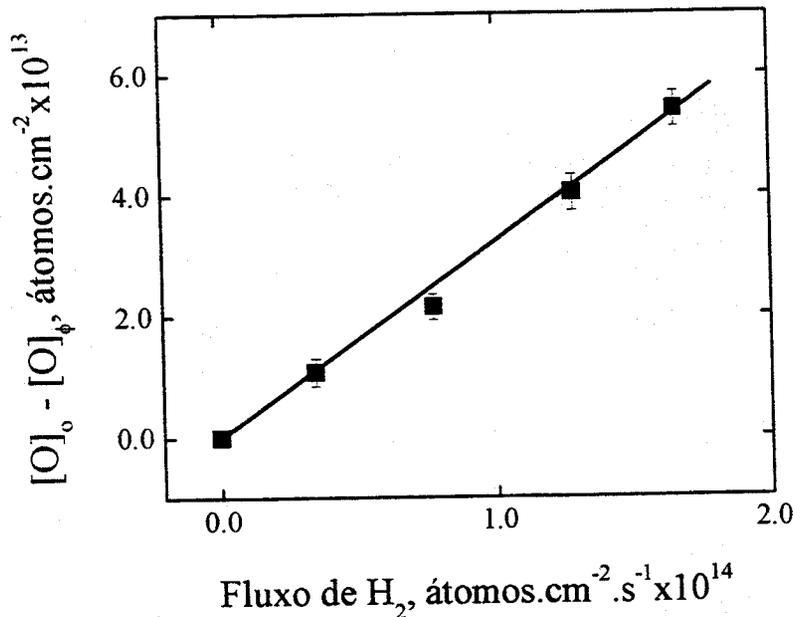


Fig. 8.11: Evolução da densidade de átomos removida como uma função do fluxo de hidrogênio incidente. A linha contínua representa o ajuste da lei fenomenológica proposta.

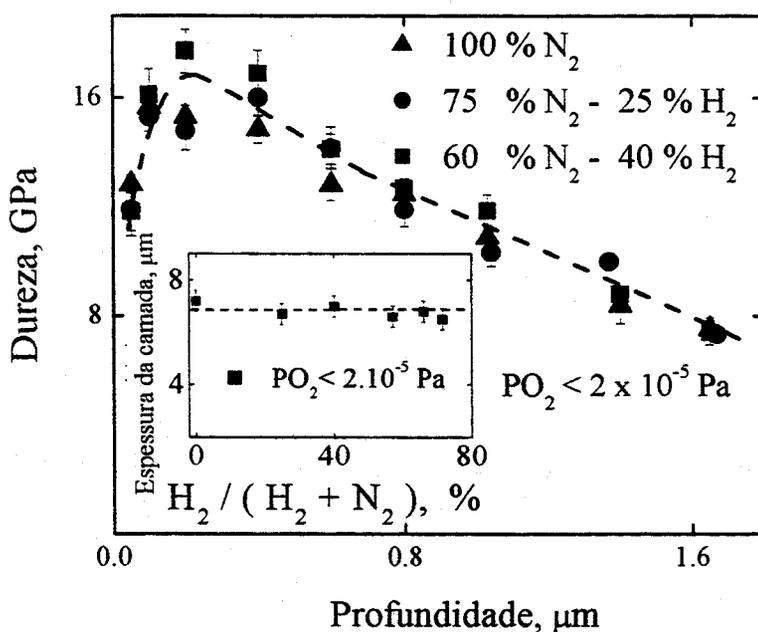
### 8.8 - Tem algum efeito o hidrogênio na ausência de oxigênio?

Até aqui temos discutido experiências de implantação de nitrogênio na presença controlada do oxigênio. Como foi explicado em diversas passagens do presente trabalho, a idéia do uso é reproduzir as condições reais dos equipamentos industriais para nitretação iônica, os quais possuem naturalmente altas pressões parciais de oxigênio na câmara de implantação.

Outrossim, foram realizadas experiências visando analisar o efeito do hidrogênio, mas na virtual ausência de oxigênio na câmara (baixa pressão parcial). Nesse contexto, dois tipos de experimentos foram planejados; o primeiro tentando ver o efeito durante a implantação e o segundo sendo uma pré-implantação de hidrogênio e, logo após, a implantação do nitrogênio tentando observar possíveis efeitos no volume do material.

## Efeito do hidrogênio

A figura 8.12 mostra as propriedades do volume do material, como a dureza, em função da profundidade a diversas misturas nitrogênio-hidrogênio, e a espessura da camada nitretada como uma função da proporção nitrogênio-hidrogênio na mistura gasosa (painel).



**Fig. 8.12:** Evolução da dureza como uma função da profundidade utilizando um feixe com diversas misturas nitrogênio-hidrogênio. O painel mostra a evolução da espessura da camada nitretada como uma função da composição do feixe utilizado.

Como é claramente mostrado pela fig. 8.12, não podem ser observadas diferenças significativas e, segundo estes resultados, o uso do hidrogênio na mistura gasosa não produz mudanças na implantação de nitrogênio na ausência de oxigênio.

A pré-implantação de hidrogênio foi realizada tentando diminuir a afinidade das armadilhas de cromo na estrutura (saturando-as) e aumentando assim o coeficiente de difusão do nitrogênio no material. A figura 8.13 mostra a confirmação do ingresso do hidrogênio no material pré-implantado, onde o pequeno deslocamento dos picos da

## Efeito do hidrogênio

estrutura fcc para menores ângulos é devido à presença do hidrogênio que expande a rede.

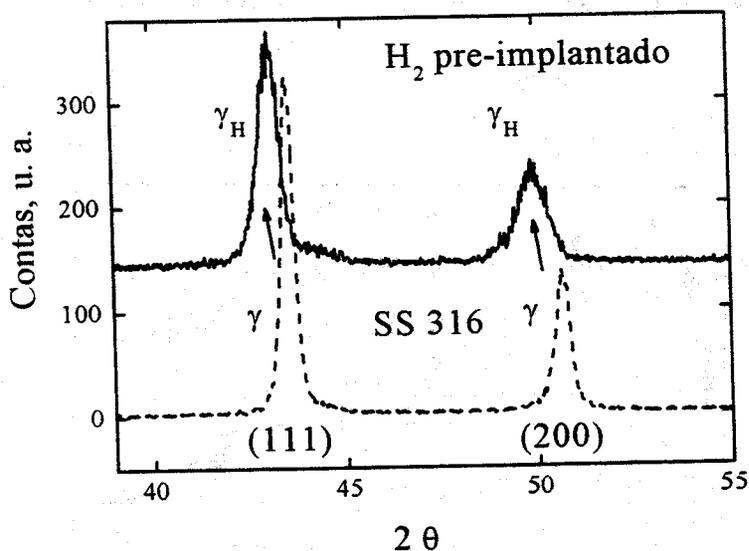


Fig. 8.13: Diagrama de difração de raios X rasantes da liga metálica AISI 316 não tratada e pré-implantada com hidrogênio.

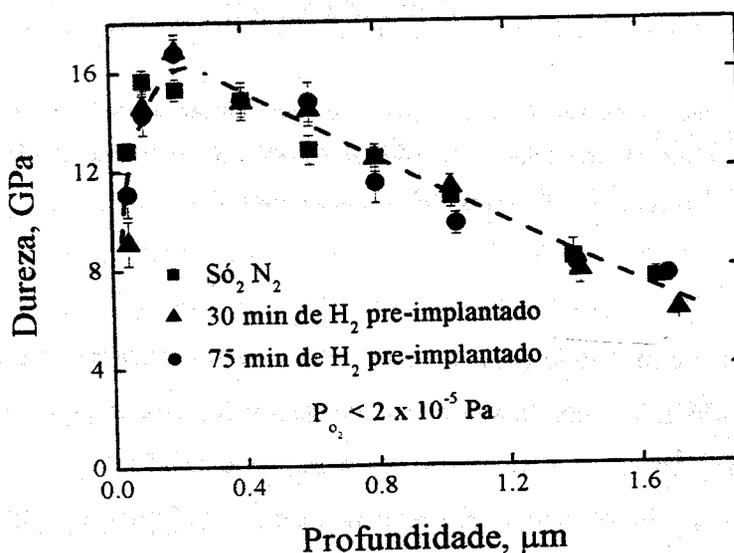


Fig. 8.14: Evolução da dureza como uma função da profundidade em amostras pré-implantadas, a diferentes tempos, com hidrogênio e logo após, com um feixe puro de nitrogênio.

## Efeito do hidrogênio

---

A figura 8.14 mostra a evolução da dureza como uma função da profundidade mudando a tempo de pré-implantação de hidrogênio.

Como no primeiro caso do uso da mistura gasosa hidrogênio-nitrogênio, não podem ser observadas diferenças significativas realizando uma pré-implantação. Podemos concluir, então, que o hidrogênio não possui um efeito importante nas propriedades de volume do material quando é utilizado em um processo de implantação de nitrogênio na ausência de oxigênio.

### **8.9 - É o oxigênio sempre ruim no processo de implantação iônica de nitrogênio?**

Segundo a fig. 8.2, temos duas regiões onde temos o regime de *sputtering* (baixa pressão parcial de oxigênio) e o regime de absorção (alta pressão parcial de oxigênio). No caso do uso do hidrogênio existe um incremento característico da espessura entre ambos regimes (ver fig. 8.2 na  $P_{O_2} \sim 2,5 \times 10^{-3}$  Pa). A figura 8.15 mostra a taxa de *sputtering* e a dureza, a profundidade constante, como uma função da pressão parcial de oxigênio com e sem uso de hidrogênio no feixe.

Duas conclusões principais podem ser obtidas: (1) a taxa de *sputtering* depende da composição do feixe e da pressão parcial de oxigênio na câmara, além do que, a curva mostra um mínimo em uma  $P_{O_2} \sim 2,5 \cdot 10^{-3}$  Pa, e (2) a dureza possui um máximo no ponto onde a taxa de *sputtering* é mínima, perto de zero.

Estas observações e conclusões sugerem 3 regimes de implantação: (R1) o regime de *sputtering* ( $P_{O_2} < 10^{-3}$  Pa), onde o feixe de íons remove facilmente a fina camada natural de óxido, diminuindo assim a barreira de potencial e aumentando o ingresso de nitrogênio no material, (R2) o regime de absorção de oxigênio ( $P_{O_2} > 3 \cdot 10^{-3}$  Pa), onde o oxigênio se absorve seguindo uma isoterma de Langmuir, criando uma importante barreira de potencial no processo de implantação e diminuindo o ingresso de nitrogênio no material, e (R3) o regime intermediário ( $\sim 10^{-3}$  Pa  $< P_{O_2} > \sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa), onde a remoção é desprezível e o nitrogênio implantado é retido. O oxigênio forma uma fina

## Efeito do hidrogênio

camada de óxido que diminui a taxa de remoção (a taxa de remoção de um metal é maior que a taxa de remoção de um óxido metálico) ao mesmo tempo em que não impede de forma significativa o ingresso do nitrogênio.

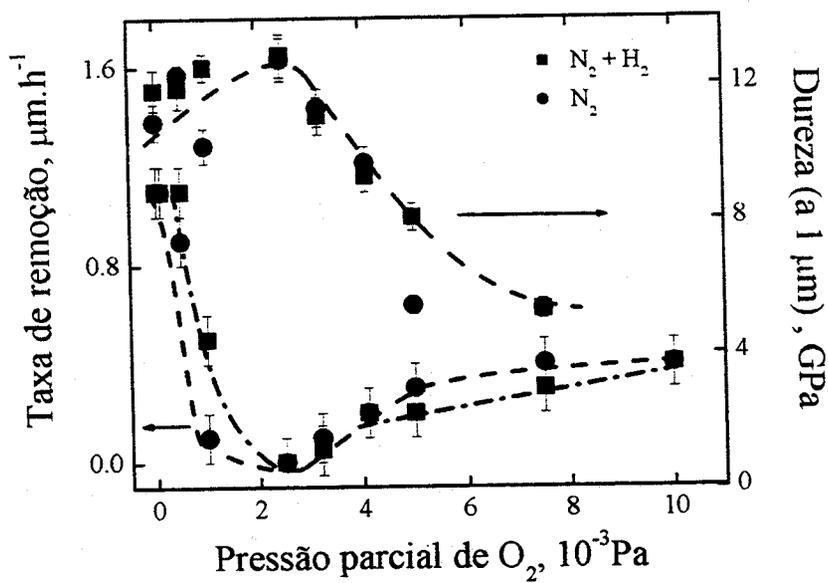


Fig. 8.15: Evolução da taxa de remoção e da dureza a profundidade constante como uma função da pressão parcial de oxigênio na câmara com e sem uso de hidrogênio no feixe.

### **Referências:**

---

- <sup>1</sup> D. F. Shiver and P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry* (third edition, Oxford University Press, 1999).
- <sup>2</sup> A. Johansson, M. Forsth, and A. Rosen, *Surf. Sci.* **529**, 247 (2003)
- <sup>3</sup> C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* **92**, 764 (2002).
- <sup>4</sup> M. P. Fewell, D. R. G. Mitchell, J. M. Priest, K. T. Short, and G. A. Collins, *Surf. and Coat. Technol.* **131**, 300 (2000).
- <sup>5</sup> C. A. Figueroa and F. Alvarez, “*Hydrogen etching mechanism in nitrogen implanted iron alloys studied with in situ photoemission electron spectroscopy (XPS)*”, submetido.



## Capítulo IX

# EFEITO DO DEUTÉRIO

### 9.1 – Introdução

Neste capítulo é estudado o efeito do deutério durante o processo de nitretação iônica. O deutério incrementa notavelmente a quantidade de nitretos ferrosos como também diminui os óxidos de nitrogênio na superfície, quando comparado ao processo que utiliza hidrogênio. O deutério efetua uma agressiva remoção de oxigênio da superfície. Essas propriedades superficiais são trasladadas às propriedades de volume, onde durezas até 30 % maiores são obtidas quando é usado o deutério invés do hidrogênio. Isso é explicado mediante o efeito isotópico, pelo menor valor energético que apresenta o nível do ponto zero do deutério. Um modelo, que quantifica a relação entre velocidades de desorção do deutério e do hidrogênio, é utilizado para justificar a maior retenção do deutério na superfície, o que rende uma maior velocidade de formação de água pesada e uma maior remoção de oxigênio. Finalmente, os possíveis usos dessa inovação tecnológica são discutidos.

### 9.2 - Hidrogênio versus Deutério

Como é bem conhecido, o deutério ( $D = {}^2\text{H}$ ) é um isótopo pesado do hidrogênio ( ${}^1\text{H}$ ). Na introdução da presente tese, foi mencionado que aplicações do deutério são achadas na indústria microeletrônica. Até o momento, nenhuma aplicação do deutério tinha sido encontrada no campo da implantação iônica de nitrogênio para modificação superficial de ligas metálicas. Como foi mostrado no capítulo anterior, o hidrogênio

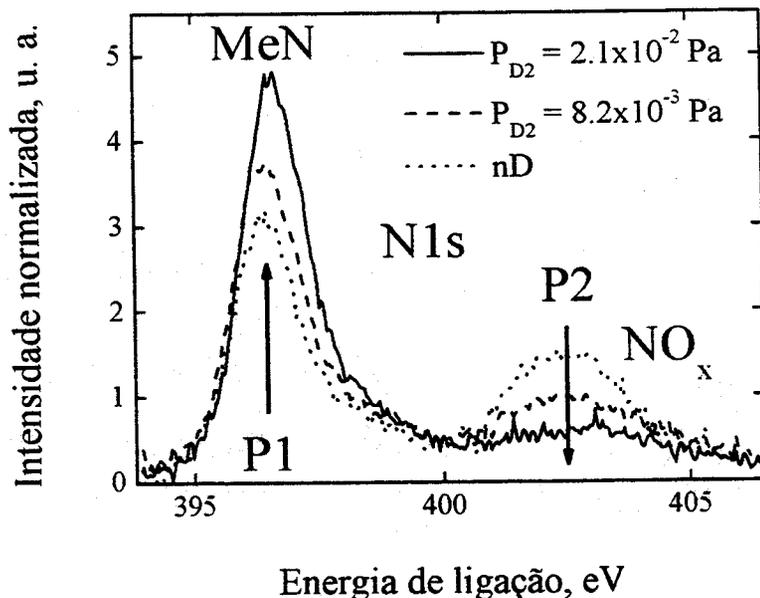
remove o oxigênio deixando mais sítios ativos livres para absorção de nitrogênio e, portanto, as misturas nitrogênio-hidrogênio são muito comuns em processos baseados em plasma para nitretação de aços de baixa liga. Porém, não existem processos eficientes que sejam aplicados na nitretação a plasma de aços altamente ligados, como são os casos dos AISI 316 ou 420. Nesse tipo de aços é o cromo quem confere a resistência à corrosão pela formação de um óxido de cromo estável e compacto ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Essa alta densidade de oxigênio superficial cria uma barreira de potencial “extra” levando a uma diminuição da taxa de nitrogênio implantado. O hidrogênio não consegue remover o suficiente oxigênio para permitir uma nitretação iônica eficiente.

Durante o desenvolvimento desta pesquisa, surgiu a idéia do uso do deutério. A combinação de semelhantes propriedades redox (nas quais está envolvido o potencial eletroquímico), quando comparado ao hidrogênio, e a maior massa atômica, pelo nêutron do núcleo, sugerem que poderia trazer um marcado efeito na reação química de erosão dos óxidos superficiais que limitam a implantação e posterior difusão do nitrogênio. Nas seções seguintes discutiremos, então, os notáveis efeitos observados com o uso do deutério no lugar tradicional do hidrogênio.

### **9.3 - Estudo da superfície implantada com nitrogênio na presença de deutério**

Visando comparar as propriedades do deutério com as já conhecidas virtudes do hidrogênio, que remove quimicamente o oxigênio e aumenta o potencial químico de nitrogênio, uma série de experiências usando deutério foi planejada imitando as condições experimentais daquelas feitas com hidrogênio.

A figura 9.1 mostra a evolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio usando diversas misturas nitrogênio-deutério em uma atmosfera controlada de oxigênio.<sup>[1]</sup> Esta figura é semelhante à obtida com hidrogênio (vide fig. 8.4)



**Fig. 9.1:** Evolução do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio usando diversas misturas nitrogênio-deutério no canhão de íons. A pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $3,2 \times 10^{-3}$  Pa.

Da análise das intensidades normalizadas, pode-se observar um incremento do pico P1 ao mesmo tempo em que diminui o pico P2 quando maiores pressões parciais de deutério são usadas para alimentar o canhão de íons. A figura 9.2 apresenta uma comparação entre os espectros de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio usando as mesmas pressões parciais de deutério e hidrogênio na mistura gasosa.

Verifica-se que o deutério, além de aumentar mais a intensidade relativa do pico P1, pode diminuir a intensidade do pico P2 (efeito não observado no caso do hidrogênio, que mantém a mesma intensidade). Vemos um maior efeito do deutério, enriquecendo ainda mais a superfície de nitretos metálicos (P1) e tirando mais oxigênio (P2). Podemos deixar mais em evidência esse efeito ao analisar a relação entre áreas P1/P2. A figura 9.3 mostra a evolução da relação P1/P2 como uma função da pressão parcial de ambos os gases (deutério e hidrogênio).

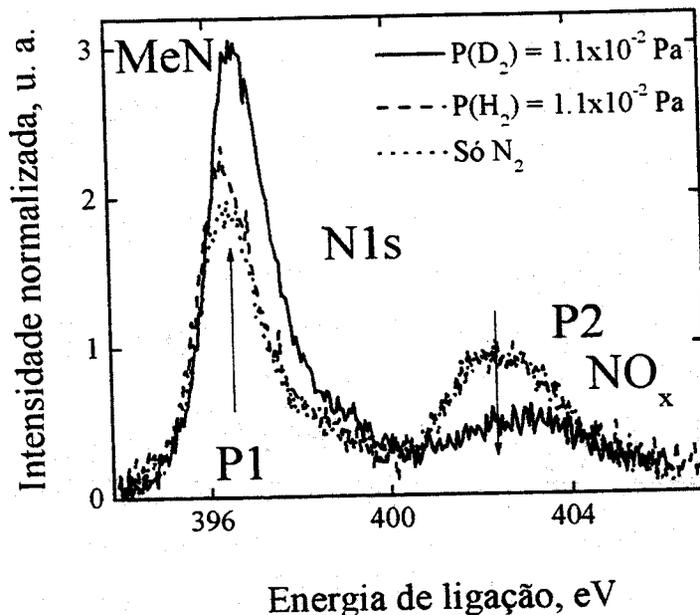


Fig. 9.2: Comparação do espectro de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio usando diferentes feixes de deutério-nitrogênio, hidrogênio-nitrogênio e nitrogênio puro. A pressão parcial de oxigênio foi fixada em  $3,2 \times 10^{-3}$  Pa.

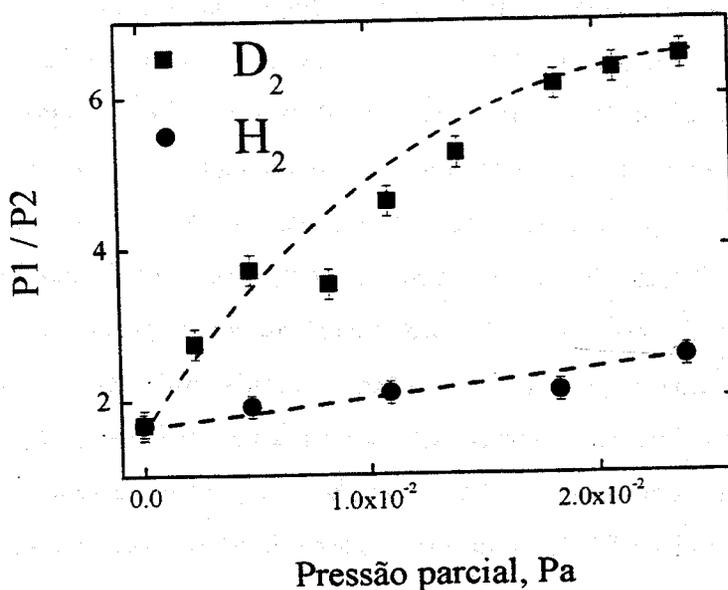
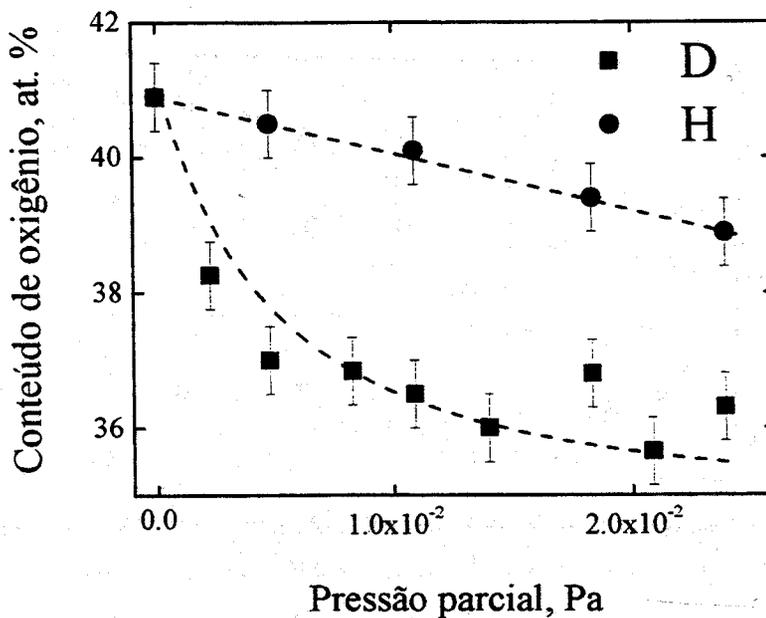


Fig. 9.3: Evolução da relação das áreas normalizadas dos picos P1/P2 como uma função da pressão parcial de ambos os gases, deutério e hidrogênio, no canhão de íons.

A relação  $P1/P2$  possui para o caso do deutério um incremento maior que para o caso do hidrogênio e representa diretamente um incremento da relação  $MeN/NO_2$ .

### 9.4 - Importante remoção de oxigênio

O efeito do deutério, via análise do nitrogênio, mostra ser mais marcado. A figura 9.4 mostra a evolução do conteúdo de oxigênio na superfície como uma função da pressão parcial de ambos os gases removedores (hidrogênio e deutério).



**Fig. 9.4:** Evolução do conteúdo de oxigênio superficial como uma função da pressão parcial de ambos os gases, deutério e hidrogênio, no canhão de íons.

Observa-se uma agressiva remoção de oxigênio por parte do deutério. Ainda mais, corrobora-se que o maior incremento dos nitretos metálicos na superfície se deve a uma maior remoção do oxigênio absorvido.

### 9.5 - Correlações entre as propriedades superficiais e as propriedades de volume

Pelos resultados das seções anteriores, podemos concluir que o deutério modifica dramaticamente o tipo de compostos que formam a superfície do material implantado com nitrogênio na presença de oxigênio como gás residual na câmara. Com o objetivo de analisar as propriedades de volume e correlacioná-las com as propriedades da superfície, medições de dureza foram realizadas.

A figura 9.5 mostra a evolução da dureza a uma profundidade constante com uma função da pressão parcial de ambos os gases removedores (hidrogênio e deutério).

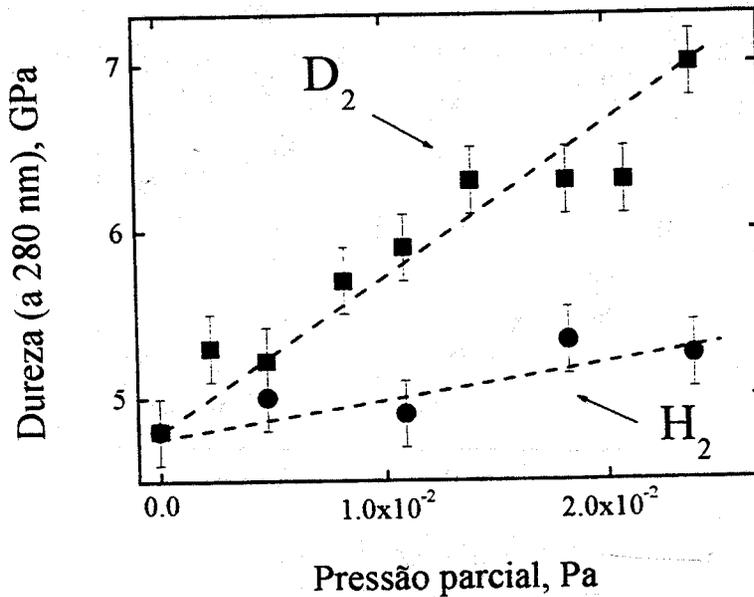
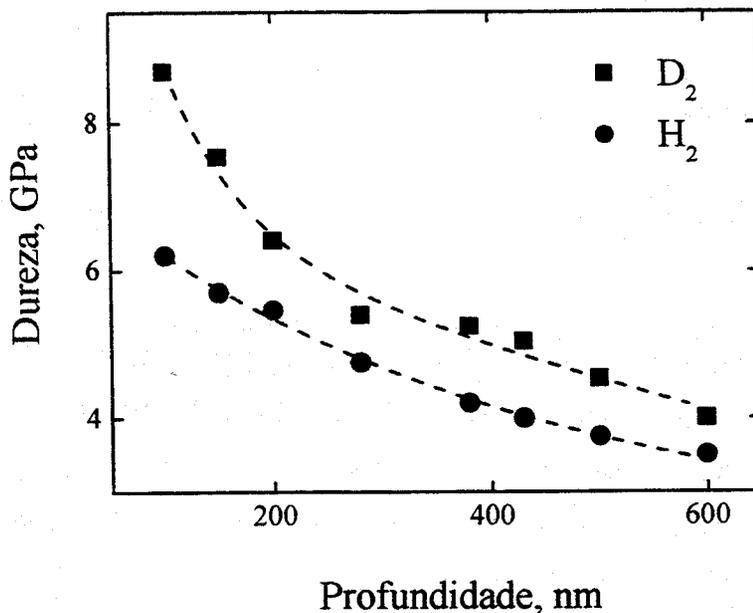


Fig. 9.5: Evolução da dureza a profundidade constante como uma função da pressão parcial de ambos os gases, deutério e hidrogênio, no canhão de íons.

## Efeito do deutério

Pode-se observar um aumento da dureza de até 30 % no caso do deutério quando comparado ao hidrogênio. Aqui novamente podemos interpretar esse aumento da dureza como um aumento do conteúdo de nitrogênio no interior do material. As propriedades estruturais também são modificadas profundamente na presença de deutério quando comparado com o hidrogênio. Isto também pode ser visto na figura 9.6 onde é representada a evolução da dureza do material nitretado como uma função da profundidade.

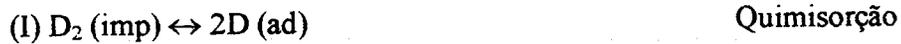


**Fig. 9.6: Evolução da dureza como uma função da profundidade utilizando a mesma proporção deutério-nitrogênio e hidrogênio-nitrogênio no canhão de íons.**

Como salientado anteriormente, o perfil de dureza é proporcional ao perfil de concentração de nitrogênio.<sup>[2]</sup> Podemos concluir, então, que o maior aumento do potencial químico de nitrogênio na superfície do material, quando usado deutério ao invés do hidrogênio, aumenta o gradiente de concentração e, por conseguinte, um maior fluxo de nitrogênio ingressa no interior do material.

### 9.6 - Interpretação do fenômeno: efeito isotópico

O marcado efeito do deutério na remoção de oxigênio pode ser interpretado à luz do efeito isotópico. Antes de entrarmos na explicação do fenômeno, vamos voltar ao mecanismo apresentado na seção 8.6, mas adaptado ao caso do deutério:



Quimicamente, o deutério forma hidretos metálicos pesados na superfície que interagem com os oxigênios absorvidos criando ligações O-D até a formação de água pesada ( $D_2O$ ). Por último a molécula de  $D_2O$  se desorve, sendo o ponto final da remoção de oxigênio. Vamos propor que o passo da desorção da molécula de  $D_2O$  é rápida e não contribui à velocidade total do processo de remoção de oxigênio. Por outro lado, a formação de ligações Me-D e O-D são os passos limitantes do processo. Dessas, vamos propor que a retenção do deutério na superfície (formação de hidretos metálicos pesados) é o passo mais importante.

No A.2 é apresentada a expressão da velocidade do processo de desorção na dedução da isoterma de Langmuir. Uma expressão mais geral é a seguinte:<sup>[3]</sup>

$$R_{des} = - dN/dt = v \cdot N^x \cdot \exp(-E_{des}/kT) \quad (IX-1)$$

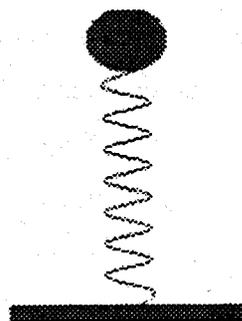
onde o  $N^x$  é a concentração de espécies absorvidas elevada a um determinado coeficiente estequiométrico.

## Efeito do deutério

Fisicamente, a forma mais simples de pensar numa ligação química é como sendo um oscilador harmônico. A figura 9.7 mostra um esquema da idéia proposta reduzindo o problema a uma dimensão (vibração perpendicular ao plano da superfície).



**Hidretos metálicos**



**Oscilador harmônico 1-D**

**Fig. 9.7: Esquema ilustrativo da aproximação da ligação química na superfície por um oscilador harmônico em uma dimensão.**

Ao considerar este modelo, a energia de ativação do processo de desorção deveria ser igual à energia de vibração;

$$E_{des} = E_v \quad (IX-II)$$

Por último, vamos analisar a relação entre as velocidades de desorção aproximadas pelos fatores de Boltzman entre os casos do deutério e o hidrogênio;

$$R(\text{MeH} / \text{MeD}) = R_{\text{MeH}} / R_{\text{MeD}} \approx \exp[h(v_{\text{MeH}} - v_{\text{MeD}}) / (2kT)] \quad (IX-III)$$

Onde  $R_{\text{MeH}} / R_{\text{MeD}}$  são as velocidades de desorção dos hidretos MeH (MeD),  $h = 2\pi\hbar$  é a constante de Planck,  $(\hbar/2)v_{\text{MeH,D}} = (\hbar/2)(k_f / \mu_{\text{MeH,D}})^{1/2}$  é a energia do ponto zero da energia de vibração do hidreto MeH (MeD).  $\mu_{\text{MeH(D)}}$  é a massa reduzida do hidreto

## Efeito do deutério

---

MeH (MeD),  $k_f$  é a constante de força,  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura absoluta.

Substituindo pelos parâmetros constantes e considerando  $\nu_{\text{MeH}} \approx 1850 \text{ cm}^{-1}$  na relação entre velocidades que dá a expressão IX-III, temos  $R(\text{MeH} / \text{MeD}) \sim 2$ , o que verifica que o deutério reside o dobro do tempo que o hidrogênio na forma de hidreto sobre a superfície.<sup>[4]</sup> Esse maior tempo de residência é devido à maior energia de ativação do processo de desorção para o caso do deutério quando comparado ao hidrogênio, i. e., o deutério vibra a uma frequência menor pela sua maior massa atômica. A figura 9.8 mostra a explicação física do efeito isotópico. O esquema ilustra uma curva de energia potencial da ligação química Me-H/D como uma função da distância internuclear. A menor energia do ponto zero da ligação Me-D produz uma maior energia de dissociação da ligação Me-D, dificultando a desorção do deutério da superfície.

A menor energia do ponto zero é a diferença. Ela faz crescer mais um pouco a barreira de potencial para o deutério deixar a superfície. Sob um ponto de vista químico, o maior tempo de residência do deutério aumenta a velocidade de formação da molécula de  $\text{D}_2\text{O}$ . Além disso, podemos estudar o mesmo efeito isotópico sobre a ligação O-D(H) no modo *stretching*. Considerando a relação de massas oxigênio-hidrogênio  $\mu_{\text{OD}} / \mu_{\text{OH}} \approx m_{\text{H}} / m_{\text{D}} = 2$  e  $\nu_{\text{OH}} \approx 3652 \text{ cm}^{-1}$ , temos finalmente  $R(\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}) \sim 7.5$ .<sup>[5]</sup> Portanto, a ligação O-H se quebra 7.5 vezes mais rápido que a O-D. Isto contribui no mesmo sentido de fazer mais eficiente o papel do deutério na eliminação de água, pois quanto mais rapidamente se forma a molécula de água pesada mais rapidamente ela deixará a superfície, removendo assim mais eficientemente o oxigênio.

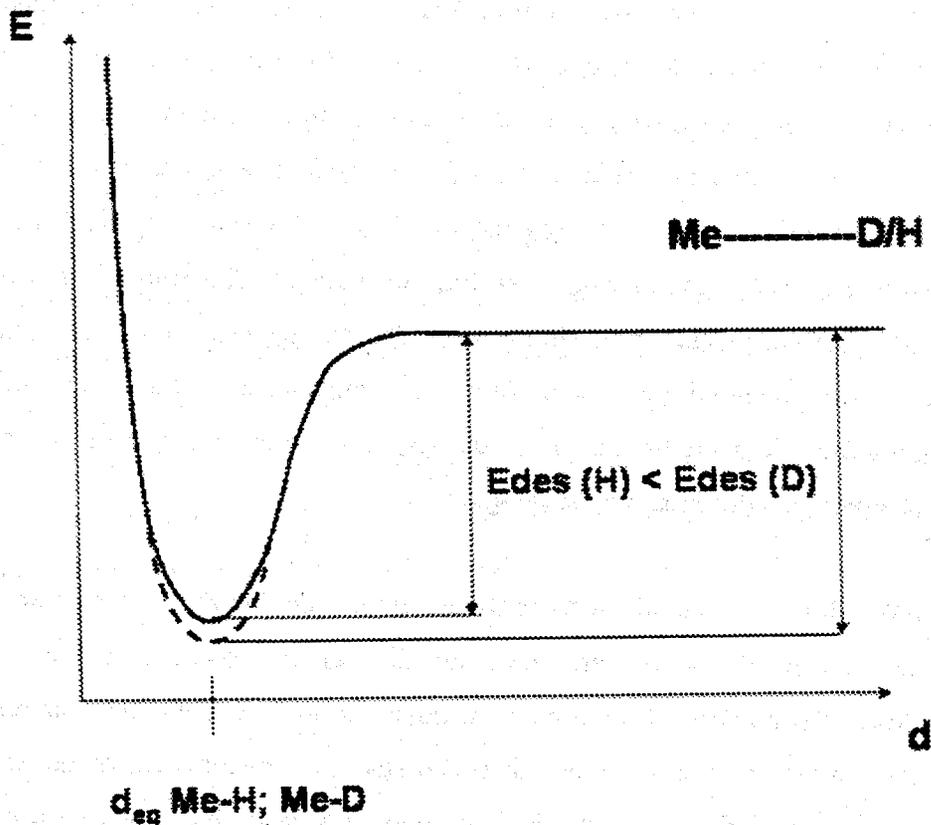


Fig. 9.8: Esquema qualitativo de uma curva de energia potencial da ligação química Me-H/D

### 9.7 - Novos caminhos e aplicações do uso do deutério

Potencialmente, o efeito do deutério possui diversas e diretas aplicações tecnológicas. Podem ser abertos novos caminhos nos processos de nitretação iônica por plasma quando uma importante remoção de oxigênio, presente na superfície, é necessária para desenvolver uma nitretação com sucesso.<sup>[5]</sup> Nesta perspectiva podemos citar dois grandes alvos desta inovação:

- *Em tecnologias em vigência:* os diversos equipamentos utilizados tanto em pesquisa e desenvolvimento como também na indústria podem ser adaptados no

## Efeito do deutério

uso do deutério. O tempo total de processo pode ser diminuído pelo aumento da velocidade da difusão do nitrogênio. Por outro lado, aços inoxidáveis podem ser tratados em tempos razoáveis. Estes fatos levam à diminuição de custos, embora o deutério seja muito caro, anexando um aparelho de reciclagem do deutério.

- *Em ligas metálicas não ferrosas:* existem inúmeros exemplos de ligas metálicas que formam óxidos estáveis na superfície do material. O titânio é um excelente sistema a ser pesquisado, pois ele forma óxidos do tipo  $TiO_2$ , o qual cria uma alta barreira de potencial para o processo de implantação iônica. As múltiplas aplicações das ligas de titânio vão do aeroespacial até os biomateriais, tornando-o um elemento de alto impacto tecnológico.

Permanece a dúvida da viabilidade econômica do uso do deutério. No entanto, pode-se pensar na recuperação do deutério na saída dos reatores como uma nova opção, levando seu uso a ser rentável. Também é fácil imaginar que a alta eficiência na remoção do oxigênio se traduz em menos tempos de processos, i. e., menores custos de energia e melhoras na engenharia final da peça, pois se evitaria a perda inevitável da dureza de núcleo dos materiais por longos tempos de nitretação desenvolvendo processos tipo "flash" (nitretação rápida).

### Referências

---

- <sup>1</sup> C. A. Figueroa and F. Alvarez, “*Surface hardness-increasing of iron alloys by nitrogen-deuterium ion implanting*” submetido (2004).
- <sup>2</sup> E. A. Ochoa, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, *Surf. Coat. Tech.*, aceito (2004).
- <sup>3</sup> P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, (Fourth Ed., Oxford University Press, UK, 1990).
- <sup>4</sup> D. F. Shiver and P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry* (third edition, Oxford University Press, 1999).
- <sup>5</sup> F. Alvarez e C. A. Figueroa, “*Processo de modificação de superfícies metálicas por plasma de nitrogênio na presença de deutério*”, Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI – Número: PI0304.011-9 (2003).



## Capítulo X

# EFEITO DA TEMPERATURA DE NITRETAÇÃO NA ESTRUTURA: SUA INFLUÊNCIA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

### 10.1 – Introdução

Neste capítulo é estudado o efeito da temperatura de nitretação na estrutura do material modificado e a sua influência na resistência à corrosão. O sistema escolhido foi a liga metálica AISI 420 e os resultados apresentados foram obtidos durante o estágio realizado na ANSTO usando a técnica PI<sup>3</sup>. Focou-se, fundamentalmente, no estudo da estrutura de fases, microscópica e eletrônica da superfície do material nitretado, dada a sua vital importância nas propriedades químicas, i. e., a resistência à corrosão.

### 10.2 – AISI 316: resistência à corrosão versus temperatura de nitretação iônica

A bibliografia mostra um grande aporte ao estudo da resistência à corrosão da liga metálica AISI 316 depois de modificada por implantação iônica de nitrogênio. Os trabalhos da área indicam que o parâmetro de processo mais importante é a temperatura. Isso responde ao fato de que a liga metálica nitretada mantém sua resistência à corrosão até uma temperatura de processo limite de 450°C.<sup>[1, 2]</sup> A temperatura depende da agitação de partículas e está, no sólido, ligada aos fônons da rede cristalina.<sup>[3]</sup> As partículas que difundem através dessa rede aumentam sua energia vibracional com a temperatura, ou

## Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

seja, podem pular de cavidade em cavidade mais facilmente.<sup>[4]</sup> Nesse contexto, mudanças estruturais se produzem na rede e mudanças nos coeficientes de difusão das partículas acontecem com variações da temperatura.

No caso especial da liga metálica AISI 316, a nitretação introduz átomos de nitrogênio que difundem por três mecanismos: intersticial, pela borda de grão e pelos defeitos.<sup>[5]</sup> Além disso, o cromo possui uma grande afinidade com o nitrogênio, formando compostos do tipo CrN e Cr<sub>2</sub>N.<sup>[6, 7]</sup> Quando o sistema atinge a temperatura de 450°C o coeficiente de difusão do cromo na estrutura fcc é tal que começa a formar núcleos de crescimento e precipitados desses compostos são achados na estrutura.<sup>[8]</sup> Esse processo se conhece como segregação do cromo da rede fcc e formação de uma fase bcc (enfraquecida em cromo), a qual possui uma menor resistência à corrosão.<sup>[9]</sup>

Neste capítulo abordamos o estudo do efeito da temperatura na nitretação iônica da liga metálica AISI 420 focando, especialmente, na resistência à corrosão. Entre as motivações do estudo estão o fato de ser um sistema muito importante, tanto sob ponto de vista da física microscópica como das aplicações. Por outro lado, trata-se de uma liga pouco estudada na bibliografia, apesar de ser grande o interesse na compreensão das mudanças estruturais da fase metaestável martensítica quando nitretada (bcc distorcida).<sup>[10]</sup> Finalmente, a liga AISI 420 tem grande importância na indústria do plástico.

### **10.3 - Evolução da estrutura como uma função da temperatura do processo**

Vale destacar que todas as amostras da liga metálica AISI 316 analisadas até este capítulo foram feitas a uma temperatura constante de 380°C. As amostras da liga metálica AISI 420 foram tratadas em 3 diferentes temperaturas e tempos.

A figura 10.1 mostra a evolução do diagrama de difração de raios-X do AISI 420 com o tempo de nitretação do material a temperatura de processo constante de 360°C.

## Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

O material sem nitretar apresenta uma estrutura martensítica com uma proporção muito baixa de austenita retida (pequeno pico à esquerda do principal pico da liga sem tratamento da fig. 10.1). A martensita é uma estrutura bcc levemente distorcida e, na fig. 10.1, está representada pela símbolo  $\alpha'$ .<sup>[10]</sup> A incorporação do nitrogênio na estrutura produz uma leve expansão da bcc a tempos curtos e finalmente uma transformação quase total em  $\varepsilon$ -(Fe,Cr)N<sub>3</sub> a tempos longos.

A figura 10.2 mostra a evolução do diagrama de difração de raios X com o tempo de nitretação do material a temperatura de processo constante de 430°C.

As mudanças estruturais que ocorrem com o aumento da temperatura são evidentes. A fase  $\varepsilon$ -FeN<sub>3</sub> desaparece (ausência do pico a 82° no diagrama de DRX da fig. 10.2) e, na região entre 47° e 56°, um novo pico aparece (denominado M), enquanto o pico associado a fase  $\alpha'$  decresce com o tempo. Finalmente, precipitados de CrN são detectados. O pico M foi chamado martensita expandida (em analogia com a denominação da austenita expandida) por Kim et al., mas um estudo por TEM é necessário para uma completa confirmação da sua presença.<sup>11</sup>

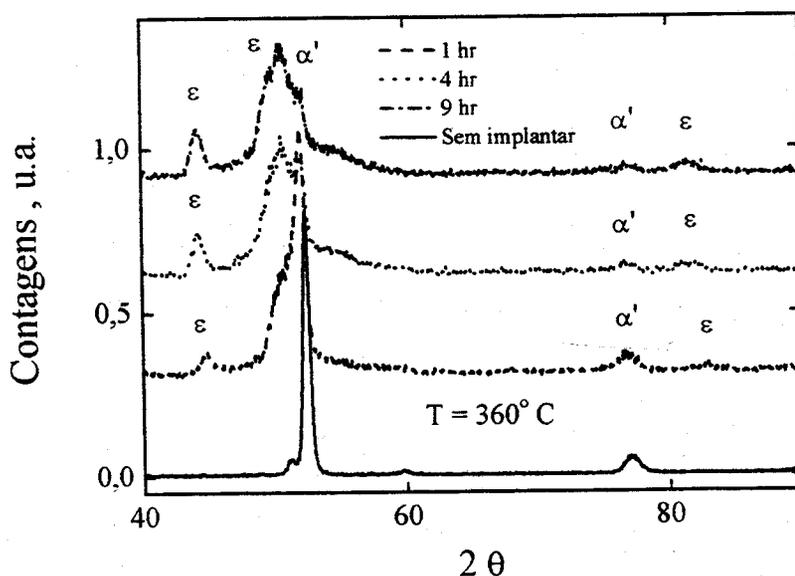


Fig. 10.1: Evolução do diagrama de difração de raios-X com uma função do tempo de nitretação a temperatura constante de 360°C.

Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

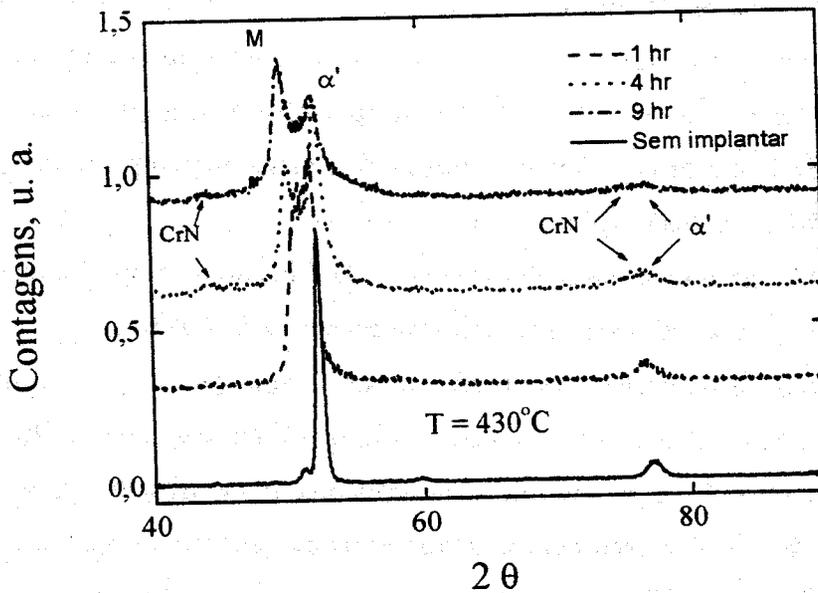


Fig. 10.2: Evolução do diagrama de difração de raios-X com uma função do tempo de nitretação a temperatura constante de 430°C.

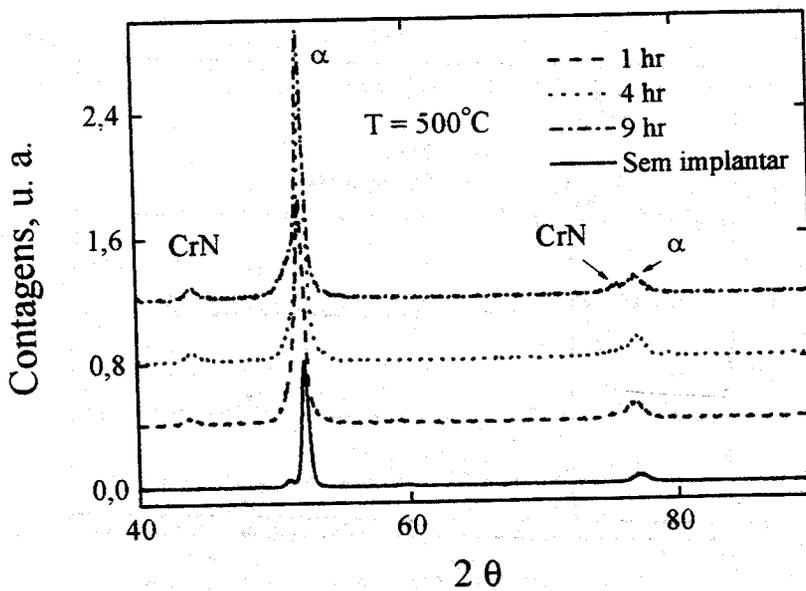


Fig. 10.3: Evolução do diagrama de difração de raios-X com uma função do tempo de nitretação a temperatura constante de 500°C.

## Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

A figura 10.3 mostra a evolução do diagrama de difração de raios X com o tempo de nitretação do material a temperatura de processo constante de 500°C. Aqui também se pode ver um comportamento diferenciado das outras duas temperaturas. A degradação da estrutura martensítica fica em evidência pela segregação do cromo da estrutura original na forma de CrN e pela formação de fase ferrítica ( $\alpha$  - bcc).

Sabendo que a temperatura é o parâmetro fundamental e controlando: (1) o processo de difusão dos elementos, (2) a energia de vibração reticular, (3) a transformação de fases, e (4) o tempo que governa a proporção das diferentes fases em profundidade, podemos concluir o seguinte, ao analisar os resultados de DRX apresentados acima:

- a) A temperaturas relativamente baixas (360°C), o processo de difusão do nitrogênio é limitado e uma rica camada nitrogenada é formada.
- b) A utilização de tempos longos favorece uma grande acumulação de nitrogênio, o qual se observa pela formação da fase  $\epsilon$ -(Fe,Cr)N<sub>3</sub>.
- c) A temperaturas intermediárias (430°C), o maior coeficiente de difusão do nitrogênio evita a formação da  $\epsilon$ -(Fe,Cr)N<sub>3</sub>, enquanto a expansão da fase original é o processo favorecido.
- d) A temperaturas relativamente altas (500°C), a grande mobilidade do cromo produz sua segregação da matriz, precipitando como CrN e transformando a martensita em ferrita.

### **10.4 - Evolução da morfologia da superfície implantada como uma função da temperatura do processo**

De modo complementar, um extenso estudo da superfície das amostras nitretadas foi realizado utilizando as técnicas de MEV e EDS. As figuras 10.4 a e b mostram a mesma imagem da superfície de uma amostra nitretada a 360°C durante 9 hr usando os modos elétron secundário (SEI) e retroespalhado (BEI), respectivamente.<sup>[12]</sup>

Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

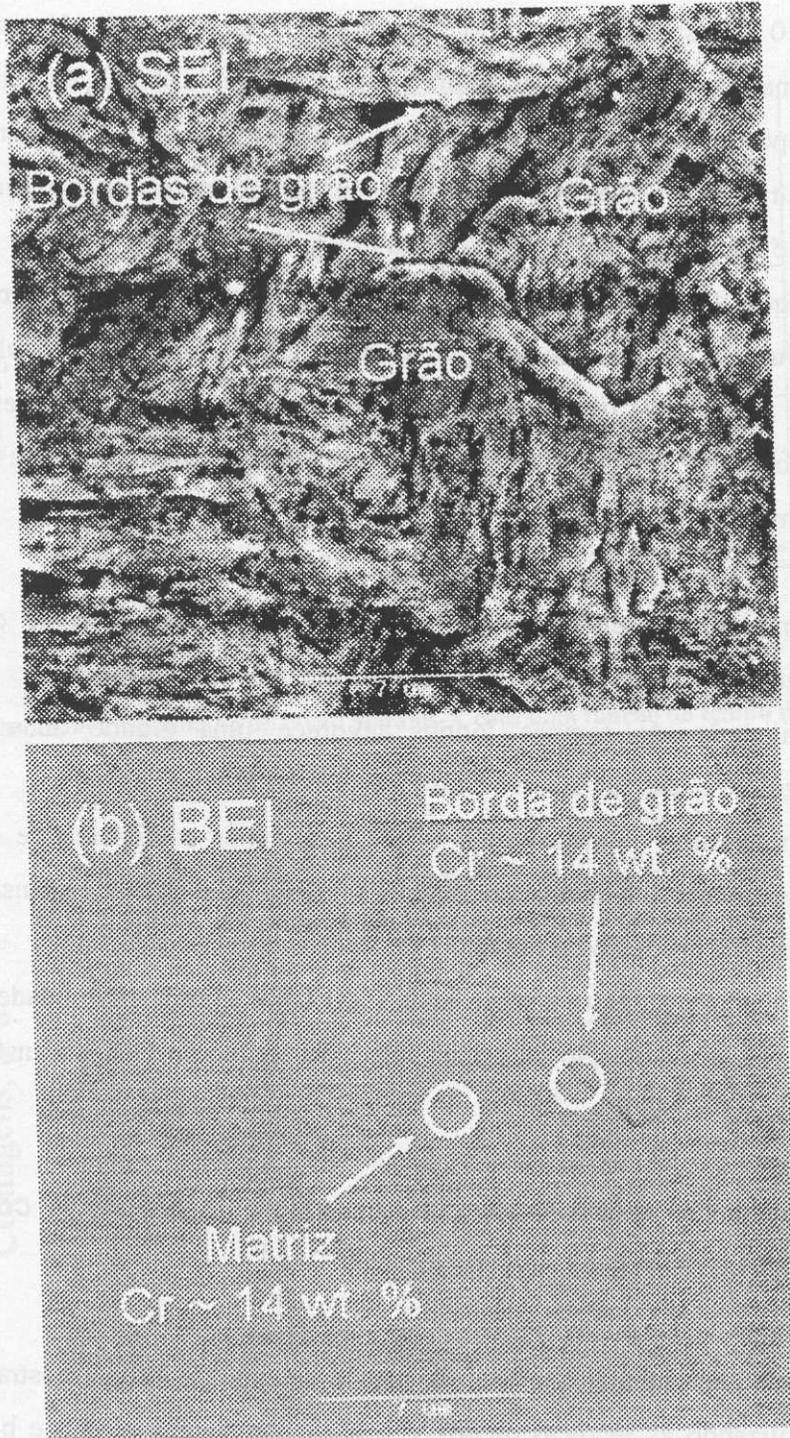


Fig. 10.4 a e b: Imagens da mesma superfície nitretada usando os modos SEI e BEI, respectivamente. A foto b possui informação química por EDS. A amostra foi implantada a 360°C durante 9 hr.

## Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

---

A análise morfológica da superfície no modo SEI mostra que os grãos aparecem bem definidos pelas bordas indicadas pelas setas na fig. 10.4a. Já o modo BEI apresenta uma informação da composição onde os tons mais escuros são atribuídos a uma maior concentração de elementos químicos mais leves. Claramente, as bordas de grãos na fig. 10.4b apresentam uma menor densidade de elementos devida à maior quantidade de defeitos intergranulares, o que diminui a intensidade dos elétrons retroespalhados. Visando obter uma informação quantitativa (i. e., a composição química dos principais elementos da liga), uma análise usando a sonda de EDS foi realizada sobre as mesmas imagens em diferentes zonas da amostra. De modo geral, as concentrações de Cr são as mesmas nas bordas de grão e na matriz (interior do grão) sendo ~ 14 wt % (lembramos que a concentração de Cr na liga AISI 420 é de ~ 13 wt. %). Os círculos da fig. 10.4b representam as regiões onde a medição foi realizada.

As figuras 10.5 a e b mostram a mesma imagem da superfície de uma amostra nitretada a 430°C durante 9 hr usando os modos elétron secundário (SEI) e retroespalhado (BEI), respectivamente.

Os mesmos grãos bem definidos pelas bordas são observados na fig. 10.5a. Aliás, uma grande diferença qualitativa é detectada na fig. 10.5b: pequenas bolinhas aparecem principalmente nas bordas dos grãos em tons escuros. Usando EDS, mediu-se uma maior concentração de Cr nesses precipitados que não estavam presentes nas amostras tratadas a 360°C e 9 hr (vide fig. 10.5b).

Finalmente, as figuras 10.6 a e b mostram a mesma imagem da superfície de uma amostra nitretada a 500°C durante 4 hr usando os modos elétron secundário (SEI) e retroespalhado (BEI), respectivamente. Nessas condições de tratamento, a superfície apresenta grandes mudanças. As bordas que definiam nitidamente os grãos nas temperaturas mais baixas desaparecem (vide fig. 10.4a e 10.5a) e os precipitados com maior conteúdo de cromo apresentam uma distribuição mais aleatória (vide fig. 10.6b).

Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

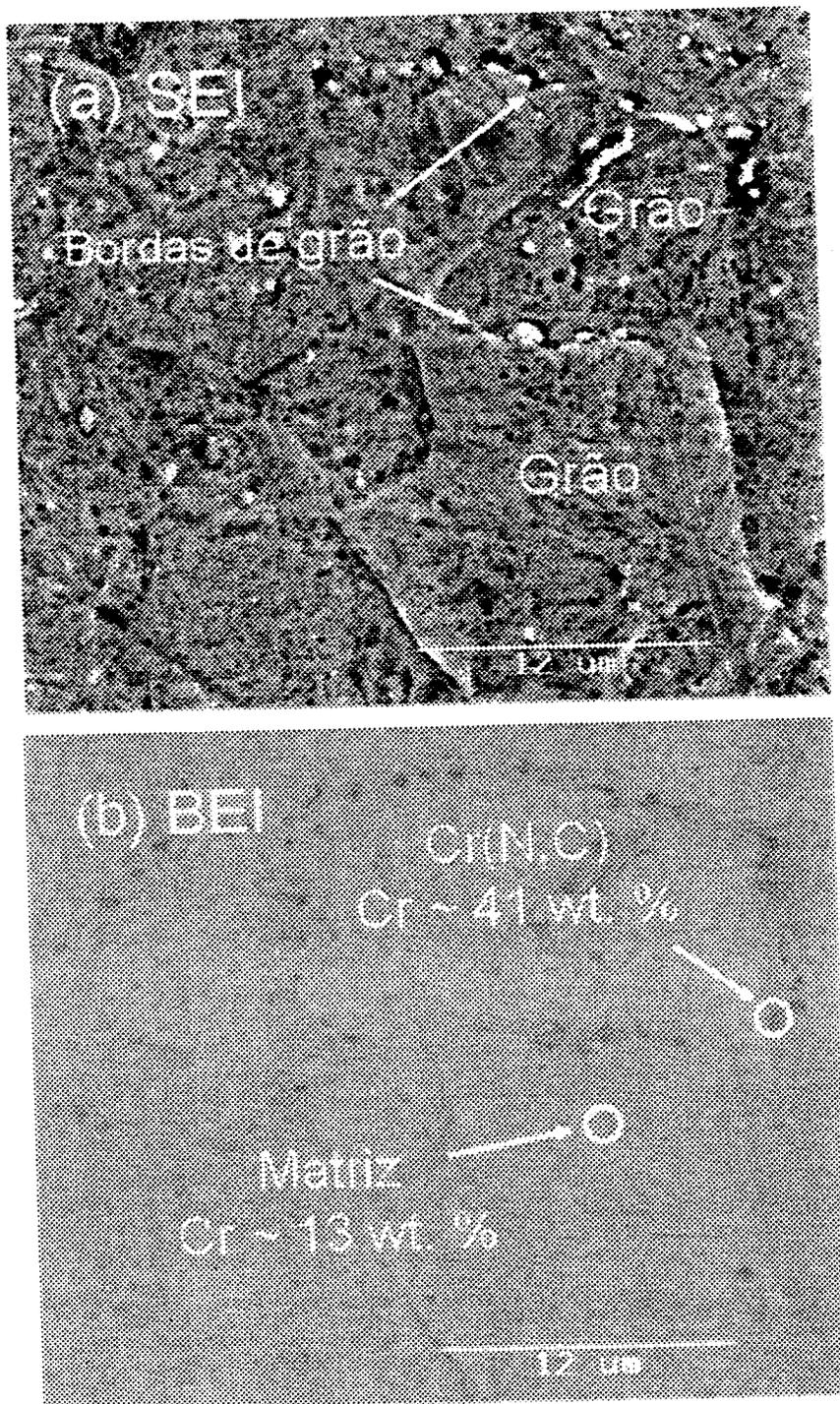


Fig. 10.5 a e b: Imagens da mesma superfície nitretada usando os modos SEI e BEI, respectivamente. A foto b possui informação química por EDS. A amostra foi implantada a 450°C durante 9 hr.

Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

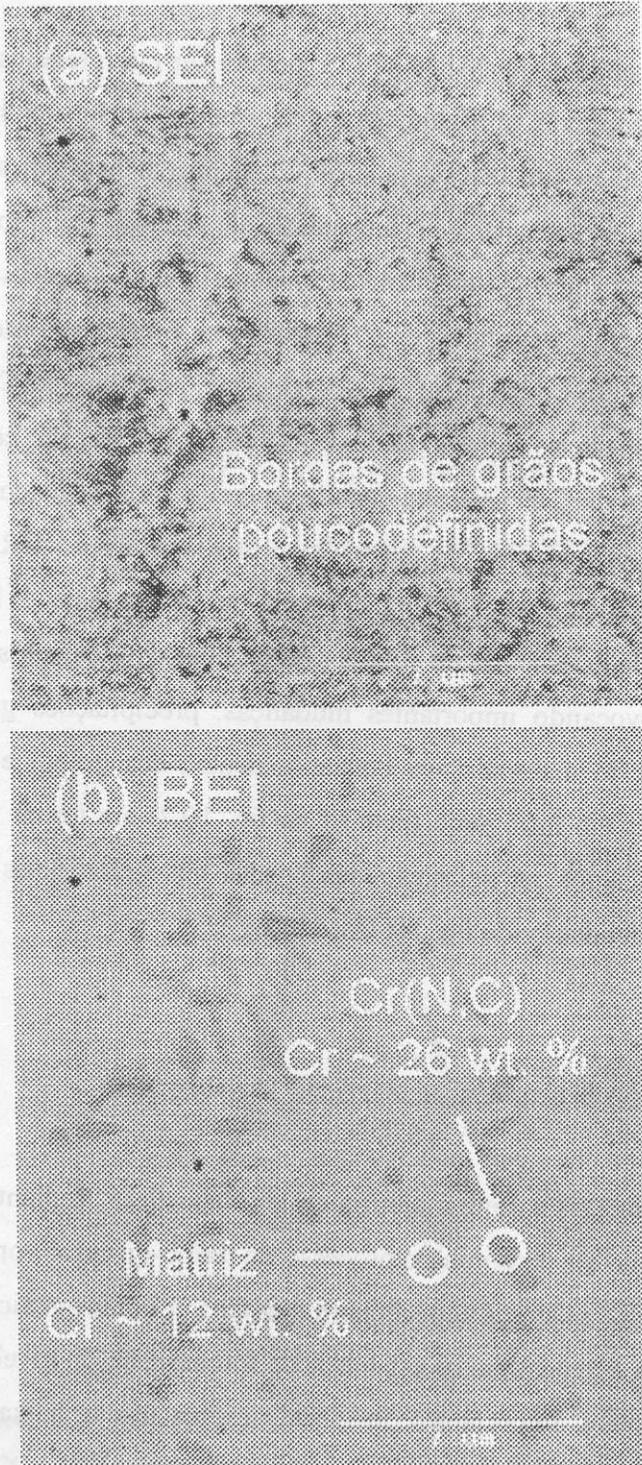


Fig. 10.6 a e b: Imagens da mesma superfície nitretada usando os modos SEI e BEI, respectivamente.

A foto b possui informação química por EDS. A amostra foi implantada a 500°C durante 4 hr.

## Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

---

Esses resultados, obtidos por MEV e EDS, podem ser interpretados no marco dos diagramas de difração de raios X apresentados anteriormente. Quando a liga AISI 420 é nitretada a temperatura relativamente baixa (360°C), o cromo mantém sua posição na rede cristalina (EDS na fig. 10.4b) e o nitrogênio se acumula na forma da fase  $\epsilon$ - $(Fe,Cr)N_3$ . A temperaturas intermediárias (430°C), o coeficiente de difusão do cromo é incrementado e os primeiros precipitados de CrN aparecem, preferencialmente nas bordas dos grãos. Note-se que o cromo precipita, principalmente, na forma de CrN ao invés de CrC, pela baixa concentração de carbono na liga. As bordas de grão são centros ideais de nucleamento na formação de CrN pela alta densidade de defeitos e espaços ociosos, além de serem lugares de alta concentração de nitrogênio. O diagrama de DRX da fig. 10.2 mostra o pico correspondente ao CrN na amostra tratada durante 9 hr. Finalmente, quando a liga é nitretada a temperatura relativamente alta, os elementos adquirem uma grande mobilidade provocando importantes mudanças: precipitações generalizadas de CrN em toda a matriz do material (nas bordas e dentro dos grãos) e degradação da martensita supersaturada em nitrogênio (fase M da fig. 10.2) em ferrita (vide fig. 10.3). Esses fatos são evidenciados na definição das bordas dos grãos pelas transformações generalizadas de fases obtidas (vide fig. 10.4a e 10.6a).

### **10.5 - Estrutura eletrônica da superfície implantada**

O conhecimento da estrutura eletrônica da superfície implantada é de muita importância uma vez que ele determina o processo de termo-difusão. Portanto, a estrutura dos níveis eletrônicos do caroço da superfície implantada com nitrogênio foi estudada por XPS. As figuras 10.7 a e b mostram os espectros de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio em dois casos importantes: material implantado a baixa (360°C) e alta temperatura (500°C), respectivamente.

Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

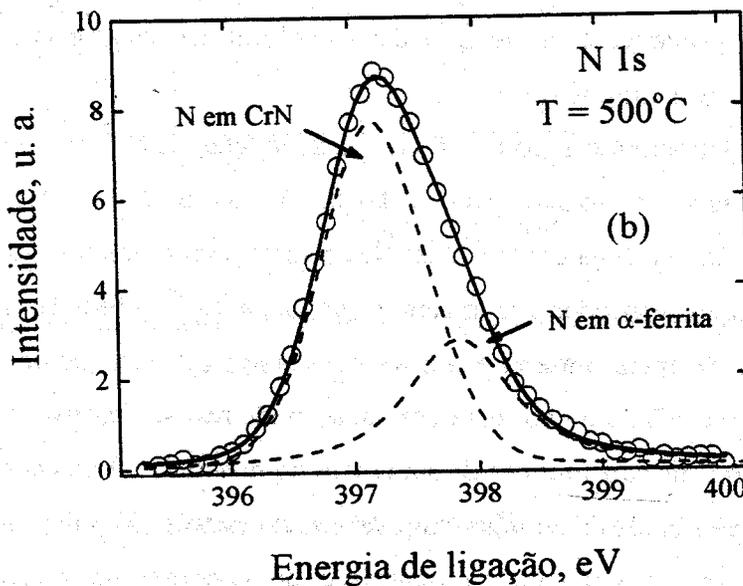
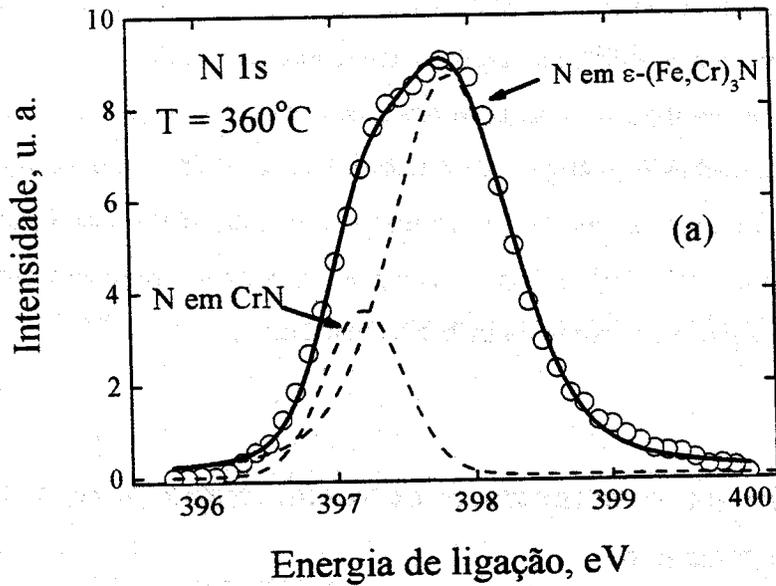


Fig. 10.7 a e b: Espectros de fotoemissão do nível eletrônico 1s do nitrogênio para duas superfícies implantadas a 360°C e 500°C respectivamente. A deconvolução dos picos é representada em cada caso.

## Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

---

Como explicado na seção 7.6, o pico P1 (~ 397 eV) representa os nitretos metálicos (após *sputtering* com feixe de argônio não é detectado o pico P2). O pico P1 está deslocado para menores energias de ligação em processos realizados a alta temperatura relativa. Além disso, ambos espectros estão ajustados considerando duas contribuições: CrN e  $\epsilon$ -(Fe,Cr)N<sub>3</sub> (o pico da ferrita ( $\alpha$ ) saturada com nitrogênio está localizado na mesma posição da fase  $\epsilon$ -(Fe,Cr)N<sub>3</sub>). Esse deslocamento, portanto, se deve à precipitação dos CrN, prévia segregação do cromo da matriz da martensita.

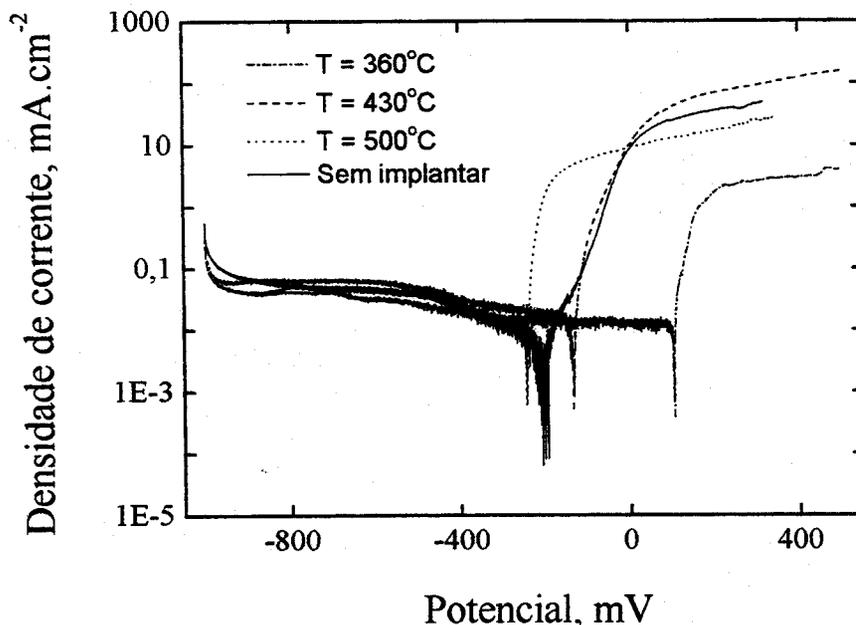
### 10.6 - Evolução da resistência à corrosão como uma função da temperatura do processo

As mudanças estruturais estudadas e analisadas nas seções anteriores são fundamentais para o objetivo final de entender a evolução da resistência à corrosão do material implantado com nitrogênio.

Medições eletroquímicas foram feitas visando entender o comportamento do material em um meio corrosivo para o ferro. A figura 10.8 mostra as curvas potenciodinâmicas da mudança da densidade de corrente como uma função do potencial elétrico aplicado entre eletrodos em materiais implantados a diferentes temperaturas. Basicamente, a curva apresenta três regiões importantes: (1) à esquerda se localiza a região passiva, de densidade de corrente constante, onde não se desenvolvem processos de dissolução dos metais constituintes da superfície do material, (2) no centro se localiza o ponto de menor densidade de corrente ou potencial de corte, e (3) à direita se localiza a região aonde um rápido aumento da densidade de corrente vai acompanhado por processos de oxidação na superfície metálica.<sup>[13]</sup> Aqui existem dois parâmetros de análise: o potencial de corte e a densidade de corrente (na região da direita da curva). O potencial de corte indica onde o processo de corrosão intergranular começa e potenciais mais positivos indicam comportamentos mais nobres (maior resistência à corrosão). A densidade de corrente, à direita da curva, indica, a quantidade de espécies metálicas que

## Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

se oxidam (dissolução), deixando o material e indo para a solução aquosa (maior densidade seria uma maior dissolução e uma menor resistência à corrosão). A fig. 10.8 mostra um deslocamento do potencial de corte para valores mais negativos com o aumento da temperatura do processo de implantação. A interpretação disso é que a resistência à corrosão cai com o aumento da temperatura de implantação de nitrogênio.



**Fig. 10.8:** Curvas potenciodinâmicas dos materiais implantados a diversas temperaturas e comparados ao material sem nitretar.

### 10.7 - Mecanismo de degradação da resistência à corrosão

A tabela 10-I mostra o potencial de corte dos materiais implantados com nitrogênio a diversas temperaturas. Pode-se ver que ele diminui (fica mais negativo) com a temperatura, evidenciando uma queda na resistência à corrosão.

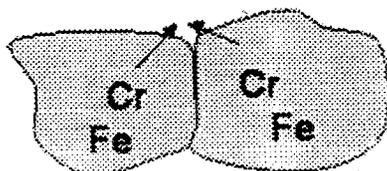
## Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão

Temperatura, °C	Potencial de corte, mV
360	104
430	- 132
500	- 245
Sem implantar	- 200

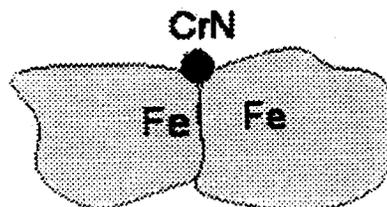
Tabela 10-I: Potencias de corte, extraídos das curvas potenciodinâmicas, dos materiais implantados a diferentes temperaturas.

Os resultados das mudanças estruturais com a temperatura trazem as ferramentas para construir um mecanismo de degradação da resistência à corrosão. A figura 10.9 mostra um esquema qualitativo do mecanismo proposto.

### 1. Segregação do Cr da matriz



### 2. Precipitação do CrN na borda de grão



### 3. Dissolução do Fe no meio aquoso

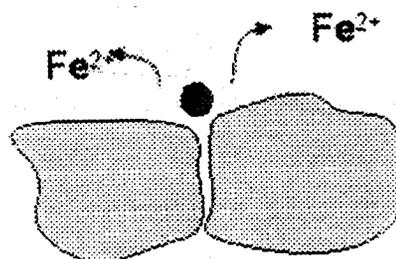


Fig. 10.9: Esquema do mecanismo de degradação da resistência à corrosão, baseado nos fatos experimentais apresentados no presente capítulo.

## **Efeito da temperatura de nitretação na estrutura: sua influência na resistência à corrosão**

---

A perda da resistência à corrosão começa nas bordas dos grãos, onde existe uma abrupta segregação do cromo da matriz martensítica. Esse efeito é chamado de sensibilização. Por último, a segregação massiva do cromo, a 500°C, produz uma queda ainda mais marcante da resistência à corrosão (vide tabela 10.1).

## Referências

---

- <sup>1</sup> B. A. Shedden, M. Samandi, and G. A. Collins, *Materials Sci. Forum* **189-190**, 435 (1995).
- <sup>2</sup> S. Mändl, R. Günzel, E. Richter, and W. Möller, *Surf. Coat. Tech.* **100-101**, 372 (1998).
- <sup>3</sup> C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (Seventh Ed., Wiley, USA, 1996).
- <sup>4</sup> D. E. Jiang and E. A. Carter, *Physical Review B* **67**, 214103 (2003)..
- <sup>5</sup> P. G. Shewmon, *Diffusion in solids* (McGraw Hill, New York, 1963).
- <sup>6</sup> S. Parascandola and W. Moller, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2194 (2000)
- <sup>7</sup> P. Kizler, G. Frommeyer, and R. Rosenkranz, *Z. Metallkd.* **85**, 705 (1994)
- <sup>8</sup> G. A. Collins, R. Hutchings, K. T. Short, J. Tendys, X. Li, and M. Samandi, *Surf. Coat. Tech.* **74-75**, 417 (1995).
- <sup>9</sup> M. Samandi, B. A. Shedden, T. Bell, G. A. Collins, R. Hutchings, and J. Tendys, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 935 (1994).
- <sup>10</sup> T. Koyano, H. Ikeda, R. Yoshizaki, K. Uehara, A. Tasaki, H. Ohtsuka, T. Takamasu, H. Wada, G. Kido, and T. Ohba, *Materials Transactions Jim* **41**, 923 (2000).
- <sup>11</sup> S. K. Kim, J. S. Yoo, J. M. Priest, and M. P Fewell, *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 380 (2003).
- <sup>12</sup> L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, (First Ed, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, Germany, 1985).
- <sup>13</sup> A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, (Second Ed., John Wiley & Sons, New York, 2001).

## CONCLUSÕES GERAIS

### 11.1 – Introdução

As conclusões gerais da presente tese se resumem ao efeito da pressão total, i. e., o livre caminho médio no espalhamento dos íons, à importância e à complementaridade da energia iônica e da densidade de corrente e aos efeitos do oxigênio, hidrogênio, deutério e temperatura nas propriedades micro e macroscópicas de superfície e de volume das ligas metálicas AISI 316 e 420 obtidas por implantação iônica de nitrogênio. A seguir apresentaremos as conclusões dos resultados e discussões desenvolvidos nos capítulos anteriores.

### 11.2 - Efeito do livre caminho médio e a pressão total no processo de nitretação

A pressão total em uma câmara de implantação iônica determina o livre caminho médio das espécies envolvidas, tais como íons, átomos e moléculas excitadas que formam parte do plasma. Esse parâmetro, que quantifica o espalhamento das partículas, é de vital importância no passo prévio à implantação de íons na superfície a ser modificada.

Para poder entender a influência da pressão total no livre caminho médio dos íons e seu efeito na nitretação, estudos variando a pressão total na câmara de implantação foram realizados sistematicamente. Desses estudos, um modelo do espalhamento elástico de íons que interagem com moléculas foi desenvolvido, visando calcular a distribuição de energia iônica em função do número médio de colisões que os íons sofrem até atingirem

a superfície do material. Assim, temos um modelo quantitativo que nos permite correlacionar o feixe de íons, sua distribuição de energia e seu efeito no processo de formação da camada implantada e de difusão.

### **11.3 - Efeito da energia iônica e da densidade de corrente no processo de nitretação**

A energia iônica e a densidade de corrente são duas variáveis intrínsecas dos processos que envolvem transporte de cargas. A energia iônica deve ser associada ao conteúdo energético da espécie a ser implantada no material, sendo várias vezes superior à agitação térmica dada pela temperatura do material. Por outro lado, a densidade de corrente está associada à concentração de espécies carregadas que atingem a superfície do material, podendo ser uma medida direta da concentração de nitrogênio e, por conseguinte, do potencial químico na superfície (força impulsora do processo de difusão).

Dentro do modelo qualitativo de implantação iônica de nitrogênio proposto, os íons penetram a superfície do material e logo após começam a difundir. Nesse processo, a zona de implantação se define como a região do material que vai desde a superfície até onde os íons perdem toda a energia cinética que traziam previamente. A espessura dessa zona é dada, basicamente, pela energia iônica e depende pouco do material. Por outro lado, a densidade de corrente fixa a concentração de nitrogênio e o potencial químico na zona de implantação e a espessura na zona de difusão. A energia iônica e a densidade de corrente possuem papéis complementares.

Por ser a densidade de corrente o gerador do gradiente de concentrações, o processo de difusão é controlado fundamentalmente por esse parâmetro. Os perfis de dureza e, por conseguinte, os perfis de concentração de nitrogênio, não dependem fortemente da energia iônica, mas da densidade de corrente. Portanto, a espessura da camada nitretada (zona de difusão) é diretamente proporcional à densidade de corrente do processo.

### 11.4 - Efeito do oxigênio na nitretação iônica

O oxigênio é geralmente um gás residual presente na atmosfera das câmaras de nitretação a plasma. Ele interage com a superfície criando óxidos, i. e., a denominada barreira de potencial do processo de implantação iônica de nitrogênio, diminuindo a quantidade de nitrogênio que difunde para o interior do material e, conseqüentemente, comprometendo o processo. Essa barreira é formada pela absorção do oxigênio nos sítios ativos da superfície seguindo uma isoterma de Langmuir. A estrutura química da barreira apresenta uma mistura de óxidos e hidróxidos de ferro e cromo, assim como uma formação de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ).

O mecanismo da diminuição de nitrogênio implantado pelo aumento da citada barreira pode ser interpretado à luz da idéia dos sítios ativos. Nela, a superfície é dividida em uma série uniforme de sítios equivalentes de absorção e por aumento da pressão parcial de oxigênio na câmara, ele se absorve ao concorrer pelos sítios ativos previamente utilizados pelo nitrogênio. O mecanismo limitante é, portanto, a degradação dos nitretos metálicos superficiais, principalmente os compostos ferrosos tais como  $\text{FeN}_x$  e  $\gamma\text{N}$  (termodinamicamente menos estáveis que o  $\text{CrN}$ ), devido à formação de óxidos metálicos ( $\text{MeO}_x$ ) e de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ).

O efeito do oxigênio pode ser dividido em três regimes: (R1) regime de *sputtering*, onde o conteúdo de oxigênio na superfície é muito baixo e o efeito do *sputtering* remove a fina camada de óxidos e o metal base, (R2) regime de absorção, onde o oxigênio é absorvido seguindo uma isoterma de Langmuir formando óxidos metálicos, ou seja, uma barreira de potencial para a penetração de nitrogênio, (R3) regime intermediário, onde a pressão parcial de oxigênio ainda não atrapalha a implantação de nitrogênio e diminui a taxa de *sputtering* com o conseqüente aumento de retenção de nitretos metálicos na superfície, tendo, portanto, um efeito benéfico.

## **Conclusões gerais**

---

Por último, foi demonstrado que a espessura da camada nitretada depende inversamente do recobrimento de oxigênio na superfície, i. e., quanto maior é a barreira de potencial superficial menor é a espessura da camada nitretada.

### **11.5 - Efeito do hidrogênio na nitretação iônica**

O hidrogênio é utilizado conjuntamente com o nitrogênio no processo de nitretação iônica devido à presença de oxigênio. O papel principal do hidrogênio no processo de nitretação iônica é a remoção do oxigênio absorvido na superfície do material.

O hidrogênio atua como um redutor químico, eliminando oxigênio e enriquecendo a superfície de nitretos metálicos. No modelo proposto, neste trabalho, a remoção do oxigênio se faz via formação de água. Quantificando o fluxo de hidrogênio que chega à superfície e a quantidade de oxigênio removido, é possível propor uma lei fenomenológica da remoção do oxigênio a partir do hidrogênio que atinge a superfície durante o processo de implantação de nitrogênio. O modelo define um tempo característico, envolvendo os processos de formação de hidretos metálicos, reação de formação de água e desorção da molécula de água.

O enriquecimento de nitretos metálicos na superfície pode ser interpretado pelo modelo de sítios ativos, delineado acima, onde o hidrogênio ajuda a remover um oxigênio e deixa um sítio livre para o nitrogênio. Finalmente, o aumento do potencial químico de nitrogênio incrementa a difusão dele no material e, conseqüentemente, a dureza em profundidade e a espessura da camada nitretada.

### **11.6 - Efeito do deutério na nitretação iônica**

O deutério usado neste trabalho é uma inovação original no processo de remoção de oxigênio de uma superfície metálica enquanto um processo de implantação iônica de nitrogênio é realizado.

Fisicamente, o deutério, quando comparado ao hidrogênio, aumenta o conteúdo de nitretos metálicos e ao mesmo tempo diminui a quantidade de óxidos de nitrogênio na superfície implantada. Além disso, produz uma agressiva remoção do oxigênio presente na superfície. Como é de se esperar, a melhora do conteúdo de nitretos metálicos na superfície produz um aumento do potencial químico e, por conseguinte, um incremento na velocidade de difusão, o que rende maiores perfis de dureza. Podem-se obter durezas até 30 % maiores usando deutério em relação ao uso de hidrogênio no mesmo processo.

Essas importantes mudanças originadas pelo uso do deutério são explicadas pelo efeito isotópico. O deutério forma hidretos metálicos pesados na superfície. Aproximando a ligação química por um oscilador harmônico, obtém-se que a energia de ativação do processo de dissociação é maior no caso de deutério pela menor energia do ponto zero. Quimicamente, isso produz uma maior retenção do deutério na superfície aumentando assim a velocidade da reação de formação de água.

Esse efeito possui múltiplas aplicações, mas existem dois alvos importantes: (1) adaptação das plantas industriais para o uso do deutério, o que renderia fazer processos em menores tempos ou viabilizar alguns sistemas de ligas ferrosas onde o alto conteúdo de óxidos superficiais proíbe a nitretação por plasma de nitrogênio, (2) desenvolvimento de processos para novas ligas não ferrosas que possuem óxidos metálicos estáveis na superfície tais como titânio, de grande uso no campo dos biomateriais.

### ***11.7 - Influência da temperatura na estrutura e na resistência à corrosão dos materiais nitretados***

A temperatura produz mudanças estruturais muito importantes, repercutindo nas propriedades mecânicas e na reatividade química da superfície do material. No caso específico da liga AISI 420, achou-se a “janela” de processo na qual o material melhora

## Conclusões gerais

---

suas propriedades mecânicas sem perder sua resistência à corrosão quando nitretada pela técnica PI<sup>3</sup>.

A temperaturas baixas de implantação iônica (360°C), forma-se principalmente a fase  $\epsilon\text{-FeN}_3$ , não se produzem mudanças na microestrutura do material e não há segregação de cromo. Essa fase compacta melhora a resistência à corrosão do material modificado.

A temperaturas intermediárias de implantação iônica (430°), forma-se a fase martensita expandida (martensita original saturada de nitrogênio) e detecta-se uma leve precipitação de CrN. A microestrutura original muda pela precipitação de CrN nas bordas dos grãos, o que se traduz em uma queda na resistência à corrosão.

A temperaturas altas de implantação iônica (500°), formam-se as fases ferrítica ( $\alpha\text{-Fe}$ ) e CrN. A microestrutura muda radicalmente e importantes segregações aleatórias de cromo se produzem, precipitando na forma de CrN. Nesse caso, a resistência à corrosão é totalmente perdida.

### **11.8 - Utilidades deste trabalho**

Sob um ponto de vista científico, o presente trabalho apresenta um estudo apurado da fisico-química dos processos envolvidos na implantação de nitrogênio em ligas metálicas, em especial as ligas comerciais AISI 316 e 420.

Os efeitos do livre caminho médio, energia iônica, densidade de corrente, temperatura, oxigênio, hidrogênio e deutério no processo de implantação iônica de nitrogênio são analisados e interpretados utilizando-se modelos propostos pela física aplicada e fisico-química. As observações das propriedades superficiais dos materiais modificados são correlacionadas com as propriedades de volume do material, visando à construção de modelos que tenham aplicação geral.

Sob um ponto de vista tecnológico, o presente trabalho traz informação valiosa na otimização dos processos utilizados em equipamentos industriais. O conhecimento das condições de trabalho tais como pressão parcial de oxigênio, proporção de hidrogênio na

## Conclusões gerais

mistura gasosa, pressão total na câmara e temperatura podem ser estabelecidas usando-se os resultados da presente tese e aplicados diretamente em processos de modificação de superfícies baseados a plasma.

É importante salientar que a inovação tecnológica introduzida com a patente desenvolvida do processo de nitretação a plasma na presença de deutério, pode abrir novos caminhos nas tecnologias em uso como também possibilidades de novos processos ainda vedados a ligas metálicas com alto conteúdo de óxidos superficiais.

### **11.9 - Perspectivas futuras**

As tecnologias que envolvem plasma possuem um alto potencial de aplicações no Brasil. As pesquisas na área, embora tenham começado no primeiro mundo faz 30 anos, estão, atualmente, se espalhando nos países periféricos, fato que consolida a troca das velhas tecnologias de nitretação a gás e banhos de sais fundidos pelas mais modernas baseadas a plasma. Além disso, as vantagens que apresentam, quando comparadas aos processos tradicionais, ratificam a futura hegemonia do plasma nos processos termoquímicos de modificação de superfícies.

Os conhecimentos científicos que se possuem hoje em dia são importantes, desde que se conhecem os efeitos da energia iônica, densidade de corrente, mistura de gasosa, oxigênio e hidrogênio. Por outro lado, mais pesquisas são necessárias para entender as propriedades mecânicas dos materiais modificados em relação a suas propriedades nano e microscópicas, para abrir para novos alvos de aplicação e inovações tecnológicas.

O deutério aparece como uma inovação capaz de trazer novos caminhos, adaptando equipamentos já existentes no mercado para o uso desse elemento ou criando novos processos para ligas ferrosas ou não ferrosas que ainda não são tratadas por estas tecnologias. Resta fazer um estudo de custos que viabilize o uso do deutério. Nesse sentido, pode-se pensar na recuperação do deutério na saída dos gases da câmara para reduzir as despesas.

## Conclusões gerais

Finalmente, pode-se destacar que uma visão das mudanças na nanoestrutura das ligas modificadas por esses tratamentos que seja ligada à explicação das propriedades macroscópicas desses materiais, como as propriedades mecânicas, trará um entendimento detalhado e geral que fará possível o planejamento de processos por plasma muito especializados e à medida das exigências necessárias. Por último, o setor dos biomateriais é um interessante alvo dessas tecnologias bem controladas e limpas, dado o alto valor agregado dos materiais envolvidos.

**A.1 - Medida da concentração atômica por XPS**

A área definida por um pico é dada por sua distribuição espectral centrada em  $E_\alpha$  (a energia da linha do elemento  $\alpha$ ), obviamente com a eliminação das contribuições secundárias como *background* e outras perturbações. As densidades atômicas,  $N_\alpha$ , são proporcionais a estas áreas e uma equação para quantificá-las pode ser obtida através de uma relação de comparação das intensidades (número de fotoelétrons registrados por unidade de área e unidade de tempo) dos picos dos elementos que constituem a amostra. Podemos escrever a intensidade de um pico através da equação (A-I).<sup>[1]</sup>

$$I_\alpha = I_\alpha^0 \sigma_\alpha^j(h\nu) L_\alpha(\gamma) N_\alpha \lambda_\alpha(E_\alpha) T(E_\alpha) \tag{A-I}$$

em que  $I_\alpha^0$  é a intensidade da radiação incidente,  $\sigma_\alpha^j(h\nu)$  é seção de choque de fotoionização de um nível caracterizado por  $j$ ,  $L_\alpha(\gamma)$  é a eficiência angular de detecção (dependente do ângulo formado entre a direção do fóton incidente e a normal do analisador,  $\gamma$ ),  $\lambda_\alpha$  é o livre caminho médio dos fotoelétrons descrito como  $\lambda_\alpha = 0,41a^{3/2} E_\alpha^{-1/2}$ , e  $T(E_\alpha)$  representa a função de transmissão do analisador (eficiência).<sup>[2]</sup>

A área  $A_\alpha$  definida pelo pico pode ser escrita como  $\int I(E)dE$ . Considerando que  $I_\alpha^0$  é proporcional ao número de varreduras,  $N_v^\alpha$ , que  $L_\alpha(\gamma)$  é constante para todos os elementos, que  $T(E_\alpha) \propto E_\alpha^{-0,8}$  e que o modo de operação do analisador é o mesmo em todas as condições de análise teremos:

$$N_{\alpha} \propto \frac{A_{\alpha} \cdot E_{\alpha}^{0.3}}{n_{\nu}^{\alpha} \cdot \sigma_{\alpha}^j(h\nu)} \quad (\text{A-II})$$

A expressão para as concentrações dos elementos é então:

$$C_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} = \frac{\left( \frac{A_x \cdot E_x^{0.3}}{n_{\nu}^x \cdot \sigma_x^j(h\nu)} \right)}{\sum_i \left( \frac{A_i \cdot E_i^{0.3}}{n_{\nu}^i \cdot \sigma_i^j(h\nu)} \right)} \quad (\text{A-III})$$

$x$  é o índice do elemento para a qual a concentração é determinada e a soma é estendida a todos os elementos do material estudado.

Usamos  $\sigma_i^j(h\nu)$  determinados por Scofield e as áreas medidas após extração do *background* pelo método de Shirley.<sup>[3]</sup> A energia de raios-x usada é  $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$  correspondente à linha  $K_{\alpha}$  do Al. Os valores encontrados para as concentrações,  $C_x$ , estão geralmente dentro de uma faixa de 10 a 20 % de precisão.<sup>[4]</sup>

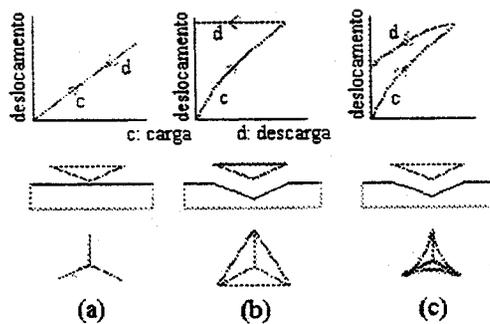
## A.2 - O método de Oliver e Pharr

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação das propriedades de deformação plástica dos materiais, principalmente da dureza ( $H$ ) e do módulo de elasticidade ( $E$ ) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Em uma medida de nanodureza, uma força (carga)  $P$  é aplicada a um indentador (uma ponta de diamante com uma determinada forma) em contato com a superfície da amostra.

## Apêndice

Geralmente isto é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor Máximo  $P_{max}$ . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga sob controle é retirada ficando impressa sua marca na amostra (impressão residual).

Baseada no grau da indentação, esta pode ser classificada como elástica, totalmente plástica ou elástica-plástica. Na figura A.1 estão esquematizadas estas respostas em curvas carga-descarga, vistas lateral e em profundidade, das indentações resultantes com uma ponta de diamante tipo Berkovich.



**Figura A.1: De acima para baixo: curvas carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica-plástica.**

Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga aplicada  $P$ . Exemplos típicos de curvas de profundidade versus carga são mostrados na figura A.2 para duas amostras: alumínio e quartzo fundido. Vemos que esta última mostra uma pronunciada recuperação elástica entanto que o alumínio apresenta uma forte deformação plástica.

As cargas aplicadas em materiais não muito duros são da ordem de mN. Para materiais extremamente duros a força pode se estender até alguns Newtons. No limite a aplicação da indentação pode ser feita contra uma amostra de diamante obtendo-se nesse caso a transformação diamante-grafite.

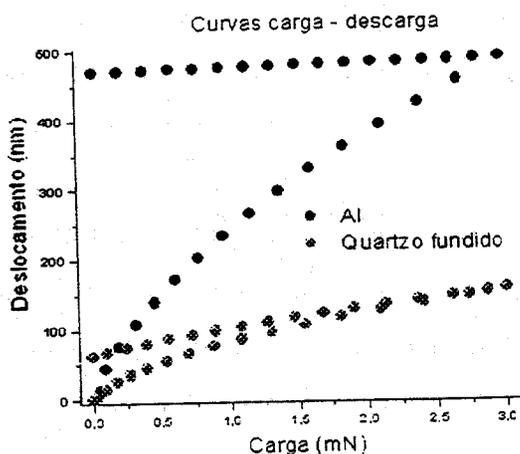
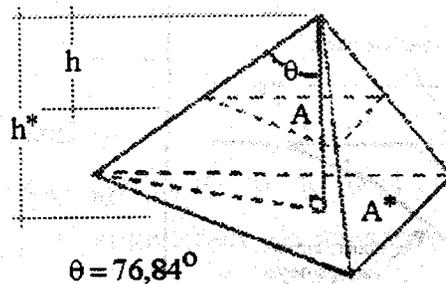


Figura A.2: Curvas carga–descarga para alumínio e quartzo fundido com iguais forças aplicadas.

Observamos que quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original. Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga (como no caso do Al, Fig. A.2). Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas do material, pode ocorrer um certo grau de recuperação (como no quartzo fundido). A análise desta recuperação elástica após a retirada da carga fornece uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra.

### *Indentador tipo Berkovich*

Um indentador ideal do tipo *Berkovich* é uma pirâmide de três lados com cada lado formando um ângulo de  $65,3^\circ$  com um plano normal à base da pirâmide (neste caso triangular ainda que poderia ser quadrado também) ou  $76,84^\circ$  com a altura. Como mostrado na figura A.3, podemos relacionar a área que deixaria uma indentação totalmente plástica com a profundidade de penetração  $h$ :



**Figura A.3: Pirâmide tipo Berkovich no caso ideal. Na realidade a ponta tem um raio de curvatura que deve ser menor de 100 nm para obter medidas de indentação adequadas.**

$$\frac{A^*}{h^{*2}} = \frac{A}{h^2} = 23,76 \rightarrow A = 23,76 \cdot h^2 \quad (\text{A-IV})$$

pois  $A^* = (\sqrt{3}/4) \cdot (2h^* \tan(76,84^\circ) \text{Sen}(60^\circ))^2$ :

### **Determinação da dureza**

Nesta discussão nos baseamos nos parâmetros definidos na figura A.4 para deduzir as relações de determinação da dureza pelo método de Oliver e Pharr.<sup>[5]</sup> Esta corresponde ao caso geral de indentação elástica-plástica representada na figura A.1 (c).

Diferentes profundidades são associadas a uma determinada indentação. Entre estas temos:

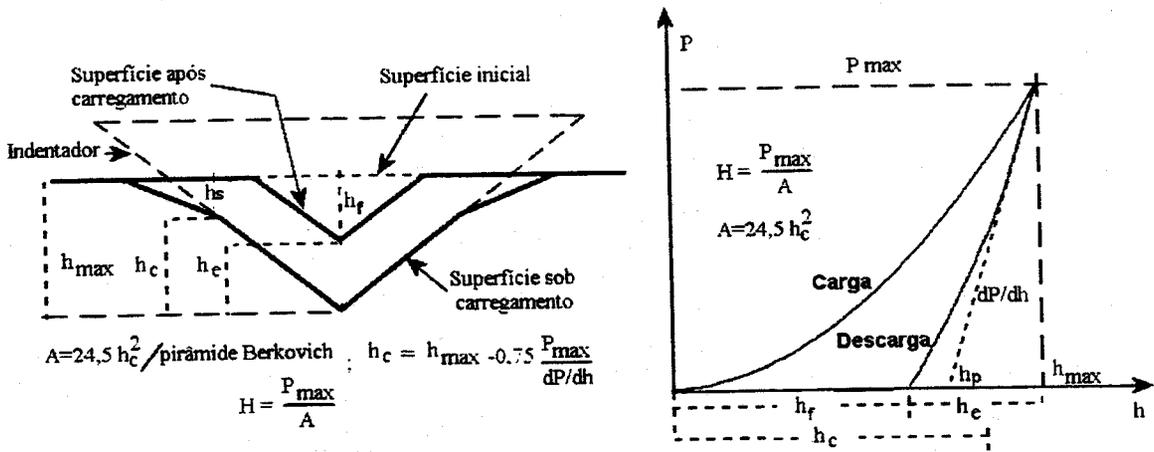


Figura A.4: Parâmetros utilizados para a dedução das relações que determinam a dureza de um material

$h_f$  : profundidade de impressão residual (depois da recuperação elástica),

$h_c$  : profundidade de contato (em que o indentedor está realmente em contato com o material),

$h_s$  : profundidade de depressão da amostra ao redor do indentedor ( $h_s = h - h_c$ ),

$h_{\max}$  : profundidade de penetração do indentedor,

$h_p$  : profundidade por extrapolação.

Como na realidade, um material não é perfeitamente plástico e a ponta do indentedor não é ideal, ao invés da expressão (A-IV), a área projetada se relaciona com a profundidade de contato através da expressão:

$$A = A(h_c) = 24,5h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + \dots \quad (A-V)$$

Uma vez conhecida a profundidade de contato  $h_c$  (também conhecida como profundidade plástica) definida na fig. A.4 e a geometria do indentedor, determina-se a área projetada  $A$ , isto é, a área da indentação quando  $P = P_{\max}$ .

Com isto, pode-se então obter a dureza do material usando a equação:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (\text{A-VI})$$

É interessante comentar que na prática, devido a imperfeições e ao desgaste do indentador, a relação entre a profundidade de contato e a área projetada deve ser determinada periodicamente em um material (normalmente quartzo) com  $H$  e  $E$  conhecidos.

A análise dos resultados obtidos com o indentador *Berkovich* (o tipo mais comumente empregado) é geralmente feito usando o método desenvolvido por *Oliver e Pharr* e que teve sua origem em um modelo inicialmente desenvolvido por *Doerner e Nix*.<sup>[5]</sup> Neste método o efeito de indentadores não perfeitamente rígidos é levado em consideração com a introdução do chamado módulo elástico reduzido  $E_r$ , definido pela equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{A-VII})$$

em que  $\nu_s$  e  $\nu_i$  são, respectivamente, as razões de Poisson (definida como a razão entre as deformações específicas transversal e longitudinal) da amostra e do indentador respectivamente e  $E_i$  é o módulo de Young do indentador. No nosso caso, com uma ponta de diamante,  $E_i = 1141$  GPa e  $\nu_i = 0,07$ .

Ainda segundo *Oliver e Pharr*, a profundidade de contato está relacionada à profundidade máxima por:

$$h_c = h_{\max} - 0,75 \frac{P_{\max}}{S} \quad (\text{A-VIII})$$

onde a grandeza  $S$ , denominada rigidez do material, é obtida a partir da inclinação da porção inicial da curva de descarga (Fig. A.4) ou seja,

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (\text{A-IX})$$

para o qual é feito o ajuste da curva de descarga mediante:  $P = \alpha(h - h_f)^m$  com  $\alpha$  e  $m$  como parâmetros de ajuste. Com isto, uma vez determinado  $h_c$ , pode-se obter a área projetada  $A$  e então determinar a dureza do material através da expressão (A-VI).

Finalmente, o módulo reduzido pode ser obtido a partir da expressão

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} S \quad (\text{A-X})$$

### **A.3 – Dependência do livre caminho médio com a pressão gasosa**

Usando a teoria cinética dos gases ideais podemos calcular a frequência de colisões íon-molécula ( $Z_{NH}$ ). Considerando o modelo simplificado das esferas rígidas (boa aproximação a baixa pressão) e supondo que todas as moléculas H estão em repouso e o íon N se movimenta com  $\langle V_{NH} \rangle$  constante (vide figura A.5), onde  $\langle V_{NH} \rangle$  é a velocidade média dos íons N relativa às moléculas H no gás real com todas as espécies em movimento, podemos calcular  $Z_{NH}$ .

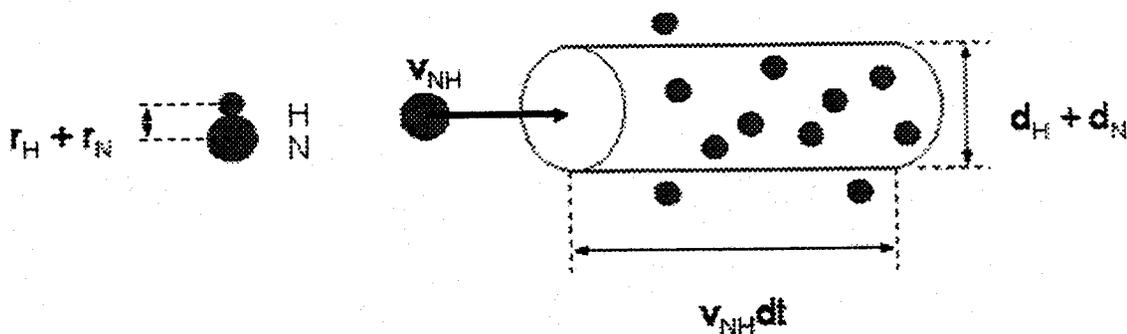


Fig. A.5: Esquema ilustrativo do processo de colisão íon-molécula

Sendo  $d_N$  e  $d_H$  os diâmetros e  $r_N$  e  $r_H$ , os raios das espécies envolvidas, o íon N em movimento colidirá com uma molécula H sempre que a distância entre seus centros esteja dentro de  $r_N + r_H$ . Imaginemos um cilindro de raio  $r_N + r_H$  centrado no íon N em movimento. No tempo  $dt$ , o íon atravessará uma distância  $\langle v_{NH} \rangle \cdot dt$  e varrerá um cilindro de volume  $\pi \cdot (r_N + r_H)^2 \cdot \langle v_{NH} \rangle \cdot dt = V_{cil}$ . O íon N em movimento colidirá com todas as moléculas H cujos centros estejam dentro do cilindro. Como as moléculas H estão uniformemente distribuídas na câmara de volume  $V$ , o número de moléculas H com seus centros no cilindro é igual a  $(V_{cil}/V) \cdot N_H$  e esse seria o número de colisões entre o íon N e as moléculas H no tempo  $dt$ . O número de colisões por unidade de tempo é, então,  $Z_{NH} = (V_{cil}/V) \cdot N_H/dt$  e:<sup>[6]</sup>

$$Z_{NH} = (N_H/V) \cdot \pi \cdot (r_N + r_H)^2 \cdot \langle v_{NH} \rangle \quad (\text{A-XI})$$

Para completar a dedução necessitamos  $\langle V_{NH} \rangle$ . Mediante considerações geométricas chegamos na seguinte fórmula:<sup>[7]</sup>

$$\langle V_{NH} \rangle = (\langle V_N \rangle^2 + \langle V_H \rangle^2)^{1/2} \quad (\text{A-XII})$$

onde  $\langle V_H \rangle$  é dada pela distribuição de velocidades de Maxwell e  $\langle V_N \rangle$  é dada pela energia cinética média do feixe de íons.

Como último passo, derivaremos o livre caminho médio do íon N em uma atmosfera de moléculas H. Considerando a velocidade média do íon N como  $\langle V_N \rangle$ , em um tempo  $t$ , a distância que percorre o íon é  $\langle V_N \rangle \cdot t$  e o número de colisões que produz é  $Z_{NH} \cdot t$ . Então, a distância média percorrida por um íon N entre colisões é:

$$\lambda_N = \langle V_N \rangle / Z_{NH} \quad (\text{A-XIII})$$

### **A.4 - Energia transferida em um choque elástico**

Supondo que o espalhamento é fundamentalmente elástico (conservação da energia cinética), a figura A.6 mostra um esquema da uma colisão binária íon-molécula, considerando a massa  $m_H$  estacionária.

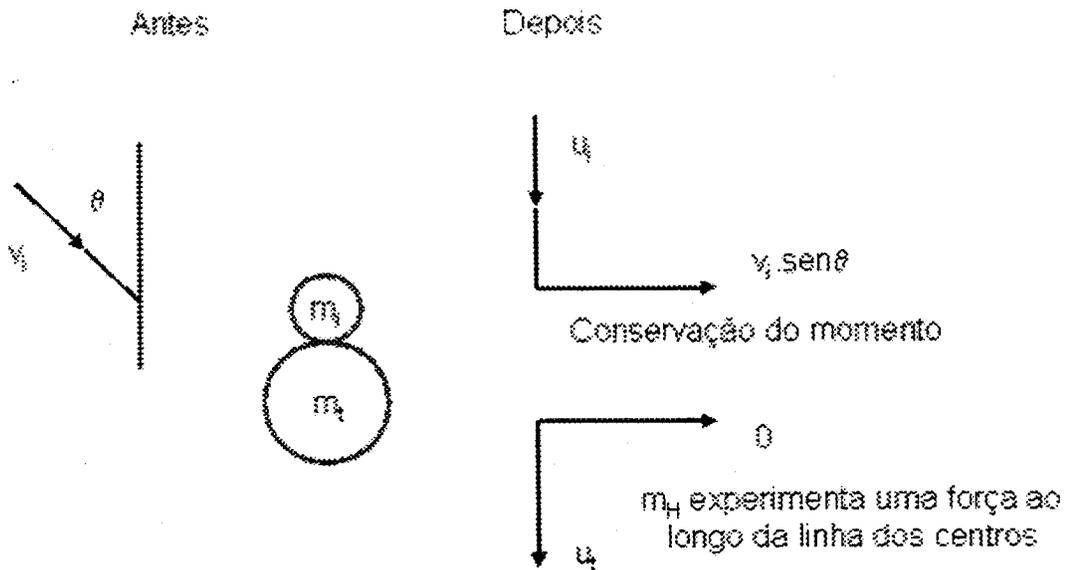


Fig. A.6: Componentes da velocidade antes e depois de uma colisão elástica.

Trabalharemos com um sistema de coordenadas no laboratório. Para uma colisão binária do íon N de massa  $m_N$  e velocidade  $v_N$  com uma molécula estacionária H de massa  $m_H$  pela conservação do momento linear e da energia temos:

$$m_N \cdot v_N \cdot \cos\theta = m_N \cdot u_N + m_H \cdot u_H \tag{A-XIV}$$

$$\frac{1}{2}(m_N \cdot v_N^2) = \frac{1}{2}[m_N(u_N^2 + v_N^2 \cdot \sin^2\theta)] + \frac{1}{2}(m_H \cdot u_H^2) \tag{A-XV}$$

Eliminando  $u_N$  da eq. A-XIV usando a A-XV;

$$m_N \cdot v_N^2 \cdot \cos^2\theta = (m_N/m_H^2) \cdot (m_N \cdot v_H \cdot \cos\theta - m_H \cdot u_H)^2 + m_H \cdot u_H^2 \tag{A-XVI}$$

Então, a fração da energia transferida da massa  $m_N$  à massa  $m_H$  é:

$$E_H / E_N = [1/2(m_H u_H^2)] / [1/2(m_N v_N^2)] = [4 \cdot m_N m_H / (m_N + m_H)^2] \cdot \cos^2 \theta \quad (\text{A-XVII})$$

### A.5 - A isoterma de Langmuir: dedução a partir de considerações cinéticas

$$R_{ads} = [f(n) \cdot P / (2\pi m k T)] \exp(-E_{ads} / kT) \quad (\text{A-XVIII})$$

$$R_{des} = v \cdot \dot{f}(n) \cdot \exp(-E_{des} / kT) \quad (\text{A-XIX})$$

No estado estacionário,  $R_{ads} = R_{des}$ , então:

$$P \cdot f(n) / \dot{f}(n) = C(T) \quad (\text{A-XX})$$

onde  $f(n)$  e  $\dot{f}(n)$  são fatores pré-exponenciais que dependem do recobrimento da superfície e  $C(T)$  uma constante que depende da temperatura. Do esquema apresentado na fig. 7.3, o seguinte caso simples de absorção reversível molecular pode ser proposto;



Nestas circunstâncias o modelo supõe que a cinética do processo de absorção é proporcional à concentração de sítios ativos livres e a cinética do processo de desorção é proporcional à concentração das espécies absorvidas. Matematicamente temos;

$$f(n) = c \cdot (1 - \theta) \quad (\text{A-XXII})$$

$$f'(n) = c' \cdot \theta \quad (\text{A-XXIII})$$

Substituindo (A-XXII) e (A-XXIII) em (A-XX), obtemos;

$$[P \cdot (1 - \theta)] / \theta = B(T) \quad (\text{A-XXIV})$$

onde  $B(T) = (c'/c) \cdot C(T)$ . Considerando  $b = 1 / B(T)$ , chegamos à expressão mais comum da isoterma de Langmuir;

$$\theta = b \cdot P / (1 + b \cdot P) \quad (\text{A-XXV})$$

O último suposto do modelo é que a entalpia de absorção é independente do grau de recobrimento da superfície, isto é, que não existem interações espécie absorvida-espécie absorvida.

### **A.6 - Fluxo de moléculas de oxigênio sobre uma superfície**

Procedemos agora a quantificar o fluxo de oxigênio que chega à superfície usando a teoria cinética dos gases ideais. Considerando uma parede de área  $A$  perpendicular ao eixo  $x$  e uma partícula com velocidade entre  $0$  e  $+\infty$  que baterá contra ela em um tempo  $\Delta t$  si se encontra dentro da distância  $v_x \Delta t$ . Portanto, todas as partículas do volume  $A v_x \Delta t$  com velocidades positivas baterão na parede no intervalo  $\Delta t$ . O número médio total de colisões neste intervalo é, portanto, o valor médio deste volume multiplicado pela densidade numérica de partículas ( $N$ );

## Apêndice

$$\text{Número de colisões} = N.A.\Delta t \int_0^{\infty} v_x \cdot f(v_x) dv_x \quad (\text{A-XXVI})$$

A integral da fórmula (A-XXVI) pode ser calculada utilizando a distribuição de velocidades de Maxwell e, portanto, chegamos à expressão para o número de colisões por unidade de tempo e de área;

$$Z_w = (N/V) \cdot (k \cdot T / 2 \cdot p \cdot m)^{1/2} = (1/4) \cdot c \cdot N/V \quad (\text{A-XXVII})$$

onde  $c$  é a velocidade média e como supomos gases ideais, temos  $N/V = p/kT$ , o que finalmente rende;

$$Z_w = R_{TCG} = P_{O_2} / (2\pi m k T)^{1/2} \quad (\text{A-XXVIII})$$

onde  $P_{O_2}$  é a pressão parcial de oxigênio presente na câmara,  $T$  é a temperatura da câmara,  $m_{O_2}$  é a massa de um molécula de oxigênio e  $k$  é a constante de Boltzman.  $R_{TCG}$  está definido como o fluxo de moléculas de oxigênio que atingem a superfície da amostra, calculado mediante a teoria cinética dos gases ideais.