UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

TESE DE DOUTORADO

"ACELERAÇÃO DA NITRETAÇÃO IÔNICA PELA NANOESTRUTURAÇÃO DE SUPERFÍCIES METALICAS INDUZIDA POR BOMBARDEIO COM GASES NOBRES"

Por

Erika Abigail Ochoa Becerra

Orientação: Prof. Dr. Fernando Alvarez

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna Erika Abigail Ochoa Becerra e aprovada pela comissão julgadora.

Flugth 20/07/2008

Campinas, Outubro de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

0.02	Ochoa Becerra, Erika Abigail	
003	Sa Aceleração da intretação fonica pela nanoestruturação de	
	superfícies metálicas induzida por bombardeio com gases	
	nobres / Erika Abigail Ochoa Becerra Campinas, SP : [s.n.],	
	2007.	
	Orientador: Fernando Alvarez. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".	
	 Nitretação iônica. Atrito atômico. Gases nobres. Nanoestruturação. Nanoindentação. Alvarez, Fernando. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". Título. 	
L	Título om inglêc: Acceleration of the ion pitriding for pape atructuration	
-	of metallic surfaces induced by hombardment with noble cases	л
_	Palavras-chave em inglês (Kevwords):	
	1. Ionic nitriding	
	2. Atomic friction	
	3. Noble gases	
	4. Nanostructuring	
:	5. Nanoindentation	
	Area de concentração: Física da Matéria Condensada	
-	litulaçao: Doutora em Ciências	
-	Banca examinadora:	
	Prof. Fernando Alvarez	
	Prof. Antônio Ricordo Zapatta	
	Prof. Lisando Pavia Cardoso	
	Prof. Maurício Urban Kleinke	
_	Data da defesa: 26/10/2007	
-	Programa de Pós-Graduação em: Física	



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ÉRIKA ABIGAIL OCHO/ BECERRA – RA 011910, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEE WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26/10/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Fernando Alvarez - DFA/IFGW/UNICAMP (Orientador da Candidata)

Prof. Dr. Clodomiro Alyes Júnior - IF/UFRN

Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta - IF/USP/SÃO CARLOS

lus perandio lon doney.

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke - DFA/IFGW/UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física Gleb Wataghin – Secretaria da Pós-Graduação CP 6165 – CEP 13083-970 - Campinas - SP – Fone: +55 19 5521-5306 / 3521-5279 / 3521-5280 e-mail: <u>secpos@ffl.unicamp.br</u>

Aos meus pais Percy e Nelly, aos meus irmãos Wilmer, Aldo, Roxana, Karim, Adriana, Nelly e aos meus pequenos sobrinhos.

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Fernando Alvarez pela sua orientação, paciência e amizade nestes anos.

A meus pais e irmãos pelo imenso apoio em todos estes anos.

Ao Dr. Edison Plaza pela incansável e constante ajuda.

Aos colegas e técnicos que fazem parte do Grupo de Pesquisas Fotovoltaicas, pela amizade,

discussões e apoio durante a elaboração deste trabalho.

Ao pessoal da secretaria do Departamento de Física Aplicada.

Ao pessoal da secretaria de Pós-Graduação do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Unicamp.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Finalmente, agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro.

v

Resumo

A presente tese trata do estudo das propriedades físicas resultantes em sistemas metálicos com superfícies nanoestruturadas pelo bombardeio com gás nobre e posteriormente nitretados com técnicas baseadas em plasma. A busca de novas condições de tratamento que aumentem a velocidade da difusão do nitrogênio é de grande interesse para a modificação de superfícies metálicas. Para isto, o pré-tratamento da superfície do material, através de métodos de refinamento dos grãos da superfície, é fundamental na melhora da incorporação de nitrogênio no material. Este trabalho visa o estudo de sistemas baseados em ferro, especialmente aços de interesse tecnológico, com superfícies refinadas até a escala nanométrica e submetidos ao processo de nitretação. Neste caso, a superfície da amostra considerada pode ser nanoestruturada por bombardeio iônico com gases nobres ("atomic attrition") e posteriormente nitretada usando feixe de íons. O material escolhido para o presente trabalho é o aco denominado AISI 4140, um aco de baixa liga. O tratamento superficial ("atomic attrition") prévio ao processo de nitretação possibilita o aumento do conteúdo de nitrogênio em profundidade permitindo ainda que a nitretação possa ser realizada a temperaturas relativamente mais baixas (T ~ 300 °C). A caracterização das amostras pré-tratadas e/ou nitretadas é realizada in-situ por espectroscopia de elétrons fotoemitidos garantindo condições únicas para o estudo do fenômeno de nanoestruturação e sua influência na difusão do nitrogênio. Outras técnicas usuais de caracterização utilizadas foram a nano-indentação, raios-X (em nosso grupo e no LNLS) e microscopia óptica e eletrônica. Os resultados indicam o sucesso na nanoestruturação da superfície das amostras pela formação de caminhos de rápida difusão de nitrogênio e assim aumentando a dureza resultante do material.

Abstract

The present thesis treats the study of the physical resultant properties in metallic systems with nanostructured surfaces by the bombardment with noble gas and subsequently nitrided with techniques based on plasma. The search for new conditions of treatment that increase the speed of diffusion of the nitrogen is of great interest for the modification of metal surfaces. For this, the pre-treatment of the material surface, through methods of refinement of the grains at the surface, is fundamental in the improvement of the incorporation of nitrogen in the material. This work aims at the study of systems based on iron, especially steels of technological interest, with surfaces refined up to the nanometric scale and subjected to the nitriding process. In this case, the surface of the considered sample can be nano - structured by ionic bombardment with noble gases ("atomic attrition") and subsequently nitrided using bundle of ions. The material chosen for the present work is the steel AISI 4140, a steel of low alloy. The superficial treatment ("atomic attrition") prior to the process of nitriding makes possible the increase of the content of nitrogen in depth allowing still that nitriding could be carried out to relatively lower temperatures (T ~ 300 °C). The characterization of the samples pre-treated and / or nitrided is carried out in-situ by spectroscopy of photo-emitted electrons guaranteeing singular conditions for the study of the phenomenon of nano-structuring and its influence in the nitrogen diffusion. Other usual techniques of characterization used were nano indentation, X-rays (in our group and at LNLS), optical and electronic microscopy. The results indicate the success in the nano - structuring of the sample surface for the formation of ways of quick diffusion of nitrogen and so increasing the resultant hardness of the material.

Índice

CAPÍTULO I: APRESENTAÇÃO

1.1	Introdução	1
1.2	Pré-tratamento superficial	2
1.3	O estado da arte	6
1.3.1	A incorporação de íons de gás nobre na estrutura do material	7
1.3.2	A incorporação de íons de nitrogênio na estrutura do material	8
1.4	Objetivo	9
1.5	Apresentação	10
1.6	Referências	12

CAPÍTULO II: TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

2.1	Introdução	14
2.2	Técnicas de implantação	15
2.2.1	Implantação Iônica	15
2.2.2	Efeitos do Processo de Bombardeio Iônico	17
2.2.3	Sistema de Implantação Assistida por Feixe de Íons (IBA)	19
2.3	Técnicas de caracterização	22
2.3.1	Espectroscopia de Fotoemissão de Elétrons (XPS)	22
2.3.1.1	Equipamentos	27
2.3.1.2	Relação concentração – área do fotopico	27
2.3.2	Espectroscopia de Elétrons Auger	29

2.3.2	Nanoindentação e dureza	30
2.3.4	Difração de Raios-X	31
2.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
2.3.6	Espectroscopia de massa de átomos neutros secundários (SNMS)	33
2.4	Referências	35

CAPÍTULO III : TRATAMENTO DAS SUPERFÍCIES

3.1	Introdução	38
3.2	Gases Nobres	38
3.2.1	Migração dos átomos de gás nobre	40
3.2.2	Estresse produzido pela incorporação de gás nobre	41
3.3	A nitretação em metais	42
3.3.1	Aspectos sobre difusão em sólidos	43
3.3.2	As estruturas cristalográficas das fases Fe – N	46
3.3.3	Energia de ativação e fator pré-exponencial	47
3.3.4	Mecanismo da implantação de nitrogênio em aços	49
3.3.5	Formação das camadas nitretadas	51
3.4	Referências	54

CAPÍTULO IV: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS: Implantação e

Caracterização

4.1	Introdução	56
4.2	Procedimentos	56

4.2.1	Preparação das amostras para o bombardeio iônico	56
4.2.2	Pré-implantação com gás nobre de baixa energia	58
4.2.3	Implantação com íons de nitrogênio - Processo de nitretação	60
4.3	Caracterização das amostras	61
4.3.1	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	62
4.3.1.1	Estação Experimental	62
4.3.1.2	Composição do Material: Medidas de concentração atômica	63
4.3.1.3	XPS de Gases Nobres Implantados	66
4.3.1.4	XPS em amostras com Nitrogênio Implantado	67
4.3.1.5	Energia de Ativação para difusão de gás nobre	68
4.3.2	Difração de Raios X (DRX)	68
4.3.3	Nanoindentação	69
4.3.4	Concentração de N em profundidade	70
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
4.4	Referências	71

CAPÍTULO V: RESULTADOS EXPERIMENTAIS: Análise e Discussões

5.1	Introdução	72
5.2	Efeito dos gases nobres	73
5.2.1	Estudo por espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS)	73
5.2.1.1	Linhas de caroço	73
5.2.1.2	Análise por parâmetro Auger	78
5.2.2	Estudo por medidas de Nanoindentação	81

5.2.2.1	Módulo de Elasticidade	81
5.2.2.2	Dureza	83
5.2.3.	Cálculo da Energia de Ativação	85
5.3	Efeito da nitretação sobre superfícies modificadas	89
5.3.1	<i>Estudo por XPS: Concentração de Nitrogênio na superfície (C_N)</i>	90
5.3.2	<i>Estudo por SNMS: Concentração de N em profundidade (C_N)</i>	93
5.3.3	Estudo por Nanoindentação: Dureza	95
5.3.4	Medidas de DRX	98
5.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	101
5.4	Estresse compressivo e tensoativo	103
5.4.1-	Estresse compressivo	104
5.4.2-	Estresse tensoativo	105
5.5	Referências	108

CAPÍTULO VI

Conclusões e Trabalhos futuros	110
--------------------------------	-----

APÊNDICES

<i>A01</i> .	O Fundo de Shirley	113
<i>A02</i> .	Energias de ligação e parâmetros Auger	115
<i>A03</i> .	Cálculo da dureza	118
<i>A04</i> .	Estresse Compressivo	125
<i>A05</i> .	Estresse em profundidade	127

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Nas seções a seguir pretende-se justificar a relevância do presente estudo baseado no tratamento de superfícies, importante capítulo da ciência dos materiais tanto do ponto de vista técnico como científico. A compreensão dos processos do tratamento de superfícies a partir de uma visão microscópica é tarefa da física da matéria condensada com o auxílio de diferentes técnicas de caracterização. Abordaremos o denominado pré-tratamento da superfície, isto é, a indução de estresse até o refinamento dos grãos que a compõem, dando ênfase ao bombardeio com íons de gás nobre. O estado da arte dos processos envolvidos na incorporação de íons de gás nobre prévio à nitretação é apresentado brevemente. O objetivo deste trabalho e a seqüência da apresentação são também descritos.

Para o presente trabalho de pesquisa, amostras de aço (AISI 4140) de 1,0x2,0x0,2 cm³ foram preparadas mediante polimento $\leq 1 \ \mu m$ de uma das sua faces. Tal face é então submetida ao pré-tratamento com gás nobre e posteriormente nitretada com energia e intensidade otimizadas. A implantação de gases nobres e de nitrogênio foi realizada

mediante um canhão de íons em situação otimizada testando diferentes parâmetros de controle, como a temperatura da amostra, a energia e intensidade dos íons. O uso do canhão de íons permite um controle muito apurado desses parâmetros, condição importante para os estudos detalhados dos fenômenos de modificação de superfícies. Para o estudo das superfícies modificadas, diferentes técnicas de caracterização foram empregadas.

1.2 PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL

Uma parte importante das pesquisas científicas atuais tem por finalidade o desenvolvimento de novos materiais. Por tal motivo muitos dos atuais esforços, na área de ciência de materiais, tem por objetivo a obtenção de materiais passíveis de novas aplicações tecnológicas ou condições de operação. Além do interesse tecnológico, há critérios de ordem econômica e social tais como vida útil, custo-benefício e preservação do meio-ambiente. Por um lado, dentre esses novos materiais, ocupam uma posição de destaque os aços com superfícies nitretadas, de intensa aplicação na indústria mecânica, automotiva, hidráulica, em conformação de metais, forjaria, siderurgia, biomédica, na indústria da alimentação, etc. Por outro lado, a obtenção de estruturas nanocristalinas tem se desenvolvido enormemente em virtude do interesse das novas aplicações, o avanço nos métodos de caracterização e fabricação assim como no entendimento teórico de suas propriedades básicas.

Superfícies metálicas com estruturas de tamanhos nanométricos possuem grande número de contornos de grão, e podem exibir grandes variações em suas propriedades quando comparadas às tradicionais superfícies com grãos micrométricos. A maioria dos

2

metais e ligas com superfícies nanoestruturadas apresentam, além de alta dureza e resistência ao desgaste, excelentes propriedades tribológicas, (super) plasticidade a baixas temperaturas e excelente controle estrutural mediante tratamento térmico.^{[1][2][3]}

Importantes materiais de aplicação industrial baseados em ferro são em geral de natureza policristalina, isto é, constituídos por grãos (micro) cristalinos com diferentes orientações. Dependendo da aplicação, os contornos dos grãos podem assumir um importante papel. Por exemplo, mediante a precipitação de nanopartículas nos contornos (precipitações heterogêneas), usando determinados processos metalúrgicos, pode-se melhorar as propriedades elásticas do material. Em outros casos os grãos poderão estar constituídos também por nanopartículas (precipitações homogêneas) e as propriedades do material, em particular as mecânicas e de transporte, resultarão beneficiadas. Em particular, o refinamento nanométrico das partículas microscópicas que compõem a estrutura dos grãos (como os da superfície de uma peça industrial) oferece a possibilidade de ajustar as propriedades do material para diversas aplicações.

Como salientado acima, o interesse da formação de estruturas nanocristalinas em superfícies de aços submetidas a grande deformação plástica, tem possibilitado o desenvolvimento de diferentes procedimentos para preparação de superfícies como por exemplo, Tratamento de Superfícies por Atrito Mecânico (SMAT: Surface Mechanical Attrition Treatment), Impacto Balístico (BDT: Ball Drop Test), Jato de Partículas por Ar Comprimido (ABSP: Air Blast Shot Peening), etc. No caso de SMAT, resultados experimentais em aços de baixo conteúdo de carbono mostram a inhomogeneidade resultante da microestrutura em profundidade. Por exemplo, nos primeiros 40 micrômetros em profundidade o tamanho de grão pode variar desde 10 nm até 100 nm e de 100 nm para

3

1000 nm nos seguintes 80 micrômetros de profundidade. Tal refinamento é associado à atividade das discordâncias e a consequência é um aumento significativo da dureza superficial comparado com o da amostra original (com estrutura superficial microcristalina). É importante mencionar que outros diferentes procedimentos convencionais para a formação de estruturas nanocristalinas em sólidos tem sido reportados.^[4]

Apesar de que a liga ferro-carbono (aço genérico) já tem sido muito estudada quando nitretada, a busca de condições de tratamento que aumentem a velocidade de difusão do nitrogênio continua sendo uma área de pesquisa de grande interesse tecnológico. Assim, a otimização dos mecanismos de difusão superficial, durante o processo de nitretação por plasma, é fundamental na melhora da incorporação de nitrogênio no material.^[5]

Um dos procedimentos convencionais de pré-tratamento por jato de partículas, prévio à incorporação de átomos intersticiais tais como nitrogênio, tem sugerido a otimização da nitretação. Isto foi demonstrado por Tong et al.^[6] no trabalho pioneiro sobre a nitretação de Fe em baixas temperaturas (T < 300 C). Como reportado, neste caso ainda não está completamente compreendido o mecanismo pelo qual o coeficiente de difusão do nitrogênio é incrementado no volume, uma vez que a superfície é previamente modificada. Evidentemente a energia entregue pela colisão das esferas metálicas contra a superfície da amostra (processo SP: Shot Peening) deve ser absorvida mediante deformação plástica. Estas deformações introduzem defeitos e estresse na região superfícial, que então se propagam no volume do material, e que junto com a re-estruturação da superfície parecem modificar o coeficiente de difusão do nitrogênio.

Um procedimento mais sofisticado de pré-tratamento de superficies, visando a posterior nitretação, é o de bombardeio com íons de gás nobre denominado "atomic attriton" (AA).

No presente trabalho de tese reportamos uma interessante e inovadora rota para o processo de nanoestruturação da superfície dos metais que é a utilização de íons de gases nobres.^[7] A pré-implantação de átomos pesados e quimicamente inertes tais como Xe, Kr e Ar, melhora as propriedades mecânicas da camada posteriormente nitretada quando comparada a um processo sem pré-tratamento.^[8] Assim como no tratamento tradicional com esferas mecânicas (SP), a caracterização das superfícies previamente modificadas por AA é de grande importância para o entendimento da modificação induzida nas propriedades de volume do material. Amostras sujeitas a adequado bombardeio com íons de gás nobre podem apresentar uma região nanoestruturada em profundidade de até 1 µm e nessa região um estudo da difusão de nitrogênio é de grande interesse. Nesse caso, a difusão atômica é favorecida pelo incremento da fração volumétrica de contornos de grãos. Adicionalmente, no processo de refinamento de grãos, o incremento da desordem atômica e a geração de contornos entre cristalitos são as maiores fontes de armazenamento de energia mecânica. Também, o estresse interno resultante do processo de AA é uma condição que favorece a mudança das propriedades da superfície tratada. Portanto, neste trabalho, nosso interesse é aproveitar as modificações resultantes do pré-tratamento para explorar o processo de difusão de nitrogênio na formação de fases que melhorem as características e propriedades mecânicas do material tratado.

1.3 O ESTADO DA ARTE

Recentemente tem havido crescente interesse no desenvolvimento de materiais nanoestruturados assim como no estudo das suas propriedades físicas. De especial importância é a cementação, nitretação ou carbo-nitretação das superfícies metálicas para melhorar suas propriedades tribológicas, mecânicas e químicas. Em particular, novas fases contendo nitrogênio em aços nitretados têm sido sugeridos.^[9] A difusão de nitrogênio e a formação de fases foi reportado para diferentes situações e nitretação gasosa, ^[10] nitro-carburização por plasma^[11] e nitretação por feixe de íons^[12] foram considerados como caminhos a serem explorados para obter melhoras nos materiais.

O ferro é um elemento abundante na natureza e utilizado amplamente devido a que apresenta propriedades físicas úteis nas aplicações tecnológicas modernas. O ferro é o elemento base para a preparação de muitos compostos e ligas como aços, ferritas, ferroelétricos, etc. No caso das ligas metálicas nitretadas e carbo-nitretadas tem sido demonstrada a importância dos elementos nano e micro-estruturais presentes.^[13] Durante os processos de preparação do material, as nanoestruturas que se precipitam nas bordas intergranulares modificam substancialmente as propriedades mecânicas do material.^{[9],[10],[14],[15]} Isto é evidentemente esperado em materiais nanocristalinos preparados mediante pulverização de policristais, compactação e tratamento térmico. Nesse caso, adequados tratamento térmicos podem inibir o crescimento dos grãos e mostrar uma diminuição do estresse interno.^[16] Além disso tem sido reportado a mesma constituição dos contornos de grão em Fe policristalino e nanocristalino.^[17] De fato, o papel dos contornos de grão na

modificação das propriedades físicas do material tratado é um ponto que precisa de maior esclarecimento.

Em alguns outros metais de transição (Cu, Ni), em forma de materiais nanocristalinos, medidas de propriedades elástica e anelástica têm indicado uma importante contribuição do alto conteúdo de contornos de grão.^[18]

Compostos nanocristalinos baseados em ferro apresentam variações na resposta magnética segundo o diâmetro médio das nanopartículas constituintes. O importante sistema Fe-Al resulta paramagnético a temperatura ambiente para concentrações do elemento não-magnético acima de 33 %.^[19] As propriedades magnéticas de ferro nanoestruturado foram estudadas também em termos do diâmetro dos nano-graõs e correlações com a microestrutura têm sido reportados.^[20]

Se bem que as propriedades do ferro e dos aços em geral têm sido bastante exploradas, ainda há muito a ser realizado para entender os efeitos produzidos quando a superfície é refinada até a escala nanométrica. A situação é ainda mais dramática para o caso do alumínio e suas ligas, e poucos trabalhos têm sido reportados. Para os diferentes materiais passíveis de estudo, o pré-tratamento superfícial e posterior incorporação de intersticiais representa não só uma oportunidade de obtenção de ótimas características na superfície tratada mas um desafio para a modelagem física dos processos envolvidos.

1.3.1 A incorporação de íons de gás nobre na estrutura do material

Recentemente têm sido reportados trabalhos relacionados com a incorporação de íons de gás nobre em metais como alumínio, aços e alguns metais de transição. A formação de bolhas de Ne, Ar e Xe em alumínio foram estudadas mediante espectroscopia de elétrons

7

e microscopia eletrônica de transmissão.^[21] A indução da fase martensita pela implantação de Xe em aço comercial (AISI 304, 310 e 316)^[22] e a análise da estrutura eletrônica em metais de transição após a implantação de íons de Ne, Ar, Kr e Xe^[23] têm sido também reportados. A implantação de nitrogênio em ferro após pré-tratamento com Ar tem mostrado resultados notáveis na formação da camada nitretada.^[24] Porém, uma análise sistemática e aprofundada é necessária para entender os mecanismos que conduzem a estes resultados assim como experimentar esses processos em outros metais de importância tecnológica.

1.3.2 A incorporação de íons de nitrogênio na estrutura do material

O nitrogênio pode ser inserido na matriz metálica, que para o nosso caso é baseada em ferro, a partir da fase gasosa (N₂), a partir de íons (plasma) ou uma mistura dessas. Podemos considerar o primeiro caso como o mais simples devido a que os processos de adsorção e posterior difusão na matriz têm sido bem estudados. Tal nitretação clássica é estabelecida por difusão a altas temperaturas (~ 1000 °C). Nesse caso, o N₂ ao penetrar na matriz é dissociado pelas interações com os átomos de Fe que o rodeiam compartilhando mais eletrons e resultando com maior energia de ligação. Isto é, o grau de covalência do nitrogênio aumenta quando abandona seu parceiro e se liga a um átomo de ferro na superfície. Devido à diferença em eletronegatividades há uma transferência efetiva de elétrons do Fe para o N resultando uma porcentagem de ligação iônica somada a um incremento da ligação covalente^[25].

No processo termoquímico por plasma, a modificação da superficie resulta da combinação da difusão térmica simultânea com a implantação iônica. Mediante esse

processo modifica-se a região próxima à superfície seguindo a rota: implantação – difusão – reação química (precipitação de fases). Para isso se estabelece, no interior de uma câmara de baixa pressão, uma descarga luminosa (glow discharge). A descarga corresponde a um plasma fora de equilíbrio térmico, de tal forma que a temperatura dos elétrons é muito maior que a dos íons. Com o aumento da temperatura dos elétrons aumenta a excitação e ionização das moléculas de gás, resultando em um incremento nas reações químicas e no aquecimento pelo plasma.^[26] Dado que a interação entre os íons e a superfície é localizada, o resultado obtido é diferente daquele que resulta de um simples processo de difusão térmica convencional.^{[27][28]}

É importante salientar que em todos os métodos que utilizam plasma o parâmetro mais difícil de controlar é a energia dos íons. Essa depende da densidade do plasma, da potência dissipada, da pressão da câmara de deposição e da freqüência da fonte usada para gerar o plasma. Por esta razão, a utilização dos canhões de íons (canhão tipo Kauffman) no presente estudo nos coloca em uma situação confortável devido a que contamos com um controle apurado dos parâmetros do feixe iônico utilizado. Esse método pode permitir a implantação de íons de baixa energia (50–1400 eV) a diferentes densidades de corrente e temperaturas. Uma das vantagens é a redução de temperatura no substrato (amostra a tratar) em relação ao caso de nitretação clássica.

1.4 OBJETIVO

Neste trabalho é proposto um estudo sistemático das condições de tratamento da superfície do aço AISI 4140 com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas. A

primeira tarefa é determinar as melhores condições no tratamento com íons de gás nobre para a nanoestruturação da superfície. Logo, a variação das condições de implantação de nitrogênio, como energia dos íons, densidade de corrente, temperatura, etc., deverão corresponder a uma ótima resposta mecânica (dureza em particular). A metodologia desenvolvida poderá ser utilizada para a otimização no tratamento de outros aços ou materiais. Assim, de maneira mais pontual, pretendemos:

- realizar experiências de bombardeio de superfícies usando íons de gases nobres,

- estabelecer as condições do bombardeio para a nanoestruturação da superfície tratada (ou adequada resposta de estresse até refinamento dos grãos, etc),

 realizar experiências de nitretação com as superfícies pré-tratadas (formação de nitretos de Fe no material),

- estabelecer as condições da nitretação para a otimização da difusão de nitrogênio,

- caracterizar o estado da superfície após cada processo, i.e., entender a evolução das propriedades físicas básicas, como a dureza, na superfície do material.

1.5 APRESENTAÇÃO

No capítulo 2 descrevemos as técnicas utilizadas para a preparação e caracterização das amostras nitretadas. Os principais conceitos de interesse nesta tese são indicados.

Na preparação das amostras foi utilizada a técnica de implantação iônica e se descrevem suscintamente os processos ocorridos durante o bombardeio iônico. As técnicas de caracterização incluem XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) para a medida de concentrações; difração de raios X, para a determinação das fases resultantes; SEM (Scanning Electron Microscopy), para a visualização das camadas de nitretos e nanoindentação, para a medida da dureza.

No capítulo 3 abordamos os aspectos de interesse no tratamento de superficies proposto. Assim, a inclusão do gás nobre e os efeitos do seu aprisionamento na rede cristalina são tratados. A incorporação de nitrogênio por implantação, a difusão deste elemento e a formação de fases resultantes é também descrito. Finalmente, a formação de camadas nitretadas e algumas de suas características são brevemente apresentadas.

No capítulo 4 descrevemos os procedimentos próprios da implantação de gases nobres e de nitrogênio. Estes incluem a preparação das amostras para o bombardeio: a préimplantação com gás nobre de baixa energia e a implantação com íons de nitrogênio. São indicados também os procedimentos de caracterização das amostras no presente estudo.

No capítulo 5 mostramos os resultados da presente tese. O efeito da matriz sobre os íons de gás nobre implantados é estudado através da espectroscopia de fotoemissão de raios x (XPS) e da análise por parâmetro Auger. Um procedimento de aquecimento isocronal foi usado para deduzir a energia de ativação do gás nobre, i.e., a energia que deve vencer o átomo do gás nobre para escapar, e assim ajudar a entender a posição que ocupa na rede. A concentração de Nitrogenio (C_N) na superfície e em profundidade é obtida mediante XPS e a técnica SNMS - Secondary Neutral Mass Spectroscopy, respectivamente. O efeito da nitretação da superfície modificada é estudado também mediante XPS. Medidas de dureza, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura são apresentadas para contribuir ao esclarecimento da evolução da dureza com a microestrutura resultante do material tratado. Finalmente o capitulo 6 é dedicado às conclusões e comentários assim como trabalhos sugeridos a desenvolver futuramente.

11

1.6 REFERÊNCIAS

- ^[1] L. Lu, M. L. Sui, and K. Lu, Science, 287, 1463-1465 (2000).
- ^[2] M. O. Speidel, Z. Metallkd. 94, 719-722 (2003).
- [3] N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Lu, and K. Lu, Acta Mater. 50, 4603-4616 (2002).
- ^[4] M. Umemoto, M. Trans. JIM, 44, 1900-1911 (2003).
- ^[5] C.A. Figueroa and F. Alvarez, Surf. Coat. Tech. 200, 498-501 (2005).
- ^[6] W. P. Tong, N. R. Tao, Z. B. Wang, J. Lu, K. Lu, *Science*, 299, 686 (2003).
- [7] E. A. Ochoa, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, Applied Physics Letter 88, 1 (2006)
- [8] Processo acelerado de nitretação a plasma em aços pela modificação estrutural inicial da superfície do material mediante bombardeamento com Xenônio, Fernando Alvarez, Erika A. Ochoa e Carlos A. Figueroa, Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), protocolo nº PI0502670-9 (2005).
- [9] A. Muñoz-Páez, J. I. F. Peruchena, J. P. Espinós, A. Justo, F. Castañeda, S. Díaz-Moreno, and D. T. Bowron, *Chem. Mater.* 14, 3220 (2002).
- ^[10] J. F. Gu, D. H. Bei, J. S. Pan, J. Lu, and K. Lu, *Mater. Letters* 55, 340 (2002).
- ^[11] T. Bell, Y. Sum, and A. Suhadi, *Vacuum* 59, 14 (2000).
- R. Wei, J. J. Vajo, J. N. Matossian, P. J. Wilbur, J. A. Davis, D. L. Williamson, and
 G. A. Collins, *Surf. Coat. Tech.* 83, 235 (1996).
- ^[13] M. Taneike, F. Abe, and K. Sawada, *Nature* 424, 294 (2003).
- S. K. Kim, J. S. Yoo, J. M. Priest, and M. P. Fewell, *Surf. Coat. Technol.* 163-164, 380 (2003).
- ^[15] S. Parascandola, W. Möller, and D. L. Williamson, *Appl. Phy. Lett.* 76, 2194 (2000).

- ^[16] E. Bonetti, L. Del bianco, L. Pasquín, and E. Sampaolesi, Nanostr. Mater. 12, 685 (1999).
- ^[17] H. Tanimoto, P. Farber , R. Würschum, R. Z. Valiev and H. E. Schaefer, Nanostr. Mater. 12, 681, 1999
- ^[18] Lang, et al., "Measurement of elastic and anelastic properties of nanocrystalline metals" 12, 811 (1999).
- [19] X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró, J. Magn. Magn. Mat. 203, 129 (1999).
- ^[20] S. Azzaza et al., J. Phys. Condens. Matter. 18, 7257 (2006).
- RA. Vom Felde, J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, and G. Linker, *Phy.Rev. Lett.53*, 92 2(1984).
- ^[22] A. Johansen, et al, Nucl. Instru. And Meth. In Phys. Rese. B50, 119 (1990).
- ^[23] Y. Baba, H. Yamamoto and T. A. Sasaki, Surf. Sci 287/288, 806 (1993).
- ^[24] J. Baranowska, K. Szczecinski, M. Wysiecki, Surf. and Coat. Tech. 151, 534 (2002)
- ^[25] B. Eck and, R. Dronskowski, J. Alloys Comp. V.338, 136–141 (2002).
- ^[26] Chapman, Brian N, "Glow discharge processes:sputtering and plasma etching", New York: J. Wiley (1980).
- ^[27] R. Grün and H. J. Günther, Mat. Sci. and Eng. A140, 435-441, 1991
- ^[28] W. Rembges and W. Oppel, Surf Coat Tech 59, 129-134, 1993.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo descrevemos as técnicas de preparação e caracterização de utilidade neste estudo. De especial interesse para o tratamento das superfícies é a implantação de íons por feixe iônico. Entre as técnicas de caracterização mais relevantes estão aquelas que nos permitem conhecer o que realmente resulta após o processo de implante. De grande utilidade é a espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) a qual nos permite determinar concentrações atômicas dos elementos presentes na superfície do material analisado e obter informações fundamentais para o estudo da estrutura eletrônica do sólido. A nanoindentação é usada para a determinação da dureza resultante na superfície. Descrevemos também brevemente as técnicas de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV (ou SEM: Scanning Electron Microscopy, pelas siglas em inglês) e a técnica de Espectroscopia de Massa de Átomos Neutros Secundários (SNMS ou Secundary Neutral Mass Spectroscopy).

2.2 TÉCNICA DE IMPLANTAÇÃO

2.2.1 Implantação Iônica

O processo de implantação iônica é também chamado de irradiação ou bombardeio iônico. Consiste no bombardeio com partículas ionizadas aceleradas por um potencial e com suficiente energia para penetrar algumas camadas do material alvo.^[1] Modificações resultantes nas propriedades do material podem ser devidas a dois fatores, i) alteração composicional, devido a introdução de impurezas (dopagem); ii) alteração estrutural, causada pela transferência de energia dos íons projéteis para o alvo.

A implantação iônica mediante feixe de íons é uma técnica bastante útil de modificação das propriedades superficiais de sólidos e tem sido aplicada a uma vasta gama de materiais como semicondutores, cerâmicas, metais, vidros e polímeros. O bombardeio iônico é, faz algum tempo, uma ferramenta muito útil para modificar de forma controlada a superfície de um material.^[2] É amplamente usado, por exemplo, na produção de circuitos integrados em que a implantação iônica de dopantes modifica as propriedades eletrônicas dos semicondutores.

Os feixes iônicos também servem para modificar as propriedades mecânicas, químicas, ópticas, elétricas, magnéticas, etc, de metais, compostos intermetálicos, materiais cerâmicos ou polímeros, etc. O grau de modificação depende do material alvo e dos parâmetros de bombardeio, isto é, energia cinética dos íons - projétil, seu tipo, sua fluência, a corrente do feixe, temperatura da amostra durante o bombardeio, etc. A energia empregada no processo de bombardeio iônico encontra-se entre algumas centenas de eV até alguns MeV.^{[3][4][5]} A técnica também é muito usada para limpar superfícies em condições

de alto vácuo, arrancando as impurezas da superfície e submetendo-a a posteriores tratamentos térmicos que restabelecem a ordem estrutural.

Adicionalmente, o bombardeio iônico de baixa energia, combinado com o crescimento por deposição em alto vácuo (Ion Beam Assisted Deposition: IBAD), tem-se mostrado uma ferramenta eficaz para o melhoramento das propriedades de filmes finos. A expulsão de átomos fora do sólido (sputtering) é uma das conseqüências do bombardeio iônico e é aproveitada como fonte de material para o crescimento de materiais de pequena espessura ou filmes finos.^[6]

No presente trabalho, o bombardeio iônico é usado como uma ferramenta para modificar as propriedades superficiais dos materiais. A implantação de boro, carbono ou nitrogênio, endurece a superficie implantada como conseqüência da formação de precipitados. Em particular, quando se incorporam elementos que ocupan posiciones intersticiais em ligas à base de ferro, dado o limite de solubilidade máxima destos, é possível prever uma precipitação maior para o caso do nitrogênio. Esta é uma das razões pelas que usamos a implantação iônica de nitrogênio neste estudo, tendo escolhido como liga de ferro um aço como material a ser implantado: o denominado AISI 4140, que é um aço de baixa liga e cuja composição está descrita na secção 4.2.1. Como resultado do tratamento tem-se uma melhora nas propriedades físicas e mecânicas, tais como: elevada dureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão, resistência à fadiga, menor coeficiente de atrito e maior estabilidade química.^{[7][8][9][10][11]} Tais propriedades têm suscitado crescente interesse na indústria metal-mecânica moderna.

2.2.2 Efeitos do Processo de Bombardeio Iônico.

Ao incidir um íon sobre um alvo sólido, o íon pode penetrar no alvo ou ser retrodispersado. Os íons retro-dispersados levam informação dos átomos com os que têm colisionado dando lugar a diversas técnicas de caracterização de materiais.^{[12][13][14]}

Se o íon penetra, sofrerá uma serie de colisões com os átomos do alvo, perdendo energia tanto elasticamente, devido à colisão com outros núcleos, como inelasticamente, devido à colisão com a nuvem de elétrons, até ficar aprisionado no sólido. Isto dá lugar ao processo de maior aplicação dentro do campo da interação de íons com a matéria, no que respeita ao tratamento de superfícies de materiais: a *implantação iônica*. ^{[15][16]} Na Fig. 2.1 está esquematizado o processo fundamental da modificação de materiais que tem lugar no alvo depois do processo de bombardeio com muitos íons.

No que respeita à caracterização das superfícies tratadas, as perdas inelásticas de energia no sólido pelo freado de elétrons incidentes, podem dar lugar a fenômenos de ionização e excitação que conduzem à emissão da radiação na forma de raios X, fótons, elétrons secundários ("Auger"), etc. Estes fenômenos têm um importante papel na caracterização dos materiais.^{[14][17]}

Os íons incidentes são inicialmente os únicos movimentando-se no sólido (e que finalmente podem ficar presos na rede, Fig. 2.1a). Em seguida os átomos com os quais colidem podem ser postos em movimento no caso de receber uma quantidade de energia suficiente para superar as ligações que os prendem aos seus vizinhos. Esses átomos recebem o nome de *primeira geração* ou *primários*.



Figura 2.1. Processos fundamentais de modifição de superfícies por bombardeio iônico: a) Implantação Iônica, b) Cascata de colisão, c) Ejeção ou "sputtering" e d) Re-arranjo Atômico.

Tais átomos sofrerão um processo de freado similar ao do íon, experimentando perdas inelásticas e colidindo com os outros átomos do sólido, os quais serão convertidos em átomos de *segunda geração* ou *secundários*. Esses átomos poderão movimentar outros átomos do sólido, e assim sucessivamente. Todo esse conjunto de gerações sucessivas de átomos em movimentação denomina-se *cascata* (Figura 2.1b).

Após o processo de bombardeio teremos um cristal com átomos-projétil aprisionados e sujeito a estresse.^[18] Assim, todo átomo freado na rede ficará aprisionado em sitios intersticial ou substitucional. Pode ainda ter lugar a formação de aglomerados que

degenerem em fortes deslocações ou defeitos estruturais maiores. Além disso, alguns átomos da cascata podem alcançar a superfície e, sob certas condições, ejetados arrancados da superfície, fenômeno conhecido como *"Sputtering"*, ^{[19][20][21]} Fig. 2.1c. Esses processos contam com um grande número de aplicações como, por exemplo, o crescimento de filmes finos. Também é utilizado em distintas técnicas de análise como a espectroscopia de massas de íons secundários ("secundary ion mass espectroscopy": SIMS).

Como resultado da ejeção de átomos obtém-se o retrocesso da superfície, tal como esquematizado na Fig.2.1c. Uma vez que todos os átomos da cascata tenham se freado, resultará uma distribuição espacial determinada e um re-arranjo de átomos no sólido induzido pelo feixe de íons incidentes.^[22] Na Fig. 2.1d está representada a mudança na composição e estrutura que tem lugar no alvo após o bombardeio.

Como resumo podemos dizer que são quatro os processos fundamentais resultante da modificação de materiais por feixe de íons, a saber, a implantação iônica propriamente, os deslocamentos atômicos (estresse), a ejeção ou "sputtering" e o re-arranjo atômico.

2.2.3 Sistema de Implantação Assistida por Feixe de Íons (IBA)

No sistema de implantação assistida por feixe de íons, um feixe iônico é extraído de uma fonte de íons e as partículas ionizadas, após serem aceleradas, são direcionadas para o material alvo. As densidades de correntes típicas utilizadas são muito baixas (da ordem de 1 mA/cm²) e a seção transversal do feixe é da ordem de 1cm². A figura 2.2 apresenta um desenho esquemático do sistema de implantação existente em nosso laboratório e utilizado nesta tese. A câmara possui dois canhões de tipo Kauffman ^{[23][24]}, o qual permite um controle apurado tanto da energia quanto da corrente dos íons. Um dos canhões é utilizado

para deposição de filmes por remoção (*sputtering*), e o outro se encontra posicionado na direção da amostra (*assisting*). Este último foi utilizado para os processos de implantação em todas nossas experiências. O porta-amostra é colocado perpendicularmente ao feixe incidente e possui um sistema de aquecimento controlado (\pm 1°C). A câmara de implante encontra-se em alto vácuo, a uma pressão melhor que 10⁻⁶ Pa. A energia dos íons (nominal) é variável entre 50 - 1200 eV e a intensidade iônica (nominal) ajustável na faixa de 20 - 60 mA.



Figura 2.2. Desenho esquemático do sistema de implantação por feixe iônico mostrando as partes principais.

O sistema de implantação está composto basicamente de uma câmara de implante de alto vácuo, uma fonte gasosa do material apropriado (em nosso caso nitrogênio e gás nobre, GN) que se encontra em uma região com alto potencial elétrico, uma válvula ajustável a qual controla o fluxo de gás que entra na fonte de íons, um canhão de íons e um sistema controlado de aquecimento das amostras. Finalmente, a câmara de implantação está anexada a um sistema de transferência de alto vácuo ($<5x10^{-8}$ Pa) para uma outra câmara de ultra alto vácuo ($<2x10^{-9}$ Pa), onde podemos realizar estudos *in situ* da superfície por XPS (*X-ray Photoemission Spectroscopy*) e UPS (*Ultra-Violet Photoemission Spectroscopy*). O canhão de íons é a parte fundamental deste sistema e está esquematicamente representado na figura 2.3. O feixe gerado pelo canhão de íons é proveniente de um fluxo de gás ionizado e acelerado por um campo elétrico. Este campo resulta da diferença de potencial entre o plasma e uma grade aceleradora. O plasma é criado devido à colisão entre as moléculas gasosas e os elétrons que percorrem o caminho desde o filamento de tungstênio (cátodo) onde são emitidos, até as paredes do compartimento, que estão a um potencial positivo (ânodo).



Figura 2.3. Diagrama esquemático do canhão de íons ou fonte Kaufman.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 Espectroscopia de Fotoemissão de Elétrons (XPS)

A Espectroscopia de fotoelétrons é uma das técnicas analíticas mais utilizadas em física de superfícies devido a sua alta sensibilidade à estrutura atômica das camadas superficiais do material. A técnica de XPS é usada no estudo de estruturas eletrônicas de materiais, sejam gases, líquidos ou sólidos, e também no estudo das propriedades locais dos átomos constituintes. Mediante esta técnica é possível obter a energia cinética dos elétrons fotoemitidos, E_c , provenientes das camadas internas dos átomos que conformam a superfície de um sólido¹ como resultado da interação com raios-X (XPS) ou radiação ultravioleta (UPS). O estado inicial corresponde a um estado não excitado, permanecendo um buraco no estado final durante um determinado tempo e procedendo logo a relaxação. O processo de fotoemissão e detecção dos fotoelétrons emitidos envolvem quatro etapas sucessivas:

- a excitação de fotoelétrons de um átomo na amostra,
- a viagem destes fotoelétrons através do material,
- a ejeção dos fotoelétrons do material,
- a detecção pelo espectrômetro.

Com o intuito de entender a base da espectroscopia de fotoelétrons, consideremos $E_{n, l, j}$, vide figura 2.4, a energia do nível do qual o fotoelétron é gerado. Aqui, *n*, *l* e *j* indicam o número quântico principal, número quântico orbital e momento angular total, respectivamente. A energia de ligação do fotoelétron, E_{Lig} , é relacionada a sua energia

¹ A profundidade efetiva de informação, do qual provêm elétrons fotoemitidos, é de aproximadamente 50 Å

cinética, E_C (medida em relação ao espectrômetro), através da relação $E_C = hv - E_{Lig} - \Phi_{espectrômetro}$, em que hv é a energia dos fótons incidentes e $\Phi_{espectrômetro}$ denota a função trabalho do espectrômetro. Em relação à amostra tem-se: $E_C^* = hv - E_{Lig} - \Phi_{amostra}$. Pode-se notar na figura 2.4 a coincidência dos níveis de Fermi o qual é válido para amostras que podem transferir partículas, i.e., em equilíbrio.

Para hv determinado e medindo E_c , a energía E_{Lig} pode ser obtida quando uma apropriada caracterização de $\Phi_{espectrômetro}$ é realizada. Tal caracterização é realizada usando Prata como amostra padrão. Devido à freqüente contaminação da superfície das amostras com o elemento carbono, a escala de referência é baseada no nível 1s deste elemento.



Figura 2.4.- Esquema dos níveis de energia envolvidos nas medidas por XPS. E_F é o nível de Fermi, E_C é a energia cinética em relação ao nível de vácuo mostrado (do espectrômetro), E_{Lig} é a energia de ligação (em relação ao nível de Fermi) dos fotoelétrons a serem criados pela incidência dos fótons de energia hv sobre elétrons no nível $E_{n,l,j}$. Φ denota as funções trabalho da amostra e do espectrômetro. Os níveis de Fermi são alinhados devido ao contato elétrico.

Em amostras não condutoras, efeitos de carga podem ser observados os quais induzem o deslocamento dos picos de fotoelétrons em alguns eV. Nesse caso é necessário considerar tais deslocamentos para obter valores corretos de E_{Lig} .

Na figura 2.5 está representada a obtenção do espectro de XPS. O sistema de detecção consiste de um espectrômetro o qual fornece essencialmente uma distribuição do número de elétrons emitidos por intervalo de tempo versus sua energia. Esta distribuição possui intensidades fortemente diferenciadas (picos) identificando os estados eletrônicos dos quais os elétrons foram emitidos. Evidentemente estes estados eletrônicos dependem de cada átomo (e são modificados levemente pelo ambiente químico) o que permite associar cada pico a um determinado elemento. Uma apresentação do espectro, resultante das energias de ligação, é mostrado na figura 2.5.



Figura 2.5.- Esquema da excitação – detecção de fotoelétrons e do espectro resultante das energias de ligação envolvidos nas medidas por XPS. E_F é o nível de Fermi.

Em algumas ocasiões, quando alguns dos picos de dois ou mais elementos são energeticamente próximos, teremos uma superposição devido à limitação da resolução do espectrômetro e à largura da linha empregada. Mesmo assim, mediante um processo de
deconvolução, e da relação de intensidades entre picos de um mesmo elemento presente no espectro, é possível separar as contribuições de cada elemento. Caso não seja possível poderemos recorrer aos outros picos que se apresentem isoladamente.

O nível de caroço $E_{n, l, j}$ corresponde na figura 2.4 à camada com o número quântico principal *n*, número quântico orbital *l* e momento angular total *j*. Como s = $\frac{1}{2}$ tem-se $|l-1/2| \le j \le l+1/2$. Assim, para um orbital p (l = 1) teremos j = 1/2 e j = 3/2 os quais definem os multipletos $p_{1/2}$ (degenerescência 2) e $p_{3/2}$ (degenerescência 4). A degenerescência determina as intensidades relativas dos picos resultantes como mostrado na figura 2.6 para o caso do Si.



Figura 2.6.- Esquema dos níveis $2p_{1/2} e 2p_{3/2}$ para o caso do Si. Da relação de degenerescências, a intensidade do pico $p_{3/2}$ é o dobro do pico $p_{1/2}$.

Consideremos como exemplo, na figura 2.6 o fotopico $2p_{3/2}$. A forma do pico exibido é a convolução de três funções: uma função Gaussiana devido ao instrumento, uma função Lorentziana proveniente da fonte excitadora de raios-x, e uma função espectral referente à linha natural do fotoelétron, que pode ter uma forma simétrica (Lorentziana) ou

assimétrica (por exemplo, Doniach-Sunjic). Os fotopicos mostrados estão superpostos a um fundo inelástico ou background o qual é produzido por perdas inelásticas. Este background é composto por um espectro contínuo que inicia em energia zero e se estende até a região da energia de excitação utilizada (por exemplo, Al - K α). Tal contribuição ao espectro é devido a fotoelétrons e/ou elétrons Auger que sofrem perdas de energias na sua trajetória de saída da superfície do material. Estas perdas de energias provêem de espalhamentos inelásticos entre as várias interações que o elétron pode ter, como interação elétron-elétron, elétron-íon, etc. Outras perdas podem ocorrer pela excitação de um elétron de valência a um estado desocupado da banda de condução, na qual o fotoelétron perde uma quantidade de energia cinética igual ao da excitação (este é o chamado processo *shake-up*). Similarmente, o fotoelétron pode transferir suficiente energia ao elétron de valência para removê-lo ao exterior do material (processo *shake-off*)^[25].

Para a determinação das áreas cobertas pelos fotopicos é necessário retirar o fundo do espectro, porém, a forma do *background* não é possível de determinar exatamente, mas observa-se um crescimento na intensidade para o lado de maior energia de ligação após cada pico. Na literatura existem alguns modelos propostos para avaliar a forma do *background*. Entre estes temos o linear, o de Shirley, o de Tougaard ou uma mistura destes. Para a aplicação destes modelos os pontos de partida e final de cada pico devem ser determinados com precisão.^{[26][27]} Neste estudo consideramos o fundo de Shirley o qual é brevemente descrito no apêndice A01.

Em nossos experimentos, a escolha das energias de inicio e fim de cada pico foi feita em pontos que pertencem a uma região do espectro com intensidades mínimas e consideradas constantes antes e depois do pico. Não consideramos a subtração de linhas

26

satélites por estar afastada dos picos cujas áreas precisamos determinar. As áreas definidas pelos fotopicos estão associadas à concentração dos elementos que as originam.

2.3.1.1 Equipamentos

Basicamente um equipamento de XPS é composto de uma câmara de ultra-alto vácuo (UHV), uma fonte de raios-X, um canhão de íons, um manipulador de amostras, um espectrômetro, um detector de elétrons e um computador para aquisição de dados. Obviamente que dependendo do equipamento utilizado, sua configuração pode mudar dependendo dos diferentes acessórios que podem compô-lo.

2.3.1.2 Relação concentração – área do fotopico.

A área definida por um fotopico é dada por sua distribuição espectral centrada em E_{α} (a energia da linha do elemento α), obviamente com a eliminação das contribuições secundárias como *background* e outras perturbações. As densidades atômicas, N_{α} , são proporcionais a estas áreas e uma equação de quantificação pode ser obtida através de uma relação de comparação das intensidades (número de fotoelétrons registrados por unidade de área e unidade de tempo) dos fotopicos dos elementos que constituem a amostra. Podemos escrever a intensidade de um fotopico através da equação: ^[25]

$$I_{\alpha} = I_{\alpha}^{0} \sigma_{\alpha}^{j}(h\nu) L_{\alpha}(\gamma) N_{\alpha} \lambda_{\alpha}(E_{\alpha}) T(E_{\alpha})$$
(2.1)

em que I^0_{α} é a intensidade da radiação incidente, $\sigma^j_{\alpha}(h\nu)$ 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, γ), λ_{α} é o livre caminho médio dos fotoelétrons descrito como $\lambda_{\alpha} = 0,41a^{3/2}E_{\alpha}^{-1/2}$, ^[28] e T(E_{α}) representa a função de transmissão do analisador (eficiência).

A área A_{α} definida pelo fotopico pode ser escrita como $\int I(E)dE$. Considerando que I_{α}^{0} é proporcional ao número de varreduras², n_{s}^{α} , 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:

$$N_{\alpha} \propto \frac{A_{\alpha} \cdot E_{\alpha}^{0,3}}{n_{s}^{\alpha} \cdot \sigma_{\alpha}^{j}(h\nu)}$$
(2.2)

A expressão para as concentrações dos elementos é então:

$$C_{x} = \frac{N_{x}}{\sum_{i} N_{i}} = \frac{\left(\frac{A_{x} \cdot E_{x}^{0,3}}{n_{s}^{x} \cdot \sigma_{x}^{j}(h\nu)}\right)}{\sum_{i} \left(\frac{A_{i} \cdot E_{i}^{0,3}}{n_{s}^{i} \cdot \sigma_{i}^{j}(h\nu)}\right)}$$
(2.3)

x é o índice do elemento à ter sua concentração determinada e a soma é estendida a todos os elementos do material estudado.

Usamos $\sigma_i^j(hv)$ determinados por Scofield^[29] e as áreas medidas após extração do background pelo método de Shirley (veja o apêndice A01). A energia de raios-x usada é hv = 1486,6 eV correspondente à linha K α do Al. Os valores encontrados para as concentrações, C_x , estão geralmente dentro de uma faixa 10 a 20 % de precisão.^[30]

² O número de varreduras de raios-X em uma janela de energias para um elemento, é pré-definido para obter um espectro bem definido. Tal número pode variar de um elemento a outro.

2.3.1.3 Espectroscopia de Eletrons Auger

O efeito Auger é a emissão de um segundo elétron depois da emissão de um primeiro elétron como efeito da energia absorvida pelo átomo. Este elétron secundário é sempre observado e pode ser explicado como um processo dividido em duas etapas:

- Uma partícula incidente (elétron ou raios-X) ioniza um átomo de uma amostra, ejetando um elétron do nível de caroço para o vácuo.
- Um elétron de um nível de caroço ou de valência de maior energia preenche o estado vazio (ou buraco) deixado pelo elétron fotoejetado.

Nesse último processo, devido à conservação de energia, há uma transferência de energia suficiente para que um elétron de outro nível (caroço ou de valência) seja ejetado, ver fig. 2.7.^[31] Assim, de forma análoga, podemos escrever a equação da energia cinética do elétron Auger como sendo:

$$E_{ijk} = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j - \mathcal{E}_k - \Phi_{espectrometro}$$

em que $\Phi_{espectrômetro}$ denota a função de trabalho do espectrômetro como mostrado na figura 2.7.

No apêndice A02 é indicada a análise por desvio das energias de ligação e a análise pelo parâmetro Auger. A energia de relaxação extra atômica do átomo no potencial da matriz pode ser deduzida através da determinação do deslocamento do parâmetro Auger e tem importante aplicação como veremos posteriormente.



Figura 2.7.- Esquema do processo de emissão de um elétron Auger.

2.3.2 Nanoindentação e dureza

A nanoindentação é uma técnica muito versátil, pois pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas em escala de força ou de profundidade muito pequena. A técnica de nanoindentação é utilizada para determinar propriedades mecânicas de superfícies, filmes finos e revestimentos. Destina-se principalmente para se determinar as propriedades mecânicas nos casos em que a espessura dos filmes ou das camadas modificadas da superfície são menores que 1µm.

Nos sistemas de nanoindentação as medidas de dureza ocorrem de forma análoga aos dos testes mecânicos tradicionais: propriedades são obtidas de medidas simples de carga mecânica, deslocamento e tempo. A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de um material rígido (geralmente de diamante) no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração a qual é feita em escala nanométrica. Os dados produzidos são colocados num diagrama força-deslocamento o qual descreve uma curva denominada carga-descarga. Os dados de carga x deslocamento nos materiais são muito similares e contém aproximadamente as mesmas informações que as obtidas utilizando um teste de compressão convencional. A grande diferença está na geometria de contato entre o dispositivo de carga e a amostra. Nos testes convencionais a área de contato permanece constante durante todo o ensaio, enquanto que com o indentador a área se modifica com a penetração. A técnica de nanoindentação foi escolhida pois possibilita a realização de medidas de dureza superficial, na escala de nanômetros, com profundidade de penetração de alguns décimos de mícron. No âpendice A03 detalhamos o cálculo das medidas de dureza pelo método de *Oliver e Pharr*.

2.3.4 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X é uma das técnicas de caracterização de materiais mais importante. O método de Difração de Raios X (DRX) consiste em determinar a intensidade da radiação difratada por uma amostra em função da sua posição angular em relação ao feixe incidente. Com a identificação da intensidade de radiação, é possível obter a estrutura eletrônica e a estrutura cristalina do material analisado. Além de obter informações sobre o tamanho, orientação e perfeição dos cristais que compõem a estrutura cristalina do material analisado.

A difração de Raios-X ocorre quando um feixe de Raios-X interage com os elétrons de átomos ou íons arranjados em uma estrutura cristalina. Quando os átomos estão regularmente espaçados em uma estrutura cristalina e o comprimento de onda do feixe incidente tem o tamanho deste espaçamento, irão ocorrer interferências construtivas em certas direções e destrutivas em outras direções. Esta técnica de caracterização baseia-se na lei de Bragg, que é dada pela equação:

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{2.4}$$

onde, *n* é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda, *d* é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe de Raios X.

O resultado dessas difrações construtivas pelos planos cristalinos gera um difratograma com picos de intensidades, em ângulos de incidência específicos, que corresponde às diferentes estruturas cristalinas presentes nas amostras analisadas. As fases presentes em um determinado material são identificadas com auxílio de difratogramas padrões, através da comparação direta do espaçamento interplanar (d) e da intensidade relativa do feixe difratado.

2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural versátil, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. É uma técnica importante que é empregada também na caracterização das camadas superficiais de amostras.^{[32][33]} A produção das imagens no MEV são obtidas pela incidência de um feixe de elétrons estreitamente colimado sobre a superfície do material a ser analisado. O diâmetro do feixe no ponto de contato com a superfície da amostra é de 200 Å aproximadamente em equipamentos comerciais e pode ter valores bem reduzidos em equipamentos de laboratório especiais. A incidência do feixe com a superfície promove a excitação dos átomos do material gerando múltiplos efeitos como a emissão de elétrons Auger, elétrons primários e secundários, elétrons retroespalhados e transmitidos, além de Raios X e cátodo-luminescência.

Os elétrons secundários e retroespalhados são capturados por um detector que envia um sinal amplificado para um tubo de raios catódicos, onde são geradas as imagens de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados. A imagem, i.e., a intensidade da corrente de elétrons secundários detectada depende da:

- Energia potencial dos elétrons incidentes (primários),
- Morfologia da superfície e ângulo de incidência de elétrons primários,
- Diferenças de densidade na superfície (penetração do feixe incidente e absorção de elétrons secundários),
- Composição química e cristalografia da superfície,
- Acúmulo local de cargas na superfície.

2.3.6 Espectroscopia de massa de átomos neutros secundários (SNMS)

A espectroscopia de massa de átomos neutros secundários (SNMS ou secondary neutral mass spectroscopy) é uma técnica derivada da bem conhecida espectroscopia de massa de íons secundários ("secondary ion mass spectroscopy": SIMS), vide figura 2.8. É uma técnica apropriada para medir a composição química de quase toda a amostra devido a que é analisado o fluxo dos átomos arracados da mesma.



Figura 2.8.- Esquema do sistema SNMS em comparação com o SIMS.

Em SNMS, a amostra é bombardeada com íons de gás nobre com energias na escala de 0,5 a 5,0 keV. Isto conduz à remoção (sputtering) de átomos e moléculas da superfície da amostra. O fluxo de partículas arrancadas consiste de íons e átomos neutros sendo que os últimos atravessam uma região em que sua ionização é induzida. Para isto, tal região é iluminada com laser ou submetida a um bombardeio eletrônico. Assim que atravessam a região de ionização, as partículas ingressam ao analisador de massa. A probabilidade para que átomos sejam arrancados de uma superfície pode variar entre 10^{-5} a 10^{-1} e depende fortemente da composição da superfície (efeito da matriz). Uma vantagem do SNMS em relação ao SIMS é que a produção de átomos neutros removidos da superfície é muito maior do que a produção direta de íons. As medidas de SNMS mostram uma precisão de ± 1

% atômico aproximadamente, sendo que o limite de deteção está na escala de 0.1 - 1 % atômico dependendo do elemento analisado.^[34]

2.4 REFERÊNCIAS

- ^[1] S. M. Sze. VLSI Technology. McGraw-Hill, New Jersey, (1983).
- ^[2] M. Nastasi, J.W. Meyer and J.K. Hirvonnen, Ion-solid interactions: fundament and application. Cambridge University Press, (1996).
- ^[3] Davenas, J. and Boiyeux, G. Adv. Matter. 2, 251 (1990).
- Kulkarni, A.V., Mate, N., Kanetkar, S.M., and Ogale, S.B. Surf. and Coat. Technol. 54/55, 508 (1992).
- ^[5] Mazzoldi, P., Journal of Non-Cryst. Solids, 120, 223 (1990).
- ^[6] K. Upadhya; T.C. Tiearney, Plasma techniques for the surface modification and synthesis of novel materials. JOM, v41, n6, 6-10, June. (1989).
- [7] A.H.Deutchman, R.J. Partyka, C. Lewis. Conference Proceedings of the ASM, Ohio, p.29 (1989).
- ^[8] K. Ozbaysal, Ion- nitriding Behavior of Several Tool Steels, Materials Science and Engineering, 78, 179-91(1986).
- ^[9] W.L. Lin, X.J. Ding, J.M. Sang, J.Xu and X.M. Yuan, J. Mater. Eng. Perf. 3(5), 587 (1994).
- [10] M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, S. Kumar, G.A. Collins, K.T. Short, J. Tendys, Surf. Coat. Technol. 98, 1187 (1998).
- ^[11] F. Mahboubi, M. Samandi, D. Dunne, A. Bloyce, T. Bell, Surf. Coat. Technol. 71 135 (1995).

35

- ^[12] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, T.M. Buck, G. Amsel, F. Eisen, *Thin Solid Films* 17, 1(1973).
- ^[13] L.C. Feldman, J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North Holland (1986).
- ^[14] H.W. Werner, R.P.H. Garten, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 221 (1984).
- ^[15] H. Ryssel, I. Rude, *Ion Implantation*, John Wiley & Sons (1986).
- ^[16] *Ion Implantation, Science and Technology*, ed. J.F. Ziegler, Academic Press Inc. (1984).
- ^[17] R.A. Baragiola, *Radiation Effects* 61, 47 (1982).
- ^[18] M.W. Thomson, *Defects and Radiation Damage in Metals*, Cambridge University Press (1969).
- ^[19] P. Sigmund, *Phys. Rev.* 184, 383; 187, 768 (1969).
- ^[20] Sputtering by Particle Bombardment I, Topics Appl. Phys., vol. 47, ed. R. Behrisch, Springer, Berlin, Heidelberg (1981).
- ^[21] Sputtering by Particle Bombardment II, Topics Appl. Phys., vol. 52, ed. R. Behrisch, Springer, Berlin, Heidelberg (1981).
- ^[22] K. Nordlund, M. Ghaly, R.S. Averback, J. Appl. Phys. 83, 1238 (1998).
- ^[23] H.R. Kaufman, J Vac. Sci. Technol. 15, 272 (1978).
- P. Hammer, N. M. Victoria, and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 2491 (1998)
- ^[25] D. Brigss, M. P. Seah, Practical Surface Analisys. John Wiley & Sons (1983).
- ^[26] D.A. Shirley, Phys. Rev. B, 5, 4709 (1972)
- ^[27] S. Hufner, Photoeletron Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin (1996)

- ^[28] M. P. Seah, W. A. Dench, Surf. Interface Anal. 1, 129 (1976).
- ^[29] J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc., 9, 117 (1980).S.
- ^[30] S. Hufner, Photoelectron Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin (1996).
- ^[31] G. G. Kleiman, Appl. Surf. Science 11/12 730, (1982).
- ^[32] J. L. Goldstein, H. Yakowitz, Practical Scanning Electron Microscopy, Plenum Press, New York (1974).
- ^[33] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy, Springer Verlag, Berlin (1985).
- ^[34] J. Tumpner, R. Wilsch, and A. Benninghoven, J. Vac. Sci. Technol. A 5(4),1186 (1987).

CAPÍTULO III

TRATAMENTO DAS SUPERFÍCIES

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo abordaremos algumas características de interesse dos gases nobres na matriz, assim como da nitretação, sobre as propriedades das superfícies metálicas. A incorporação de íons de gás nobre e de nitrogênio em uma matriz metálica requer a consideração tanto da difusão para o interior desta quanto da desgasificação. Então, algumas características da difusão, assim como o aprisionamento de átomos, são consideradas. A formação de fases e estruturas no sistema Fe – N são também indicadas.

3.2 GASES NOBRES

Uma parte importante da presente tese é o emprego de íons de gases nobres para o tratamento de superfícies. O papel destes átomos na rede cristalina da matriz, a migração através de defeitos estendidos (desgaseificação), assim como a fragmentação dos grãos

superficiais, são questões que precisam de estudos e pretendemos contribuir para seu esclarecimento.

Por um lado, os gases nobres são considerados frequentemente como inertes (do ponto de vista químico) com a maioria dos elementos pela predominância da característica eletropositiva desses. Porém, com os halôgenos, elementos fortemente eletronegativos, podem formar compostos mantendo-se o gás nobre em seu estado fundamental.^[1] Sabe-se também que quando sujeitos a altas pressões, os átomos de gás nobre experimentam interações que podem conduzir ao estado condensado.^[2]

Por outro lado, a modificação da estrutura eletrônica (excitação a partir do estado base) do gás nobre, pode permitir a interação química com elementos metálicos como observado a partir de experiências de implantação em metais nobres como Cu, Ag e Au.^[3] A eficiência da imobilização (em suficientemente baixas temperaturas) de átomos de gás nobre implantados em metais de transição depende principalmente do número de elétrons d do hospedeiro. Isto implica que o potencial da rede metálica afeta a estrutura eletrônica do gás nobre aprisionado.^[4] Para elucidar os efeitos do gás nobre em metais, técnicas experimentais como XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) e XAES (X-ray Auger Electron Spectroscopy), são de grande utilidade. As energias de ligação eletrônica no gás nobre aprisionado (em relação à fase gasosa) como obtidas mediante XPS, contém as contribuições da implantação (efeito inicial) ou potencial auto-consistente, assim como da relaxação associada à fotoemissão (efeito final). Em particular, estamos interessados nos efeitos do aprisionamento de átomos de gás nobre em metais reativos como o Fe. Para estes estudos é também importante a obtenção de espectros Auger (XAES) do gás nobre implantado através da determinação das energias cinéticas. Tanto as energias de ligação

quanto as energias cinéticas são úteis para deduzir as energias de relaxação associadas ao gás nobre. Ao mesmo tempo, a caracterização do gás nobre aprisionado fornece informação sobre o estado da matriz hospedeira.

A concentração de saturação obtida durante o implante do gás nobre, associada à taxa de remoção (sputtering), conduz a uma seção efetiva de fotoionização. Como consequência disto, os picos de energia resultantes (XPS, XAES) independem da fluência de gás nobre utilizado durante o implante.

Geralmente a posição dos picos resulta a menores energias comparados com as correspondentes posições na fase gasosa. Ainda mais, a posição dos picos pode ser inferior àquelas dos átomos de gás nobre na fase sólida. Nesse caso, pode-se inferir que os átomos de gás nobre implantados não formam aglomerados (clusters) no metal, mas existem como átomos isolados na rede cristalina metálica. Finalmente, os deslocamentos nas posições dos picos são principalmente devidos à função trabalho da superfície metálica e energia de relaxação durante o processo de fotoemissão. A análise dos resultados pode fornecer importante informação para modelar o mecanismo de nanoestruturação superfícial.

3.2.1 Migração dos átomos de gás nobre

Como mencionado, a excitação do gás nobre implantado na matriz, em relação ao estado fundamental do átomo livre, favorece a interação eletrônica com a vizinhança de maneira a provocar o seu aprisionamento. Porém, a temperaturas superiores à ambiente, produto das colisões durante a implantação, a migração de átomos de gás nobre através do volume (via intersticial ou substitucional) pode ocorrer ao ultrapassar uma determinada barreira de energia. O aumento da concentração destes átomos nos caminhos de rápida

difusão, isto é, através de redes de deslocações e contornos de grão, não só provoca a desgasificação mas pode ser responsável pela fragmentação que conduz à nanoestruturação da superfície tratada.

3.2.2 Estresse produzido pela incorporação de gás nobre

Como o processo da implantação de gás nobre ocasiona a absorção de energia pela matriz e como a cascata de colisões se propaga em profundidade, podemos esperar uma variação nas condições de estresse para a região superficial e a região no volume. Uma caracterização do estresse em volume é apresentado na seção 6.3. Para a região superficial as medidas são bastante complicadas e mostramos apenas um modelo que pode fornecer informação útil. Considerando uma matriz semi-infinita, a determinação do estresse produzido pela incorporação de átomos de gás nobre pode ser calculada seguindo dois passos, como esquematizado na figura 3.1.



Figura 3.1.- Diagrama esquemático do modelo de estabelecimento de estresse a dois passos como indicado no texto.^[5]

i) Incorporação dos átomos na superfície de uma matriz permitindo a expansão (estresse hidrostático, σ^h).

ii) Compressão lateral para ajustar às dimensões da matriz (área lateral fixada, incrementando o volume e produzindo estresse addicional, σ^{fix}).

Assumindo um estresse hidrostático e ignorando as diferenças nas propriedades elásticas da matriz e partículas implantadas, o estresse por compressão resulta $\sigma^{fix} = -\frac{G}{1-\nu}\frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V}$, ^[5] em que ν é a razão de Poisson e G o módulo de Young. Também é

possível mostrar que $\sigma^h = -\frac{2}{3}\sigma^{fix}$.

Com a usual relação entre a deformação e a variação de volume, $\frac{\Delta V}{V} = \frac{4\pi}{\frac{4}{3}\pi} \frac{r^2 dr}{r^3} = 3\frac{dr}{r} = 3\Delta\varepsilon, \text{ obtemos o estresse resultante:}$

$$\sigma = \sigma^{h} + \sigma^{fix} = \frac{1}{3}\sigma^{fix} = \frac{G}{1 - \nu}\frac{\Delta\varepsilon}{3}$$

Esta relação fornece uma relação entre o estresse e a deformação através das constantes elásticas ν e *G* e será utilizada posteriormente.

3.3 A NITRETAÇÃO EM METAIS

A nitretação é um processo termoquímico de endurecimento superficial. Envolve a introdução de nitrogênio na forma atômica no interior do reticulado cristalino de um material em uma atmosfera controlada e a uma temperatura conveniente.^[6] A nitretação por implantação iônica comparada aos processos tradicionais de modificação de superfícies,

tem a vantagem da ausência de uma interface definida entre a região superficial implantada e o núcleo do material, isto é, a implantação iônica permite a criação de uma região de transição, onde ocorre a variação gradativa entre as propriedades da camada implantada e do núcleo. A nitretação a plasma é um processo bem aceito industrialmente, sendo utilizado na melhora de várias propriedades físicas de superfícies metálicas, como dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, o que resulta em um aumento da vida útil das peças tratadas. É um processo que apresenta vantagens em relação aos processos de nitretação convencionais a gás ou em banho de sais tais como: não emissão de poluentes; economia de energia (toda potência térmica é utilizada para aquecer as peças e não a parede do reator, como acontece em um forno elétrico convencional) e tempos de tratamento mais curtos. É também um processo versátil, pois permite, com a mudança dos diversos parâmetros, a obtenção de propriedades e espessuras diferentes da camada nitretada.

3.3.1 Aspectos sobre difusão em sólidos

A difusão é um fenômeno de transporte que tem lugar sob condições de não equilíbrio. Mediante um mecanismo de ativação térmica, os átomos ou vacâncias podem migrar pulando de uma posição intersticial a outra ou alternativamente, ocupando uma posição substitucional empurrando o espécime a outra posição. O fenômeno da difusão é um mecanismo para o estabelecimento de fases possíveis em um sistema o qual é esquematizado no diagrama de fases pertinente do sistema em estudo.

Em geral a difusão de um elemento entre regiões inhomogêneas acontece até o estabelecimento do mesmo potencial químico em dadas regiões. Finalmente a distribuição

43

homogênea do elemento em cada fase é a situação resultante e um equilíbrio dinâmico é obtido.

No caso do sistema Fe–N, a formação de fases pode ser deduzido diretamente considerando o diagrama da figura 3.2.



Figura 3.2.- Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe - N. A fase α'' tem estequiometria: $Fe_{16}N_2$ (3% ou 11,1 at%). A fase α tem ao redor de 0,40 at%. A porcentagem atômica das demais fases mostradas tem leitura direta.

A fase α corresponde a uma estrutura ccc com um máximo ao redor de 0,1% em massa (0,4 at%). A fase γ corresponde a uma estrutura cfc sendo estável acima de ~ 600°C. Decompõe-se em equilíbrio nas fases α e γ ' tendo esta última também a estrutura cfc e correspondendo a uma estequiometria ~ Fe₄N (5,9% em massa ou 20 at%) bastante estreita. Com estequiometria mais estendida apresenta-se a fase ε , Fe₃N (7,7% em massa ou 25 at%) - Fe_{2,4}N (9,5% em massa ou 29,4 at%), que corresponde a uma estrutura hexagonal compacta (hcp). A fase ζ também tem estrutura hexagonal mas distorcida e com estequiometria Fe₂N (11% em massa ou 33,3 at%).

Quando a fase γ esfria em situação de não equilíbrio encontra-se uma transformação parcial desta na fase α' através de uma reação martensítica cfc-tcc (estrutura tetragonal centrada no corpo). Os átomos de N intersticiais em α' encontram-se desordenados e quando a ordem é processada obtemos a fase α'' : Fe₈N (3% em massa ou 11,1 at%). Esta última fase é a que se decompõe em equilíbrio nas fases α -Fe e γ' Fe₄N.^[7]

Na tabela 3.1 são indicadas algumas características de nosso interesse das fases do diagrama Fe-N mostrado na figura 3.2.

Fase	Fórmula	% massa de N	% atom. de N	Estrutura
α	N em Ferrita	0,10	0,40	ссс
α΄	N em Martensita	2,6	10	tcc
α΄΄	Fe ₈ N	3,0	11,1	tcc
γ	N em Austenita	2,8	11	cfc
γ́	Fe ₄ N	5,9	20	cfc
3	Fe _{3 - 2,4} N	7,7-9,5	25-29,4	hcp
ζ	Fe ₂ N	11,1	33,3	ortorrômbica

Tabela 3.1Algumas características das fases do diagrama Fe - N.

3.3.2 As estruturas cristalográficas das fases Fe – N

Nitretos do tipo γ' : Fe₄N conformam uma estrutura cúbica de face centrada enquanto que a fase ε : Fe₃N - Fe_{2,4}N tem uma estrutura hexagonal compacta. Os primeiros, em forma de agulhas, são frequentes na chamada zona de difusão a qual é constituída de uma solução sólida intersticial de nitrogênio em ferrita (vide figura 3.6). Outras estruturas cúbicas de ferro conformam a ferrita (α -ccc) e a austenita (γ -cfc). Do diagrama de fases, figura 3.2, vemos que a austenita com 8 at% de N é transformada, em um processo térmico (abaixo de ~ 590°C), nas fases α e γ' o que implica uma exclusão/inclusão de nitrogênio para a formação das mesmas, respectivamente. Isto é realizado via difusão de átomos de nitrogênio em um tempo suficientemente longo. Se o mecanismo de difusão é interrompido a transformação é só parcial. Na figura 3.3 é mostrada a estrutura hexagonal da fase ε : Fe₃N. Assim como nas demais estruturas, exceto FeN, o N ocupa os sítios octaedrais.



Figura 3.3.- Ilustração da estrutura hexagonal da fase ε : Fe₃N. A célula unitária mostrada contém dois átomos de N e seis de Fe. Os traços interrompidos servem para identificar octaedros em cujos centros (sítios octaedrais) podem se alojar átomos de N.^[8].

3.3.3 Energia de ativação e fator pré-exponencial

Devido ao trabalho que deve ser feito contra as forças elásticas do cristal, a difusão acontece quando o átomo (ou vacância, no caso de difusão de vacâncias) adquire uma energia superior à chamada *energia de ativação*: E_a (vide figura 3.4). Isto é devido a que o átomo (intersticial neste exemplo) deve adquirir suficiente energia para superar a barreira de energia que se opõe "*ao pulo*" (o ponto de sela entre os átomos 1 e 2, por exemplo). A probabilidade de ocorrência de tal evento durante uma das vibrações intersticiais é obtida da relação de Maxwell-Boltzmann

$$P = A\omega e^{E_a/k_BT}$$

Nesta relação, o fator adimensional A está relacionado com a diferença em entropia entre o átomo antes do pulo e o átomo a meio caminho entre as posições inicial e final, E_a é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A probabilidade total seria obtida pela soma sobre todas as posições nas quais o átomo pode pular.

O coeficiente de difusão *D* está relacionado à probabilidade *P* através da relação *D* = f $P\lambda^2$,^[9] sendo λ a distância atravessada num pulo único. O fator adimensional f mede a probabilidade do átomo pular em uma direção relativa.



Figura 3.4.- Ilustração da difusão de um átomo de nitrogênio via um sitio tetraedral, T, ou octaedral, O, desde uma posição octaedral inicial a outra final em Fe₄N. A menor trajetória é por entre os átomos 1 e 2 mas implica um afastamento destes na passagem do N. A maior corresponde à trajetória via um sítio tetraedral definido pelos átomos 1, 2, 3 e 4. Esses quatro átomos suportam a deformação principal na passagem do átomo de N.

Por exemplo, em uma célula da fase α existem seis sítios intersticiais dos quais 2/3 tem a direção relativa "para adiante" (ou "para trás"). Um átomo de nitrogênio situado na base do cubo pode pular para um dos quatro sítios equivalentes nas laterais do cubo.

A probabilidade relativa de ocupar um destes sítios é ¹/₄ e, em conseqüência f = 2/3. Das expressões acima, com $\lambda = a/2$ (a: parâmetro de rede) resulta:

$$D_{(T)} = \frac{\omega}{6} a^2 e^{-E_a/k_B T} \equiv D_0 e^{-E_a/k_B T}$$

 $com D_0$ denominado fator pré-exponencial.

Assim como na fase ε : Fe₃N - Fe_{2,4}N (figura 3.3), na fase γ' : Fe₄N os átomos de nitrogênio ocupam os interstícios octaedrais. A análise anterior para o caso da fase α pode

ser estendida para estas duas fases de maneira a determinar expressões clássicas para o fator pré-exponencial.

A expressão anterior da dependência térmica do coeficiente de difusão é denominada lei de Arrhenius. Esta pode ser escrita como:

$$\ln D_{(T)} = \ln D_0 - \frac{E_a}{k_B T} ,$$

de maneira que $E_a e D_0$ podem ser obtidos a partir de experimentos de difusão a várias temperaturas determinando $D_{(T)}$ das curvas de concentração ($D_{(T)}$ vs.T). As mesmas considerações para difusão permanecem válidas em se-tratando de átomos de gás nobre na matriz e será explorada no capítulo V, seção 5.2.3, para a determinação das energias de activação.

3.3.4 Mecanismo da implantação de nitrogênio em aços

A maneira na qual os átomos de nitrogênio migram da fase gasosa (ou plasmática) para a fase sólida é ainda um problema em aberto. Os eventos que ocorrem durante a interação do íon com as superfícies catódicas, expostas ao plasma, têm um efeito significativo nos resultados do tratamento. A importância de cada tipo de evento, na propriedade final da peça tratada, depende dos parâmetros utilizados no plasma.

Na seção 2.2.2 do capitulo II foram mostrados esquematicamente os diversos fenômenos que podem ocorrer durante a interação íon-superfície.^{[10][11][12]} Na superfície pode ocorrer ejeção de elétrons secundários; reflexão de espécies energéticas, tais como: íons e partículas neutras; desprendimento de espécies adsorvidas à superfície; sputtering de átomos da superfície; re-deposição de espécies que sofreram sputtering pela recombinação

com espécies gasosas no plasma e conseqüente aceleração de volta à superfície; aumento da reatividade química das espécies adsorvidas na superfície; picos térmicos. Abaixo da superfície podem ocorrer: implantação das partículas que se chocam com a superfície; colisões em cascata que causam deslocamentos dos átomos na rede e criação de defeitos. No processo de nitretação iônica, todos esses eventos são responsáveis, sendo alguns mais importantes do que outros, pela modificação das propriedades da superfície. Todos eles podem ocorrer simultaneamente.

Entender o que realmente acontece na superfície durante a nitretação por plasma não é tarefa fácil. Até o presente não existe um modelo satisfatório para explicar o mecanismo de transferência de massa para o material tratado. Por isso vários modelos para descrever o mecanismo da nitretação já foram propostos até o momento^[13] sendo um dos primeiros modelos o proposto por Kölbel.^[14]

Kölbel propôs que o principal mecanismo de controle é o "sputtering" do ferro do alvo, onde FeN é formado, retro-dispersado e depositado sobre o material a ser nitretado, então decomposto para liberar nitrogênio na rede realizando-se assim a nitretação. Este modelo é aceito pela maioria dos pesquisadores da área e apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos. Íons acelerados para a superfície da peça bombardeiam-la, produzindo, além do aquecimento e defeitos na rede, a retirada de átomos da sua superfície (sputtering). Estes átomos de ferro arrancados da superfície do cátodo reagem com espécies do plasma formando nitretos instáveis do tipo FeN e Fe₂N próximos ao cátodo. Esta formação ocorre através dos seguintes passos:

- Ionização da mistura gasosa.
- Sputtering do ferro pelas espécies ionizadas.

50

- Formação de nitretos de ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas do plasma.
- Deposição de nitretos de ferro na superfície do material.

Esses nitretos depositados, instáveis para toda condição de tratamento, são recombinados na superfície do catodo e estabilizados posteriormente para formarem nitretos mais estáveis como $Fe_{2-3}N$ e Fe_4N . Dessas recombinações há um excesso de nitrogênio que difundirá para dentro do material. O nitrogênio atômico se difunde através dos interstícios da ferrita devido ao seu tamanho suficientemente pequeno.^[15]

3.3.5 Formação das camadas nitretadas

A difusão de nitrogênio dentro do material, como pode-se inferir da figura 3.5, se processa principalmente pelos contornos de grão e então para o interior dos mesmos, formando desta maneira camadas que têm um grande teor de nitrogênio e que dão origem à formação de nitretos.



Imagem SEM de N difundido nos contornos de grão

Figura 3.5.- Microfotografia da difusão de nitrogênio através de contornos de grão em um aço martensítico 0.2% C. ^[16]

Duas camadas bem definidas podem ser formadas através deste mecanismo como se pode observar na figura 3.6. A camada mais externa é denominada zona de compostos ou camada branca (devido à coloração que apresenta frente a um exame de microscopia óptica) e foi constatado que a camada de compostos possui duas fases que consiste de uma combinação intermetálica de ferro e nitrogênio, a saber na forma de nitretos do tipo γ' -Fe₄N (estrutura cfc) e nitreto ε -Fe₂₋₃N (estrutura hcp) ou uma mistura de ambas fases pode ser gerada. Quando estas fases estão misturadas, a resistência ao desgaste da camada diminui devido ao desenvolvimento de tensões internas nos contornos das mesmas.^[17] Se separadas. considerando que na interface plasma/superfície existe maior concentração de nitrogênio, a camada composta por ϵ -Fe₂₋₃N está acima da camada formada por γ' -Fe₄N. A fase ϵ -Fe₂₋₃N é precursora da fase γ' -Fe₄N.^[18] Este fato comprova que o processo de formação da camada de compostos continua durante o resfriamento com a transformação da fase ɛ-Fe₂₋₃N para a fase γ' -Fe₄N e a liberação dos átomos de nitrogênio resultante dessa reação que se difunde em direção ao substrato.^[13] O surgimento da camada de compostos no início do tratamento de nitretação sugere uma formação dinâmica onde os compostos são formados ao mesmo tempo em que outros são dissociados pelo bombardeio iônico.^{[19][20]}

Abaixo da primeira camada encontramos uma segunda, denominada zona de difusão, a qual pode atingir uma profundidade da ordem de 1 mm no material. A camada de difusão é a transição entre uma camada muito dura e o núcleo do material e consiste de uma solução sólida de nitrogênio na matriz ferrita (ou austenita em outros tipos de aços) acompanhada de nitretos de ferro do tipo γ' -Fe₄N em forma de agulhas.^[17]



Figura 3.6.- Formação das camadas características após a nitretação em aço martensítico 0,2% C.^[16]

A camada de compostos, quando constituida da fase ϵ -Fe₂₋₃N, tem maior resistência ao desgaste em razão de sua alta dureza, e maior resistência à corrosão devido à presença da fase γ' - Fe₄N. Entretanto apresenta um comportamento frágil quando sujeita a cargas de impacto ou às altas tensões localizadas. Esta zona de compostos pode ser totalmente suprimida dependendo dos parâmetros de ajuste do tratamento de implante.

Por outro lado, apesar da região constituída da fase γ' (zona de difusão) possuir certas propriedades inferiores à fase ε , é mais dúctil, sendo portanto o tipo de camada nitretada mais apropriada em aplicações onde se requer resistência ao impacto e à fadiga, juntamente com uma boa resistência ao desgaste.^{[13][17]}

Na figura 3.7 mostra-se esquematicamente a formação das diferentes fases resultantes da difusão de N. As faixas de existência das diferentes fases são evidenciadas pelos valores limites das concentrações, *C*, sendo o transporte de nitrogênio em cada fase caracterizado por um coeficiente de difusão médio, *D*.



Figura 3.7.- Esquema da formação das fases de difusão do N para um sistema com três regiões / três fases.

O crescimento das fases durante a difusão é evidenciado pelos comprimentos λ_{fase} associados a "velocidades" de avanço das fronteiras, b_{fase} , que indicaremos mais adiante.

3.4 REFERÊNCIAS

- ^[1] J.H. Holloway, Nobres-gas Chemistry (The Chaucer Press, Suffolk, 1968)
- [2] Kittel, Charles, "Introduction to solid state physics", New York; London : J. Wiley, (1976).
- ^[3] P.H. Citrin and D.R. Hamann, Phys. Rev. B10, 4948 (1974).
- Y. Baba, H. Yamamoto and T.A. Sasaki, Nucl. Instr. And Meth., Surf. Sci 287/288, 806 (1993).
- ^[5] J. D. Kamminga, et al., Thin Solid Films, 317, 169 (1998).

- ^[6] R.F. Hochman, Effects of nitrogen in metal surface- *Proceedings of ASM International 1987 Ion Nitriding Conference*: 23-30.
- ^[7] T. Koyano et al., Materials Transactions, V.41, N.8, 923-927 (2000)
- ^[8] Goode et al., Nuc. Inst. Methods, V.189, 161-168 (1981).
- [9] F. Dyment, R. H. Tendler, A. Marajofsky. Defectos y Difusión en Metales, Compuestos Iónicos y Óxidos. CNEA, Reimpresión de la Publicación PMM/A-261, Buenos Aires (1982).
- ^[10] H.W. Werner, R.P.H. Garten, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 221 (1984).
- ^[11] H. Ryssel, I. Rude, *Ion Implantation*, John Wiley & Sons (1986).
- ^[12] Ion Implantation, Science and Tech. ed. J.F. Ziegler, Academic Press Inc. (1984).
- ^[13] K. T. Rie, E. Menthe, A. Matthews, K. Legg, J. MRS Bulletin, 46-51, Ag. (1966).
- ^{[14} J.B. Edenhofer, Physical and metallurgical aspects of ionnitriding. Heat Treatment of metals, v1, part.1, 23-28, (1974).
- ^[15] Inokuti, Y. Nishida, N.; Ohashi, N. Metallurgical Transations A 303 313 (1969).
- ^[16] Roger England, Cummins Engine Co., 2002 Denver X-Ray Conference, Steamboat Springs, Colorado, July 29–August 2 (2002).
- ^[17] Bell, T.; Sun, Y., Vacuum, 59 (200) 14 23(2000)
- ^[18] Metals Handbook, Heat Treating, Vol.4, 9th Edition, p 387-424
- ^[19] Rie,K.T. Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application In: International Conference on Ion Nitriding Carburizing, 2,Cicinnati, 1989. Proceedings. Materials Park, ASM. Internacional, (1989), 45 54.
- ^[20] Metin, E.; Inal, O.T. Journal of Mateials Science, 22 (1987) 2783 2788.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS: Implantação e Caracterização

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo descrevemos os procedimentos experimentais de implantação com gases nobres e posterior nitretação por feixe iônico assim como as diferentes técnicas de caracterização empregadas. São indicadas as medidas realizadas sobre as amostras antes e depois da modificação da superficie. Padrões de difração de raios – X permitem verificar a existência de várias fases das amostras nitretadas por feixe iônico. Nanoindentação fornece a dureza das superficies estudadas. As camadas nitretadas foram visualizadas obtendo microfotografias através de microscopia eletrônica.

4.2 **PROCEDIMENTOS**

4.2.1 Preparação das amostras para o bombardeio iônico

Os substratos de aço com os quais trabalhamos correspondem à denominação AISI 4140. As amostras cortadas em forma retangular de $20 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ foram obtidas de um

mesmo lote e uma das faces de cada amostra estudada foi polida por técnicas metalográficas convencionais, isto é, um polimento grosso, usando lixa com granulação de 200 mesh¹ até 1400 mesh, e polimento fino, usando pasta de diamante de 9, 3 e 1 µm sequencialmente. Posteriormente, as amostras foram lavadas com acetona em agitação ultrassônica e em seguida com álcool etílico sendo então secadas ao ar. Visando melhorar a qualidade das medidas, primeiramente foi feita uma análise da composição química para verificarmos se a estequiometria dos aços analisados estão de acordo com os padrões estabelecidos pelo fornecedor. A tabela 4.1 apresenta os resultados da analise química dos aços em comparação com os indicados pelo fornecedor.

Tabela 4.1. Porcentagem em peso dos principais elementos das amostras (aço AISI 4140) segundo o fornecedor (padrão), a análise química (C.A. – IQ/Unicamp) e mediante XPS em nosso laboratório.

Análise	%Fe	%Cr	%Mn	%С	%Si	%Мо	%P	%S
padrão	97	1,0	0,85	0,40	0,25	0,20	< 0,04	< 0,04
Química*	98,5±0,1	0,74±0,01	$0,88 \pm 0,01$	-	0,22±0,01	0,16±0,01	<0,01	-
XPS**	95,81	0,92	2,15	0,89	-	0,24	-	-

* Por espectrometria de absorção atômica em chama Ar/Acetileno (AAS)

** O erro nas medidas por XPS correspondem aproximadamente a 3% do valor medido.

A caracterização das amostras antes do bombardeio foi realizada mediante difração de raios - X (DRX), medidas de espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios - X (XPS) e medidas de nanoindentação (dureza). A DRX foi empregada para obter informação

¹ A designação segue a norma ASTM (American Society for Testing Material) em que o *mesh* corresponde à granulação da lixa (15 micra corresponde a aproximadamente 1000 mesh).

da estrutura cristalina do material. Para determinar e corroborar a composição química do material usamos a técnica de XPS assim como medidas de composição química por espetroscopia de absorção atômica. Finalmente, mediante nanoindentação obtivemos o perfil em dureza a partir de 100 nm (desde a superficie) até o núcleo da amostra ~ 12.000 nm, com a finalidade de registrar a dureza inicial do material sem tratamento.

4.2.2 Pré-implantação com gás nobre de baixa energia

Cada amostra, depois de sua devida preparação metalográfica, caracterização e limpeza, foi introduzida na câmara de implante para o processo de implantação com gases nobres (atomic attrition: AA). Esta se inicia com a introdução do gás (Xe^+ , Kr^+ ou Ar^+) à câmara de ionização (fonte de íons tipo Kaufman) com o fluxo de massa controlado. O feixe de íons é gerado e acelerado de maneira a colidir em direção normal à superfície da amostra. A pressão base da câmara de implante encontra-se em alto vácuo (<10⁻⁷ mbar). A energia dos íons (nominal) é variável entre 200 e 1200 eV e a intensidade iônica (nominal) ajustável de 20 a 60 mA. A pressão na câmara é monitorada usando um sensor de catodo frio (da Varian) e os valores absolutos da pressão foram obtidas usando o fator de correção do gás fornecido pela Varian. Este fator de correção depende essencialmente da seção transversal de ionização do gás utilizado. Uma descrição mais detalhada do sistema de implantação é encontrada na literatura.^[1] Além disto, temos acoplado à câmara de implante um sistema de ultra alto vácuo (<2x10⁻⁹ mbar), onde podemos realizar *in-situ* o estudo da superfície da amostra mediante XPS (*X-ray photoemission spectroscopy*).

Devido à enorme quantidade de variáveis, foi planejada a preparação das amostras para serem submetidas à implantação por feixe de íons de gases nobres em condições experimentais, selecionadas como segue:

- Fixou-se a pressão da câmara após do ingresso gás de trabalho em $<10^{-4}$ Pa.
- A energia dos íons de gás nobre implantados foi variável entre 50 e 350 eV com densidade de corrente fixada em 1 mA/cm² e tempo inicial de tratamento de 30 minutos.
- Todo este processo de implantação de GN foi realizado a temperatura ambiente.

Na tabela 4.2 são resumidas as condições apontadas. Particularmente empregamos aqui íons de xenônio, criptônio e argônio, com energias da ordem de 50-350 eV para realizar experiências de modificação na superfície da amostra. Com o aumento da energia, a taxa de remoção de material (sputtering) aumenta e camadas com certa deformação superfícial poderiam ser removidas o que é inconveniente em nossos experimentos. Isto justifica o limite superior em energia empregado.

Foram feitos dois grupos de dez amostras para cada série implantada. Um primeiro grupo foi destinada ao estudo do efeito de GN implantado sobre a matriz do aço antes da nitretação e um segundo grupo para o estudo da nitretação após a pré-implantação do GN.

Tabela 4.2 Condições de implantação de GN no aço AISI 4140 por feixe iônico a temperatura ambien	nte:
Tempo, energia, e corrente de íons. Dois grupos de 10 amostras em cada serie implantada	

N° Series	Implantação de GN	Energia (eV)	Corrente (mA)	Tempo (min)
1a.	Xenônio em Aço 4140	50-350	20	30
2a.	Criptônio em Aço 4140	50-350	20	30
3a.	Argônio em Aço 4140	50-350	20	30

Além disso, foram implantadas com GN duas séries de cinco amostras (tabela 4.3). A primeira série com íons de Xe com energia de implante de 125 eV, uma segunda série com íons de Kr a 150 eV. A finalidade foi a obtenção da energia de ativação para a difusão de cada GN na matriz (o aço AISI 4140) como veremos mais adiante.

Tabela 4.3 *Condições de implantação de GN no aço AISI 4140 por feixe iônico a temperatura ambiente: Tempo, energia, e corrente de íons*

N° Series	Implantação de GN	Energia (eV)	Corrente (mA)	Tempo (min)
1ra.	Xenônio em Aço 4140	125	20	30
2da.	Criptônio em Aço 4140	150	20	30

4.2.3 Implantação com íons de nitrogênio - Processo de nitretação

Concluída a pré-implantação (bombardeio iônico com gás nobre) e prévia caracterização mediante medidas de XPS, o passo seguinte é o subseqüente bombardeio
com íons de nitrogênio, para iniciar o processo de nitretação. Cabe ressaltar que todo este procedimento é realizado *in situ*. O processo é similar ao descrito anteriormente para o caso dos gases nobres. Se inicia com a introdução do gás (N₂) à câmara de ionização (fonte de íons tipo Kaufman) com o fluxo de massa controlado. O feixe de íons é gerado e acelerado colidindo em direção normal à superfície da amostra.

Diferentes condições de operação foram testadas para otimizar a implantação. Neste estudo fixou-se a pressão da câmara após do ingresso gás de trabalho (nitrogênio puro) até pressões $< 10^{-4}$ Pa. Ótimos resultados foram obtidos com uma temperatura do substrato de 380 graus Celsius (atingido desde a temperatura ambiente em aproximadamente 15 minutos), densidade do feixe de nitrogênio de 1 mA/cm² e energia de 200 eV, tendo em consideração que nosso objetivo é usar temperaturas e energias baixas durante o processo da nitretação sem prejudicar os bons resultados que oferece esta técnica. Os parâmetros mencionados foram fixados para todos os processos de nitretação, variando o tempo de nitretação de 30 a 120 minutos. Foram nitretados as três series de amostras pré-implantadas com GN (as series de Xe, Kr, e Ar) e amostras sem pré-implantação para efeitos de comparação.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras antes da implantação (modificação superficial) foi realizada por difração de raios - X (DRX), medidas de nanoindentação (dureza) e medidas por espectroscopia de fotoelétrons de raios - X (XPS). Esta última sendo utilizada para corroborar a composição química do material. Após a implantação, tanto a pré-implantação

de íons de gases nobres quanto da implantação de nitrogênio, empregamos as técnicas de XPS, a difração de raios - X, medidas de nanoindentação (dureza) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) para avaliar os efeitos resultantes.

4.3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

4.3.1.1 Estação Experimental

A estação experimental para medidas de XPS consiste basicamente de três elementos: um analisador de elétrons, uma fonte de radiação com catodos de Al e Mg e uma câmara de ultra alto vácuo. Em nosso laboratório contamos com um analisador de elétrons marca Fisions Instruments sendo que as análises elementares são realizadas utilizando-se uma pressão base na câmara de análise da ordem de 10⁻⁹ Pa obtida mediante uma bomba turbo iônica. A câmara de análise marca Fisions VG Microtech modelo CLAM2 possui os seguintes equipamentos: uma fonte de raios-X VG Microtech modelo XR3E2 "dual anode" de 300W da qual foi utilizada a linha Al-Kα com energia 1486,6 eV (também é possível usar a linha do Mg-Kα, com 1253,6 eV), um manipulador XYZΘ (coordenadas espaciais e angular) que permite ajustar a posição da amostra e um analisador CHA (Concentric Hemispherical Analyser) da Fisions, com ganho de 10⁸ vezes, sistema de lentes e detecção por um *channeltron*, e eletrônica de aquisição de dados. O analisador tem uma resolução de aproximadamente 0,03 eV, de modo que a largura dos picos observados é causada principalmente pela fonte de luz utilizada.^[2] A largura da linha Kα do Alumínio é de 0.85 eV.

A amostra é colocada sobre um suporte, que permite seu posicionamento desde a câmara de implantação até a câmara de ultra alto vácuo (UHV) para realizar as medições *in situ*, e permite sua introdução ou extração mediante uma barra deslizante da câmara de transferência, que se encontra em alto vácuo.

4.3.1.2 Composição do Material: Medidas de concentração atômica.

Primeiramente foram realizados espectros de varredura total a fim de se identificar os picos dos elementos presentes na amostra onde podemos verificar os elementos existentes no aço 4140. A identificação deste elemento é feita diretamente pela determinação da energia de ligação de cada pico resultante no espectro, tendo em consideração que o elétron da camada mais interna de um elemento atômico tem uma energia de ligação única, como se fosse sua impressão digital. Por esse motivo quase todos os elementos podem ser identificados via a medição da energia de ligação de seus elétrons internos. Além disso, a energia de ligação do elétron é muito sensível ao ambiente químico em que ele se encontra pelo que é comum observar deslocações.

Os elementos químicos componentes da amostra (aço AISI 4140) denominada Padrão são confirmados quantitativamente por análise de XPS na superfície da mesma. Estes dados foram apresentados na tabela 4.1 e o espectro resultante pode-se observar na figura 4.1, onde a presença de oxigênio está relacionado à oxidação superfícial da amostra.



Figura 4.1.- Espectro em uma ampla faixa de energias obtido por XPS do aço Padrão (AISI 4140) antes do implante, mostrando número de fotoelétrons relativos (intensidades) detectados para cada energia. A excitação é produzida pela linha Ka do Al, de 1486,6 eV.

O espectro da figura 4.1 corresponde a uma varredura geral de todos os elementos, cobrindo a faixa de 1000 eV. Para propósitos de análise quantitativa tem que se olhar com maior detalhe faixas menores, de ~ 20 eV, para o qual fazemos varreduras individuais ao redor das energias características para cada elemento. As linhas principais dos elementos no aço 4140 são as linhas Fe2p^{3/2}, Cr2p^{3/2}, Mn2p^{3/2}, C1s^{1/2}, Mo 3d^{5/2}, e O1s^{1/2}.

Os valores das energias de ligação centrais dos picos estudados apresentam-se na tabela 4.4. Ditos valores são apenas uma referência devido a que variam segundo o vizinhança química do elemento sob exame.

Elemento	Linha	Energia (eV)
Fe	$2p^{3/2}$	707
	$2p^{1/2}$	720
Cr	$2p^{3/2}$	574
	$2p^{1/2}$	583
Mn	$2p^{3/2}$	639
	$2p^{1/2}$	650
Мо	$3d^{5/2}$	228
	$3d^{3/2}$	231
Ν	$1s^{1/2}$	398
0	$1s^{1/2}$	531
С	$1s^{1/2}$	285

 Tabela 4.4. Valores das energias de ligação características dos picos dos elementos medidos mediante a

 técnica de XPS.^[3]

As equações para a obtenção das concentrações a partir das áreas definidas pelos fotopicos dos elementos foram apresentadas na seção 2.3.1.2. Com o propósito de obter as concentrações atômicas dos elementos estudados, se utilizam as relações das áreas dos fotoelétrons emitidos por cada átomo, corrigidas pela seção do choque do átomo (relacionada à probabilidade de um fóton excitar o orbital atômico). Corrige-se ainda a energia cinética típica do fotoelétron emitido e os fatores de sensibilidade, ou seja, fatores de normalização experimentais que corrigem, por exemplo, o efeito introduzido pelas diferentes foto-emissividades eletrônicas próprias de cada elemento. Só alguns dos elétrons fotoemitidos conseguem sair do material sem ter algum processo de dispersão inelástica, no qual eles perdem parte de sua energia e passam a formar parte do fundo das colisões

inelásticas (*background*). Existem vários métodos possíveis para a subtração do fundo. Neste trabalho foi usado o fundo tipo *Shirley*, (Apêndice A01) por ser um fundo que melhor acompanha o formato inclinado da base dos picos.^[4]

4.3.1.3 XPS de Gases Nobres Implantados

As amostras após a implantação com gases nobres, são transferidas à câmara de ultra alto vácuo (UHV), pressão $< 10^{-9}$ Pa, que está unida à câmara de implante para medidas de XPS. Isto é feito com a finalidade de estudar o efeito ocasionado pela implantação de íons de GN (Xe⁺, Kr⁺ e Ar⁺) sobre a matriz (aço 4140).

Para realizar um estudo sistemático mediante espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS), realizamos o bombardeio de dez amostras usando ions de Xe, oito amostras usando Kr e oito usando Ar. As experiências foram realizadas a temperatura ambiente e com diferentes energias de bombardeio. Os fótons da fonte de raios X utilizados para excitar a amostra foram da linha K α do Al (1486,6 eV), sendo as energias de ligação do nível de caroço medidas em relação ao nível de Fermi.

Primeiro obtemos um espectro total que corresponde a uma varredura geral de todos os elementos presentes na superfície da amostra, como no caso descrito anteriormente. Logo identificamos as principais linhas dos elementos a partir das medidas obtidas das posições em energia dos picos dos espectros. Além dos elementos que constituem a amostra, foram observadas os picos das regiões do Xe-3d, Kr-3p e Ar-2s, para cada amostra implantada. Já que estas são as linhas dos elementos a estudar fazemos varreduras individuais ao redor das energias características para cada um destes elementos. Este procedimento é feito para cada uma das amostras implantadas a diferentes energias. Estas

medidas permitem quantificar a energia com que os íons de gás nobre produzem o melhor efeito na tentativa de aperfeiçoar a subsequente nitretação.

Os espectros Auger induzidos por raios-X foram medidos também simultaneamente durante a medida de XPS. As linhas estudadas correspondentes aos elétrons Auger para o caso do Xe, Kr e Ar foram $M_5N_{4.5}N_{4.5}$; $L_3M_{2.3}M_{2.3}$; $L_3M_{4.5}M_{4.5}$ respectivamente.

4.3.1.4 XPS em amostras com Nitrogênio Implantado

Após a implantação com íons de N, onde ocorre o processo de nitretação, as amostras foram transferidas à câmara de ultra alto vácuo ($< 10^{-9}$ Pa) para medidas de XPS e para estudar dois aspectos. Para comparar a difusão do N de amostras nitretadas com e sem pré-implantação de GN além de possibilitar o estudo da difusão do N em função das energias de implantação dos GN.

O procedimento para a obtenção das medidas é o mesmo do caso anterior, primeiro obtemos um espectro total que corresponde a uma varredura geral de todos os elementos presentes na superfície da amostra, como no caso descrito anteriormente, que se tornou um procedimento padrão com a finalidade de ter um panorama geral das posições principais dos gases implantados. Logo identificamos as linhas principais dos elementos a estudar, ou seja os GN e o N. Só observamos a presença do pico referente à região do N-1s, as posições em energias dos GN não foram observados após a nitretação sugerindo uma desgaseificação total. Como passo seguinte, fazemos varreduras individuais ao redor das energias características do N e estudamos a quantificação deste em função das energias de implantação dos GN (Xe⁺, Kr⁺ e Ar⁺).

4.3.1.5 Energia de Ativação para difusão de gás nobre

Como mencionado anteriormente, duas séries de 5 amostras (aço AISI 4140) nas condições de apenas pré-tratadas, ou seja com implantação de íons de Xe e Kr em cada grupo, foram preparadas nas mesmas condições e caracterizadas mediante XPS para verificar a reprodução do conteúdo inicial implantado. Posteriormente, após a preparação e caracterização por XPS, cada uma das amostras das séries foram aquecidas a diferentes temperaturas entre 100 – 350 °C durante 5 minutos e em seguida foi realizada novamente a caracterização por XPS para determinar a porcentagem de GN residual de cada amostra após o aquecimento. Cabe realçar que este procedimento foi feito *in situ* para cada uma das amostras. A partir da análise dos espectros resultantes é possível determinar a energia de ativação para o processo de difusão do Xe ou Kr no material e cujos resultados serão apresentados no capitulo V.

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de raios - X auxiliam na observação e determinação do surgimento das fases presentes após nitretação comparadas com a amostra padrão (sem tratamento). O equipamento usado consiste de um difratômetro automatizado PHILIPS, nos modos convencional e incidência rasante, que está equipado com um tubo de radiação de Cobre com monocromador de feixe difratado cristal de grafite. Utilizou-se a radiação da linha característica K α ($\lambda = 1,54056$ $\stackrel{o}{A}$) com 40 kV e 30 mA. Empregamos a técnica de varredura passo a passo, que é uma análise detalhada, com um passo de 0,02°, tempo de exposição de 5 segundos e um ângulo de incidência de 20 variando de 30° a 72°

aproximadamente no modo convencional. No modo rasante, utilizaramos os ângulos de incidência fixos de 2° e 5° .

A interpretação dos difratogramas foi feita com o auxílio do programa de aquisição e análise automáticas, PC-APD (Analitical Powder Diffraction Software). Na análise foi utilizado um banco de dados em CD-ROM, usando o programa PCPDFWIN v. 2.1.

4.3.3 Nanoindentação

Os perfis de dureza foram obtidos por nano-indentação com uma ponta de diamante Berkovich (Nano Test-300) e as curvas resultante de carga-decarga foram analisadas usando o método de Oliver and Pharr^[5] descrito no apêndice A02. O equipamento utilizado permitiu obter medições em profundidades a partir de 150 nm.

As medidas de dureza das amostras antes da implantação foram realizadas sobre a superfície e ao longo da seção transversal para obter o perfíl em profundidade e obter a dureza do núcleo. Para este último às amostras foram cortadas transversalmente à camada nitretada e polida por técnicas metalográficas convencionais.

Após a implantação, as amostras foram caracterizadas apenas na superficie do material até aproximadamente 1600 nm. Foram caracterizadas mediante este tipo de medidas as amostras apenas implantadas com GN (só com pré-tratamento) para observar o efeito que ocasiona a presença dos GN sobre as propriedades de dureza do material, e as amostras nitretadas com e sem pré-tratamento de GN com a finalidade de estudar os efeitos da pré-implantação de GN sobre a nitretação.

As medidas de dureza realizadas indicam um pequeno aumento dos valores de dureza após o processo de implantação de íons de Xe, Kr e Ar, como serão apresentados no

69

capitulo V. Todas as curvas em geral apresentam um comportamento em que a dureza diminui monotonamente com a profundidade.

4.3.4 Concentração de Nitrogênio em profundidade:

O perfil de concentração de nitrogênio em profundidade foi realizado no Laboratoire de Science et Genie des Surfaces do Institute National Polytechnique de Lorraine – France. A técnica utilizada foi de SNMS (Sputtered Neutral Mass Spectroscopy) sendo usado um padrão de Fe₄N para a análise quantitativa de nossas amostras.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura tornou-se uma ferramenta importante na caracterização das superficies modificadas mediante a técnica da implantaçao de íons como é o nosso caso. Através da análise das imagens fornecidas pela MEV é possivel obter informação ao respeito da estrutura das superfícies implantadas com GN como também a estrutura e espessura das camadas nitretadas. Para isto, as amostras foram cortadas transversalmente à camada implantada e após o polimento, as amostras foram reveladas por meio de ataque químico usando uma solução de 5% Nital (acido nítrico em etanol). As imagens foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL - JMS-5900LV nas instalações do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncroton - Campinas). As imagens resultantes são mostradas no capítulo V.

4.4 REFERÊNCIAS

- P. Hammer, N. M. Victoria, and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 2491 (1998).
- S. Hufner, Photoelectron Spectroscopy: principles and applications. Springer-Verlag, Berlin, 1996. da Edition.
- [3] J.Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, USA, 1992.
- ^[4] D. A. Shirley, Phys. Rev. B, 5, 4709 (1972).
- ^[5] W. C. Oliver, and G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7, 1564 (1992).

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS:

Análise e Discussão

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo mostramos os principais resultados do presente trabalho sendo feita uma discussão baseada na análise dos resultados experimentais. Como ponto de inicio consideramos os efeitos do bombardeio de amostras metálicas com íons de gás nobre. Entre os múltiplos efeitos, é de particular interesse, neste estudo, a indução de uma nanoestruturação da superfície das amostras tratadas. A criação de defeitos, densificação dos contornos de grão e estresse possibilitam caminhos de rápida difusão de intersticiais em posteriores tratamentos. A análise e caracterização das superfícies tratadas com gás nobre ("atomic attrition": AA) é primeiramente mostrada. A análise e caracterização das amostras com nitrogênio incorporado após o tratamento com gás nobre é posteriormente considerado.

5.2.- EFEITO DOS GASES NOBRES

5.2.1.- Estudo por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

5.2.1.1.-Linhas de caroço

Na figura 5.1 mostramos o espectro total do aço AISI 4140 após a implantação com íons de Xe durante 30 minutos, onde podemos observar a presença do pico característico do Xe-3d. O anexo da mesma figura corresponde a varreduras individuais ao redor das energias características deste elemento e é observado o doblete correspondente às linhas $3d^{5/2}$ e $3d^{3/2}$. O eixo horizontal representa os valores da energia de ligação e o eixo vertical representa a intensidade.

O espectro resultante de Xe3d do anexo da figura 5.1 é para uma amostra implantada com energia de 125 eV, após a retirada do fundo (background) pelo método de Shirley. É evidente que a retirada do fundo conduz a um espectro com picos simétricos adequados para quantificação. O programa (software) de extração do fundo já vem incluso em todos os espectrômetros comercias, sendo então de aplicação direta. Em nosso trabalho o fundo é determinado pelo programa Vgx900 (que armazena os dados do XPS em nosso equipamento) através do método de Shirley (Apêndice A01) e a simetria dos picos é melhorada após a retirada do fundo.



Figura 5.1.- Espectro XPS do aço AISI 4140 após a implantação com ions de Xe (E=125 eV), no anexo: espectro resultante, o doblete, correspondentes às linhas $3d^{5/2} e 3d^{3/2}$, que correspondem a varreduras individuais ao redor das energias características deste elemento. Xe3d. O eixo horizontal representa os valores da energia de ligação e o eixo vertical representa a intensidade medida.

A figura 5.2 mostra os espectros XPS medidos depois da implantação durante 30 minutos em amostras de aço AISI 4140 com íons de Xenônio para a região Xe-3d_{5/2} e Xe-3d_{3/2}, usando energias variáveis entre 50 e 300 eV. Os fótons da fonte de raios-X utilizados para excitar a amostra foram da línea K α do Al (E =1486,6 eV) e as energias de ligação do nível de caroço foram medidas em relação ao nível de Fermi.



Figura 5.2.- Espectro parcial típico obtido por XPS para amostras do aço AISI 4140 implantado com xenônio com energia de implante que varia de 50 a 300 eV para as regiões de Xe- $3d_{5/2}$ e Xe- $3d_{3/2}$. As setas correspondem à posição do Xe3d no estado gasoso.

Com o intuito de ter maior clareza na interpretação dos dados, na figura 5.3 mostrase apenas os espectros XPS medidos para a região Xe- $3d_{5/2} e$ Xe- $3d_{3/2}$ (linhas de caroço) de duas amostras implantadas com energias de 125 e 300 eV. As setas indicam as posições em energia destes picos correspondentes à fase gasosa.



Figura 5.3.- Espectro parcial típico obtido por XPS para duas amostras selecionadas do aço AISI 4140 implantado com xenônio para as regiões de Xe- $3d_{5/2}$ *e Xe-* $3d_{3/2}$.

Observa-se experimentalmente nos espectros de XPS da figura 5.3 que as posições dos picos da região do Xe-3d sofrem deslocamentos de energias dos níveis de caroço, em relação ao estado livre, isto devido a que os átomos de gás nobre na matriz metálica mudam fortemente sua estrutura eletrônica por sentir um ambiente bem diferenciado.

O confinamento na matriz produz um novo potencial, alterando as energias dos estados eletrônicos. Em conseqüência do estresse gerado pela incorporação do gás nobre, a estrutura eletrônica dos átomos na liga metálica pode mudar devido, por exemplo, a um rearranjo dos elétrons que conformam as ligações, isto é, alterações na configuração da densidade de estados da banda de valência dos átomos constituintes.

As mudanças na configuração eletrônica muitas vezes devem-se a pequenas frações de transferência de carga entre os átomos vizinhos. O fenômeno de transferência de cargas

entre os elementos constituintes tem sido de grande interesse em pesquisas do estudo da estrutura eletrônica de ligas metálicas, e percebe-se em quase todos os casos, que não existe a doação total de elétrons entre elementos.

Como é sabido, o fenômeno de deslocamento dos picos de XPS está relacionado justamente com a transferência de carga elétrica entre átomos ligados (a qual é função de sua separação interatômica) reconhecida através da separação estabelecida entre os picos de energia correspondentes. Esta, por sua vez, pode ser associada com a energia dos elétrons foto-ejetados característicos de cada elemento. Em conseqüência, devido à pressão hidrostática dos átomos da matriz hospedeira, é esperada uma mudança na energia de ligação, do pico do gás nobre implantado.

Assim, a partir do espectro total podemos obter o deslocamento em energia do pico do gás nobre na matriz em relação ao pico do mesmo na fase gasosa. Para as amostras com pré-implantação de íons de xenônio, trabalhamos na região de Xe-3d_{5/2} e obtivemos um deslocamento máximo 6,76 eV, para uma energia de implantação de 125eV.

Para as amostras implantadas com criptônio, trabalhamos na região de Kr-3p_{3/2}, e é obtido um deslocamento máximo de 6,81 eV para energia de 150eV, e para íons de argônio obtivemos um máximo de 6,96 eV para uma energia de 100 eV trabalhando na região de Ar-2s.

A tabela 5.1 sumariza os valores obtidos da análise dos deslocamentos em energia em relação ao átomo livre, para as amostras implantadas com GN que obtiveram o maior deslocamento em energia.

	Linha	E _{lig} .(imp)	E _{lig.} (Gas)	ΔE_{lig}
		eV	eV	eV
Ar	2s	319,3	326,3	7,0
Kr	3p _{3/2}	207,6	214,4	6,8
Xe	3d5/2	669,7	676,4	6,7

Tabela 5.1 Energias de ligação da linha de caroço dos gases nobres, E_{lig} .(*imp*): *implantados em aço AISI* 4140, E_{lig} .(gas): Valor na fase gasosa^[1] e seus deslocamentos da energias ΔE_{lig} , que é a variação desses dois valores de energias (em eV).

Neste caso ΔE_{lig} é maior para caso do Ar mas o deslocamento em energia associado ao efeito de compressão da matriz hospedeira requer a subtração dos efeitos da relaxação. A continuação abordaremos este assunto.

5.2.1.2.- Análise por parâmetro Auger

Willians e Lang ^[2] mostraram que os deslocamentos de energia de níveis de caroço são provenientes da soma de três fatores principais: mudanças de configuração, mudanças de ambiente químico e mudanças no efeito de relaxação, tendo sido realizados muitos trabalhos neste sentido.^{[3][4][5][6]} A energia associada ao efeito de compressão da matriz é dada por (vide apêndice A02): $E_{lig}(gas) - E_{lig}(imp) = \phi_m - \Delta V + \Delta R$, com $\Delta R = \frac{\alpha}{2}$, em que que usamos α simplesmente no lugar de $\Delta \alpha$ para designar o deslocamento do parâmetro Auger e incorporamos ϕ_m , a função trabalho do metal. Nesta equação, $\alpha = E_k +$ $E_{lig} é o parâmetro Auger, E_k a energia cinética do elétron Auger ^{[7][8]} e <math>E_{lig}$ a energia de ligação. Como o deslocamento em energia do fotopico do gás nobre em estudo é obtido do experimento, o deslocamento da energia de relaxação pode ser determinado. Os espectros Auger induzidos por raios-X foram medidos também simultaneamente durante a medida de XPS. Os picos estudados correspondentes aos elétrons Auger foram as linhas L₃M_{2,3}M_{2,3} ; L₃M_{4,5}M_{4,5} e M₅N_{4,5}N_{4,5} para as amostras implantadas com íons de Ar, Kr e Xe respectivamente. As posições dos picos dos elétrons Auger para todas as amostras pré-implantadas com íons de gás nobre a diferentes energias não teve variação.

Na figura 5.4 é mostrada a posição do pico em função da energia cinética dos elétrons Auger, para uma amostra implantada com íons de Xe (E_{imp} =125 eV) a linha estudada é $M_5N_{4,5}N_{4,5}$.



Figura 5.4.- Espectro Auger obtido por XPS para amostras do aço AISI 4140 implantado com Xe⁺

Para exemplificar, na tabela 5.2 são apresentadas as posições em energia cinética destas linhas, tanto no aço implantado, quanto no átomo livre. Também são apresentados os valores calculados do parâmetro Auger e a energia de relaxação para cada um dos gases

implantados. O deslocamento ΔR aumenta com a diminuição do raio atômico (ou da massa) do gás nobre.

Tabela 5.2 Energia cinética dos picos Auger para gases nobres implantados em aço 4140, E_k .(imp), E_k .(gas): Valor na fase gasosa^[1] e seus deslocamentos da energias: ΔE_k em eV, α (imp) e α (gas) indicam os parâmetros Auger para gases nobres implantados e valores na fase gás, respectivamente, e $\Delta \alpha$ seus deslocamentos da energias. ΔR : energia de relaxação.

	Linha	E _k .(imp)	E _{k.} (Gas)	α (imp)	a (gas)	$\Delta \alpha$	$\Delta \mathbf{R} = \Delta \alpha/2$
		eV	eV	eV	eV	eV	eV
Ar	$L_3M_{2,3}M_{2,3}$	1270,27	1272	1589,61	1598,3	8,69	4,35
Kr	$L_3M_{4,5}M_{4,5}$	1460,76	1460,4	1668,35	1674,8	6,45	3,23
Xe	$M_5N_{4,5}N_{4,5}$	542,50	532,7	1212,17	1209,1	3,07	1,54

Assim, a partir do espectro total podemos obter o deslocamento em energia do pico do gás nobre na matriz em relação ao pico do mesmo na fase gasosa (basicamente a repulsão introduzida pela compressão da nuvem carregada) menos a energia de relaxação (devido ao buraco deixado pelo elétron foto-ejetado), ΔR , como função das energias de implantação. Assim, a energia verdadeira associada ao efeito de compressão da matriz é $\Delta E = (E_{lig} gás - E_{lig} impl.) - \Delta R$, sobre o *Xe*, *Kr e Ar*, deduzida da análise anterior. O comportamento de ΔE é mostrado na figura 5.5 em que observamos um máximo para uma energia de implante de 100 - 150 eV dependendo do gás nobre. É nesta energia de operação que é esperada então o maior efeito do tratamento com gás nobre: grande estresse correlacionado com a maior nano-texturização da superficie no material. A maiores energias observa-se um comportamento monótono decrescente e escolhemos para o caso da implantação de xenônio uma energia de tratamento, $E_{imp} = 300$ eV, como um mínimo, para compararmos mais adiante as curvas de dureza com as correspondentes para $E_{imp} = 125 \text{ eV}$ (o valor médio na observação dos máximos efeitos).



Figura 5.5.- Energia verdadeira associada ao efeito de compressão da matriz sobre o Xe, Kr e Ar em relação à energia de implantação.

5.2.2.- Estudo por medidas de Nanoindentação

5.2.2.1.-Módulo de Elasticidade:

Considerando a relação entre o estresse e a nano-texturização da superficie (que supomos é efeito da pré-implantação de gases nobres no material) foi desenvolvido no apendice A04 um cálculo simples sobre medidas de estresse. Para auxiliar na quantificação do estresse, foi necessária a realização de medidas de elasticidade para a obtenção do

Módulo de Young. Na literatura é encontrado um valor médio para o Módulo de Young de 200 GPa no caso do aço AISI 4140. Na figura 5.6 são mostrados nossos resultados do Módulo de Young (Vide apêndice A03) em profundidade para as amostras pré-implantadas com Xe⁺ com diferentes energias de implantação. Para o caso do Aço 4140 implantado com Xe⁺ obtemos em média o valor de 310 GPa na superfície e 260 Gpa no volume.



Figura 5.6- Módulo de Young em profundidade para a amostra apenas implantada com íons de Xe^+ , *a diferentes energias e tempos fixos em 30 minutos.*

Como mencionado anteriormente (seção 3.2.2), devido à pressão hidrostática dos átomos da matriz hospedeira é esperada uma mudança na energia de ligação, BE, que deve ser correlacionada com a energia verdadeira, ΔE . Sendo que o estresse compressivo está associado à energia BE, então é de se esperar uma relação entre o estresse e ΔE .

Conhecido o módulo de Young em profundidade, é possível relacionar a energia verdadeira com o estresse resultante (estudado em mais detalhe na seção 5.4). Para isto,

uma aproximação bastante simples do micro-estresse compressivo é desenvolvida no apêndice A04 e foi utilizada para a confecção da figura 5.6. A relação obtida entre o estresse e ΔE é dada por $\sigma = k\Delta E$, a partir da qual temos uma correspondência de aproximadamente 1 eV/GPa. Mais adiante, na seção 5.4 (Tabela 5.4) mostramos os resultados da determinação do estresse residual em volume na faixa 0,2 – 0,4 Gpa. Como geralmente o estresse compressivo na superfície é maior que no volume, podemos considerar aceitáveis os valores obtidos entre 2,0 – 5,5 GPa (figura 5.7).



Figura 5.7.- Energia verdadeira associada ao efeito de compressão da matriz sobre o Xe, Kr e Ar em relação ao micro-estresse compressivo (vide apêndice A04).

5.2.2.- Dureza:

As medições no aço AISI 4140 polido antes da modificação superficial (aço padrão) tem uma dureza superficial na faixa de 5,8 a 3,8 GPa. e uma dureza aproximada do núcleo corresponde a 3,3 GPa. como se pode observar na figura 5.8.

Este incremento na dureza superficial deve-se relacionar a um melhoramento na superfície do substrato ocasionado pelo polimento feito no tratamento da amostra antes de sua medição.



Figura 5.8.- Curvas de dureza em função da profundidade para o aço AISI 4140, antes de implantar (sem pré-tratamento ou nitretação. Em detalhe: Dureza superficial.

Na figura 5.9(a) são mostradas curvas de dureza em função da profundidade para a amostra implantada com xenônio na energia ótima de 125 eV e para o material base. Os efeitos do bombardeio são claramente apreciados em termos da dureza. Em torno de 200 nm encontra-se a maior diferença sendo que a partir de 1000 nm a dureza corresponde a aquela da matriz. Na figura 5.9(b) são mostradas as curvas correspondentes para a amostra implantada com criptônio na energia ótima de 150 eV, o incremento na curva da dureza mostra uma pequena variação até aproximadamente 320 nm. Para as amostras pré-

implantadas com íons de argônio a variação desta curva com o material base não teve grande diferença.



Figura 5.9.- (a) Curvas de dureza em função da profundidade para o aço AISI 4140, implantado com xenônio com energias de 125 eV e curva de dureza do material base. (b) Curvas de dureza em função da profundidade para o aço AISI 4140, implantado com criptônio com energias de 150 eV e curva de dureza do material base.

5.2.3. Cálculo da Energia de Ativação

A figura 5.10 mostra os espectros XPS medidos, para a região *Xe-3*d_{5/2} *e Xe-3*d_{3/2}, depois da pré-implantação com íons de Xenônio para uma amostra implantada durenate 30 minutos, com energia de 125 eV em que se pode observar qualitativamente o decréscimo do conteúdo do Xe residual associado à difussão deste principalmente para o exterior do material. O mesmo procedimento foi realizado para o caso das amostras implantadas com íons de Kr para energias de implante de 150 eV.



Figura 5.10.- Espectro parcial obtido por XPS do aço AISI 4140 implantado com xenônio, para a região Xe-3d, após o aquecimento a diferentes temperatura e tempo constante de 5 minutos.

Na figura 5.11 é mostrada a área normalizada do pico dos espectros da região do Xe3d e Kr3p que é diretamente associada à quantidade residual de Xe ou Kr como função de 1/T obtido mediante tratamento térmico variando a temperatura. Tal área foi correlacionada com a quantidade de Xe ou Kr presente na amostra modelando um processo de difusão de buracos (vacâncias) desde o exterior para o interior da amostra (desgasificação). Isto é, os pulos dos átomos de gás nobre no sentido da superfície livre, e abandonando esta, equivale à incorporação de buracos até as posições deixadas pelos átomos. Em um caso de difusão simples, para uma placa semi-infinita, temos que a massa *absorvida* em um tempo *t* é dada por $M_{(T)} = 2c^* \sqrt{D_{(T)}t}$.^[9] Neste caso, c^* é a concentração, considerada constante na superfície livre e *D* é o coeficiente de difusão. Com esta simples

aproximação é possível relacionar a área (em %) envolvida pelo pico resultante na curva XPS, proporcional à massa de gás nobre absorvida, com a energia de ativação.



Figura 5.11.- Gráfico tipo Arrehnius para a área do pico de Xe ou Kr residual, após tratamento térmico, em relação à área obtida para uma amostra sem tratamento térmico.

Em nosso caso, após tratamento a uma temperatura *T*, a massa residual resulta descrita também por $M_{(T)} = 2c^* \sqrt{D_{(T)}t}$, e considerando uma proporcionalidade entre a massa e a área dos picos medida, teremos: $A(T) = 2pc^* \sqrt{D_{(T)}t}_I$, onde *p* é uma constante de proporcionalidade, e como $D(T) = D_0 e^{-E_A/KT}$ a seguinte relação é estabelecida: $A(T) = 2pc^* \sqrt{D_0} \sqrt{t} e^{-E_A/2KT}$. Assim, em primeira aproximação podemos usar $A(T) = A_0 e^{-E_A/2KT}$ com $A_0 = 2pc^* \sqrt{D_0 t}$ para calcular a energia de ativação, E_A , através das áreas dos fotopicos normalizados. Para isto realizamos um gráfico tipo Arrhenius, mostrado na figura 5.11, a partir do qual obtivemos $E_A^{Xe} = 126$ meV e $E_A^{Kr} = 108$ meV.

Os resultados são apresentados na figura 5.12, onde pode-se observar um comportamento aproximadamente linear em função do raio atômico dos gases nobres implantados. Para o caso da implantação de He em α -Fe tem sido reportado para a energia de ativação um valor de 80 meV.^[10]



Figura 5.12.- Energia de ativação vs raio atômico para He, Kr e Xe.

Os átomos de gás nobre ocupam posições tetraedrais (apesar das posições octaedrais terem maior tamanho) e a desgaseificação é processada via interstícios tetraedrais e octaedrais. Análise mediante XPS mostra que após curtos tempos de aquecimento o gás nobre escapa da matriz. Isto está em acordo com as pequenas energias de ativação determinadas e é de se esperar que a desgasificação aconteça através de caminhos de rápida

difusão. Como após o tratamento com gás nobre a superficie tratada apresenta um refinamento dos grãos que a compõem, supomos que ao tempo que a desgasificação é processada acontece também o dito refinamento. Também, após a desgasificação, um estresse residual pode-se estabelecer na superfície do material como remanente do estresse compressivo. Após a nitretação espera-se uma variação do estresse local com uma determinada contribuição à dureza superficial resultante. Porém, a principal contribuição pode ser a maior área efetiva nitretada por conta do refinamento que é induzido nas partículas da superficie.

5.3.- EFEITO DA NITRETAÇÃO SOBRE SUPERFÍCIES MODIFICADAS

Na figura 5.13 mostramos o espectro total resultante após a nitretação de uma amostra pré-implantada com íons de Xe onde podemos observar, além dos elementos que constituem a amostra, a presença do pico característico do N-1s. No anexo da figura mostra-se o espectro correspondente a uma varredura individual ao redor da energia característica do N após ser retirado o fundo de Shirley. O eixo horizontal representa os valores da energia de ligação e o eixo vertical representa a intensidade.

É importante enfatizar a ausência dos picos característicos do Xe que foram reconhecidos na figura 5.1. Assim, as condições de operação do bombardeio com nitrogênio das amostras pré-implantadas, T = 380 C, facilitam a desgasificação de maneira que os átomos de xenônio são rejeitados do confinamento e difundidos para o exterior.



Figura 5.13.- Espectro XPS após a nitretação de uma amostra pré-implantada com ions de Xe ($E=125 \ eV$). No detalhe: espectro resultante do N1s, após a retirada do fundo. O eixo horizontal representa os valores da energia de ligação e o eixo vertical representa a intensidade medida.

5.3.1.- Estudo por XPS: Concentração de Nitrogênio na superfície (C_N)

Tendo em consideração que a porcentagem do Fe na amostra é de 96%, medido por XPS, então desprezamos os outros elementos que compõem a liga, por efeitos de simplicidade, para obter a quantidade do nitrogênio, C_N , em relação à quantidade de ferro, C_{Fe} , na superfície da amostra, ou seja, $C_N/C_{Fe} = R_{N/Fe}$. Para isto usamos as áreas definidas pelos picos principais nos espectros XPS. Como ilustração, na figura 5.14 é mostrada os picos obtidos para a amostra sem tratar, sendo que as áreas correspondem aos picos em 707 eV para o Fe e 398 eV para o N.



Figura 5.14.- Curvas de Intensidade dos picos característicos em função da energia de ligação para Fe e N em amostra sem tratamento. A nitretação foi realizada com 200 eV de energia , I = 20 mA, T = 380 °C, t = 30 min.

A seguinte equação relaciona a quantidade de elemento X, C_X , com a área definida pelo pico, A_X :, (Vide capitulo II, seção 2.3.1.2)

$$C_X = \frac{A_X}{\sigma_X \cdot n_X \cdot \overline{E}^{-0,3}} \tag{1}$$

em que, n_X é o número de varreduras (*scans*), isto é, o número de varreduras (número de vezes que o espectro é medido), para um elemento X (pré-estabelecido para obter um espectro bem definido) e pode variar de um elemento a outro (em nosso caso é 10 para o Fe e 40 para o nitrogênio). A área definida pelo pico, A_X, pode ser escrita como $\int I(E)dE$ com

I a intensidade experimental (vide figura 5.14) e \overline{E} a energia da linha considerada. Finalmente, σ_x é a seção de choque de foto – ionização do nível eletrônico considerado¹.

As proporções relativas de N em relação ao Fe $R_{N/Fe}$ são mostradas na tabela 5.3 para 5 amostras e observa-se um máximo para uma energia de pré-tratamento com xenônio de 125 eV. Para energias baixas ou maiores do que 125 eV obtemos aproximadamente a mesma relação $R_{N/Fe}$.

Tabela 5.3- Energias de pré-tratamentocom Xe e as proporções relativas de N em relação ao Fe.

E imp. Xe	R _{N/Fe}
(eV)	(± %3)
300	0,42
220	0,44
125	0,52
50	0,46
0	0,40

A mesma análise sobre as proporções relativas de N em relação ao Fe ($R_{N/Fe}$) foi feita para as amostras nitretadas com pré-implantação de Kr⁺, onde obtivemos $R_{N/Fe} = 0,51$ para uma amostra com Kr⁺($E_{imp} = 150 \text{ eV}$), e $R_{N/Fe} = 0,50$ para Kr⁺($E_{imp} = 150 \text{ eV}$). O erro na determinação de $R_{N/Fe}$ é de aproximadamente 3%.

 $¹_{\sigma_{Fe}} = 0,2216; \sigma_N = 0,024$

5.3.2.- Estudo por SNMS: Concentração de N em profundidade (C_N)

A figura 5.15 mostra a curvas de concentração de nitrogênio em profundidade para as amostras nitretadas com E = 200 eV, t = 30 minutos e T = 380 °C, com e sem préimplantação com íons de Xe (E = 125 eV). Pode-se observar qualitativamente uma freqüente relação nos processos de difusão convencionais: a lei parabólica de difusão. Na região pontilhada, o tempo de nitretação que precisaríamos para que uma curva de concentração se aproxime à outra seria de aproximadamente 3 horas.



Figura 5.15.- Perfis do nitrogênio obtidos para duas amostras nitretadas durante 30 minutos nas mesmas condições: Círculos abertos: Amostra nitretada sem pré-tratamento. Círculos cheios: Amostra nitretada com pré-tratamento com Xe⁺ (E = 125 eV).

Na figura 5.16 reproduzimos separadamente as curvas de concentração de nitrogênio em profundidade, obtidas por medidas de espectroscopia de massa e átomos neutros arrancados (SNMS), para duas amostras com e sem pré-implantação nitretadas nas mesmas condições. Uma das amostras foi previamente implantada com íons de Xe⁺ e a outra foi diretamente nitretada, isto é, sem o processo de pré-tratamento. Os resultados mostram que o tratamento da amostra pela pré-implantação de Xe+ realça a eficiência da difusão do nitrogênio aumentando em consequência a dureza superficial do material.^{[11][12]}



Figura 5.16.- (a) Curva de concentração de nitrogênio em profundidade, amostra nitretada com E=200eV, t=30 minutos e T=380C, sem pré-implantação de Xe⁺. (b) Curva de concentração de nitrogênio em profundidade, amostra nitretada com E=200eV, t=30 minutos e T=380 °C. com prévia implantação de íons de Xe⁺ com E=125 eV

Na figura 5.16 as curvas contínuas mostram os resultados da modelagem por difusão em sistemas polifásicos. Os coeficientes de difusão para a temperatura de operação (380 °C) foram obtidos em um trabalho precedente: $D_{\varepsilon} = 0.06 \mu m^2 / s$; $D_{\gamma'} = 0.19 \mu m^2 / s$ e $D_{\alpha} = 6,9\mu m^2 / s$ através de um modelo de difusão polifásica.^[13] No presente caso o melhor ajuste acontece mudando os parâmetros relacionados ao crescimento das fases, $b_{\varepsilon} e b_{\gamma'\varepsilon}$ em relação aos reportados^[13] como indicado na figura 5.16. Também, o limite inferior da concentração atômica da fase γ' iguala o valor atribuido à fase α (na região superficial, ~ 1,5 µm) contendo grande concentração de agulhas da fase γ' . O valor adotado foi de 2,5 % atômico de N. Detalhes do modelo podem ser encontrados na literatura^[13] em que os valores $b_{\varepsilon} = 0,039\mu m/s^{1/2}$ e $b_{\gamma'\varepsilon} = 0,11\mu m/s^{1/2}$ foram reportados em condições de crescimento estável (com 9 horas de operação). Com 30 minutos de operação, no estado transitório, as "velocidades" de crescimento das fases são dobradas quando a amostra foi pré-tratada em comparação à não pré-tratada (vide figura 5.16).

5.3.3.- Estudo por Nanoindentação: Dureza

Na figura 5.17 mostram-se os perfis de dureza em profundidade das amostras nitretadas em condições idênticas, mas com diferentes pré-tratamentos. Este tratamento da superfície da amostra antes da nitretação foi realizada mediante o bombardeio com íons de Xe com energias de implante de 125 e 300 eV. Os efeitos do pré-tratamento são claramente apreciados em termos da dureza. Notem-se as diferenças na dureza da amostra sem tratar, na submetida unicamente a pré-tratamento e as nitretadas com ou sem o pré-tratamento.

Como se mostrou na tabela 5.3, tem-se uma pequena variação na concentração do nitrogênio na superfície do material para diferentes energias de implantação no prétratamento com íons de Xe. Isto se reflete nos perfís de dureza para as amostras implantadas com íons de Xe, com energias de 125 e 300 eV, onde se aprecia esta pequena variação até aproximadamente 300 nm seguida de uma superposição destas curvas. Isto é devido ao pequeno tempo de nitretação empregado (30 minutos) freando a difusão do nitrogênio. A diferença na dureza nessas mesmas curvas se observa para períodos de nitretação relativamente longos ~120 min (detalhe na figura 5.17).



Figura 5.17.- Curvas de dureza em função da profundidade para o aço AISI 4140: Cruz: material base. Circulos: Amostra bombardeada so com íons de Xe^+ . Quadrados: Amostra nitretada sem o pre-tratamento de Xe^+ . Triângulos e rombos: amostra nitretada com prévio tratamento de Xe^+ (E=125eV); (E=300 eV) Detalhe: Dureza em função da profundidade de amostras nitretadas pré-tratadas com íons de Xe^+ e largos processos de tempo de nitretação.

Claramente, se pode apreciar que a preparação do substrato com a pré-implantação com Xe^+ , ("atomic attrition") antes da nitretação melhora a eficiência da difusão do nitrogênio, ocasionando um maior incremento na dureza. O mesmo resultado na melhora da dureza obteve-se para amostras nitretadas com pré-implantação de Kr⁺ e Ar⁺, na figura 5.18
e figura 5.19 se pode observar a variação dos perfis de dureza em profundidade das amostras nitretadas com e sem pré-tratamento com íons de Kr e Ar respectivamente.



Figura 5.18.- Curvas de dureza em função da profundidade para o aço AISI 4140: Círculos laranja: Amostra bombardeada sô com íons de Kr⁺. *Círculos Verdes: Amostra nitretada sem o pre-tratamento de Kr*⁺.



Figura 5.19.- Curvas de dureza em função da profundidade para o aço AISI 4140: Círculos laranja: Amostra bombardeada so com íons de Ar^+. Círculos Verdes: Amostra nitretada sem o pre-tratamento de Ar^+.

5.3.4.- Medidas de DRX:

Como se pode observar na figura 5.20, o resultado da análise do padrão de difração de raios-X da amostra (aço AISI 4140) antes de nitretar mostra a presença apenas da fase cristalina ferrita (Fe - α), cúbica de corpo centrado (CCC), que é a estrutura principal do aço estudado.



Figura 5.20.- Padrão de difração de raios - X do aço AISI 4140 sem pré tratamento ou nitretação obtido com radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54$ Å), 40 kV e 30 mA.

As análises após a nitretação são apresentados nas figuras 5.21 e 5.22, e como se observa há o surgimento de novas fases com respeito à amostra padrão. Quanto à camada nitretada, foi observada a existência dos picos correspondentes às fases ε - Fe₂₋₃N, γ' - Fe₄N e α -Fe, como era esperado.



Figura 5.21.- Difratograma em volumem: Linha azul: Amostra nitretada sem tratamento com Xe⁺. *Linha vermelha: Amostra nitretada com pre-tratamento com Xe*⁺.



Figura 5.22.- Difratograma de ângulo rasante: Linha azul: Amostra nitretada sem tratamento com Xe⁺. Linha vermelha: Amostra nitretada com pré-tratamento com Xe⁺.

Os difratogramas em volume e usando ângulo rasante mostram claramente uma melhora principalmente na quantidade da fase ε - Fe₂₋₃N quando o pré-tratamento com íons de Xe⁺ é realizado (figuras 5.21 e 5.22). Comparando-se as curvas com e sem pré-tratamento, pode-se observar um aumento notável de espécies ricas em nitrogênio na amostra com pré-tratamento. Confirmando-se assim uma difusão mais acentuada de Nitrogênio na amostra com previa implantação de Xenônio.

Na figura 5.23 são observados em maior detalhe os picos correspondentes à fase epsilon, ε , sob diferentes condições de pré-tratamento com íons de Xe na superfície das amostras. Como mencionado anteriormente, existe uma energia de pré-implantação de GN que otimiza a aparição da fase ε e que se traduz no aumento da dureza superfícial. Observase também, uma retenção crescente do nitrogênio na superfície das amostras pré-implantadas que varia com a energia de implantação.



Nitretação a E= 200eV, T= 380°C, t = 30 min

Figura 5.23.- Difratograma de ângulo rasante para o pico associado à fase \mathcal{E} -Fe₂₋₃N de amostras nitretadas.

5.3.5.- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Na microestrutura obtida por MEV mostrada na figura 5.24 se pode observar que a implantação de íons de Xe ocasiona refinamento do grão na superfície se compararmos com alguns microns no interior do volume.



Figura 5.24.- Amostra de aço AISI 4140 implantado com íons de Xe com E = 125 eV e t = 30 min, a temperatura ambiente mostrando o refinamento dos grãos na superfície.

O refinamento do grão atinge a escala nanométrica criando numerosos caminhos alternativos para a difusão do nitrogênio. Esta afirmação baseia-se na comparação das microfotografias obtidas da seção transversal correspondente à camada nitretada sem prétratamento e com pré-tratamento para o caso de íons de xenônio com energia de implante de 125 eV, e que são apresentadas nas figuras 5.25 e 5.26. Podemos observar que a modificação estrutural atinge até 2µm em profundidade mostrando precipitados lamelares para o caso da amostra sem pré-tratamento. O detalhe na figura 5.25 mostra estruturas de tamanhos característicos de 60 a 130 nm nesse caso. Já para uma amostra com pré-tratamento a figura 5.25 mostra que a modificação estrutural observada (na microfotografia) alcança até aproximadamente 5 µm em profundidade, onde os precipitados de nitrogênio formados atingem espessuras de até 320 nm. Portanto, nesse último caso é observado um padrão formado por grandes precipitados lamelares em comparação com o caso anterior.



Figura 5.25.- Amostra de aço AISI 4140 após o processo de nitretação com E = 200 eV, t=30 min, $T= 380^{\circ}\text{C}$ e detalhe dos precipitados lamelares.



Figura 5.26.- Amostra de aço AISI 4140 implantação de íons de Xe com E = 125 eV, e subseqüente nitretação com E = 200 eV e T = 380°C. Ambos os processos de implantação foram por um período de 30 min.

5.4.- Estresse compressivo e tensoativo

Em esta seção o estresse resultante do bombardeio com íons de gás nobre é estudado do ponto de vista da compressão do elemento de gás nobre pelos átomos de ferro e a tensão sobre os átomos de ferro pela presença do gás nobre. No primeiro caso, o estresse pode ser deduzido de medidas de XPS usando o resultado no apêndice A04. Para o segundo caso utilizamos difração de raios-X para determinar o estresse macroscópico superficial.

5.4.1.- Estresse compressivo

O estresse induzido sobre os átomos de gás nobre na matriz de ferro pode ser calculado pela aproximação mostrada no apêndice A04 a qual mostra que o estresse é diretamente proporcional ao módulo de Young e ao deslocamento em energia (vide figura 5.5). Para o caso do Xe3d5/2, por exemplo, o módulo de Young e a dureza máxima vs. a energia de implantação é mostrado na figura 5.27 e podemos enfatizar duas importantes características: i) uma forte correlação entre estas quantidades e ii) os valores máximos atingidos para a energia de implantação de 125 eV. Podemos mencionar também que os valores obtidos do módulo de Young são aproximadamente 50% maiores do que o reportado na literatura.^[14]



Figura 5.27.- Módulo de Young e dureza vs. energia de implantação para Xe3d5/2.

Como mencionado anteriormente, com o módulo de Young anterior obtemos o estresse compressivo sobre o átomo de Xe na matriz de ferro mostrado na figura 5.28. Resultados similares foram obtidos para os casos de Ar e Kr.



Figura 5.28.- Estresse compressivo vs. energia de implantação associada ao efeito da compressão da matriz de ferro sobre o Xe.

5.4.2.- Estresse tensoativo

Medidas locais do estresse em superfície (~ 100 A) são difíceis de realizar mas veremos como podemos obter tal informação de maneira satisfatória. As experiências foram realizadas no LNLS para as amostras pré implantadas mediante o emprego de incidência a ângulo rasante.

Para a determinação do estresse residual usamos o método "g-sin2 ψ " (glancing; ψ é o ângulo entre os planos de difração e a superficie da amostra)^[15] o qual é um desenvolvimento do usual "sin2 ψ ",^[16] que tem sido bem estudado na literatura especializada.^[15,17] Em resumo, o método é baseado na medida das posições de um pico de Bragg específico (de apenas uma reflexão hkl) para diferentes ângulos de incidência do feixe de raios-X sobe a amostra. Ao mudar o ângulo, diferentes populações de grãos orientados são testadas e é possível obter a deformação que cada um sofre pelo estresse

presente na amostra. No caso policristalino espera-se uma dependência linear da deformação com $\sin 2\psi$ (vide apêndice A05).

No experimento usamos a energia de fótons de raios-X de 9 keV incidindo sobre a superfície da amostra a ângulos fixos de 10 graus do Ω -difractômetro na linha D12A-XRD1 do LNLS. Para tal ângulo de incidência, a profundidade de penetração é calculada ao redor de 0.98 µm (63% de atenuação).

Na figura 5.29 mostramos curvas de estresse residual obtidos para as amostras bombardeadas com Xe, Kr, e Ar com diferentes energias de implantação.



Figura 5.29.- Estresse residual tensoativo na matriz de ferro para tratamentos com Ar, Kr e Xe obtidas a partir de medidas de difração de raios-X (apêndice A05). Setas indicam as posições dos máximos obtidas de experimentos de XPS como observado na figura 5.5. O estresse compressivo é mostrado para efeitos de comparação.

Para efeitos de comparação, o estresse residual compressivo de uma amostra não tratada é também mostrado. Observe-se a grande diferencia entre os valores (ainda em sinal) do estresse nos casos da amostra não tratada e as pré-implantadas. Também é possível ver uma tendência geral do incremento do estresse com a energia do implante. Por outro lado, o estresse médio para cada gás não segue uma relação linear mas acontecem mínimos praticamente nas posições em que máximos são observados mediante XPS (vide figura 5.5) e indicados por setas na figura 5.29.

O processo de implante de gases nobres atinge aproximadamente 10 Å em profundidade mas as mudanças nas propriedades mecânicas do material se estendem até ~ 700 nm. Assim, na situação de equilíbrio a camada imediatamente debaixo da região implantada resulta submetida a estresse tensoativo como indicado na figura 5.30.



Figura 5.30.- Perfil do estresse em profundidade na amostra bombardeada. A camada delgada implantada tem um alto estresse compressivo ($\sigma < 0$) entanto que a região mais profunda está submetida a um estresse tensoativo ($\sigma > 0$). A soma das áreas indicadas deve ser nula por condições de equilíbrio. As profundidades no estão em escala para permitir melhor visualização.

Entanto que XPS permite obter o estresse no átomo implantado (deformação da densidade eletrônica) pela pressão exercida pelos átomos de ferro, mediante XRD é medida a distorção da rede atômica de ferro devido ao efeito dos átomos implantados sendo possível utilizar relações mecânicas convencionais (lei de Hooke). Outro fator de interesse é a penetração dos raios-X empregados. Para um feixe de 9 keV incidente a 10 graus a

profundidade é aproximadamente de 980 nm. Assim, a medida é na realidade uma média no volume.

Finalmente, podemos ver que as duas aproximações: i) estudo do estresse no gás nobre ou ii) estudo do estresse na matriz fornecem informação complementar e permitem verificar as energias adequadas para tratamento. Adicionalmente, em ambos os casos é evidenciado a grande influência quando o tratamento é realizado com átomos de Xe.

5.5 REFERÊNCIAS

- ^[1] K. Siegbahn [et al.], "ESCA applied to free molecules", Amsterdam: North-Holland, 1971.
- ^[2] Williams, A.R., Lang, N. D., *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 954, (1978).
- ^[3] Shirley, D.A., *Phys. Rev. B*, **5**, 4709, (1972).
- ^[4] Friedman, R.M., Hudis, J., Perlman, M L., Watson, R.E., *Phys. Rev. B*, 5, 4709, (1972).
- ^[5] Kleiman,G.G., Sundaram, V.S., Barreto, C.L., Rogers, J.D., *Solid. State Commun.*, 32, 919, (1979).
- ^[6] Nascente, P.A.P., de Castro, S.G.C., Landers, R., Kleiman, G.G., *Phys.Review B*, 43, 4659, (1991).
- ^[7] C. D. Wagner, Faraday Discuss. Chem. Soc. 60, 291 (1975).
- ^[8] G. Moretti, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 95, 95 (1998).
- ^[9] J.Crank, The Mathemathics of Diffusion 2nd edn., Clarendon Press, Oxford, (1975).

108

- ^[10] K. Morishita, B.D. Wirth, T.Diaz de la Rubia, A. Kimura, in: S. Hanada,Z.Zhong, S.W.Nam, R.N.Wright (Eds.), Proceedings of the "The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4), The Japan Institute of Metals, 2001, p 1383"
- ^[11] E. A. Ochoa, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, Applied Physics Letter 88, 1 (2006)
- ^[12] Processo acelerado de nitretação a plasma em aços pela modificação estrutural inicial da superfície do material mediante bombardeamento com Xenônio, Fernando Alvarez, Erika A. Ochoa e Carlos A. Figueroa, Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), protocolo nº PI0502670-9 (2005).
- ^[13] E. A. Ochoa, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 24, 2113 (2006)
- ^[14] R. Menig, V. Schulze and O. Vöhringer, Mat. Sci. Engin. A, 335, 198 (2002)
- ^[15] S. J. Skrzypek, A. Baczmanski, W. Ratuszek, and E. Kusior, J. Appl. Crystallography 34, 427 (2001) and references therein.
- ^[16] Noyan, I. C. & Cohen, J. B. (1987). Residual Stress. New York: Springer-Verlag.
- ^[17] C. Quaeyhaegens, G. Knuyt, and L. M. Stals, J. Vac. Sci. Technol. A 14(4), 2462 (1996).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

- Neste trabalho mostramos a possibilidade de refinar os grãos que compõem a estrutura superficial de aços mediante bombardeio com gases nobres como caminho para melhorar a difusao do N₂. Como resposta, por exemplo, observo-se na figura 5.12 o aumento na difusão de nitrogênio a qual é devida à nanoestruturação da superfície da amostra como é observado nas figuras 5.18 – 5.20.

- A análise dos resultados mostram que diferenças estruturais induzidas pelo pré-tratamento antes da nitretação, no que se refere ao aumento na dureza superficial, atinge um efeito otimizado para energias de implantação de xenônio de 125 eV, para o caso do criptônio 150 eV e 100 eV para o argônio. Os efeitos do bombardeio, propagados através da rede, são nulos a partir de 1000 nm para o caso do xenônio. Também, para o caso particular do xenônio, interpretamos que para energias de implantação de 125 eV obtém-se a maior quantidade de gás nobre implantado, lembrando a ocorrência simultânea de remoção (sputtering) e desgaseificação.

- A cinética de difusão do nitrogênio mostra que as curvas de dureza para um prétratamento com Xe^+ a 300 eV é ligeiramente menor que a de 125 eV pelo menos até ~ 200 nm. A profundidades maiores, as curvas de dureza coincidem implicando efeitos secundários com origem na implantação de nitrogênio ou na difusão de nitrogênio.

- O pré-tratamento com gás nobre aumenta a eficiência da difusão de nitrogênio. Para o caso do pré-tratamento com íons de xenônio, nas condições apropriadas de bombardeio, temos conseguido uma modificação da superfície em profundidades de até 5 μm para amostras nitretadas, como mostram as imagems obtidas por MEV.

 O refinamento dos grãos até escalas nanométricas cria numerosos novos caminhos alternativos para a difusão do nitrogênio. Ainda mais, deslocações em volume, maiores quantidades de contornos de grão e provavelmente o estresse, contribuem para a melhora do processo de difusão na morfologia resultante.

 Aplicando o modelo de difusão polifásica obtemos que a "velocidade" de crescimento das fases com nitrogênio é duplicada nas amostras pré-tratadas em comparação com as não tratadas.

- A dureza resultante da amostra sem pré-tratamento e nitretada, figura 5.12, revela que a nitretação tem papel principal no estabelecimento da dureza. Essa afirmação segue da comparação da pequena aumenta da dureza do material base após o pré-tratamento com Xe. Assim, o caso da amostra pré-tratada e nitretada tem uma interpretação física clara. Em primeiro lugar é sabido que a nitretação de um grão individual deve enfrentar o estabelecimento de uma camada nitretada que age como uma barreira para a nitretação do núcleo do grão. Em segundo lugar, o refinamento dos grãos, ao criar menores partículas, possibilita por um lado a maior incorporação de N devido a um aumento da área efetiva. Assim, com a rápida difusão superfícial, a difusão em volume permite atingir praticamente o núcleo das partículas nanométricas.

111

- A importância tecnológica dos nossos resultados baseia-se na diminuição de parâmetros críticos, como o tempo de tratamento e a temperatura de operação para a nitretação, usando-se o pré-tratamento, em comparação com processos convencionais. A possibilidade da utilização para nitretação de peças de formas arbitrárias também é um fator positivo.

- Nossos resultados sugerem qualitativamente um modelo para o refinamento dos grãos que compõem as superfícies tratadas. Variando a energia das partículas de gás nobre incidentes varia a quantidade de átomos incorporados e com isto a intensidade da desgaseificação. Em consequência resulta uma distribuição de tamanhos de grãos refinados atingindo uma otimização para energias específicas dependendo do tipo de gás nobre. Estabelecer quantitativamente tal dependência é motivo de posterior pesquisa.

- Como trabalho futuro adicional é sugerido uma análise mais detalhada do estresse em volume através de incidência de raios - X a ângulo rasante. Os resultados que apresentamos aqui consideram uma grande penetração e um valor médio do estresse em volume foi obtido.

- A técnica de pré-implantação é promissora para outros materiais, em particular destacamos o seu emprego para o caso do alumínio e suas ligas.

APÊNDICES

A.01. O FUNDO DE SHIRLEY^[1]



Figura A01.1.- Muitos elétrons fotoemitidos saem do material tendo sofrido dispersão inelástica. Assim, eles perdem parte de sua energia a qual conforma o fundo (background).

Em relação à figura acima, o fundo (inelástico) de Shirley, B(E), sendo E a energia cinética, é definido mediante a equação:

^[1] D. A. Shirley, Phys. Rev. B, 5, 4709 (1972).

$$B(E) = A \int_{E}^{\infty} P(E') dE' = A \int_{E}^{\infty} (M(E') - B(E')] dE',$$
(A1)

em que P é a intensidade do pico, M é a intensidade medida e A é uma constante que descreve a produção de elétrons secundários ^[1]. Os valores de A e B(E) devem ser calculados mediante um método iterativo devido a que os valores de B são simultaneamente dado e variável na equação (A1). Uma medida XPS do espectro, M_i , com i = 1 corresponde à energia cinética mínima; M_N , i = N, à energia cinética máxima. Podemos estabelecer que $B_N = B_{N-1} = M_N$, sendo o parâmetro inicial $A^{(0)} = 1$.

Na primeira tentativa, os $B_i^{(0)}$, são calculados um por um, da energia cinética máxima à mínima usando $A^{(0)}$, mediante:

$$B_{N-2}^{(0)} = B_N + A^{(0)} \sum_{j=N-1}^{N} (M_j - B_j^{(0)}),$$

$$B_i^{(0)} = B_N + A^{(0)} \sum_{j=i+1}^{N} (M_j - B_j^{(0)}),$$

$$B_1^{(0)} = B_N + A^{(0)} \sum_{j=2}^{N} (M_j - B_j^{(0)}).$$
(A2)

Para obter coincidência na ultima equação de (A2) corrigimos o valor do parâmetro para $A^{(1)}$, então $A^{(1)} = A^{(0)}(1 + \frac{M_1 - B_1^{(0)}}{M_1})$. Os cálculos finalizam em um determinado número de iterações ou através de :

$$\left|B_{i}^{(k+1)}-B_{i}^{(k)}\right| < Tolerância$$

O programa Vgx900 (que utilizamos nas experiências com XPS) leva incorporado um código para realizar este tipo de cálculo do fundo.

^[1] D. A. Shirley, Phys. Rev. B, 5, 4709 (1972).

A.02. ENERGIAS DE LIGAÇÃO E PARÂMETROS AUGER

Análise por desvio das energias de ligação:

É bem conhecido que as energias de ligação eletrônicas são inferiores às correspondentes para os átomos livres. Tal desvio é principalmente causado pela energia de relaxação extra-atômica, isto é, a resposta da blindagem para elétrons na banda de condução à formação de uma carga positiva localizada produto da fotoemissão. Devido a que a energia de ligação para a fase gás é referido ao nível de vácuo entanto que no metal é referido ao nível de Fermi, uma correção à energia de relaxação extra-atômica deve ser corrigida pela função trabalho da superfície metálica. Assim, para a energia de ligação eletrônica observada nos átomos de gás nobre implantados tem-se:

$$E_{B(imp)}^{V} = E_{B(imp)}^{F} + W_{M}$$

em que V e F indicam os níveis de vácuo ou de Fermi e W_M é a função trabalho do metal. Em relação à fase gás podemos escrever as desviações:

$$\Delta E_B^F = E_{B(g\acute{a}s)} - E_{B(imp)}^F \quad e \quad \Delta E_B^V = E_{B(g\acute{a}s)} - E_{B(imp)}^V$$

Análise pelo parâmetro Auger:

A principal vantagem no emprego do parâmetro Auger é que o uso de fatores de difícil determinação se faz desnecessária. Tais fatores envolvem principalmente o ambiente

químico (desconhecimento da interação entre o gás nobre e o metal), efeitos de carga e função trabalho.

O parâmetro Auger é a diferença em energia entre a energia cinética do elétron Auger e a do fotoelétron, ambos referidos à mesma camada eletrônica. Um parâmetro Auger generalizado, desde que independe da energia do fóton de raios – X,^[2] é definido como: $\alpha = E_B^F + E_K$, sendo o último termo a energia cinética do elétron Auger. O deslocamento do parâmetro Auger medido a partir de um estado atômico isolado (fase gás) é dado por: $\Delta \alpha = \Delta E_{B(X)} + \Delta E_{K(XYZ)}$ em que XYZ faz referência a camadas eletrônicas. Por exemplo, para o xenônio: $X = M_5$, $Y = N_{4,5}$, $Z = N_{4,5}$.

O deslocamento em energia de ligação pode ser escrito como:

$$\Delta E_{B(X)} = \Delta V_{(X)} - \Delta R_{(X)}$$

em que V é o potencial no orbital X e R a energia de relaxação eletrônica. Esta última é devido à resposta da distribuição de carga ao aparecimento de um buraco (elétron ejetado de uma camada atômica).

A energia cinética característica de uma linha Auger é indicada como:

$$E_{K(XYZ)} = E_{B(X)} - (V_{(Y)} + V_{(Z)} + F_{(Y,Z)} - R_{(YZ)})$$

em que $F_{(YZ)}$ é a energia da interação Coulombiana entre dois buracos, $R_{(YZ)}$ é a energia de relaxação total para o estado final de dois buracos.

Para um átomo de gás nobre em diferentes matrizes metálicas é considerado que potenciais de diferentes orbitais são iguais assim como é constante a interação buraco – buraco. Desta maneira a energia de deslocamento da linha Auger é dada por:

^[2] C.D.Wagner, L.H. Gale and R.H. Raymond, Anal. Chem. 51(1979)466

$$\Delta E_{K(XYZ)} = \Delta E_{B(X)} - (\Delta V_{(Y)} + \Delta V_{(Z)} - \Delta R_{(YZ)}) \approx -\Delta V_{(Y)} - \Delta V_{(Z)} + \Delta R_{(YZ)}$$

Assumindo que a energia de relaxação extra – atômica ou energia de polarização é proporcional ao quadrado do número de buracos criados^[3], então $\Delta R_{(YZ)} = 4\Delta R_{(X)}$, e o deslocamento do parâmetro Auger resulta:

$$\Delta \alpha = 2\Delta R_{(X)}$$

Esta equação permite obter a energia de relaxação extra atômica do átomo no potencial da matriz através da determinação do deslocamento do parâmetro Auger. Tal energia, assim obtida, está relacionada, não a mudanças do ambiente químico (estado inicial), mas à polarização após a fotoionização (estado final). Assim, $\Delta \alpha$ não se refere ao estado base mas a estados ionizados (simples ou duplamente) do átomo de gás nobre. No caso de ionização simples o átomo de gás nobre se comporta quimicamente como um átomo alcalino e no caso de ionização dupla como um átomo alcalino terroso. Em ambos os casos, o raio aumenta com a massa do gás nobre e seria esperada uma maior energia de relaxação extra atômica.

^[3] S.Aksela, G.M.Bancroft, D.J. Bristow, H. Aksela and G.J. Schrobilgen, J. Chem. Phys. 82 (1985)4809

A03. CÁLCULO DA DUREZA

O método de Oliver e Pharr.^[4]

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. Geralmente isto é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa prédeterminada até atingir um valor Maximo 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 A03.1 estão esquematizadas estas respostas em curvas carga – descarga, vistas lateral e em profundidade, das indentações resultantes com uma ponta de diamante tipo Berkovich.

^[4] W. C. Oliver, and G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7, 1564 (1992).



Figura A03.1.- 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 A03.2 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 (mili -Newtons). 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.^[5]

^[5] Y. G. Gogotsi, Andreas Kailer, and K. G. Nickel, , Nature 401, 663-664 (1999).



Figura A03.2.- 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 alumínio, Fig. A03.2). Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas do material, pode ocorrer um certo grau de recuperação (como no quartzo fundido). A analises 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° com um plano normal à base da pirâmide (neste caso triangular ainda que poderia ser quadrado também) ou 76.84° com a altura. Como mostrado na figura A.4, podemos relacionar a área que deixaria uma indentação totalmente plástica com a profundidade de penetração *h*:



Figura A.4 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.

$$\frac{A^*}{h^{*2}} = \frac{A}{h^2} = 23,76 \quad \to \quad A = 23,76 \cdot h^2$$
(1)

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

Determinação da dureza

Em esta discussão nos baseamos nos parâmetros definidos na figura A.5 para deduzir as relações de determinação da dureza pelo método de Oliver e Pharr.^[6] Esta corresponde ao caso geral de indentação elástica - plástica representada na figura 3.6 (c).

^[6] W. C. Oliver, and G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7, 1564 (1992).

Diferentes profundidades são associadas a uma determinada indentação. Entre estas

temos:



Figura A.5.- 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 indentador está realmente em contato com o material),

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

 h_{max} : profundidade de penetração do indentador,

 h_p : profundidade por extrapolação.

Como na realidade, um material não é perfeitamente plástico e a ponta do indentador não é ideal, ao invés da expressão (1), a área projetada se relaciona com a profundidade de contato através da expressão:

$$A = A(h_c) = 24,5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + C_4h_c^{1/8} + \dots$$
(2)

Uma vez conhecida a profundidade de contato h_c (também conhecida como profundidade plástica) definida na fig. A.5 e a geometria do indentador, 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:

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A} \tag{3}$$

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 Gconhecidos. 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*^[7] e que teve sua origem em um modelo inicialmente desenvolvido por *Doerner e* Nix^[8]. 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:

$$\frac{1}{G_r} = \frac{1 - v_s^2}{G_s} + \frac{1 - v_i^2}{G_i}$$
(3)

em que v_s e v_i são, respectivamente, as razões de Poisson (definida como a razão entre as deformações especificas transversal e longitudinal) da amostra e do indentador respectivamente e G_i é o modulo de Young do indentador. No nosso caso, com uma ponta de diamante, $G_i = 1141$ GPa e $v_i = 0.07$.

^[7] W. C. Oliver, and G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7, 1564 (1992).
^[8] M. F. Doerner and W. D. Nix. J. Mater. Res., V.1, 601 (1986).

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

$$h_c = h_{\max} - 0.75 \frac{P_{\max}}{S} \tag{4}$$

onde a grandeza *S*, denominada rigidez do material, é obtida a partir da inclinação da porção inicial da curva de descarga (Fig. 3.9) ou seja,

$$S = \frac{dP}{dh} \tag{5}$$

para o qual é feito o ajuste da curva de descarga mediante: $P = \alpha (h - h_f)^m \operatorname{com} \alpha$ 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 Eq. (3). Finalmente, o

módulo reduzido pode ser obtido a partir da expressão $|G_r| = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}S$.

A.04. ESTRESSE COMPRESSIVO

Uma estimativa do estresse compressivo por átomos da matriz hospedeira (basicamente Fe) sobre um átomo intersticial (gás nobre) pode ser realizado considerando a compressão hidrostática sobre a nuvem carregada exibida pelo intersticial. Tal compressão foi descrito na seção 3.2.2 e a usaremos em um modelo simples considerando o átomo de gás nobre como uma esfera.

A energia potencial em um átomo multieletrônico é, na aproximação Hartree – Fock : $V_n(r) = -Z_n e^2 / (4\pi\varepsilon_0 r)$, em que *r*, *n* e a_0 são o raio orbital eletrônico, o número quântico principal e o raio de Bohr respectivamente.

Consideremos átomos livres de argônio, tem-se, $Z_n = 18$, n = 3 e raio atômico calculado 71 pm (tabelas IUPAC). Então podemos verificar a partir dos dados acima que $\langle r \rangle \approx 0,45 na_0$. A energia eletrônica total é dada por $E = -Z_n e^2 / (8\pi \varepsilon_0 \langle r \rangle)$ em que $\langle r \rangle$ é o raio orbital eletrônico médio. A redução do raio atômico do intersticial pelo estresse compressivo da matriz de Fe, Δr , introduz um deslocamento de energia ΔE dada por: $2Z_r e^2 \Delta r$

$$\Delta E = \frac{2E_n e}{8\pi\varepsilon_0 \langle r \rangle} \frac{\Delta r}{r}$$
, sendo então dependente da deformação isotrópica $\varepsilon = \Delta r / r$. Assumindo

válida a lei de Hooke na escala microscópica, o estresse é relacionado com ɛ por:

$$\sigma = \frac{G}{1-v} \frac{\varepsilon}{3}^{[9]}$$
, em que G é o módulo de Young e v é a razão de Poisson

^[9] J.-D. Kamminga, Th. H. de Keijser, and R. Delhez, and E. J. Mittemeijer, Thin Sol. Films 317, 169 (1998).

Como 213 < G < 294 GPa (vide Fig. 5) e v = 0,3; então $\sigma \approx \frac{1}{2,1}G\varepsilon$. Com

 $r \approx 0.45 na_0$, e aproximando $Z_n \approx n^{[10]}$ de maneira que $Z_n / r \approx 1/(0.45 a_0)$ teremos $\sigma = k\Delta E$ com o parâmetro $k = 8\pi\varepsilon_0 a_0 e^{-2}G \cdot (0.45/2.1)$.

Para o presente caso, isto é, considerando átomos de argônio obtemos finalmente o valor $k^{-1} \sim 0.5$ eV/GPa. Para o caso do Xe e Kr deduzimos analogamente valores, coincidentes, de $k^{-1} \sim 0.8$ eV/GPa.

^[10] Na descrição simples da blindagem dos elétrons internos, a carga efetiva que experimentam os elétrons mais externos (descritos pelo *n* máximo) é aproximada segundo: $Z_n \sim n$ (Vide por exemplo Física Cuántica, R. Eisberg, R. Resnick, Ed. Limusa, Mexico (1978)).

A05. ESTRESSE EM PROFUNDIDADE

O experimento de medidas de tensões na superfície de um sólido consiste em fazer medições da posição de um determinado pico de difração (2 θ) em diferentes ângulos de incidência do feixe (θ) sobre a superfície da amostra (figura A.6a). Se houver tensões ao longo dessa superfície, à medida que o ângulo de incidência varia, a posição do pico também deve variar (figura A.6b).



Figura A.6. Esquema geral de um experimento de medida de tensões em sólidos



Figura A.7.- Curva característica de estresse mostrando componentes de tensão e compressão.

Na figura A.7 se mostra esquematicamente uma curva característica de estresse mostrando as componentes de tensão e compressão. Para o cálculo das tensões utiliza-se o ângulo ψ (Figura A.7) o qual é definido por $\psi = (2\theta)/2 - \theta$. Assim, quando $\psi = 0$, devemos ter $\theta = (2\theta)/2$, ou seja, o ângulo do detector (2θ) – ou a posição em que se mede o pico de difração – é exatamente igual a duas vezes o ângulo da amostra em relação ao feixe incidente (θ). Na verdade, assim é que se define a posição $\psi = 0$. A partir daí, mede-se o valor de 2 θ para cada ψ , ou equivalentemente, para cada θ (figura A.7). Dados experimentais, das varreduras em 2 θ para diferentes valores de ψ foram obtidos. Os valores de θ correspondentes são apenas para mostrar como se posiciona a amostra em relação ao feixe, logo tais valores não são necessários nos cálculos de tensões. No entanto, eles são necessários para se obter a profundidade de penetração do feixe na amostra. Também variou-se o ângulo Φ , que é uma rotação em torno do eixo perpendicular à superfície da amostra (normal). Foram tomados apenas dois valores de Φ (0° e 180°) que é o equivalente a medir valores de ψ positivos ($\Phi = 0^\circ$) e negativos ($\Phi = 180^\circ$). Dessa forma, é como se tivesse sido varrida a faixa de ψ entre -45° e +45°. É importante notar que foi verificado que essas amostras são razoavelmente isotrópicas.



Figura A.7.- Disposição do sistema (fonte de raios X, difratômetro e detector) quando $\psi \neq 0$

A relação entre o espaçamento entre planos na rede cristalina medido na direção definida por $\psi \in \Phi$, d_{221} em nosso caso, e o ângulo ψ é dada, na técnica "sen² ψ ", é dada por:

$$\frac{d_{221} - d_0}{d_0} = \frac{1 + \nu}{G} (\sigma_{11} \cos^2 \Phi + \sigma_{12} \sin^2 \Phi) Sen^2 \Psi - \frac{\nu}{G} (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

Em que G é o modulo de Young, ν o coeficiente de Poisson, d os espaçamentos e σ o estresse (considerando o caso isotrópico, $\sigma_{11} = \sigma_{12}$, a expressão resulta simplificada).