



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2021/04.01.13.06-TDI

**ESTUDO DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO
EM PLASMA E DOS FENÔMENOS DE SOBREPOSIÇÃO
DA BAINHA DE PLASMA, SPUTTERING E
DEPOSIÇÃO PRESENTES EM TRATAMENTOS
REALIZADOS NO INTERIOR DE TUBOS METÁLICOS**

Carla da Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Carina Barros Mello, aprovada em 27 de abril de 2021.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/44E8KPL>>

INPE
São José dos Campos
2021

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2021/04.01.13.06-TDI

**ESTUDO DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO
EM PLASMA E DOS FENÔMENOS DE SOBREPOSIÇÃO
DA BAINHA DE PLASMA, SPUTTERING E
DEPOSIÇÃO PRESENTES EM TRATAMENTOS
REALIZADOS NO INTERIOR DE TUBOS METÁLICOS**

Carla da Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Carina Barros Mello, aprovada em 27 de abril de 2021.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/44E8KPL>>

INPE
São José dos Campos
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Carla da.
Si38e Estudo da implantação iônica por imersão em plasma e dos fenômenos de sobreposição da bainha de plasma, sputtering e deposição presentes em tratamentos realizados no interior de tubos metálicos / Carla da Silva. – São José dos Campos : INPE, 2021.
xxxiv + 175 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2021/04.01.13.06-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2021.

Orientadores : Drs. Mario Ueda, e Carina Barros Mello.

1. Implantação iônica por imersão em plasma.. 2. Sputtering.
3. Deposição. 4. Sobreposição das bainhas de plasma. I.Título.

CDU 533.9:537.56



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS
Serviço de Pós-Graduação - SEPGR

DEFESA FINAL DE TESE DE Carla da Silva
BANCA Nº 048/2021, REG 133876/2017

No dia 27 de abril de 2021, às 13h30min, por teleconferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi APROVADO(A) pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutora em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca Examinadora e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: “ESTUDO DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DOS FENÔMENOS DE SOBREPOSIÇÃO DA BAINHA DE PLASMA, SPUTTERING E DEPOSIÇÃO PRESENTES EM TRATAMENTOS REALIZADOS NO INTERIOR DE TUBOS METÁLICOS.”

Eu, Mario Ueda, como Presidente da Banca Examinadora, assino esta ATA em nome de todos os membros.

Membros da banca:

Dr. Mario Ueda - Presidente/Orientador - INPE
Dr. Carina Barros Mello - Orientador - INPE
Dr. Evaldo José Corat - Membro Interno - INPE
Dr. Luiz Ângelo Berni - Membro Interno – INPE
Dr. Gelson Biscaia de Souza - Membro Externo – UEPG
Dra. Maria Margareth da Silva - Membro Externo – ITA



Documento assinado eletronicamente por **Mario Ueda, Pesquisador Titular**, em 29/04/2021, às 12:10 (horário oficial de Brasília), com fundamento no art. 6º do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://sei.mctic.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **6857953** e o código CRC **7249AE7E**.

O Deus de bondade e de misericórdia recompensará, magnificamente,
não somente as ações brilhantes realizadas por ele, mas ainda o
simples desejo de servi-lo e de amá-lo, pois ele vê tudo. Seu olho
penetra o fundo dos corações, os mais secretos pensamentos não lhe
são escondidos...

(Santa Teresinha do Menino Jesus)

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me sustentado até aqui e por ter me dado forças para continuar em meio às adversidades encontradas pelo caminho. Glórias e louvores sejam dados a todo momento ao Santíssimo e Diviníssimo Sacramento!

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE pela oportunidade de estudos e pela utilização de suas instalações e equipamentos. Agradeço também à Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela disponibilização da bolsa de doutorado.

Ao meu orientador, Dr. Mario Ueda, pela oportunidade, por todo conhecimento transmitido e por toda a ajuda ao longo do doutorado.

À minha coorientadora, Dra. Carina Barros Mello, por todo auxílio durante a realização do doutorado, pela amizade, conversas, incentivo e apoio nos momentos difíceis.

A todos do grupo do Laboratório Associado de Plasma (LAP) pela ajuda e por todos os conhecimentos adquiridos através deles, especialmente à Samantha de Fátima Magalhães Mariano, pela ajuda com o projeto, pelo apoio e amizade que fizeram com que as dificuldades fossem mais leves. Agradeço também a Fernanda Sayuri Yamasaki por toda ajuda e apoio durante a realização do doutorado e por me incentivar sempre.

Agradeço ao Fabricio Lusuti Medeiros por toda a ajuda durante a realização do doutorado, pelas discussões dos dados e pelos dados obtidos no tratamento realizado no interior do tubo de 0,6 cm.

Agradeço ao Elver J. D. M Pillaca pela simulação realizada no software KARAT e por toda ajuda ao longo desses anos.

Aos professores do curso Ciência dos Materiais e Sensores por transmitirem todo conhecimento ao longo do curso.

Ao Dr. Luc Pichon, pelas análises de Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente.

Ao Dr. Gelson Biscaia de Souza, pelas análises de nanoindentação, interpretação dos resultados e pela amizade adquirida.

Ao suporte mecânico oferecido (Viana e Eder) na execução deste trabalho.

Ao meu esposo, minha família e amigos pelo apoio e compreensão.

Por fim, agradeço a todos que me ajudaram direta ou indiretamente no decorrer do doutorado.

RESUMO

As bainhas de alta tensão são formadas quando o plasma é produzido pela aplicação de pulsos de alta tensão negativa a suportes ou componentes condutores, como nos tratamentos de superfícies metálicas por implantação de íons por imersão em plasma (3IP). Para peças com formato tubular, essas bainhas se comportam de forma bastante diferente, de acordo com a configuração e o tamanho do tubo, bem como a pressão de operação e os parâmetros de pulsos do tratamento. Neste trabalho, diferentes valores de corrente foram utilizados para produzir plasma com bainhas que se sobrepunham ou não. Para estudar esse comportamento da bainha, uma técnica simples de diagnóstico foi utilizada, baseada no mapeamento bidimensional da deposição de materiais removidos pelo plasma e ejetados do tubo de 1,1 cm Ø em uma lâmina de Si. Este mapeamento mostrou claramente a condição de fronteira entre as bainhas sobrepostas e não sobrepostas no tubo de pequeno diâmetro, e permitiu estimar a densidade do plasma em cerca de 10^{11} cm⁻³ nessa condição. Acima dessa condição de fronteira, o tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio (3IP-N) foi obtido com sucesso em um tubo de pequeno diâmetro de aço inoxidável AISI 304, produzindo TiN e Ti₂N em amostras de Ti-6Al-4V colocadas dentro do tubo, quando temperaturas superiores a 800°C foram atingidas. Sob este tipo de configuração experimental, agora é possível explorar diferentes propriedades do catodo oco, condições para 3IP eficientes e novas utilizações do plasma ejetado do tubo. Um tubo em formato de espiral foi testado e amostras foram posicionadas dentro e fora dele. Embora tenha havido uma alta concentração de nitrogênio para as amostras expostas ao plasma central do tubo espiral, uma menor concentração foi observada em amostras posicionadas na lateral e na extremidade da espiral. A deposição de material proveniente do fio foi bastante reduzida, uma vez que a área total do tubo foi também reduzida, em comparação com um tubo contínuo de dimensões semelhantes. As análises das amostras de Ti-6Al-4V mostraram que a dureza superficial aumentou pela formação de fases TiN e Ti₂N, especialmente nas amostras expostas ao plasma central do tubo espiral. O tratamento 3IP-N foi ainda mais satisfatório quando as extremidades do tubo espiral foram fechadas, devido à penetração mais eficiente do campo elétrico pulsado através das espiras, em contraste com o resultado obtido anteriormente no tubo contínuo com ambas as extremidades fechadas.

Palavras-chave: Implantação Iônica por Imersão em Plasma. *Sputtering*. Deposição. Sobreposição das bainhas de plasma.

STUDIES OF PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION AND PHENOMENA PLASMA SHEATH OVERLAPPING, SPUTTERING AND DEPOSITION PRESENT IN THE TREATMENTS PERFORMED INSIDE METALLIC TUBES

ABSTRACT

High voltage sheaths are formed when plasmas are produced by application of high negative voltage pulses to conductive supports or components, as in treatments of metallic surfaces by Plasma Immersion Ion Implantation (PIII). For tubular shape parts, these sheaths behave quite differently, according to the configuration and size of the tube, as well as the operating pressure and pulse parameters of the treatment. In this work, different currents values were used to produce plasma with sheaths that overlapped or not. To study these sheath behaviors, a simple plasma diagnostic technique was used, based on two-dimensional mapping of the deposition of materials removed by the plasma and ejected from the 1.1 cm diameter tube on a Si wafer target. This mapping clearly showed the boundary condition between the overlapping and non-overlapping sheaths in that small tube and allowed to estimate the plasma density at about 10^{11} cm^{-3} in this condition. Above this boundary condition, the Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation (N-PIII) treatment was successfully obtained in a small diameter tube of Stainless Steel 304, producing TiN and Ti_2N in samples of Ti-6Al-4V placed inside the tube, when temperatures above 800°C have been reached. Under this type of experimental configuration, it is now possible to explore different hollow cathode properties, efficient PIII conditions and new utilizations of the plasma ejected from the tube. A spiral-shaped tube was tested, and samples were placed inside and outside it. Although there was a high concentration of nitrogen for the samples exposed to the core plasma of spiral tube, a lower concentration was observed in samples placed at the side and at the end of the spiral tube. The deposition of material from the wire was greatly reduced, since the total area of the tube was also reduced, compared to a continuous tube of similar dimensions. The analysis of the Ti-6Al-4V samples showed that the surface hardness increased by the formation of TiN and Ti_2N phases, especially in the samples exposed to the core plasma of the spiral tube. The PIII-N treatment was even more satisfactory when the ends of the spiral tube were closed, due to the more efficient penetration of the pulsed electric field through the turns, in contrast to the result obtained previously in the continuous tube with both ends closed.

Keywords: Plasma Immersion Ion Implantation. *Sputtering*. Deposition. Plasma sheath overlapping.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1 - Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de um íon altamente energético na superfície do material alvo	8
Figura 3.2 - Formação da bainha de plasma no interior de tubos metálicos. Um corte imaginário é feito no tubo metálico, onde a parede do tubo, bainhas e plasma são mostrados.	9
Figura 3.3 - Descrição esquemática das técnicas utilizadas para a deposição de filmes.	14
Figura 3.4 – Representação da descarga de catodo oco.	15
Figura 3.5 - Descrição esquemática das configurações adotadas para a realização dos tratamentos, utilizando o tubo de 11 cm com: a) duas extremidades abertas, b) uma extremidade fechada e c) anteparo a 10 cm de distância do tubo.	17
Figura 3.6 - Descrição esquemática das configurações adotadas para a realização dos tratamentos, utilizando o tubo de 4,0 cm com: a) duas extremidades abertas, b) uma extremidade fechada e c) anteparo a 10 cm de distância do tubo.	19
Figura 3.7 - Descrição esquemática das configurações adotadas para a realização dos tratamentos, utilizando o tubo de 1,1 cm com uma extremidade fechada.	20
Figura 4.1 – Câmara de tratamento 3IP-LAP.	25
Figura 4.2 – Representação esquemática do tubo suspenso ligado ao pulsador.	26
Figura 4.3 - Esquema do sistema 3IP-LAP com diferentes tipos de tubos: a) tubo com parede contínua; b) tubo espiral.	27
Figura 4.4 – Desenho esquemático da disposição das amostras dentro do tubo de 1,1 cm de diâmetro.	28
Figura 4.5 – Desenho esquemático da disposição das amostras no tubo de 4,0 cm de diâmetro.	32

Figura 4.6 - Desenho esquemático da montagem do tubo de 0,6 cm no isolante elétrico (Macor®).....	32
Figura 4.7 - Desenho esquemático do mapeamento bidimensional nas lâminas de silício.	35
Figura 4.8 - Esquema das clivagens na lâmina de silício para a estimativa da espessura: a) lâmina inteira, b) clivagem no meio da lâmina, c) clivagem de uma faixa de 0,8 cm e d) faixa clivada em pedaços de 0,75 cm.	36
Figura 5.1 – Fotos do tubo 1,1 cm de Ti-6Al-4V no sistema 3IP-LAP em vista lateral: a) com plasma e b) tubo rubro.....	40
Figura 5.2 - Mapeamento bidimensional de materiais depositados provenientes do tubo Ti-6Al-4V de 1,1 cmØ, com a lâmina de silício colocada a 7 cm de distância da extremidade do tubo.....	41
Figura 5.3 - Padrão de Difração de Raios X da amostra de Ti-6Al-4V colocada no interior do tubo de Ti-6Al-4V de 1,1 cm.....	42
Figura 5.4 - Perfis dos elementos implantados em amostras de Ti-6Al-4V durante o tratamento no interior do tubo de Ti-6Al-4V.....	43
Figura 5.5 - Ensaio de nanoindentação para a amostra de Ti-6Al-4V antes e após o tratamento no interior do tubo de Ti-6Al-4V.....	44
Figura 5.6 - Fotos do tubo 1,1 cm de aço inoxidável AISI 304 no sistema 3IP-LAP em vista lateral: a) com plasma e b) tubo rubro.	45
Figura 5.7 - Mapeamento bidimensional de materiais depositados provenientes do tubo SS304 de 1,1 cmØ, com as lâminas de silício posicionadas à 7 cm de distância da extremidade do tubo, nas condições 3IP mostradas na Tabela 5.2	45
Figura 5.8 - Espessuras médias (em nm) de deposições na lâmina de silício medidas por MEV-EC versus distâncias do centro dos círculos (em cm) da deposição a 0,0 cm.	48
Figura 5.9 - Padrões de Difração de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V colocadas no interior do tubo de SS304 de 1,1 cmØ, nas condições 3IP mostradas na Tabela 5.2.....	50

Figura 5.10 - Perfis de implantação de nitrogênio nas amostras de Ti-6Al-4V dispostas no interior do tubo de SS304 de 1,1 cm \varnothing , nas condições 3IP da Tabela 5.2.	52
Figura 5.11 - Ensaio de nanoindentação nas amostras de Ti-6Al-4V dispostas no interior do tubo de SS304 de 1,1 cm \varnothing , nas condições 3IP mostradas na Tabela 5.2.	54
Figura 5.12 - Simulação do passo entre os fios realizada no software KARAT	56
Figura 5.13 - Foto lateral do plasma do tubo espiral, com imagem refletida na lâmina de silício, para caso com corrente de 5 A, por 1 h.	57
Figura 5.14 - Esquema de montagem do tubo espiral e anteparo com a lâmina de silício usado no mapeamento bidimensional do plasma.	58
Figura 5.15 - Fotos obtidas do tubo espiral e anteparo após o tratamento 3IP, com 5 A: a) tubo espiral; b) deposição no anteparo com lâmina de silício; c) idem b, sem os cliques; e d) imagem de sombra da lâmina de silício no anteparo. ...	59
Figura 5.16 - Espessuras médias (em μm) de deposições na lâmina de silício medidas por MEV-EC versus distâncias do centro dos círculos (em cm) da deposição a 0,0 cm.	61
Figura 5.17 - Difratoograma de Raios X de fragmentos do suporte estruturante do tubo espiral e do anteparo posicionado à 4,0 cm de distância da extremidade do tubo. Sendo a fase γ referente à austenita e a fase α' à martensita.	62
Figura 5.18 - Imagens obtidas para o caso do tubo espiral e anteparo bombardeado por plasma, após o tratamento com 12 A: a) deposição no anteparo e lâmina de silício e b) deposição no anteparo.	65
Figura 5.19 - Espessuras médias (em μm) de deposições na lâmina de silício medidas por MEV-EC versus distâncias do centro dos círculos (em cm) da deposição a 0,0 cm.	66
Figura 5.20 - Difratoograma de Raios X no suporte dos fios do tubo espiral e do anteparo posicionado à 4,0 cm de distância da extremidade do tubo. Sendo a fase γ referente à austenita e a fase α' à martensita.	67
Figura 5.21 - Imagens do tubo espiral com amostras: (a) sem a presença de plasma, (b) com plasma, vista posterior e (c) com plasma vista lateral.	69

Figura 5.22 - Mapeamento da temperatura de tratamento.....	70
Figura 5.23 - Fotos obtidos da deposição nos alvos bombardeados por plasma, após o tratamento acima: a) deposição nas amostras disposta no interior do tubo, b) amostras dispostas no exterior do tubo.	70
Figura 5.24 - Imagem do anteparo com lâmina de silício após o tratamento com 8 A.	71
Figura 5.25 - Difratoograma de Raios X das amostras de aço inoxidável AISI 304 em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio. Sendo a fase γ referente à austenita e a fase α' à martensita.	72
Figura 5.26 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.	73
Figura 5.27 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.	74
Figura 5.28 - Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento de nitrogênio.	75
Figura 5.29 - Imagens do anteparo com lâmina de silício e amostras metálicas após o tratamento com 8 A, posicionado à 4 cm de distância da extremidade do tubo espiral. A sombra deixada pelo suporte das amostras foi evidenciada. ...	77
Figura 5.30 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio	77
Figura 5.31 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.	79
Figura 5.32 - Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento 3IP-N.	80
Figura 5.33 - Fotos do tubo espiral carregado com amostras no sistema 3IP-LAP: (a) com plasma vista posterior e (b) com plasma vista lateral.....	81
Figura 5.34 - Imagem do anteparo com lâmina de silício após o tratamento com 4 A e posicionadas à 4 cm de distância da extremidade do tubo.....	82
Figura 5.35 - Difratoogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V em diferentes posições no tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.	83

Figura 5.36 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.	84
Figura 5.37 - Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento 3IP-N.	85
Figura 5.38 - Imagem do anteparo com lâmina de silício, após o tratamento com 3 A posicionado à 4 cm de distância da extremidade do tubo espiral.	87
Figura 5.39 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V posicionadas em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.	87
Figura 5.40 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.	89
Figura 5.41 - Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento 3IP-N.	90
Figura 5.42 - Fotos do tubo espiral carregado com amostras no sistema 3IP-LAP: (a) com plasma vista posterior e (b) com plasma vista lateral.	91
Figura 5.43 - Imagem do anteparo com lâmina de silício, após o tratamento com 8 A e amostras suspensas, posicionado à 4 cm de distância da extremidade do tubo espiral.	92
Figura 5.44 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.	93
Figura 5.45 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.	95
Figura 5.46 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V suspensa no interior do tubo.	96
Figura 5.47 - Perfis de dureza da amostra referência e da amostra de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento.	97
Figura 5.48 - Imagem do anteparo com lâmina de silício, após o tratamento com 8 A e amostras suspensas, posicionado a 4 cm de distância da extremidade do tubo espiral.	98
Figura 5.49 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V posicionadas em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.	99

Figura 5.50 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.	101
Figura 5.51 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V suspensa no interior do tubo.	102
Figura 5.52 - Perfis de dureza da amostra referência e da amostra de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições do tubo após o tratamento.....	103
Figura 5.53 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V posicionadas em diferentes posições dentro do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio	105
Figura 5.54 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.	106
Figura 5.55 - Perfis de profundidade elementar obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V suspensa no interior do tubo.	107
Figura 5.56 - Perfis de dureza da amostra referência e da amostra de Ti-6Al-4V suspensa e no interior do tubo após o tratamento.	108
Figura 5.57 – Aparato experimental para o tubo contínuo de 4 cm de diâmetro.	109
Figura 5.58 - Disposição das amostras no interior do tubo.	110
Figura 5.59 - Difratoograma de Raios X das amostras de aço inoxidável AISI 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.....	110
Figura 5.60 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.	111
Figura 5.61 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra A51 com aumento de 50 Kx.	111
Figura 5.62 - Difratoogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma nas seguintes condições: (a) amostra disposta no interior do tubo contínuo de 4,0 cm, (b) amostra disposta no interior e (c) suspensa ao tubo espiral de 4,0 cm.....	112
Figura 5.63 – Comparação entre os perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V tratadas no interior do tubo contínuo e espiral.....	114

Figura 5.64 - Irregularidades no tubo de 0,6 cm de diâmetro.....	116
Figura 5.65 - Análise elementar de EDS para o tubo sem tratamento.	117
Figura 5.66 - Morfologia do interior do tubo de 0,6 cmØ sem tratamento analisado através do MEV em duas ampliações: a) 2 kx; b) 5 kx.....	117
Figura 5.67 - Fotos do tubo de 0,6 cm no sistema 3IP-LAP com a presença do plasma de argônio na vista lateral.....	118
Figura 5.68 - Tubo de 0,6 cm de diâmetro após o tratamento com plasma de argônio.	119
Figura 5.69 – Análise elementar de EDS para o tubo com tratamento de argônio.	120
Figura 5.70 - Difratoograma de Raios X do tubo de 0,6 cm de diâmetro após o tratamento com plasma de argônio, sendo: (a) tubo lixado e (b) sem lixar. ...	120
Figura 5.71 -Difratoograma de Raios X do tubo de 0,6 cm de diâmetro após o 3IP-Ar para as amostras de: (a) Ti-6Al-4V e (b) aço inoxidável AISI 304.	121
Figura 5.72 - Perfil de dureza para a seção transversal do tubo de 0,6 cm após o tratamento com plasma de argônio, método Oliver & Pharr, carregamento único, 50 mN.	121
Figura 5.73 - Fotos do tubo de 0,6 cm no sistema 3IP-LAP com a presença do plasma de nitrogênio nas vistas: (a) lateral e (b) posterior.....	123
Figura 5.74 - Morfologia do interior do tubo de 0,6 cm após o tratamento com nitrogênio em duas diferentes ampliações: a) 1 kx e b) 2 kx.....	124
Figura 5.75 - Tubo de 0,6 cm de diâmetro após o tratamento com plasma de nitrogênio.	125
Figura 5.76 - Análise elementar de EDS para o tubo com tratamento.	125
Figura 5.77 - Perfil de nanoindentação para a seção transversal do tubo de 0,6 cm após o tratamento com plasma de nitrogênio, método Oliver & Pharr, carregamento único, 50 mN.	126
Figura 5.78 - Difratoograma de Raios X do tubo de 0,6 cm de diâmetro após o tratamento com plasma de argônio para as amostras de: (a) Ti-6Al-4V e (b) aço inoxidável AISI 304.....	127
Figura A.1 – Plasma inicial do sistema 3IP em tubo espiral com: (a) 5 espiras espaçados em 5 cm e (b) 7 espiras espaçados em 2 cm.	145

Figura A.2 – Resultado do 3IP em tubo espiral com 5 espiras em baixa densidade de plasma, tendo: $Gás=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $N_{i,e}=5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$	146
Figura A.3 – Resultado do 3IP em tubo espiral com 5 espiras em baixa densidade de plasma, tendo: $Gás=9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ e $N_{i,e}=2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$	147
Figura A.4 – Resultado do 3IP em tubo espiral com 7 espiras em baixa densidade de plasma, tendo: $Gás=9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ e $N_{i,e}=2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$	147
Figura A.5 – Resultado do 3IP em tubo espiral com 7 espiras em baixa densidade de plasma, tendo: $Gás=9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ e $N_{i,e}=9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$	148
Figura A.6 – Fotos do tubo espiral no sistema 3IP-LAP com plasma: a) vista lateral e b) vista frontal.	150
Figura A.7 – Fotos do tubo espiral no sistema 3IP-LAP com plasma: a) vista lateral e b) vista frontal.	150
Figura A.8 – Gráfico de $I \times V$ durante a otimização da descarga na nova configuração tubular.....	152
Figura A.9 – Gráfico da temperatura x tempo de tratamento 3IP no tubo espiral, para corrente de 5 A.....	153
Figura A.10 – Gráfico de $I \times V$ durante a otimização da descarga na nova configuração tubular.....	154
Figura A.11 – Fotos do tubo espiral no sistema 3IP-LAP sem a presença do plasma: a) vista lateral e b) vista frontal.	157
Figura A.12 – Fotos do tubo espiral no sistema 3IP-LAP com a presença do plasma: a) vista posterior e b) vista lateral.	157
Figura A.13 – Curva $I \times V$ do tubo espiral com uma extremidade fechada.....	158
Figura A.14 – Primeira etapa do mapeamento da temperatura medida no anel que prende o tubo no passador.....	159
Figura A.15 – Segunda etapa do mapeamento da temperatura medida: (a) no anel que prende o tubo no passador e (b) no fio que compõe o tubo espiral.	160
Figura A.16 – Segunda etapa do mapeamento da temperatura medida: (a) no anel que prende o tubo no passador e (b) no fio que compõe o tubo espiral.	161
Figura B.1 – Desenho esquemático da montagem do tubo de 0,6 cm no isolante elétrico (Macor®).....	164

Figura B.2 – Desenhos esquemáticos do tubo de SS304 de 0,6 cm de diâmetro modificado por 3IP e 3IP&D com detalhes para montagem do tubo dentro de uma câmara de vácuo de 30 litros, com isolamento por Macor, e aplicações de pulso de alta tensão (a) e versão de desenho explodido com detalhes desse sistema 3IP e 3IP&D (b).165

Figura B.3 – Foto digital do jato de plasma de nitrogênio expelido do tubo no modo catodo oco (a) e quando o plasma foi ligado principalmente na parte externa do tubo e em suas estruturas de suporte (b)...... 168

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 – Configuração adotada para a realização dos tratamentos no tubo contínuo de 1,1 cm de diâmetro.	28
Tabela 4.2 – Configuração adotada para a realização dos tratamentos no tubo espiral e contínuo de 4,0 cm de diâmetro.	30
Tabela 5.1 - Parâmetros utilizados no tratamento da configuração #A1.	40
Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados no experimento de mapeamento bidimensional.	44
Tabela 5.3 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.	57
Tabela 5.4 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral com uma extremidade fechada.	64
Tabela 5.5 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.	69
Tabela 5.6 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.	76
Tabela 5.7 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.	81
Tabela 5.8- Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.	86
Tabela 5.9 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.	91
Tabela 5.10 – Parâmetros utilizados no tratamento do substrato tubular espiral	98
Tabela 5.11 - Parâmetros utilizados no tratamento do substrato tubular espiral.	104
Tabela 5.12 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento de tubo contínuo de 4,0 cm de diâmetro.	109
Tabela 5.13 - Parâmetros utilizados no tratamento inicial de argônio do tubo de 0,6 cm de diâmetro.....	118
Tabela 5.14 - Parâmetros utilizados no tratamento inicial com plasma de nitrogênio.	122
Tabela A.1 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.	149
Tabela A.2 – Parâmetros de tratamento utilizados durante a otimização da configuração tubular espiral.	151

Tabela A.3 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.	153
Tabela A.4 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral com uma extremidade fechada.	156
Tabela A.5 – Primeira etapa do mapeamento da temperatura.....	159
Tabela A.6 – Segunda etapa do mapeamento da temperatura.....	160
Tabela A.7 – Segunda etapa do mapeamento da temperatura.....	161
Tabela B.1 – Condições experimentais adotadas para a otimização do tubo de 0,6 cm com pressão de $6,9 \times 10^{-2}$ mbar.	166
Tabela B.2 – Condições experimentais adotadas para a otimização do tubo de 0,6 cm com pressão de $9,6 \times 10^{-2}$ mbar.	166
Tabela B.3 – Condições experimentais adotadas para a otimização do tubo de 0,6 cm, com pressão de $1,3 \times 10^{-1}$ mbar.	167

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
3IP-N	Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio
3IP-Ar	Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Argônio
SS304	<i>Stainless Steel 304</i>
DRX	Difração de Raios X
MEV-EC	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
3IP-LAP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma – Laboratório Associado de Plasma
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV-EC	<i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>
OP	Oliver e Pharr
CSM	<i>Continuous Stiffness Measurement</i> - Medição Contínua da Rigidez de Contato
QCSM	<i>Quasi-Continuous Stiffness Measurement</i> - Medição Quase Contínua de Rigidez de Contato
GDOES	<i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy</i>
DLC	<i>Diamond-Like Carbon</i>
ALC	<i>Atomic Layer Deposition</i>
3IP&D	Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva

LISTA DE SÍMBOLOS

γ_N	Fase austenita expandida
γ	Fase austenita
α	Fase titânio alfa
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
V_0	Pulso de alta tensão
e	Carga do elétron
n_b	Densidade do plasma na região delimitada pelas bainhas
λ_D	Comprimento de Debye
T_e	Temperatura dos elétrons
ϕ_t	Potencial aplicado
n_0	Densidade de plasma
E	Campo elétrico
B	Campo magnético
E/B	Velocidade de deriva

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
3.1 Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP)	7
3.2 Bainha de plasma	9
3.3 Sobreposição das bainhas de plasma	10
3.4 Sputtering (Desbaste iônico).....	12
3.5 Deposição	13
3.6 Descarga de catodo oco.....	14
3.7 Tratamentos em tubos de diferentes diâmetros.....	16
3.7.1 Tubo de 11 cm de diâmetro.....	16
3.7.2 Tratamentos em tubos de 4 cm de diâmetro	18
3.7.3 Tratamentos em tubos de 1,1 cm de diâmetro	20
4. METODOLOGIA	23
4.1 Preparação e limpeza dos substratos.....	23
4.2 Sistema de tratamento 3IP	24
4.3 Rup-6	26
4.4 Configurações tubulares adotadas	26
4.4.1 Configuração adotada: tubo contínuo de 1,1 cm	27
4.4.2 Configuração adotada: tubo espiral de 4,0 cm	29
4.5 Técnicas de caracterização	33
4.5.1 Difração de Raios X (DRX)	33
4.5.2 Mapeamento bidimensional.....	33
4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.....	35
4.5.4 Nanoindentação	36
4.5.5 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente	37
4.5.6 Código computacional KARAT	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1 Tratamentos em tubos de 1,1 cm de diâmetro	39

5.1.1 Configuração #A1 – Tubo de Ti-6Al-4V	40
5.1.2 Configuração # A1 – Tubo de SS304	44
5.2 Tratamentos em tubos espirais de 4,0 cm de diâmetro	55
5.2.1 Configuração # B1	55
5.2.2 Configuração # B2	63
5.2.2.1 Tratamento sem amostras	63
5.2.2.2 Tratamento com amostras	67
5.2.2.2.1 Tratamento com corrente de 8 A	68
5.2.2.2.2 Tratamento com corrente de 4 A	80
5.2.2.2.3 Tratamento com corrente de 3 A	85
5.2.3 Configuração #B3	90
5.2.4 Configuração # B4	103
5.3 Tratamento em tubo contínuo de 4,0 cm de diâmetro	108
5.3.1 Comparações entre tratamentos em tubo contínuo e tubo espiral de 4,0 cm de diâmetro interno	112
5.4 Tratamentos em tubos de 0,6 cm de diâmetro	114
5.4.1 Tratamento com plasma de Argônio.....	118
5.4.2 Tratamento com 3IP de Nitrogênio	122
6. Conclusão	129
7. trabalhos futuros	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
APÊNDICE A – OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA COM TUBO ESPIRAL DE 4,0 CM DE DIÂMETRO	145
A.1 Simulação KARAT	145
A.2 Configuração B1	149
A.3 Configuração B2	156
APÊNDICE B: TRATAMENTO 3IP EM TUBOS DE 0,6 cm	163
B Otimização	164
APÊNDICE C: TRABALHOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS	169
C.1 Revistas	169
C.2 Congresso Internacional	170

C.3 Congresso Nacional	171
ANEXO A: PREMIAÇÃO	173
ANEXO B: ESTÁGIO DE DOCÊNCIA.....	175

1. INTRODUÇÃO

Os tratamentos em tubos metálicos têm chamado a atenção da comunidade de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) devido às possibilidades de sua aplicação em diversas áreas [1-5]. Além disso, este tipo de tratamento pode ser adequado para amostras de formato complexo [6,7]. Atualmente os tratamentos 3IP mais atraentes estão sendo realizados utilizando descarga de catodo oco como fonte de plasma devido ao melhor confinamento do plasma e, conseqüentemente, da alta densidade de plasma. Com a descarga de catodo oco é possível obter resultados de implantação iônica significativamente melhores do que os obtidos nos processos convencionais de 3IP, como por exemplo, maior taxa das espécies implantadas e/ou depositadas, bem como maior espessura de camada implantada [6-8].

Resultados de trabalhos anteriores [9-11] realizados por implantação iônica por imersão em plasma foram utilizados para investigar os efeitos de implantação, *sputtering* e deposição, todos presentes nos processos 3IP, em substrato tubular de aço inoxidável austenítico 304, com diferentes dimensões e configurações.

A partir destes tratamentos foi possível verificar que, ao se utilizar um substrato tubular como catodo oco, uma grande quantidade de material das paredes internas do tubo é removida por *sputtering*. Quando o tubo possui as duas extremidades abertas, este fenômeno é menos intenso. Numa configuração onde uma das extremidades do tubo é fechada, identifica-se um aumento substancial da temperatura do tubo para todas as dimensões de tubo estudadas. Entretanto, o *sputtering* é elevado devido ao maior bombardeio de íons na parede interna do tubo (devido à maior densidade de plasma) quando é adotada esta configuração [9].

Uma condição intermediária de *sputtering* ocorre quando um anteparo de aço inoxidável AISI 304 aterrado é posicionado a 10 cm de distância da extremidade do tubo. Porém, esta configuração se mostra mais útil para se estudar a deposição devido ao *sputtering* dentro do tubo, permitindo que a deposição seja monitorada. Vale ressaltar que a deposição de elementos metálicos provenientes das paredes internas do tubo é influenciada pelo *sputtering*, sendo

que, em condições em que há pouco arrancamento de material, a deposição destes elementos será diminuída. Este fenômeno também é influenciado pelo gás de trabalho utilizado (nitrogênio ou argônio) [9].

Não existe uma condição ideal onde todas as propriedades do material são melhoradas pelos tratamentos aplicados sem que haja a influência do *sputtering* e da deposição no tratamento. A escolha da condição de tratamento dependerá da aplicação do material a ser tratado e de qual melhoria se faz necessária. Para um tubo de aço inoxidável de 11 cm de diâmetro, com as duas extremidades abertas ocorre uma implantação interna mais efetiva em amostras de aço inoxidável AISI 304, sem a presença de grande quantidade de materiais removidos da parede do tubo. Por outro lado, para menores dimensões de tubo de aço inoxidável (4,0 e 1,1 cm de diâmetro), verificou-se uma camada espessa de material depositado na superfície de amostras de aço inoxidável AISI 304 e a formação da fase nitreto de cromo (dependendo da temperatura de tratamento atingida) que auxiliam no aumento da dureza do material [9].

Outra contribuição alcançada em tratamentos anteriores [12,13] foi de propiciar a realização de tratamentos 3IP com diferentes temperaturas, desde aproximadamente 350 °C até 720 °C. Deste modo, o tratamento de aços, ligas de titânio e outros materiais (como tubos ou componentes), atinge uma ampla gama de aplicações para melhoria de suas propriedades superficiais utilizando os tratamentos 3IP em tubos condutores, e tornando o processo mais versátil e atrativo para aplicações científicas e industriais.

Verificou-se também que a densidade do plasma exhibe uma tendência inversamente proporcional ao diâmetro do tubo [14], para uma determinada potência aplicada. Além disso, a temperatura dos tubos é aumentada à medida que o diâmetro do tubo diminuiu. Apesar desses resultados, existem limitações nos tratamentos em relação ao diâmetro dos tubos, devido à existência do fenômeno de sobreposição da bainha de plasma que causa a redução da energia recebida pelos íons de nitrogênio durante sua aceleração, causando uma implantação de íons pouco eficiente [15].

Para solucionar esse problema, mais comum em tubos de pequeno diâmetro, alguns autores sugerem o uso de um eletrodo auxiliar aterrado [16,17]. Essa abordagem é importante porque, dependendo do diâmetro utilizado, a dose de íons implantados pode ser maximizada usando o eletrodo auxiliar, onde serão produzidos muitos íons com energia de alto impacto bombardeando as superfícies da amostra [17]. No entanto, essa abordagem só se mostrou eficiente para tubos de 4 cm de diâmetro interno ou maiores. Entretanto, para os tratamentos com 3IP dentro de tubos de menor diâmetro, nenhuma solução havia sido encontrada, uma vez que a adição do eletrodo auxiliar não pode ser utilizada devido a pequena dimensão do diâmetro interno dos tubos.

A fim de buscar uma solução para esse problema em tubos metálicos de pequenos diâmetros, o fenômeno de sobreposição de bainhas foi estudado e permitiu superar a sobreposição das bainhas tornando o tratamento 3IP mais eficaz. Maiores informações experimentais se encontram publicadas [18]. Assim, uma investigação para obter melhores condições de tratamentos com 3IP de nitrogênio em tubos metálicos usando plasmas de catodo oco de alta densidade é descrita nesta tese.

No Capítulo 2 encontram-se os objetivos da presente tese. A revisão bibliográfica reunindo as informações básicas para um melhor entendimento do trabalho está descrita no Capítulo 3. No Capítulo 4 são apresentados detalhadamente o procedimento experimental e as configurações adotadas para a realização dos experimentos. Os resultados obtidos e suas respectivas discussões são apresentados no Capítulo 5. Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões desta tese.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi investigar a obtenção de uma implantação iônica por imersão em plasma eficiente e os efeitos da sobreposição das bainhas de plasma, do *sputtering* e da deposição presentes no processo de implantação iônica por imersão em plasma em substratos tubulares de diferentes dimensões.

Os objetivos específicos do trabalho proposto são:

- Otimizar o processo de implantação iônica de nitrogênio dentro de tubos metálicos de 4,0 e 1,1 cm de diâmetro interno e comprimento de 20 cm.
- Estudar a ocorrência da sobreposição da bainha de plasma variando as condições de tratamento (corrente aplicada, frequência e largura de pulso e tempo de tratamento) e a disposição das amostras.
- Estudar o efeito do *sputtering* e da deposição nas amostras (dentro e fora do tubo) após o tratamento.
- Utilizar tubos de diferentes dimensões e geometrias como fonte de plasma de alta densidade para implantar nitrogênio em amostras.
- Investigar a uniformidade de implantação iônica no interior dos tubos na formação de nitretos para o Ti-6Al-4V e austenita expandida para o aço inoxidável AISI 304, após o tratamento 3IP de nitrogênio.
- Verificar a redução do *sputtering* ao se realizar tratamentos no interior do tubo espiral.
- Analisar as propriedades superficiais das amostras representando as paredes dos tubos modificadas após o tratamento de 3IP de nitrogênio em diferentes configurações tubulares.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será realizada uma breve abordagem de aspectos importantes de tratamento de superfícies por 3IP em tubos condutores, para um melhor entendimento do presente trabalho.

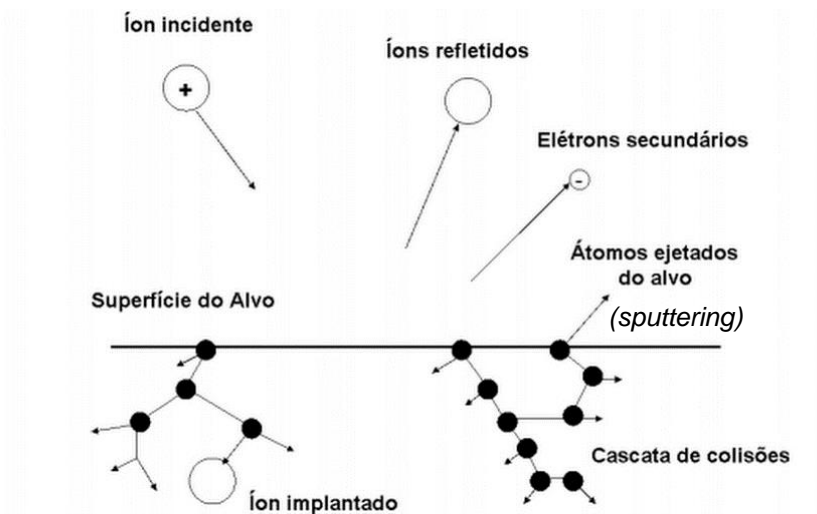
Alguns pontos importantes para a fundamentação do projeto de doutorado serão descritos nos tópicos a seguir.

3.1 Implantação iônica por Imersão em Plasma (3IP)

A implantação iônica por imersão em plasma é uma técnica de modificação de superfície extremamente eficiente, por ser realizada tridimensionalmente em peças ou em superfícies com geometria complexa. Ainda mais neste processo, há a possibilidade de se tratar várias peças ao mesmo tempo (tratamento em série) essencial em processos industriais e em que a reprodutibilidade do tratamento é requerida, como em aplicações espaciais ou médicas [19,20].

Neste projeto, uma configuração de descarga de catodo oco foi adotada, onde o plasma será gerado no interior de tubos com aplicação de pulsos de alta tensão negativa. Nesta descarga, muitos átomos e íons irão atingir a superfície do catodo durante o pulso de alta tensão negativa, ou seja, haverá um bombardeio de íons na superfície do tubo resultando na implantação iônica e o aumento da eficiência da emissão de elétrons secundários desta superfície. Além disto, cada elétron gerado irá realizar mais colisões de excitação e ionização, aumentando assim a densidade de plasma [21]. Portanto, diversos fenômenos podem ocorrer durante a interação do íon incidente com a superfície do material alvo [22], sendo os principais mostrados esquematicamente na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Descrição esquemática dos efeitos causados na superfície pelo bombardeamento de um íon altamente energético na superfície do material alvo.



Fonte: [23].

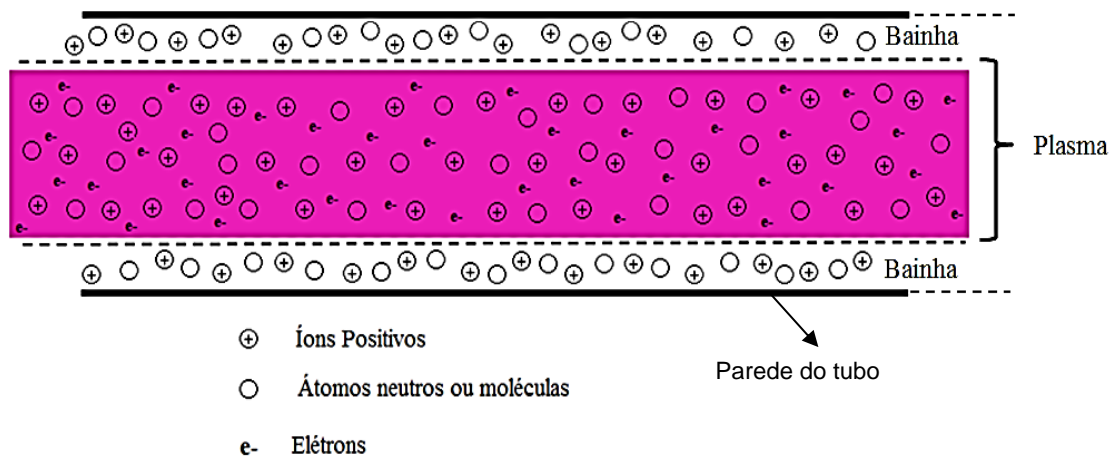
- Os íons, ao colidirem com átomos da superfície do material alvo, podem sofrer reflexão, os quais serão neutralizados durante o processo;
- O impacto dos íons pode gerar ejeção de elétrons secundários e tais elétrons gerados irão auxiliar na conservação ou aumento da descarga gasosa;
- A maioria dos íons incidentes poderá ser implantada no alvo;
- O impacto dos íons pode transferir momentum aos átomos, resultando numa série de colisões entre os átomos e/ou provocando a ejeção de algum destes átomos, ou seja, ocorre o fenômeno de *sputtering*;

Na implantação iônica, os íons devem possuir alta energia para que possam penetrar na rede cristalina do material, com profundidades suficientes para ficarem retidos no substrato [24]. O íon, ao longo da sua trajetória dentro do material, colide com vários átomos do substrato, e é desviado de seu percurso por sucessivas colisões, até perder toda a sua energia cinética [23]. Os átomos do substrato que sofrem colisões com o íon são deslocados de sua posição no retículo [25].

3.2 Bainha de plasma

No processo 3IP, um substrato imerso no plasma receberá pulsos negativos de alta tensão, os elétrons serão repelidos de volta para o plasma por uma diferença de potencial e os íons serão acelerados em direção à superfície do substrato. O substrato irá adquirir uma distribuição de cargas positivas ao seu redor (Figura 3.2), ou seja, haverá a formação da bainha de plasma, que corresponde a uma região onde a neutralidade elétrica é quebrada, a qual possibilita a implantação de íons no substrato a ser tratado. Em consequência da bainha de plasma de alta tensão, o campo elétrico se formará perpendicularmente à superfície do substrato ou parede do tubo metálico, o que permitirá um bombardeio dos íons também perpendicular à parede, evitando-se um intenso *sputtering* no lado interno do tubo.

Figura 3.2 - Formação da bainha de plasma no interior de tubos metálicos. Um corte imaginário é feito no tubo metálico, onde a parede do tubo, bainhas e plasma são mostrados.



Fonte: Produção do autor.

A bainha formada a partir da implantação iônica por imersão em plasma é conhecida como bainha matricial. Devido à alta tensão negativa aplicada, os elétrons são repelidos imediatamente da região da bainha inicial, deixando apenas os íons conforme uma disposição matricial. Aplicando a equação de Poisson para um plasma podemos escrever a bainha matricial como [26-28]:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{en_b}{\epsilon_0} \quad (3.1)$$

Onde ocorre a variação linear do campo elétrico (E) em relação a x:

$$E = \frac{en_b}{\epsilon_0} x \quad (3.2)$$

Ao realizar a integração: $\frac{dV}{dx} = -E$, obtemos um perfil parabólico, onde:

$$V = \frac{en_b}{\epsilon_0} \frac{x^2}{2} \quad (3.3)$$

A espessura da bainha, s_0 , para uma geometria planar é finalmente obtida fazendo: $V = -V_0$ em $x = s_0$

$$s_0 = \left(\frac{2\epsilon_0 V_0}{en_b} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

onde: ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo, V_0 = pulso de alta tensão, e = carga do elétron e n_b = densidade do plasma na região delimitada pelas bainhas;

A espessura da bainha para uma geometria planar também pode ser expressa em função do comprimento de Debye:

$$s = \lambda_D \left(\frac{2V_0}{T_e} \right)^{1/2}, \quad (3.5)$$

onde: λ_D = comprimento de Debye, V_0 = pulso de alta tensão, T_e = temperatura dos elétrons.

Para um experimento típico realizado em laboratório, onde pulsos de alta tensão de 2,5 kV são aplicados, tendo uma densidade típica de descarga luminescente de $n_b = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, temos uma espessura de bainha da ordem de: $s = 0,5 \text{ cm}$.

3.3 Sobreposição das bainhas de plasma

Segundo a literatura podemos confirmar a ocorrência do fenômeno de sobreposição das bainhas de plasma para dimensões menores de tubos [15]. A

$$s = \left(\frac{2 * 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m} * 2500 \text{ V}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C} * 10^{16} \text{ m}^{-3}} \right)^{1/2} = 0,005 \text{ m ou } 0,5 \text{ cm}$$

presença desta sobreposição é deveras insatisfatória para fins de implantação iônica, uma vez que não é possível promover modificações superficiais nas amostras de maneira mais eficaz, pois a energia para a aceleração dos íons é reduzida significativamente neste processo. Tal dificuldade foi antecipada por Sheridan em seu trabalho teórico [15], onde a condição de sobreposição da bainha foi derivada. O cálculo proposto irá considerar pulsos de curta duração, ou seja, o substrato está sendo polarizado rapidamente ($t=0$). A distância sobreposta é dada por:

$$d = \sqrt{\frac{4\varepsilon_0 |\phi_t|}{en_0}} \quad (3.6)$$

onde ϕ_t é o potencial aplicado, n_0 a densidade de plasma e ε_0 a permissividade no vácuo. Portanto, considerando que $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$, a carga do elétron $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, utilizando um potencial típico aplicado ao tubo $\phi_t = 5000 \text{ V}$, e considerando $n_0 = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, obtém-se uma espessura de $^2d = 0,33 \text{ cm}$.

Uma solução para tal limitação é adicionar um eletrodo auxiliar concêntrico ao tubo [17]. Esta solução é válida para tubos com 4,0 cm de diâmetro ou maiores. Entretanto, para dimensões menores de tubos, como em tubos com 1,1 cm de diâmetro, não é possível realizar a adição de um eletrodo auxiliar e não foi encontrado nenhum trabalho sobre tratamentos de tubos nestas dimensões com a adição deste aparato na literatura. Dando continuidade ao estudo iniciado no mestrado [9], verificamos que devemos aumentar a densidade do plasma e reduzir a espessura da bainha, visando suplantar este fenômeno de sobreposição das bainhas de plasma em diferentes diâmetros de tubos.

$$^2d = \left(\frac{-4 * 8.85 \times 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{N.m}^2} * (-5000 \frac{\text{N.m}}{\text{C}})}{1.6 \times 10^{-19} \text{ C} * 10^{17} \text{ m}^{-3}} \right)^{1/2} = 0.33 \text{ cm}$$

3.4 Sputtering (Desbaste iônico)

O *sputtering* é um processo físico que consiste no desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido, devido à troca de momento associado ao bombardeamento da superfície por partículas energéticas. A espécie incidente deve possuir energia maior ou igual à energia de ligação do átomo da superfície [29].

Quando uma superfície sólida é bombardeada com partículas energéticas, como íons acelerados, os átomos da superfície do sólido são dispersados para trás devido a colisões entre os átomos da superfície e as partículas energéticas, como pode ser visto no desenho esquemático da Figura 3.1.

O modelo mais simples para esta configuração é o de *sputtering* em corrente contínua (Direct Current - DC), o qual considera um par de eletrodos planares. Um dos eletrodos é um catodo frio e o outro é o ânodo. A superfície frontal do catodo é coberta com os materiais a serem depositados e os substratos são colocados no ânodo. A câmara é preenchida com gás de *sputtering*, sendo geralmente utilizado o gás de argônio para essa finalidade. A descarga luminescente é mantida sob a aplicação de uma tensão DC entre os eletrodos. Os íons de Ar^+ gerados na descarga são acelerados na região da bainha de plasma e removem o material alvo, que vai se depositar em outra superfície. No sistema de *sputtering* DC, o alvo é composto de um metal, uma vez que a descarga luminescente é mantida entre eletrodos metálicos.

Ao substituímos o alvo metálico por um material isolante no sistema de descarga de *sputtering* DC, a descarga não pode ser sustentada devido ao acúmulo imediato de uma carga superficial de íons positivos na parte frontal do isolante. Para sustentar a descarga luminescente com alvo isolante, uma tensão de rádio frequência (RF) é necessária. Este sistema é chamado então de *sputtering* de diodo RF.

Quando uma espécie de gás reativo como oxigênio ou nitrogênio é introduzido na câmara, os átomos removidos do alvo reagem com as moléculas do gás formando compostos, óxidos e nitretos. Essa técnica é conhecida como *sputtering* reativo e pode ser utilizada no modo DC ou RF.

No *magnetron sputtering* um campo magnético, paralelo à superfície do catodo, é sobreposto ao catodo e à descarga luminescente. Os elétrons da descarga mostram o movimento cicloidal e o centro da órbita se desloca em direção $E \times B$ com velocidade de deriva de E/B , onde E denota o campo elétrico na descarga e B o campo magnético transversal sobreposto, respectivamente. O campo magnético é orientado de modo que esses caminhos de desvio para elétrons formem um *loop* fechado. Esse efeito de captura de elétrons aumenta a taxa de colisão entre os elétrons e as moléculas do gás. No sistema *magnetron sputtering*, o campo magnético aumenta a densidade do plasma, o que leva a aumentos da densidade de corrente no alvo do catodo, elevando efetivamente a taxa de *sputtering* do alvo. Devido à baixa pressão do gás de trabalho, as partículas removidas do alvo atravessam o espaço da descarga sem colisões, o que resulta em uma taxa de deposição efetivamente mais alta do que nos sistemas de deposição de pressões mais altas.

Outra técnica em que se utiliza o *sputtering* para a deposição de filmes é conhecida como deposição de feixe de íons, sendo uma técnica de revestimento que combina um método de deposição de filme fino como evaporação com irradiação simultânea por feixe de íons energéticos extraído de uma fonte de íons.

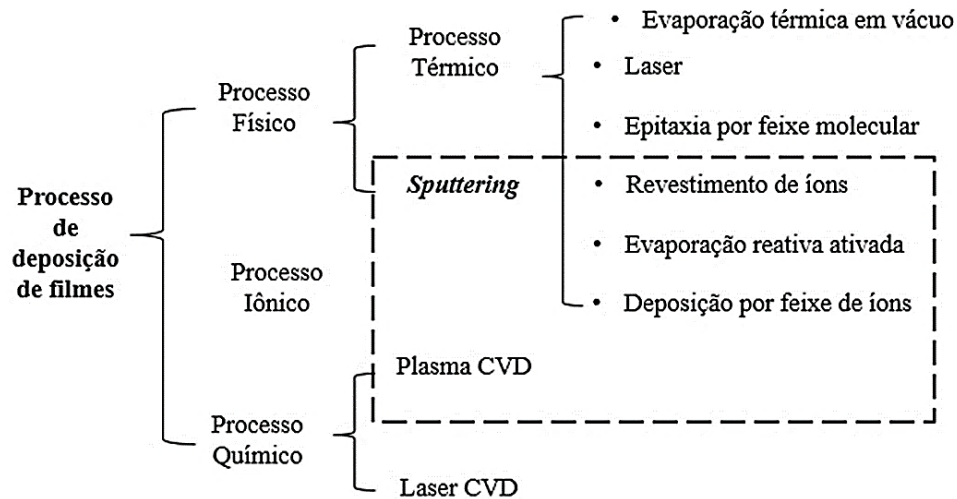
O estudo do efeito do *sputtering* no tubo condutor neste trabalho é muito importante, devido à necessidade de se entender, em que condições ocorre esse fenômeno e como ele afeta a implantação iônica. Isto possibilitará utilizar tal mecanismo a nosso favor, ou seja, evitar a presença de tal efeito em casos em que ele limite a obtenção de melhores propriedades para os materiais tratados, e ou utilizar os elementos removidos presentes dentro do tubo para deposição de um filme fino. Para tal estudo serão utilizados o nitrogênio e o argônio como gás precursor do tratamento, para que compreendamos como o *sputtering* é influenciado pelo tipo do gás de trabalho adotado.

3.5 Deposição

Existem diversas técnicas disponíveis para a deposição de filmes no substrato a ser tratado, como radiações eletromagnéticas com um campo de rádio

frequência ou descarga contínua. Os átomos ejetados (por transferência de momentum) de uma superfície pelo bombardeamento de íons positivos com alta energia pode ser utilizados em processos de deposição de filmes finos, como por exemplo, por magnetron sputtering. Estas técnicas de deposição, apresentadas na Figura 3.3, são separadas em processos físicos, processos iônicos e processos químicos.

Figura 3.3 - Descrição esquemática das técnicas utilizadas para a deposição de filmes.



Fonte: Adaptado [29].

Além dessas diferentes técnicas para a deposição de filmes, os tratamentos por descargas de catodo oco também podem ser utilizados para a deposição de filmes em substratos. Neste caso, ocorre deposição de material removido da parede do tubo na superfície do substrato colocado em oposição à superfície bombardeada.

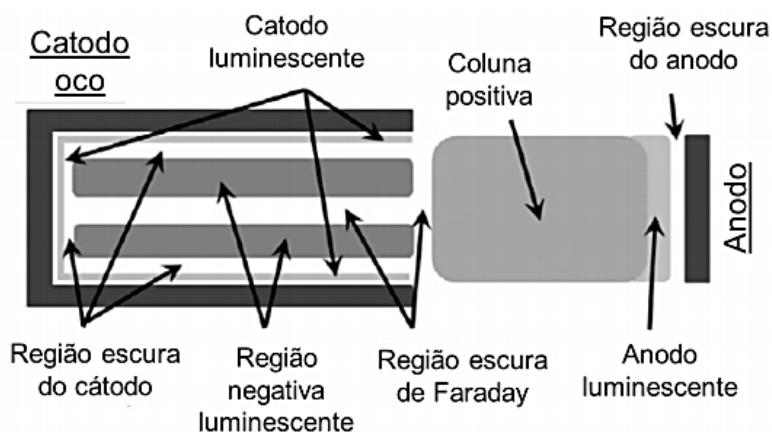
3.6 Descarga de catodo oco

Nas descargas de catodo oco a ruptura da descarga ocorre em tensões mais baixas e carregam correntes de ordem de magnitude mais altas em comparação com as descargas luminescentes convencionais de dimensões e parâmetros de gás semelhantes. Existem vários mecanismos que podem ser responsáveis por esses efeitos de cátodo oco. Entre eles, está a emissão de elétrons secundários devido ao bombardeamento catódico por fótons e por metaestáveis. O aumento da ionização ocorre devido à ionização gradual, na presença de partículas removidas do catodo, e do movimento pendular dos elétrons. Estudos

experimentais e numéricos indicam que o efeito do pêndulo desempenha um papel importante no rompimento da descarga elétrica e na sustentação de uma descarga de catodo oco [30].

A operação da descarga de catodo oco está relacionada ao efeito pendular dos elétrons, onde a cavidade de descarga consiste em uma região negativa luminescente (*negative glow*) separada das superfícies opostas do catodo por dois espaços escuros (Figura 3.4). Em um movimento oscilante, os elétrons emitidos da superfície da cavidade são acelerados em direção à negativa luminosidade, penetram no espaço escuro oposto, dão meia-volta e entram nessa região novamente. Esta movimentação do elétron para frente e para trás leva a um aumento da taxa de ionização de gás e aumenta substancialmente a densidade do plasma dentro da cavidade [31].

Figura 3.4 – Representação da descarga de catodo oco.



Fonte: Adaptado [7].

Em comparação com as descargas luminescentes contidas entre os eletrodos de placas paralelas, as densidades de corrente nos catodos ocos são de uma a duas ordens de magnitude mais altas.

Por esse motivo utiliza-se uma configuração de descarga de catodo oco para se obter tratamentos de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) mais efetivos [20,21]. Nesta configuração é possível alcançar um alto confinamento do plasma e conseqüentemente uma alta densidade pode ser obtida, resultando em 3IP de alto desempenho.

3.7 Tratamentos em tubos de diferentes diâmetros

A presente tese é uma continuação do estudo iniciado durante o mestrado [9] e para que possamos ter um melhor entendimento é necessário pontuar os resultados de maior relevância mostrados na dissertação. Um pulsador do tipo controle de corrente foi utilizado na maioria dos tratamentos do mestrado [32].

3.7.1 Tubo de 11 cm de diâmetro

O tubo de 11 cm de diâmetro foi bastante estudado em diferentes configurações e por diferentes grupos de pesquisa [10,11]. A confirmação de alguns resultados obtidos em tratamentos anteriores pelo nosso grupo foi necessária, sendo assim, a primeira etapa de trabalho durante o mestrado foi o preenchimento desta lacuna existente.

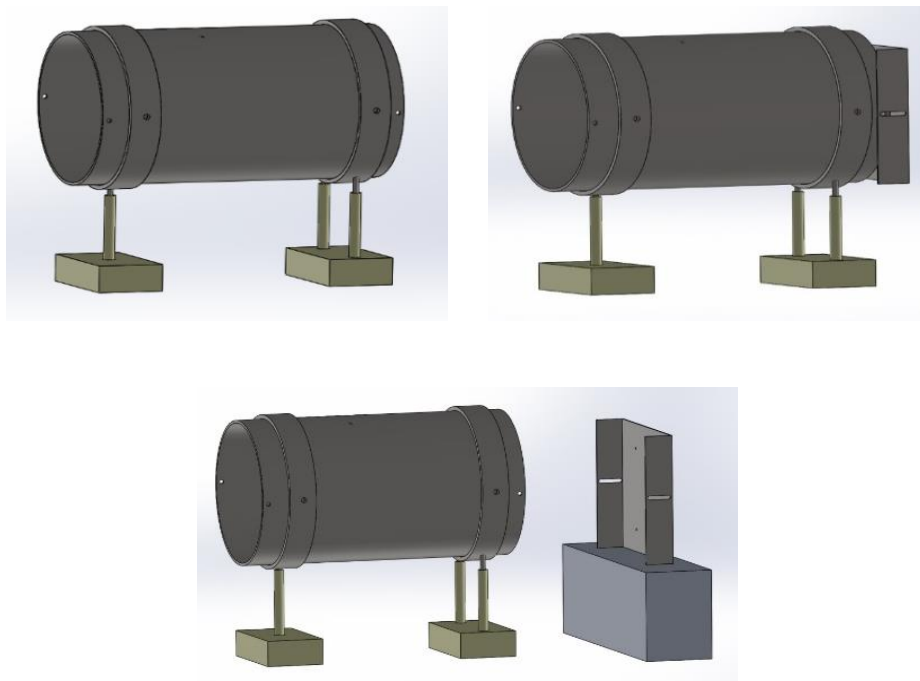
Em todos os tratamentos realizados no interior do tubo de 11 cm de diâmetro foram dispostas amostras de aço inoxidável AISI 304 e lâminas de silício no interior, exterior e no anteparo a 10 cm de distância da extremidade do tubo, visando à identificação da melhor configuração a ser utilizada, onde se teriam melhorias nas propriedades do material tratado, sem grande influência do sputtering. As lâminas foram analisadas a fim de se quantificar a quantidade de material removido e depositado sobre as mesmas e então determinar a melhor configuração para a realização dos tratamentos.

Verificou-se que ao adotar uma configuração de tratamento com as duas extremidades do tubo de 11 cm de diâmetro abertas e com o tubo na posição horizontal (Figura 3.5 a), a temperatura de tratamento foi muito baixa, próximo a 393 °C. Apesar da baixa temperatura obtida verificou-se que a fase austenita expandida (γ_N) foi formada em amostras de aço inoxidável AISI 304 com elevada intensidade, e houve um aumento na dureza superficial quando comparado à amostra sem tratamento. Concluiu-se então que, para esta configuração, temos muita implantação e pouco *sputtering* ocorrendo.

Como a temperatura de tratamento era baixa (393 °C) utilizando as duas extremidades do tubo abertas resolveu-se adotar uma nova configuração, agora com uma extremidade do tubo fechada (Figura 3.5 b), com o auxílio de uma

tampa. Ao realizar os tratamentos, imaginava-se que a seria elevada e que haveria um aumento da deposição dos materiais removidos da superfície do tubo. Entretanto, apesar de adotar essa nova configuração, a temperatura foi elevada em apenas 17 °C. Apesar disso, as análises superficiais mostraram a formação da fase austenita expandida com menor intensidade quando comparado ao caso usando as duas extremidades abertas. Isto ocorreu devido à deposição dos contaminantes ferro, cromo e níquel na superfície da amostra. Outras otimizações com uma extremidade fechada com o auxílio de uma tampa em um dos lados apresentaram resultados bem melhores e eficientes no tubo de 11 cm de diâmetro.

Figura 3.5 - Descrição esquemática das configurações adotadas para a realização dos tratamentos, utilizando o tubo de 11 cm com: a) duas extremidades abertas, b) uma extremidade fechada e c) anteparo a 10 cm de distância do tubo.



Fonte: [9].

Uma terceira configuração foi adotada, visando obter uma maior deposição destes contaminantes nas amostras dispostas num anteparo de aço inoxidável AISI 304 aterrado a 10 cm de distância da extremidade do tubo (Figura 3.5 c). Verificou-se que, para tal condição, formou-se a fase austenita expandida em maior quantidade para as amostras dispostas no interior do tubo, e para as

amostras dispostas na tampa quase não foi possível verificar a formação de tal fase. Verificou-se também que a quantidade de material depositado na superfície do silício foi maior do que quando se utiliza uma configuração com as duas extremidades abertas e menor do que quando utilizamos uma extremidade fechada.

O objetivo principal da dissertação [9] foi a avaliação do *sputtering* presente durante o tratamento de implantação iônica por imersão em plasma e para que fosse possível entender melhor este fenômeno dentro do tubo. Realizou-se o tratamento adotando o argônio como gás de trabalho, pois sabe-se que tal gás é mais pesado quando comparado ao gás nitrogênio, e conseqüentemente, o *sputtering* seria aumentado. Duas configurações foram adotadas para a realização destes experimentos. No primeiro deles foi utilizada uma tampa conectada ao tubo e depois utilizando a tampa a 10 cm de distância do tubo. Verificou-se então a formação de fases de FeO (óxido de ferro). Nas análises superficiais, verificou-se uma grande quantidade de material depositado para o caso com uma extremidade do tubo fechada e uma menor quantidade quando a tampa está distante.

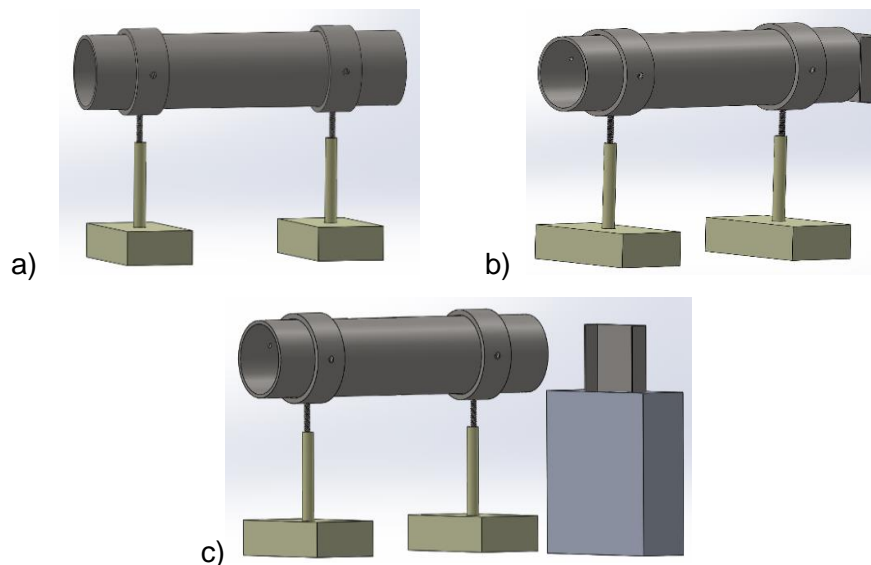
3.7.2 Tratamentos em tubos de 4 cm de diâmetro

Outra dimensão de tubo que foi estudada durante o mestrado [9], foi o tubo de 4 cm de diâmetro, uma vez que o tubo de 11 cm já havia sido bastante explorado. Para ambos os tratamentos realizados no interior do tubo de 4 cm de diâmetro foram dispostas amostras de aço inoxidável AISI 304, Ti-6Al-4V e lâminas de silício no interior, exterior e no anteparo a 10 cm de distância da extremidade do tubo.

A primeira configuração adotada para a realização dos tratamentos foi utilizando as duas extremidades do tubo abertas (Figura 3.6 a), onde verificou-se que houve um aumento na temperatura de tratamento, atingindo 580 °C, o qual propicia a formação da fase de nitreto de cromo. Segundo a literatura, em temperaturas superiores a 450 °C começa a ocorrer a migração dos átomos de cromo da matriz para a superfície da amostra, o que de fato pode ser verificado em tal temperatura.

Uma condição com a tampa aterrada a uma distância de 10 cm do tubo também foi estudada (Figura 3.6 b). A temperatura obtida durante o tratamento foi de 485 °C, ou seja, menor do que para o caso utilizando as duas extremidades do tubo abertas, sendo possível verificar a formação da fase austenita expandida.

Figura 3.6 - Descrição esquemática das configurações adotadas para a realização dos tratamentos, utilizando o tubo de 4,0 cm com: a) duas extremidades abertas, b) uma extremidade fechada e c) anteparo a 10 cm de distância do tubo.



Fonte: [9].

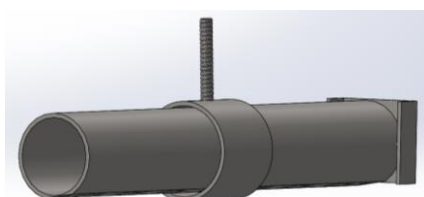
Com o intuito de tratar ligas de titânio (que necessitam de temperaturas mais altas [12,13]), foi necessário realizar uma melhor otimização do sistema para tal tamanho de tubo, pois a temperatura (580 °C) ainda era insuficiente para realizar tratamento em ligas de titânio. Sabendo-se que em menores diâmetros de tubos foi possível obter maiores temperaturas, realizamos a otimização em termos de temperatura, e após conhecermos a condição ideal, adotando a configuração com uma extremidade do tubo fechada (Figura 3.6 c), atingiu-se temperaturas superiores à 700 °C. Pôde-se então começar a utilizar ligas de titânio como amostras monitoras do processo, uma vez que temperaturas acima de 600 °C começam a favorecer melhorias nas propriedades superficiais daquele material. Por meio de análises por Difração de Raios X , verificou-se a formação da fase austenita expandida e nitreto de cromo para as amostras de aço inoxidável AISI 304, em temperaturas maiores que 700 °C. Entretanto, para as amostras de

titânio puro e Ti-6Al-4V, verificamos a formação das fases TiN e Ti₂N (nitretos de titânio). A dureza superficial atingida para a amostra de aço inoxidável AISI 304 foi baixa, porém para a amostra de Ti-6Al-4V esta dureza foi elevada quando comparada com a amostra padrão. Cogita-se que a deposição de materiais contaminantes (provenientes do *sputtering* das paredes do tubo) prejudicou as superfícies do titânio e de sua liga.

3.7.3 Tratamentos em tubos de 1,1 cm de diâmetro

Outra dimensão de tubo que começou a ser estudada durante o mestrado [9], foi o tubo de 1,1 cm de diâmetro, devido ao grande interesse de aplicação para tubos de dimensões menores, porém utilizando outro sistema de pulsos com menor potência disponível, comparado ao sistema utilizado anteriormente (devido à avaria do mesmo). Uma breve otimização foi realizada para tal dimensão, onde verificou-se a ignição descarga apenas se fosse utilizado uma tampa em uma das extremidade do tubo. O tubo de aço inoxidável (Figura 3.7) foi testado primeiramente e amostras de aço inoxidável AISI 304, Ti-6Al-4V e lâminas de silício foram dispostas no interior do tubo como monitores do processo. Após a realização do tratamento, verificou-se a formação da fase austenita expandida, de nitreto de cromo nas amostras de aço e, para o Ti-6Al-4V, a formação das fases TiN e Ti₂N, como era esperado, devido à temperatura atingida no tratamento – 716 °C. A espessura média, vista em imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC) da camada implantada/depositada no silício (Si) foi de aproximadamente 3 µm neste caso. A dureza máxima obtida para o aço inoxidável AISI 304 foi 4 vezes maior do que para a amostra padrão, porém para a amostra de Ti-6Al-4V essa dureza foi menor do que para a amostra padrão.

Figura 3.7 - Descrição esquemática das configurações adotadas para a realização dos tratamentos, utilizando o tubo de 1,1 cm com uma extremidade fechada.



Fonte: [9].

Ao obter temperaturas de tratamentos acima de 700 °C para o tubo de aço inoxidável AISI 304 de 1,1 cm de diâmetro, resolveu-se então mudar o material utilizado como tubo, de aço inoxidável AISI 304 para Ti-6Al-4V. O primeiro experimento realizado em tubo de Ti-6Al-4V não foi tão eficiente, uma vez que a temperatura atingida foi abaixo de 600 °C. Isto não favoreceu a formação das fases de nitreto de titânio. Como o pulsador estava sendo operado em seu limite de potência, resolveu-se adicionar uma grade de tungstênio na outra extremidade do tubo, visando um maior aumento da temperatura do tratamento ao diminuir a ejeção do plasma. Ao adotar tal configuração verificou-se que a temperatura do tratamento atingiu 645 °C e a intensidade da formação da fase TiN aumentou, e se observou a formação da fase Ti₂N. Verificou-se que a dureza superficial máxima para a amostra de aço inoxidável AISI 304 nesta configuração apresentou uma dureza igual que a amostra padrão, já para a amostra de Ti-6Al-4V a dureza foi menor comparada ao padrão, ou seja, esta propriedade não foi melhorada ao se utilizar tal configuração. Uma estimativa da camada implantada foi realizada através da análise da seção transversal das amostras de silício com MEV-EC e verificou-se a formação de somente uma pequena camada de implantação/ deposição com 27 nm de espessura, muito menor do que a espessura observada para o tubo de aço inoxidável AISI 304 utilizado como catodo. Provavelmente, aqui observa-se os efeitos da sobreposição das bainhas dentro do tubo. Quando isso ocorre, a energia adquirida pelos íons é reduzida significativamente. Assim, tanto a implantação de nitrogênio quanto o *sputtering* são reduzidos. Usando as estimativas realizadas no subcapítulo 3.2, onde o tamanho da bainha foi de 0,5 cm (equação 2.2.5), para o tubo de 1,1 cm, pode-se concluir que ocorreu de fato a sobreposição da bainha. Então, foi necessário aumentar a densidade do plasma e reduzir a espessura da bainha. Consequentemente, deve-se aumentar a potência do pulsador para atingir este objetivo, o que foi providenciado posteriormente e desenvolvido nesta tese de doutorado.

4. METODOLOGIA

Este capítulo contém a descrição da preparação das amostras submetidas aos tratamentos de implantação iônica, a descrição dos sistemas utilizados para a realização dos experimentos e as configurações dos tubos metálicos adotados nos experimentos posteriores aos do mestrado.

4.1 Preparação e limpeza dos substratos

Amostras de aço inoxidável AISI 304 e Ti-6Al-4V foram usinadas em formato de pastilhas de 10 mm e/ou 15 mm de diâmetro (a depender do tamanho do tubo utilizado) e 3 mm de espessura para facilitar o manuseio e análises posteriores.

Tais amostras foram preparadas segundo as técnicas convencionais de metalografia, ou seja, lixamento com lixas à base de carbetto de silício (SiC), nas seguintes granulometrias: #180, #320, #400, # 500, # 600, #1200 e # 2000. Nas amostras de aço inoxidável AISI 304 o polimento foi realizado em panos apropriados com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm , utilizando álcool isopropílico como lubrificante. Entretanto, para as amostras de Ti-6Al-4V o polimento foi realizado em panos de 1 μm com sílica coloidal e a água foi utilizada como lubrificante. Em seguida, as amostras foram submetidas ao banho ultrassônico durante 15 minutos, utilizando-se a acetona para sua limpeza e então foram secas utilizando-se um jato de ar quente. Tal procedimento foi adotado visando a garantia da qualidade das superfícies que iriam receber o tratamento posterior.

Lâminas de silício do tipo *p* com orientação cristalina (100) foram utilizadas durante a realização dos experimentos. Tais lâminas foram clivadas no tamanho de 15x15 mm² para melhor manuseio e exposição apropriada no porta-amostra.

Antes de usá-las, elas passaram pelo seguinte procedimento de limpeza:

- i) As lâminas de silício são imersas em uma solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com ácido sulfúrico (H₂SO₄) na proporção de (1:2) durante 10 minutos;
- ii) Após a primeira etapa foi realizada a lavagem das lâminas em H₂O deionizada (di) durante 2 minutos;

- iii) A terceira etapa consiste na imersão das lâminas em um banho em solução de ácido fluorídrico (HF) e água deionizada (di) na proporção de (1:10) durante 1 minuto;
- iv) Novamente foi necessário realizar a lavagem das lâminas com água di durante 4 minutos;
- v) Para a secagem das lâminas foi utilizado um jateamento com nitrogênio seco.

Estes passos garantem a remoção de óxidos superficiais, gordura e poeira que possam vir a comprometer a qualidade dos filmes que serão depositados.

Foram utilizadas como alvo nos estudos da sobreposição da bainha de plasma um tubo de aço inoxidável AISI 304 e um tubo espiral de aço inoxidável 308L, respectivamente nas seguintes dimensões:

- A. 1,1 cm de diâmetro interno, 15 cm de comprimento e espessura de 0,2 cm;
- B. 4 cm de diâmetro interno, 20 cm de comprimento e passo de 1 cm entre espiras com bitolas de 0,15 cm de diâmetro.
- C. 0,6 cm de diâmetro interno, 8 cm de comprimento e espessura de 0,2 cm;

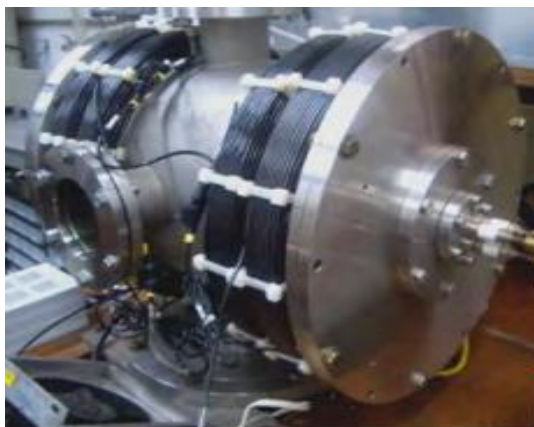
Tais montagens passaram por um processo de limpeza preliminar utilizando-se detergente neutro e acetona para remoção de impurezas provenientes da usinagem destes tubos. Estes tubos foram reutilizados e, depois da realização de cada experimento, ambos os tipos de tubo e o porta-amostras foram novamente lixados para a retirada do material implantado e foram submetidos a um banho ultrassônico em acetona, para garantir a qualidade do novo tratamento a ser realizado.

4.2 Sistema de tratamento 3IP

Os experimentos da presente tese foram realizados no sistema denominado de 3IP-LAP (Figura 4.1). O sistema experimental consistiu em uma câmara cilíndrica de aço inoxidável de 30 litros com saídas para sistema de vácuo, entradas para

injeção dos gases necessárias para formação do plasma, além de duas janelas de vidro (frontal e lateral) que permitem a visualização do interior da câmara. Um conjunto de bombas de vácuo foi usado, sendo uma bomba mecânica e uma bomba difusora, atingindo pressões de base próximas a 10^{-4} mbar, após 3 horas de bombeamento. A admissão de gases na câmara (nitrogênio e argônio armazenados em cilindros de alta pressão) foi feita através de válvulas agulha de alta precisão Edwards LV10K. A pressão total do sistema foi monitorada por uma cabeça sensora acoplada a um controlador da Alcatel. Estão disponíveis nesse sistema: uma fonte de tensão DC para formação do plasma, um filamento quente e um pulsador de alta tensão negativa RUP-6 [33] com potência controlada pela tensão.

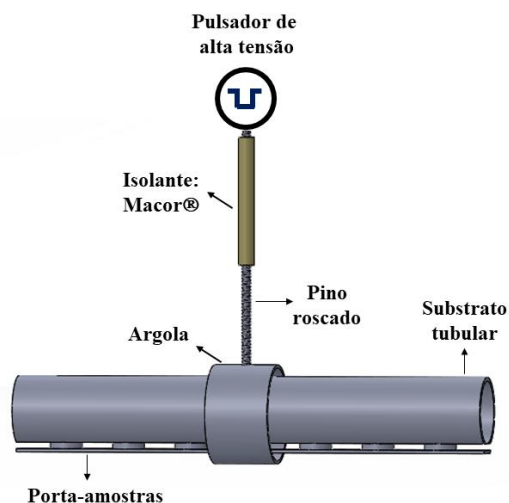
Figura 4.1 – Câmara de tratamento 3IP-LAP.



Fonte: [26].

Os pulsos de alta tensão negativa foram aplicados ao substrato imerso em plasma através de um passador (feedthrough) de alta tensão, posicionado na parte superior da câmara. A fixação dos substratos tubulares suspensos (Figura 4.2) foi realizada adicionando uma argola de aço inoxidável AISI 304 na superfície externa dos tubos. A mesma foi parafusada com o auxílio de um pino roscado interligando o substrato ao passador de alta tensão. A esse pino foi adicionado, concentricamente, um anel cerâmico de Macor® para manter o isolamento do restante da câmara. A intensidade da corrente da descarga, influenciada pelos parâmetros do processo, foi monitorada sistematicamente com uma bobina de Rogowski.

Figura 4.2 – Representação esquemática do tubo suspenso ligado ao pulsador.



Fonte: Produção do autor.

4.3 Rup-6

O sistema de geração de pulsos de alta tensão negativa (RUP-6) utilizado na realização dos experimentos possui uma potência de saída máxima de 12 kW. Podem-se variar a intensidade, largura e frequência dos pulsos de alta tensão, o que permite atribuir parâmetros distintos aos tratamentos de implantação iônica. Entretanto, existe limites para a máxima intensidade de pulso e da corrente de pico que pode ser drenada da fonte, de 17 kV e 200 A, respectivamente.

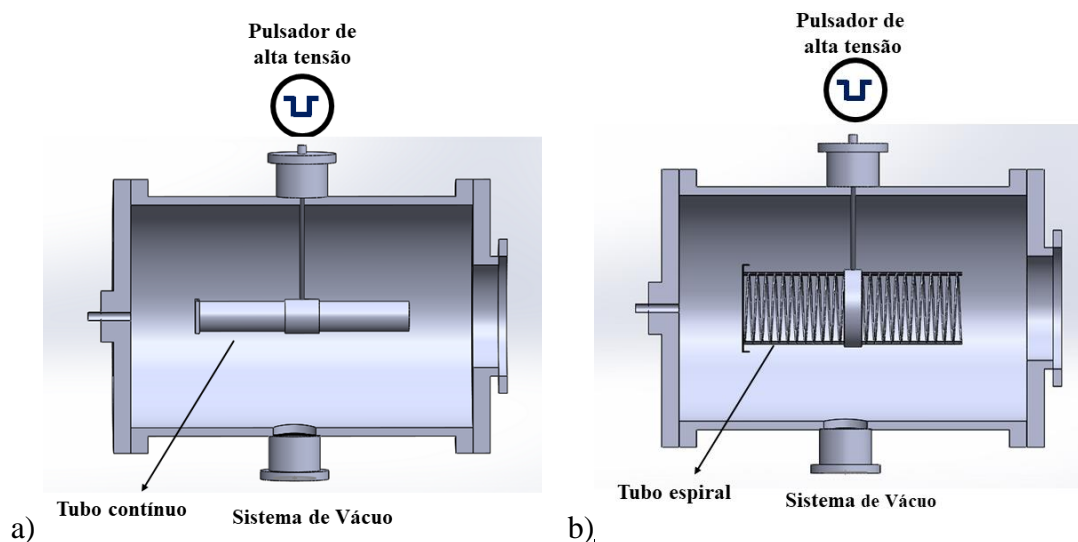
Para a proteção do sistema foi adicionado um circuito elétrico de dois resistores de *ballast* de 250 ohms, em série, que permite manter a corrente do mesmo constante, além de auxiliar na proteção adicional contra arcos elétricos que podem surgir durante as descargas em plasma. Uma intensidade máxima de 30 A foi estabelecida, de forma a evitar sobrecarga da fonte RUP-6. Posteriormente, após a avaria do RUP-6, foi necessário reduzir a corrente para menos de 13 A, tipicamente, para a operação segura do pulsador.

4.4 Configurações tubulares adotadas

Duas configurações principais de tubos foram utilizadas para a execução dos tratamentos na presente tese. A primeira configuração consistiu em um tubo

contínuo (Figura 4.3 a) e a segunda em um tubo espiral feito de fio contínuo com emendas (Figura 4.3 b).

Figura 4.3 - Esquema do sistema 3IP-LAP com diferentes tipos de tubos: a) tubo com parede contínua; b) tubo espiral.



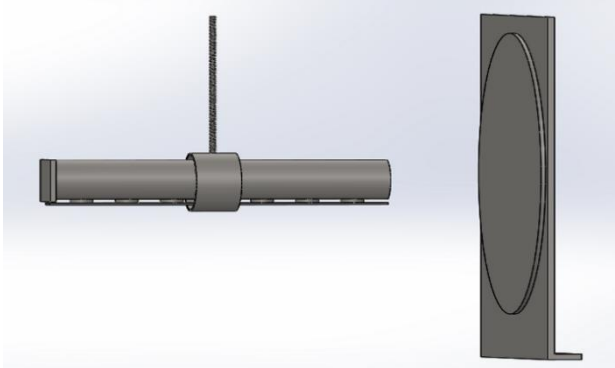
Fonte: Produção do autor.

Os tratamentos superficiais foram realizados em duas etapas, limpeza e implantação. Na primeira etapa, as amostras foram bombardeadas com plasma de argônio para a realização da limpeza de sua superfície. Na etapa posterior, a de implantação, utilizou-se como gás de trabalho o nitrogênio. Os parâmetros adotados foram sendo alterados até que se encontrasse um ponto ótimo de tratamento, foram aplicados tipicamente pulsos com duração de 20 μ s e frequência de 500 Hz, com pressão de trabalho de aproximadamente 3×10^{-4} mbar. A temperatura dos substratos foi monitorada com o auxílio de um pirômetro óptico da Mikron.

4.4.1 Configuração adotada: tubo contínuo de 1,1 cm

Para os tratamentos realizados nesta dimensão de tubo foi utilizada apenas uma configuração, nomeada de #A1, que consistiu em um tubo contínuo com uma extremidade fechada, para manter o plasma estável, um anteparo de aço inoxidável AISI 304 aterrado foi posicionado a 7 cm de distância da extremidade do tubo para a realização do mapeamento bidimensional na lâmina de silício, conforme pode ser verificada na Tabela 4.1.

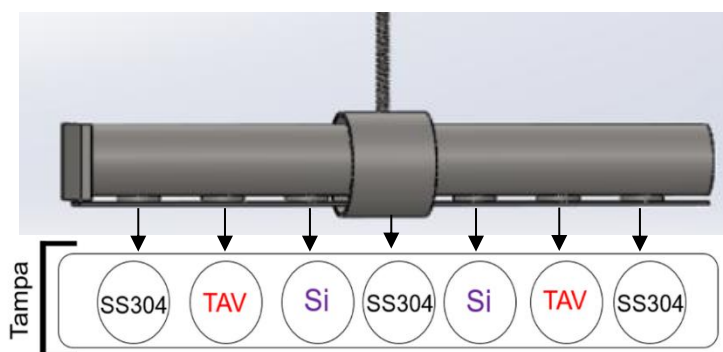
Tabela 4.1 – Configuração adotada para a realização dos tratamentos no tubo contínuo de 1,1 cm de diâmetro.

CASO	CONFIGURAÇÃO	DISPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS
# A1		Amostras no interior do tubo e no anteparo

Fonte: Produção do autor.

O tubo de 1,1 cm de diâmetro possui 7 furos de 9,5 mm de diâmetro, sendo que nestes orifícios as amostras foram fixadas na parede externa do tubo com auxílio de um porta amostras, entretanto, a face exposta ao plasma fica voltada para dentro do tubo, conforme mostrado na Figura 4.4. O posicionamento das amostras no interior do tubo foi realizado da seguinte forma: foram dispostas 3 amostras de aço inoxidável AISI 304 (SS304), 2 amostras de Ti-6Al-4V (TAV) e 2 amostras de silício (Si) as quais foram clivadas nas dimensões do tubo. As amostras foram colocadas de maneira intercalada, conforme podemos observar no desenho esquemático abaixo (Figura 4.4).

Figura 4.4 – Desenho esquemático da disposição das amostras dentro do tubo de 1,1 cm de diâmetro.



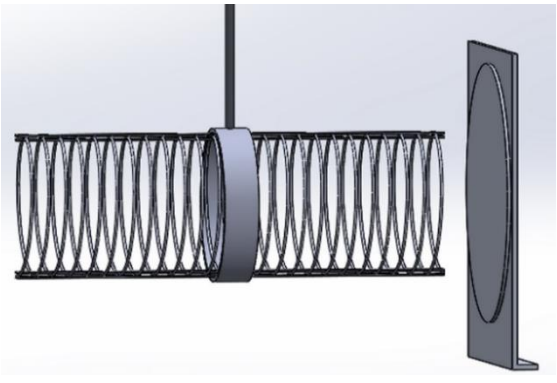
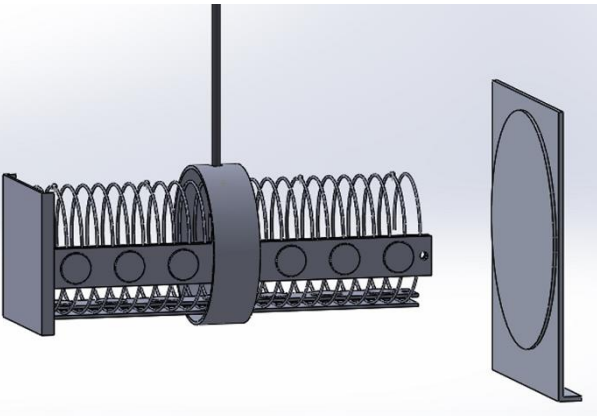
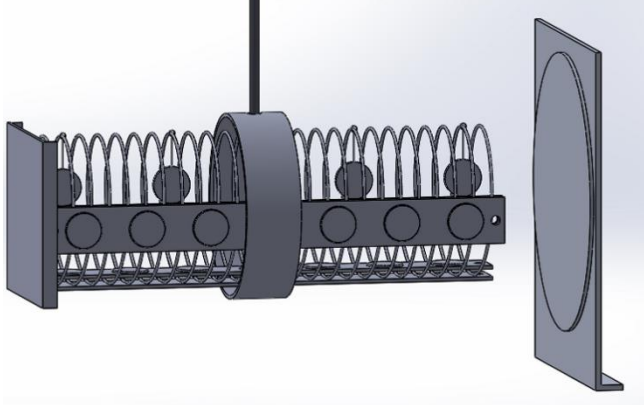
Fonte: Produção do autor.

4.4.2 Configuração adotada: tubo espiral de 4,0 cm

Outra configuração adotada para os tratamentos foi a de um tubo no formato espiral de 4,0 cm de diâmetro. A escolha desse diâmetro ocorreu devido a estudos anteriores realizados pelo grupo mostrarem que nessa dimensão, em tubos contínuos, não foi encontrado o fenômeno da sobreposição da bainha de plasma. Esse formato de tubo espiral foi utilizado visando minimizar a quantidade de deposição de material contaminante proveniente do tubo nas amostras, após o tratamento 3IP de nitrogênio, ao se reduzir a área superficial do tubo.

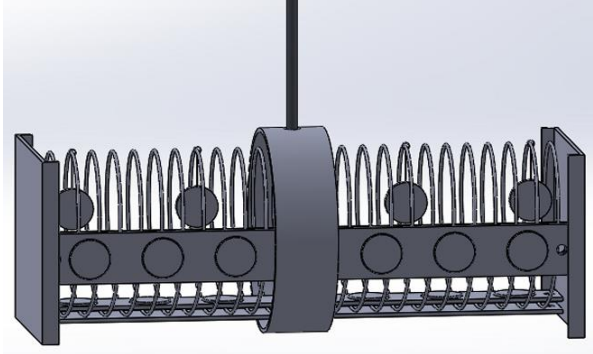
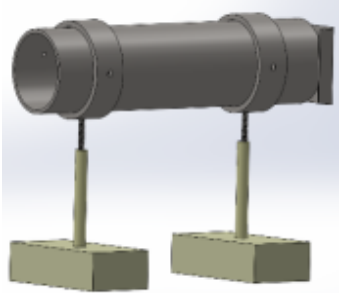
Para os tratamentos realizados nesta dimensão de tubo foram utilizadas três configurações. A primeira configuração (#B1) consistiu em um tubo espiral com as duas extremidades abertas adicionando um anteparo de aço inoxidável AISI 304 aterrado a 4 cm de distância da extremidade do tubo para a realização do mapeamento bidimensional na lâmina de silício. Na segunda configuração (#B2) o tubo espiral possuía uma extremidade fechada e o anteparo foi posicionado à frente do tubo, com a disposição de amostras no interior e exterior do tubo. A terceira configuração (#B3) possuía uma configuração parecida com a #B2, porém o que a diferenciava era que, além da disposição das amostras no interior e exterior ao tubo também foi adicionada amostras suspensas no tubo (com o auxílio de um fio de tungstênio). A quarta configuração (#B4) compreendeu as duas extremidades desse tubo espiral fechadas, amostras foram dispostas no interior, exterior e suspensas ao tubo. Além dessas configurações serão apresentados dados do tubo contínuo de 4,0 cm (#B5) que foram obtidos durante o mestrado para comparação entre os tubos utilizados [9]. Na Tabela 4.2 é mostrado o esquema dos cinco tipos de configurações utilizados para a realização do tratamento superficial.

Tabela 4.2 – Configuração adotada para a realização dos tratamentos no tubo espiral e contínuo de 4,0 cm de diâmetro.

CASO	CONFIGURAÇÃO	DISPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS
# B1		Sem amostras
# B2		Amostras dispostas no interior e exterior
#B3		Amostras dispostas no interior, exterior e suspensa (fio de tungstênio)

(continua)

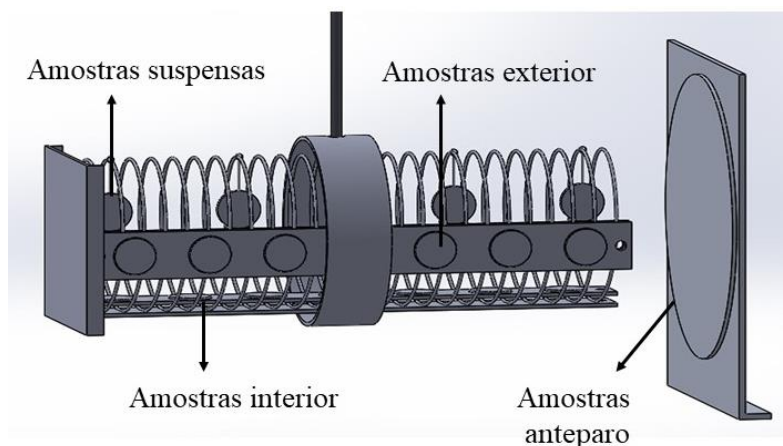
Tabela 4.2 – Conclusão.

CASO	CONFIGURAÇÃO	DISPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS
# B4		<p>Amostras dispostas no interior, exterior e suspensa (fio de tungstênio)</p>
# B5		<p>Tubo contínuo de 4,0 cm com uma extremidade do tubo fechada.</p>

Fonte: Produção do autor.

O posicionamento das amostras no interior do tubo de 4,0 foram realizados da seguinte forma: foram dispostas 3 amostras de aço inoxidável AISI 304 (SS304), 2 amostras de Ti-6Al-4V (TAV) e 2 amostras de silício (Si) às quais foram clivadas nas dimensões do tubo, sendo essa configuração disposta no interior e exterior do tubo, também foram adicionadas duas amostras de aço inoxidável AISI 304 (SS304), 2 amostras de Ti-6Al-4V (TAV) e ¼ da lâmina de silício preso ao anteparo de aço inoxidável AISI 304 aterrado à uma determinada distância. Conforme podemos observar na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Desenho esquemático da disposição das amostras no tubo de 4,0 cm de diâmetro.

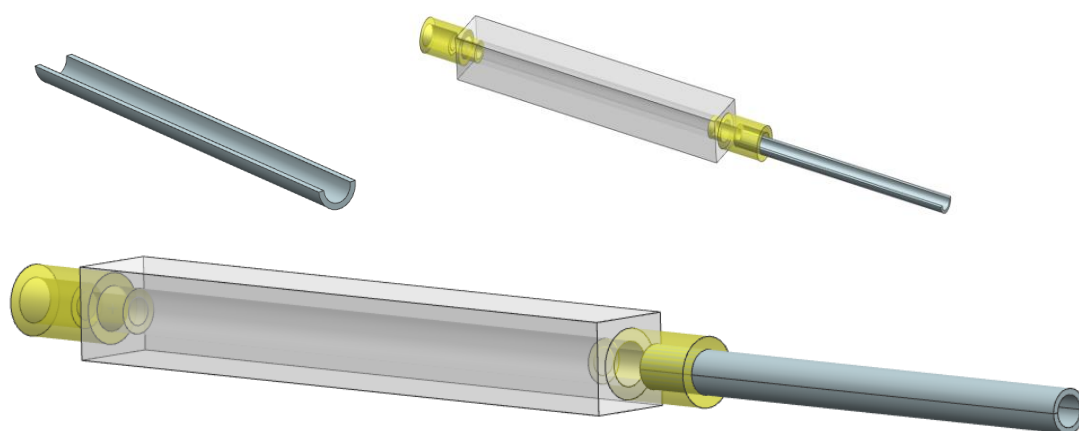


Fonte: Produção do autor.

4.4.3 Configuração adotada: tubo contínuo de 0,6 cm

Além dos tubos contínuos de 4,0 e 1,1 cm foi realizado também o tratamento 3IP-N (Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio) em tubos de aço inoxidável AISI 304 com pequeno diâmetro interno, de 0,6 cm e 8 cm de comprimento. Como o tamanho de tubo era muito pequeno precisou-se usar em um formato meia cana para facilitar as caracterizações em seu interior. Para a realização dos tratamentos foi necessário unir as duas metades formando um tubo conforme Figura 4.6.

Figura 4.6 - Desenho esquemático da montagem do tubo de 0,6 cm no isolante elétrico (Macor®).



Fonte: [34].

4.5 Técnicas de caracterização

A caracterização das amostras permite avaliar as modificações nas propriedades superficiais dos materiais após o tratamento e as mesmas são de extrema importância. Estas análises possibilitam avaliar a efetividade do tratamento realizado e entender o comportamento dos materiais tubulares quando submetidos a uma determinada condição de tratamento, e se esta condição não for satisfatória é possível modificá-la.

Algumas técnicas importantes foram adotadas para a análise da superfície dos materiais antes e após o tratamento superficial por implantação iônica por imersão em plasma. Estas técnicas serão discutidas de maneira breve nas seções a seguir.

4.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de análise por DRX pode determinar perfis de intensidade, espessura de filmes e arranjos atômicos em material amorfo e de multicamadas. Essa técnica também permite caracterizar defeitos do material [35]. Para obter estas informações estruturais e físicas dos filmes finos, o equipamento e a técnica estão projetados para maximizar a intensidade de difração de raios X, uma vez que o poder de difração de filmes finos é pequeno [36,37].

Para realizar a avaliação das fases padrões das amostras de aço inoxidável AISI 304 e de Ti-6Al-4V e a identificação da formação de novas fases após o tratamento 3IP foi utilizado um Difrátômetro de Raios X da marca *Panalytical* modelo *X'Pert Powder*, com configuração Bragg Brentano, utilizando a radiação do $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os ângulos (2θ) de interesse foram ajustados de 30° a 90° para a obtenção dos difratogramas. A identificação das fases obtidas nos difratogramas foram comparadas à literatura e à uma biblioteca de fichas padrões intitulados de JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

4.5.2 Mapeamento bidimensional

Para estudar o comportamento de sobreposição da bainha de plasma, utilizou-se uma técnica simples de diagnóstico por plasma, com base em um

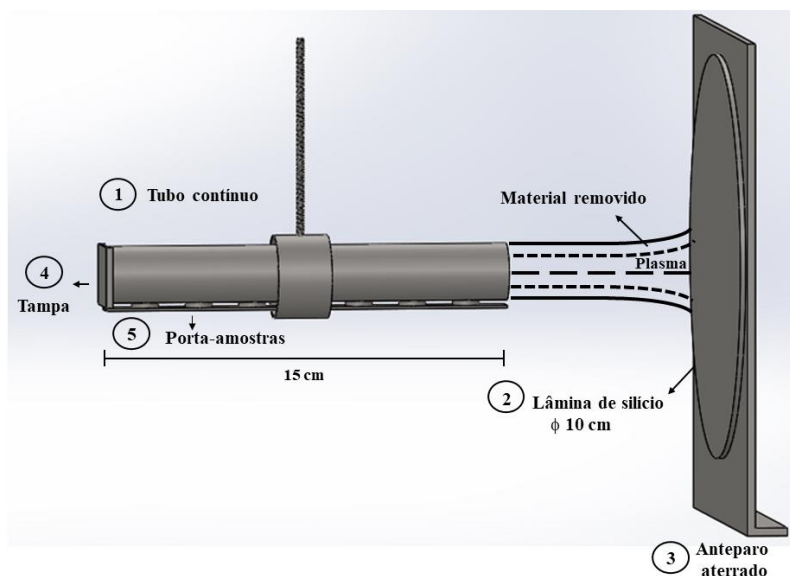
mapeamento bidimensional da deposição de materiais removidos da parede interna do tubo através do plasma na superfície alvo de uma lâmina de silício [18]. Esse mapeamento mostrou claramente a situação de linha de fronteira entre bainhas sobrepostas e não sobrepostas no tubo de 1,1 cm de diâmetro, que permitiu estimar a densidade do plasma em torno de 10^{11} cm^{-3} nessa condição, uma vez que o diâmetro é inversamente proporcional ao quadrado da raiz de n_0 (equação 3.6), como previamente previsto por Sheridan [15].

Deve ser mencionado aqui que a medição da densidade de plasma é bastante difícil de realizar por meios tradicionais usando a sonda Langmuir, interferometria de micro-ondas, ou *Thomson Scattering*, especialmente dentro de tubos de pequeno diâmetro.

O desenho esquemático do experimento é mostrado na Figura 4.7, onde é mostrado o padrão de deposição bidimensional a ser obtido no experimento proposto e como o material foi pulverizado a partir do interior da parede do tubo (dentro da linha contínua e da linha tracejada na figura). O plasma irá preencher o tubo (dentro do círculo tracejado) e produzirá um padrão de deposição no lado polido de uma lâmina de silício de 10 cm de diâmetro comercial posicionada a 7 cm de distância da extremidade do tubo. A linha central do tubo é mostrada como uma linha tracejada mais longa.

Dependendo da bainha obtida, seria esperado um padrão circular de deposição devido ao material pulverizado (caso de bainhas sobrepostas) ou um padrão de deposição em forma de anel na lâmina de silício devido a uma fina formação de bainha no interior do tubo. Outra possibilidade que realmente encontramos em nossos testes, como será mostrado mais adiante, foi o caso para o qual foi obtida uma deposição de um amplo anel de material de parede combinado com uma forte ataque do plasma na parte central do círculo.

Figura 4.7 - Desenho esquemático do mapeamento bidimensional nas lâminas de silício.



Fonte: Produção do autor.

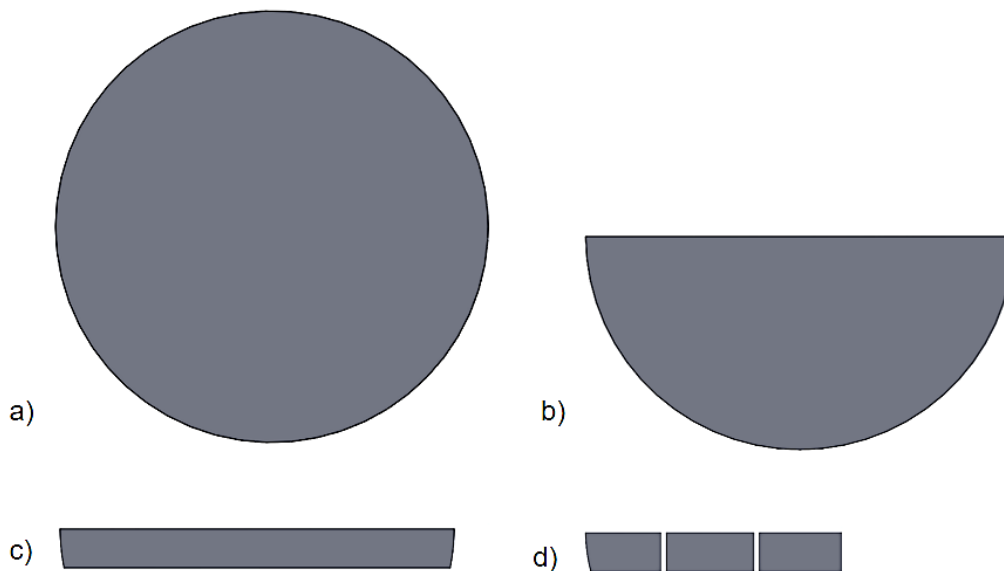
4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A nanotecnologia tem fortemente impulsionado o desenvolvimento da microscopia eletrônica recente, com demandas não só para aumentar a resolução das imagens, mas também para obter mais informações da amostra. Os microscópios eletrônicos utilizam um feixe de elétrons altamente energéticos para sondar objetos em uma escala muito pequena [38,39]. O microscópio eletrônico de varredura de emissão por campo (MEV-EC) ou *Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy* (FEG-SEM) é um instrumento que cria imagens ampliadas que revelam rapidamente informações em escala nanoscópica sobre o tamanho, forma, composição, cristalografia e outras propriedades físicas e químicas de uma amostra. Portanto, o microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo é uma ferramenta muito útil para se obter imagens de superfície de alta resolução nos campos da ciência dos nanomateriais [39].

Uma análise mais detalhada dos materiais depositados nas lâminas de silício foi realizada com imagens de MEV-EC. Na Figura 4.8 é mostrado um esquema das clivagens na lâmina de silício para a análise da seção reta (seção transversal). Para a avaliação da estimativa da espessura de tratamento, as lâminas de silício foram clivadas em menores dimensões para uma análise sistemática.

Primeiramente elas foram clivadas ao meio, em seguida, foi cortada uma tira de 0,8 cm de largura. Essa faixa foi então cortada em três pedaços de 1,5 cm de comprimento e suas seções transversais foram observadas e medidas. A análise foi realizada apenas nestes três pedaços, pois assumimos que ocorreu uma reprodutibilidade na outra porção do anel (como se um lado fosse espelho do outro). Por fim, nestes três fragmentos foram feitas marcações a cada 0,375 cm para realizar uma análise sistemática levando-se em consideração a média da medição da espessura. Os valores obtidos constam em um gráfico de espessura média *versus* o raio da lâmina.

Figura 4.8 - Esquema das clivagens na lâmina de silício para a estimativa da espessura: a) lâmina inteira, b) clivagem no meio da lâmina, c) clivagem de uma faixa de 0,8 cm e d) faixa clivada em pedaços de 0,75 cm.



Fonte: Produção do autor.

4.5.4 Nanoindentação

Nas últimas duas décadas, houve um interesse considerável na caracterização mecânica de sistemas de filmes finos e pequenos volumes de material através de testes de indentação com detecção de profundidade, utilizando indentadores esféricos ou piramidais. O objetivo de tais testes é obter valores para o módulo de elasticidade e dureza do material da amostra a partir de leituras experimentais de carga do indentador e profundidade de penetração. As forças envolvidas estão geralmente na faixa de μN e são medidas com uma resolução de alguns

nN. As profundidades de penetração são da ordem dos nanômetros, daí o termo "nanoindentação". Sendo assim, essa é a técnica mais adequada para estudar as propriedades mecânicas dos filmes sem a influência do substrato (com penetração máxima do filme com 10% de espessura [40,41]).

O equipamento UNAT da Asmec/Zwick-Roell utilizado neste trabalho encontra-se na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para as caracterizações das amostras foi utilizado uma ponta de diamante com geometria Berkovich, calibrada em padrões de sílica fundida e safira. O arredondamento estimado foi de 200 nm. O método empregado para a medição da dureza foi o de Medição Quase Contínua de Rigidez de Contato (QCSM) [42], devido melhor precisão na determinação do ponto zero da superfície e determinação direta da rigidez de contato comparado a outros métodos [42-46], com carga máxima de 400 mN. Em cada amostra foram realizadas várias indentações espaçadas igualmente por 100 µm e cada indentação compreende 33 pontos de dureza.

4.5.5 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente

A técnica analítica de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy – GDOES*) fornece um perfil de superfície/profundidade e a composição elementar de materiais e camadas rapidamente, e com alta sensibilidade a todos os elementos. A operação envolve o *sputtering* controlado de uma área representativa da amostra a ser analisada pelo plasma de descarga luminescente e se tem a observação simultânea da espectroscopia de emissão óptica das espécies removidas da superfície [47]. Sendo assim, essa técnica é muito útil para analisarmos a implantação de nitrogênio nas amostras e composição elementar da superfície. Além disso, a técnica foi utilizada para avaliação da quantidade de material contaminante proveniente do *sputtering* do próprio tubo sendo depositado sobre a amostra. O equipamento utilizado neste trabalho foi o Jobin-Yvon GD profiler da Horiba da Université de Poitiers, França.

4.5.6 Código computacional KARAT

O código computacional KARAT [48] foi desenvolvido pelo pesquisador russo Vladimir Tarakanov (1994) e é bastante utilizado em física de plasma para prever combinações de parâmetros que resultem em tratamentos mais eficientes [49]. Este código eletromagnético é baseado no método *particle-in-cell* (PIC) que utiliza um esquema de diferença finita sobre uma grade retangular para resolver as equações de Maxwell com condições de fronteiras complexas.

Esse código de simulação foi utilizado na presente tese com o objetivo de identificar os passos no fio que compõem o tubo espiral para que houvesse o rompimento da descarga de plasma.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho serão discutidos de maneira comparativa considerando a dimensão do tubo utilizado, e levando em consideração cada configuração utilizada para a realização do experimento. Vale ressaltar que os resultados aqui apresentados são uma continuidade dos dados experimentais, realizados no meu trabalho de mestrado, descritos em [9], resumidos na seção 3.7.

5.1 Tratamentos em tubos de 1,1 cm de diâmetro

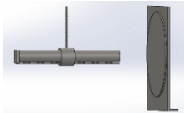
Não foi possível encontrar na literatura nenhum material base sobre tratamentos no interior de tubos de pequenas dimensões. Isso ocorre porque Sheridan [15] previu que a partir de um tubo de 4,0 cm de diâmetro o fenômeno de sobreposição de bainha de plasma pode ser encontrado corriqueiramente, cuja solução seria a inserção de um eletrodo auxiliar. Entretanto, quando foi diminuído ainda mais o diâmetro do tubo, o volume do tubo se torna limitado, sendo assim essa solução não se torna válida. Por este motivo e com o intuito de entender quais as condições experimentais favoreciam a sobreposição das bainhas de plasma e quais condições esse fenômeno poderia ser minimizado ou até mesmo suplantado, uma varredura de valores de corrente de tratamento foi realizada usando um pulsador de alta potência (RUP-6). Além dessa varredura, foi realizado o mapeamento bidimensional do material ejetado do tubo através do plasma em cada tratamento. Com essas variações nas condições experimentais foi possível verificar se existia alguma possibilidade de a sobreposição das bainhas de plasma não influenciar no tratamento no interior do tubo.

Antes de começar de fato a apresentar os novos resultados deve-se lembrar que os tubos de 1,1 cm de diâmetro foram testados anteriormente. Porém, foi encontrado uma limitação nesta pequena dimensão de tubo quando testado, que foi o fenômeno de sobreposição da bainha de plasma. Como esperado, foi verificado também que quando houve uma variação nas condições experimentais e nas configurações (tubo com ou sem uma extremidade fechada), esse fenômeno foi suplantado.

5.1.1 Configuração #A1 – Tubo de Ti-6Al-4V

Esse tratamento foi realizado no interior de um tubo de Ti-6Al-4V, utilizando o pulsador RUP-6, ou seja, um pulsador que permite o tratamento com altos valores de corrente, controlando a tensão aplicada. As condições adotadas para a realização dos tratamentos na configuração #A1 estão descritos na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros utilizados no tratamento da configuração #A1.

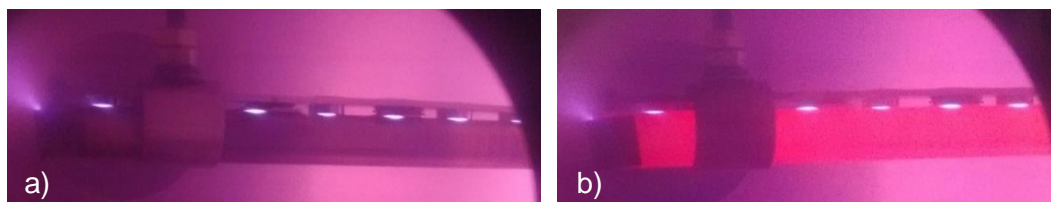


	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
Pressão de trabalho (mbar)	5,7x10 ⁻²	4,4 x 10 ⁻²
Tempo de tratamento (min)	15	120
Largura de pulso(μs)	30	30
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	0,6	1,0
Corrente (A)	12	23
Temperatura máxima (°C)	700	910

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.1, pode-se ver claramente que o plasma ficou bem confinado no interior do tubo, apesar dele escapar um pouco pela tampa colocada em uma extremidade do tubo e pelos furos onde são colocadas as amostras. Na Figura 5.1 b) observa-se que o tubo de titânio ficou rubro devido à alta temperatura atingida nesse tratamento.

Figura 5.1 – Fotos do tubo 1,1 cm de Ti-6Al-4V no sistema 3IP-LAP em vista lateral: a) com plasma e b) tubo rubro.



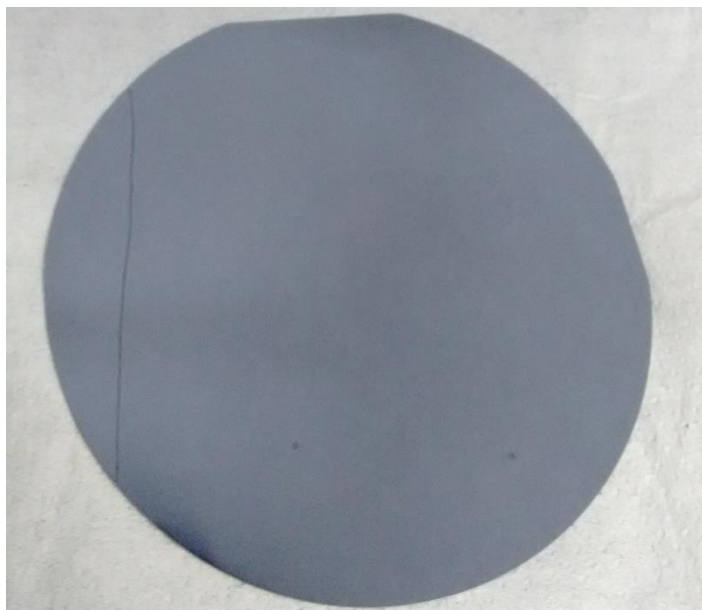
Fonte: Produção do autor.

Inicialmente, a ideia era realizar o tratamento no interior de tubos de Ti-6Al-4V devido ao fato de ser possível chegar em altas temperaturas do tratamento e o que auxiliariam em uma maior implantação de nitrogênio nas amostras de Ti-6Al-

4V com uma baixa contaminação do material proveniente do tubo. Como foi visto em trabalhos anteriores [9], esse material possui uma baixa taxa de *sputtering* quando comparado aos tubos de aço inoxidável em geral. Apesar da formação das fases TiN e Ti₂N para as amostras de Ti-6Al-4V, não foi possível verificar nenhum padrão de deposição a olho nu na lâmina de silício colocada à 7,0 cm de distância do tubo (Figura 5.2), conseqüentemente, com essa configuração foi difícil realizar a avaliação do fenômeno de sobreposição das bainhas de plasma.

Apesar de não ser possível verificar modificações na lâmina de silício a olho nu, verificou-se após a análise das imagens de MEV-EV que, para a lâmina colocada a 7 cm de distância da extremidade do tubo, houve a deposição de material com espessura da ordem de 220 nm.

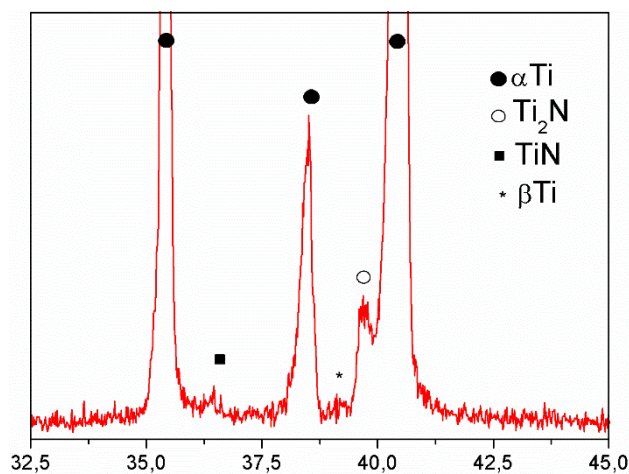
Figura 5.2 - Mapeamento bidimensional de materiais depositados provenientes do tubo Ti-6Al-4V de 1,1 cmØ, com a lâmina de silício colocada a 7 cm de distância da extremidade do tubo.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.3 é apresentado o padrão de Difração de Raios X para o tratamento realizado com corrente de 20 A, cuja temperatura atingiu 910 °C. Como esperado, houve a formação das fases de nitrato de titânio, TiN e Ti₂N, as quais indicam que a implantação de nitrogênio para esta condição foi eficaz.

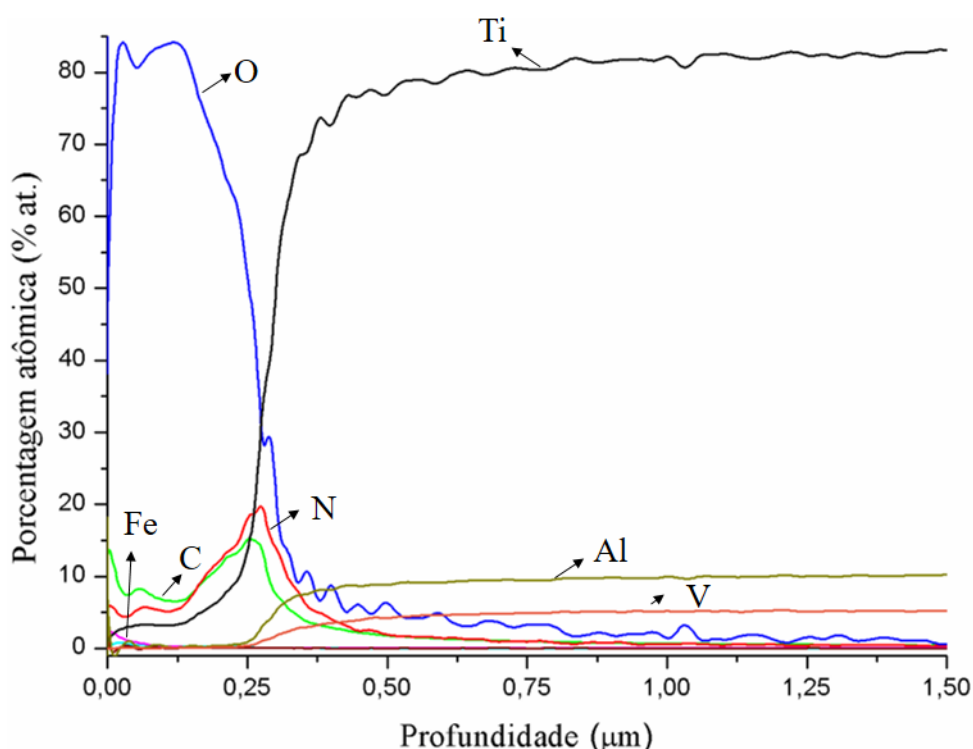
Figura 5.3 - Padrão de Difração de Raios X da amostra de Ti-6Al-4V colocada no interior do tubo de Ti-6Al-4V de 1,1 cm.



Fonte: Produção do autor.

Os perfis de nitrogênio implantado/difundido nas amostras de Ti-6Al-4V colocadas no interior do tubo foram obtidos por GDOES e são apresentados na Figura 5.4. Observou-se a grande concentração de oxigênio, atingindo ~85% e profundidades próximas a 1,5 μm . Isso ocorreu devido ao fato de se ter uma enorme quantidade de oxigênio residual presente no interior da câmara de vácuo durante o tratamento. O nitrogênio foi implantado com uma porcentagem atômica de 22% atingindo uma profundidade próxima a 1 μm . Como dito anteriormente para esse material de tubo se tem uma baixa taxa de *sputtering* do material que compõe o tubo. Porém, foi encontrado ainda uma pequena quantidade de material contaminante, sendo tal material proveniente das amostras de aço inoxidável AISI 304 que foram colocadas como substrato no interior do tubo.

Figura 5.4 - Perfis dos elementos implantados em amostras de Ti-6Al-4V durante o tratamento no interior do tubo de Ti-6Al-4V.

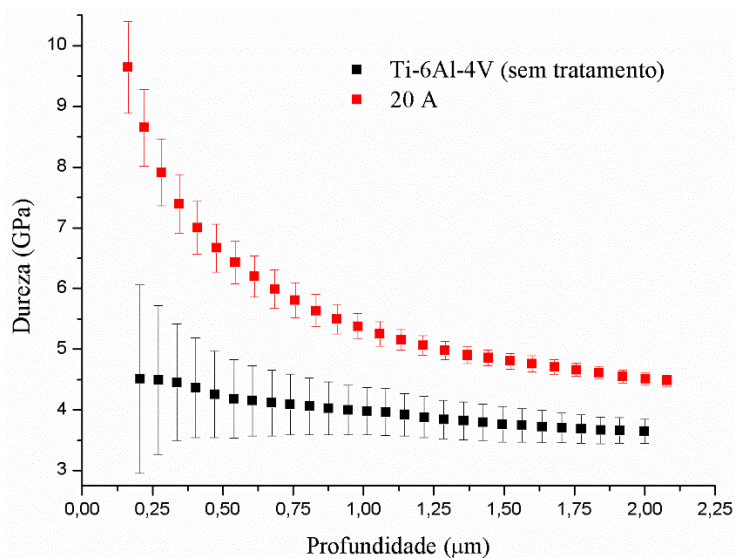


Fonte: Produção do autor.

O resultado da análise de nanoindentação na amostra de Ti-6Al-4V utilizada como monitora no tratamento 3IP em tubo de Ti-6Al-4V é mostrado na Figura 5.5. Para a amostra padrão de Ti-6Al-4V o valor máximo de dureza superficial foi de 4,5 GPa enquanto para a amostra submetida ao tratamento 3IP de nitrogênio em tubo de 1,1 cm, em temperaturas superiores a 700 °C, a dureza superficial máxima foi de 9,7 GPa. Esse resultado mostra que a implantação/difusão de nitrogênio foi efetiva.

Apesar dos bons resultados obtidos para este material, foi difícil utilizar tal liga para a realização da análise da sobreposição das bainhas de plasma, visto que esse material possui uma baixa taxa de *sputtering*, a qual foi simulada por SRIM na dissertação [9]. Por este motivo, o material que compõe o tubo necessitou ser alterado, voltando assim aos tratamentos no interior de tubos de aço inoxidável AISI 304, cujos resultados obtidos serão apresentados no tópico a seguir.

Figura 5.5 - Ensaio de nanoindentação para a amostra de Ti-6Al-4V antes e após o tratamento no interior do tubo de Ti-6Al-4V.

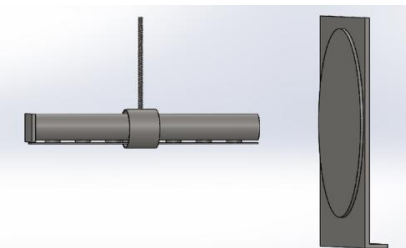


Fonte: Produção do autor.

5.1.2 Configuração # A1 – Tubo de SS304

Esse tratamento foi realizado com o tubo de aço inoxidável AISI 304 com as condições adotadas para a realização dos tratamentos na configuração #A1 descritos na Tabela 5.2.

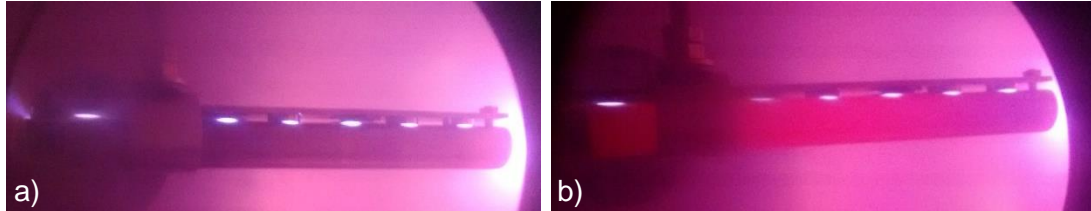
Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados no experimento de mapeamento bidimensional.

Configuração	Corrente (A)	Tensão (kV)	Temperatura (°C)
<p>#A1</p>  <p>Pressão de base: ~5,6x10⁻² mbar Largura de pulso: 20 μs Frequência: 500 Hz</p>	10	0,84	573
	14	1,43	660
	18	0,77	746
	22	1,4	809
	24 (média)	1,0	816
	26	2,6	808
	26 (média)	0,98	814
30	0,48	920	

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.6, pode-se ver claramente que o plasma ficou bem confinado no interior do tubo. O tubo de aço inoxidável AISI 304 ficou rubro devido à alta temperatura alcançada em alguns tratamentos, os quais ultrapassaram 800 °C.

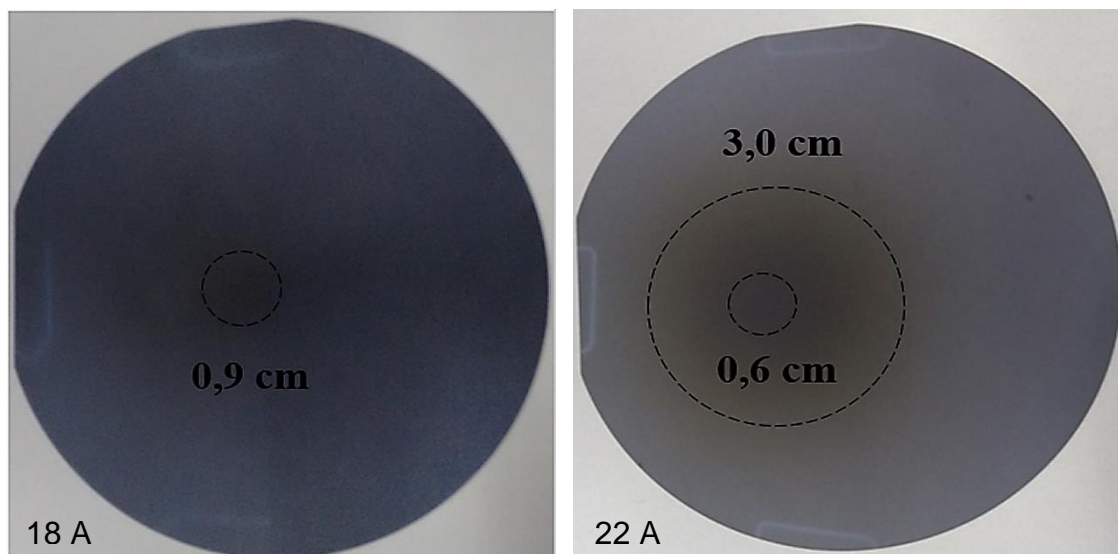
Figura 5.6 - Fotos do tubo 1,1 cm de aço inoxidável AISI 304 no sistema 3IP-LAP em vista lateral: a) com plasma e b) tubo rubro.



Fonte: Produção do autor.

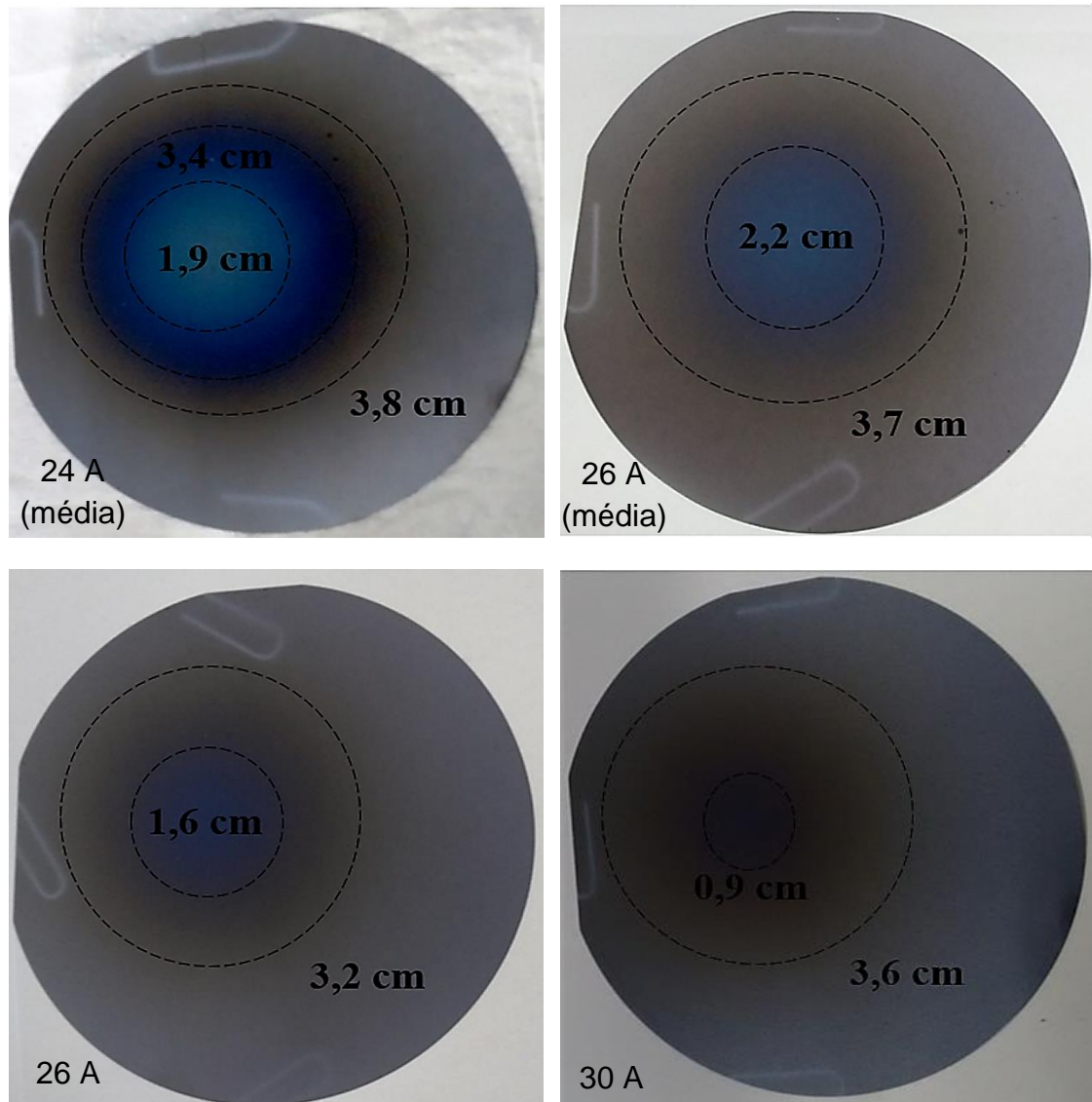
A avaliação dos padrões de deposição dos materiais ejetados do tubo que fica gravado nas lâminas de silício posicionadas à frente da extremidade do tubo foi de suma importância para a identificação das condições em que houve a sobreposição das bainhas de plasma e as condições onde esse fenômeno foi minimizado/suplantado. Os padrões de deposição após os tratamentos são apresentados na Figura 5.7, a seguir. As diferenças nas colorações observadas nas lâminas de silício ocorreram devido à interferência óptica.

Figura 5.7 - Mapeamento bidimensional de materiais depositados provenientes do tubo SS304 de 1,1 cm \varnothing , com as lâminas de silício posicionadas à 7 cm de distância da extremidade do tubo, nas condições 3IP mostradas na Tabela 5.2.



(continua)

Figura 5.7 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

Ao analisar o padrão de deposição na lâmina de silício após os primeiros tratamentos, com valores de correntes mais baixos, de 10 A e 14 A, nenhum padrão de deposição pôde ser observado a olho nu.

Para o tratamento realizado com corrente de 18 A, pode-se observar alguma deposição, contando com a presença de um círculo marrom de pequeno diâmetro, conforme mostrado na Figura 5.7. No entanto, para o tratamento realizado com corrente de 22 A, os contornos de deposição se mostram mais evidentes. Para este padrão, foi possível verificar a presença de um pequeno círculo azul centrado com 0,6 cm de diâmetro, além do círculo marrom externo

de ~3 cm. Como vamos verificar mais a frente, nas análises de GDOES, a implantação de nitrogênio aplicando corrente de 22 A foi bem maior do que aplicando corrente de 14 A. Portanto, para o tratamento realizado em 22 A certamente nenhuma sobreposição da bainha de plasma está ocorrendo.

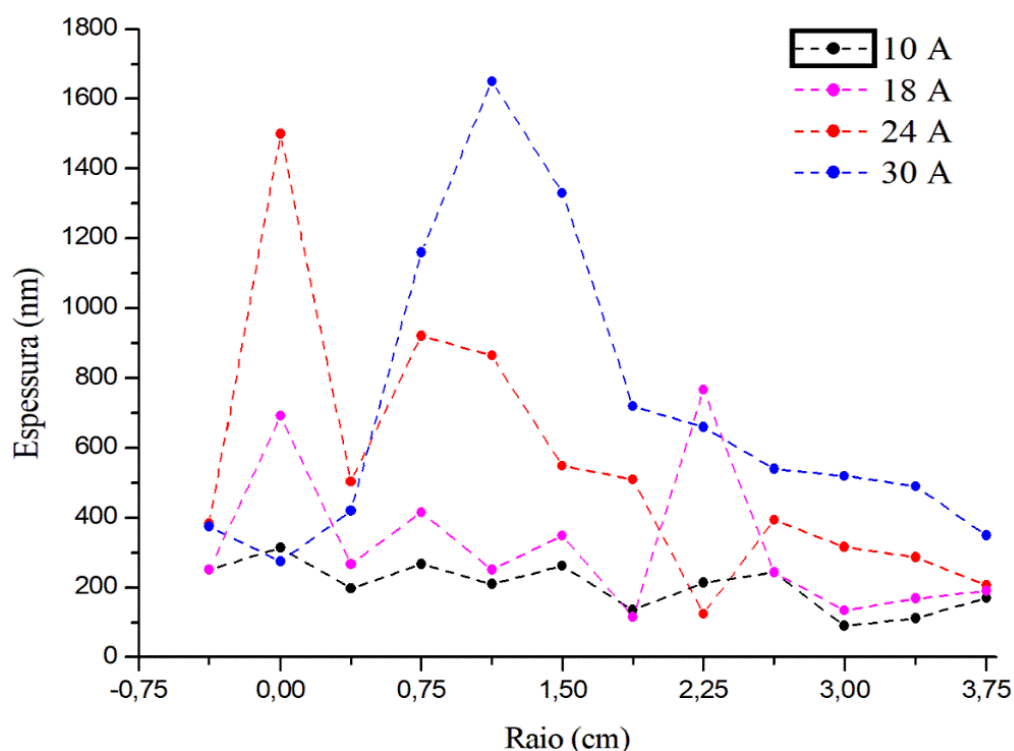
O padrão de deposição mais definido foi observado no tratamento realizado com corrente de 24 A. Para este padrão foi observada uma região de coloração marrom escura de ~3,8 cm de diâmetro, uma região azul escura de ~3,4 cm e uma região azul clara de ~1,9 cm. Uma possível interpretação para este padrão de deposição é que o material com coloração marrom escura resultou de um intenso *sputtering* das paredes internas do tubo ao operar o tratamento em condições típicas de descarga de cátodo oco, ou seja, alta corrente e baixa tensão. A parte do gradiente de coloração azul pode ser resultado do efeito do plasma *etching* ou da formação de óxidos e ou nitretos na superfície da lâmina de silício. No centro, o plasma de alta densidade poderia realmente afetar o filme depositado ou a própria superfície do silício. Além disso, essa coloração diferente pode ocorrer devido à interferência óptica.

Para o tratamento realizado com corrente média de 26 A verificou-se a presença de um círculo de coloração marrom de 3,7 cm de diâmetro e um círculo azul de 2,2 cm. No tratamento realizado com uma corrente fixa de 26 A, um padrão próximo ao anterior foi obtido, porém com uma menor intensidade. Também se verifica a presença de um círculo marrom de 3,2 cm e um círculo azul de 1,6 cm.

Para o tratamento realizado com valor maior de corrente, 30 A, o padrão de deposição foi diferente dos obtidos nos tratamentos anteriores. Agora, o padrão apresenta marcas azuis espalhadas para fora do círculo marrom. Isso pode ocorrer devido ao alto *sputtering* das paredes do tubo, com isso o material foi ejetado do tubo de modo diferente do que os casos anteriores.

Em seguida, foi realizada uma análise mais detalhada das espessuras dos filmes depositados sobre as lâminas de silício por medidas através do MEV-EC. As espessuras dos filmes *versus* o raio dos padrões deixados nas lâminas são apresentadas na Figura 5.8.

Figura 5.8 - Espessuras médias (em nm) de deposições na lâmina de silício medidas por MEV-EC versus distâncias do centro dos círculos (em cm) da deposição a 0,0 cm.



Fonte: Produção do autor.

Neste mapeamento do padrão de deposição observaram-se dados condizentes aos padrões deixados no silício, os quais foram discutidos anteriormente. Para o caso do tratamento realizado com baixa corrente (10 A) verificou-se que a espessura da camada depositada sobre o silício ficou abaixo de 300 nm. Essa baixa deposição ocorreu devido ao fenômeno da sobreposição das bainhas de plasma. Na condição de corrente intermediária (24 A) o perfil de deposição não foi tão suave e apresenta um valor máximo no centro da lâmina da ordem de $\sim 1,5 \mu\text{m}$. Nessa condição a implantação de íons de nitrogênio foi mais efetiva, uma vez que a sobreposição das bainhas de plasma foi suplantada. Para a condição de tratamento em correntes de 18 A pode-se observar que ainda houve a influência da sobreposição das bainhas de plasma, por este motivo a deposição de material ejetado foi baixa, porém, num raio próximo a 2,25 cm foi possível observar um aumento na deposição, que pode estar associado à presença de macro partículas na superfície da lâmina de silício após a clivagem

da mesma. Entretanto para a condição de maior corrente (30 A) verificou-se que a deposição fica acima da encontrada para a condição onde uma corrente de 24 A foi utilizada, porém, a região de maior espessura foi encontrada somente em um raio de 0,25 cm, devido à um deslocamento da região central. Essa constatação foi validada ao verificar-se que, após essa região de baixa deposição, a mesma se mantém maior do que os outros tratamentos.

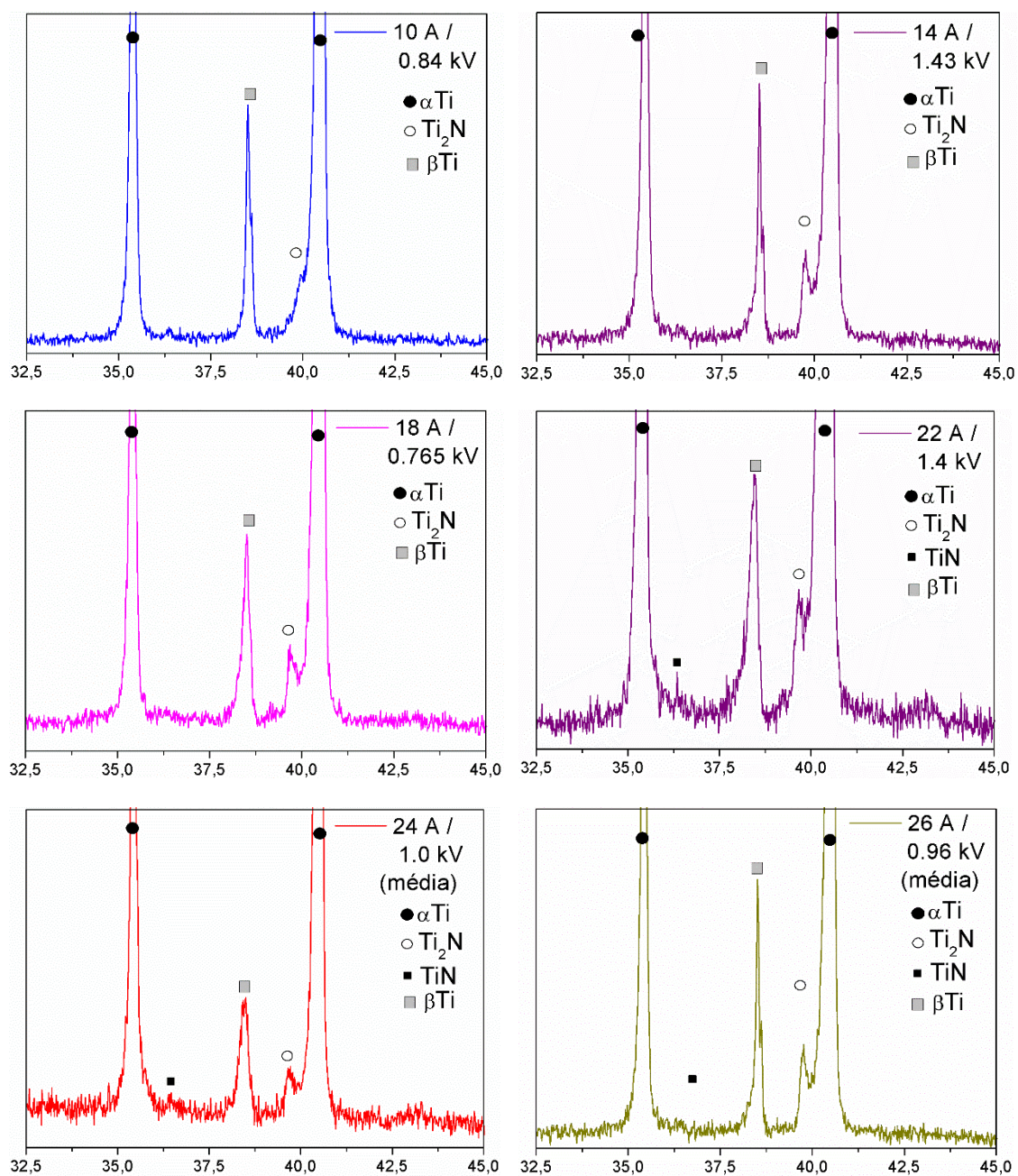
A implantação de nitrogênio foi baixa para os tratamentos realizados em correntes abaixo de 18 A, conforme podemos observar nos Difrátogramas de Raios-X apresentados na Figura 5.9, pois não foi possível verificar a formação da fase TiN nas amostras dispostas no interior do tubo para estas condições. Um dos fatores que pode estar afetando a obtenção desta fase, além da sobreposição da bainha de plasma, é que a literatura [11,12] indica que para esta liga (Ti-6Al-4V), em temperaturas superiores a 700 °C, ocorre a transição da fase alfa para beta, na qual a difusão de nitrogênio é mais rápida, o que favorece a retenção e formação das fases ricas em nitrogênio.

Entretanto, para os tratamentos realizados acima de 22 A, onde a sobreposição das bainhas de plasma foi suplantada, foi possível começar a se observar a formação da fase TiN, indicando que a implantação foi mais eficiente.

Para o tratamento realizado em correntes elevadas (30 A) além da presença das fases TiN e Ti₂N, observa-se a formação da fase TiO₂, provavelmente devido à grande quantidade de oxigênio presente na câmara de vácuo.

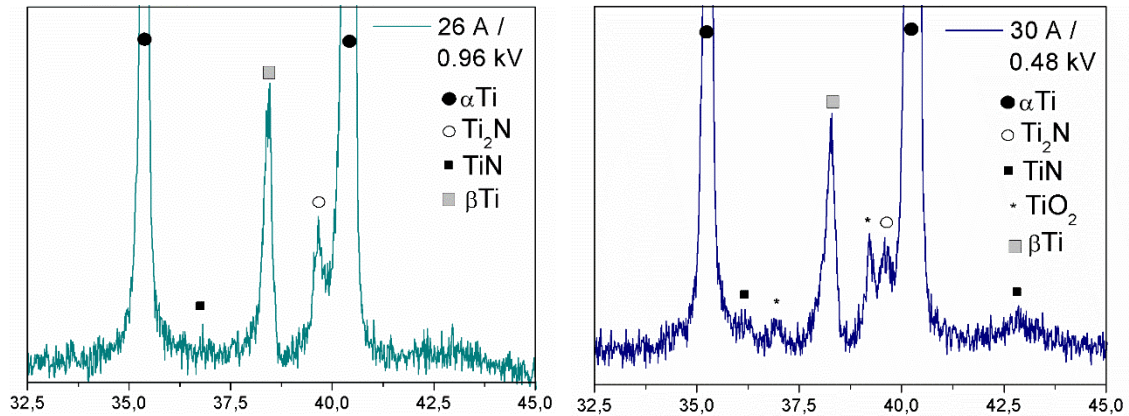
Além das amostras de Ti-6Al-4V e de silício no interior do tubo foram dispostas amostras de aço inoxidável AISI 304. Nos difratogramas obtidos para este material, não foi possível verificar a formação de nenhuma nova fase, visto que a temperatura ótima para a formação da fase austenita expandida foi abaixo de 450 °C e a menor temperatura obtida nos tratamentos aqui realizados foi de 573 °C, ou seja, muito superior à temperatura requerida para formação desta fase.

Figura 5.9 - Padrões de Difração de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V colocadas no interior do tubo de SS304 de 1,1 cmØ, nas condições 3IP mostradas na Tabela 5.2.



(continua)

Figura 5.9 - Conclusão.



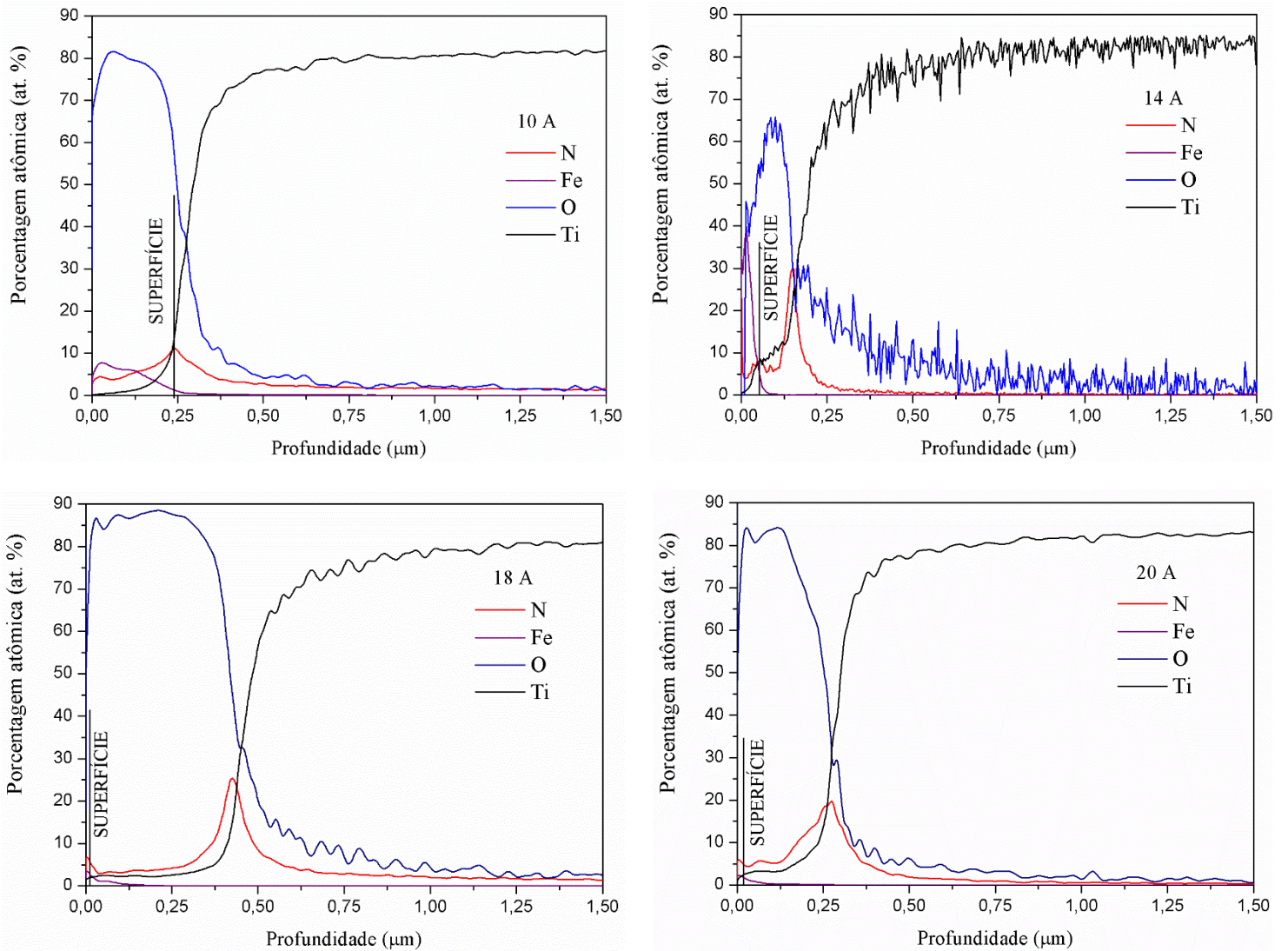
Fonte: Produção do autor.

Os perfis de nitrogênio implantado/difundido e da deposição do material contaminante nas amostras de Ti-6Al-4V colocadas no interior do tubo são apresentados na Figura 5.10. As indicações de superfície de titânio são aproximadas, elas foram adicionadas a título de localização. Observou-se que embora exista uma pequena absorção de nitrogênio para o tratamento realizado em baixa corrente (10 A) a porcentagem atômica deste elemento foi 3 vezes menor do que para o caso do tratamento realizado numa corrente intermediária (24 A). A profundidade de nitrogênio que penetra na amostra também foi menor para o caso de menor corrente. Os perfis de implantação de nitrogênio para as outras correntes utilizadas no tratamento se mostram bem parecidos tanto na porcentagem do elemento quanto na profundidade que o elemento penetra na amostra. Esse resultado confirma a presença da sobreposição das bainhas de plasma para tratamento realizado em 10 A e 14 A e a ausência deste fenômeno quando o tratamento foi realizado em correntes superiores à 18 A. Além disso verificou-se que a melhor condição de tratamento, onde o nitrogênio foi implantado continuamente ao longo da profundidade, foi a condição de 26 A (média).

Um grande problema encontrado nos tratamentos 3IP no interior de tubos contínuos de aço inoxidável AISI 304 foi a alta taxa de *sputtering* deste material, apesar de alcançar nesta configuração de tubos uma elevada temperatura de tratamento. Como podemos verificar na Figura 5.10, onde são apresentado o perfil de deposição do ferro como material contaminante nas amostras de Ti-6Al-

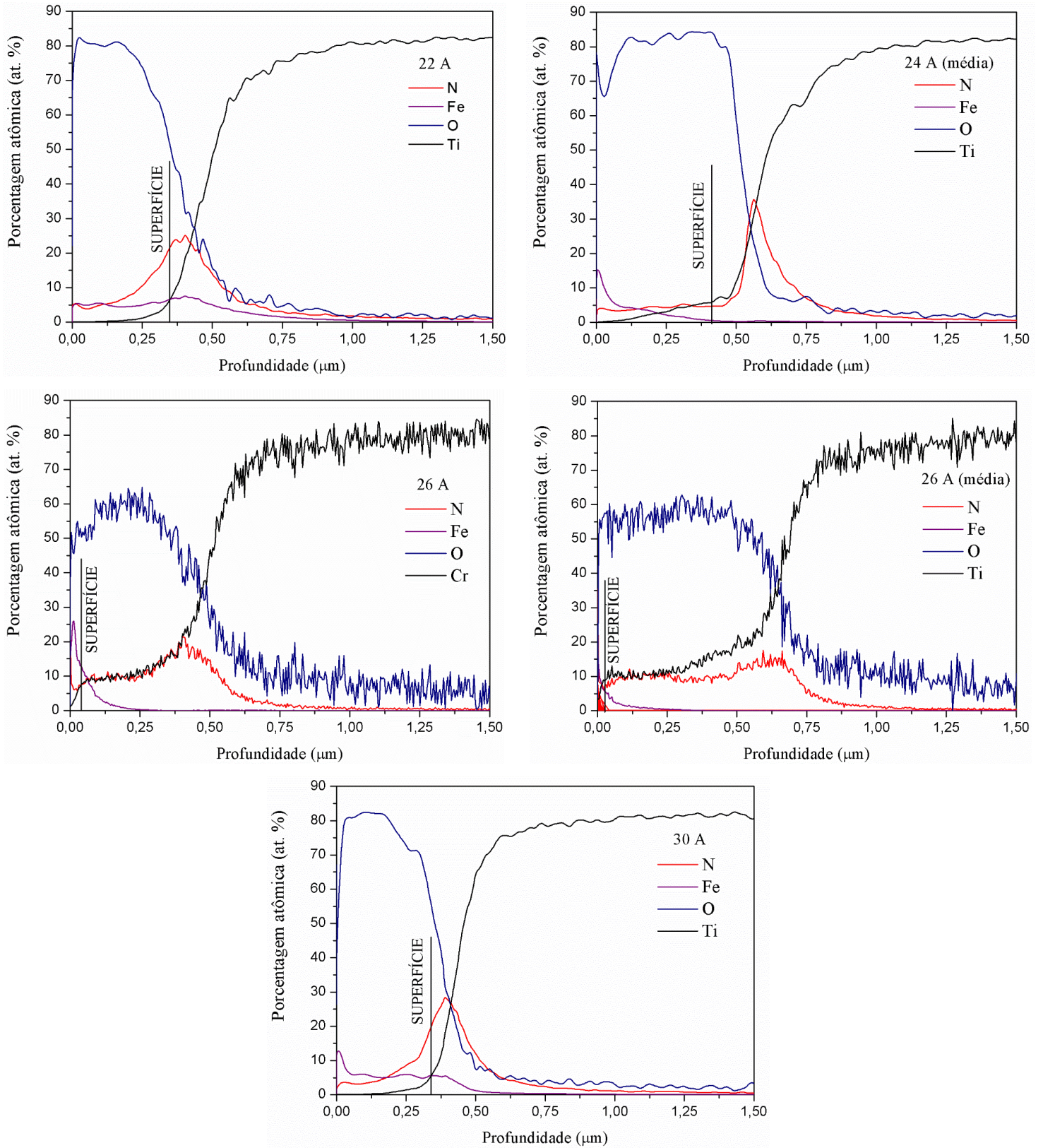
4V verificou-se uma elevada camada de deposição deste elemento, tendo um valor muito próximo ao obtido nos perfis apresentados anteriormente [9]. Verificou-se também que a porcentagem máxima de ferro foi obtida próxima a superfície e conforme a profundidade vai aumentando essa porcentagem foi reduzida drasticamente.

Figura 5.10 - Perfis de implantação de nitrogênio nas amostras de Ti-6Al-4V dispostas no interior do tubo de SS304 de 1,1 cm \varnothing , nas condições 3IP da Tabela 5.2.



(continua)

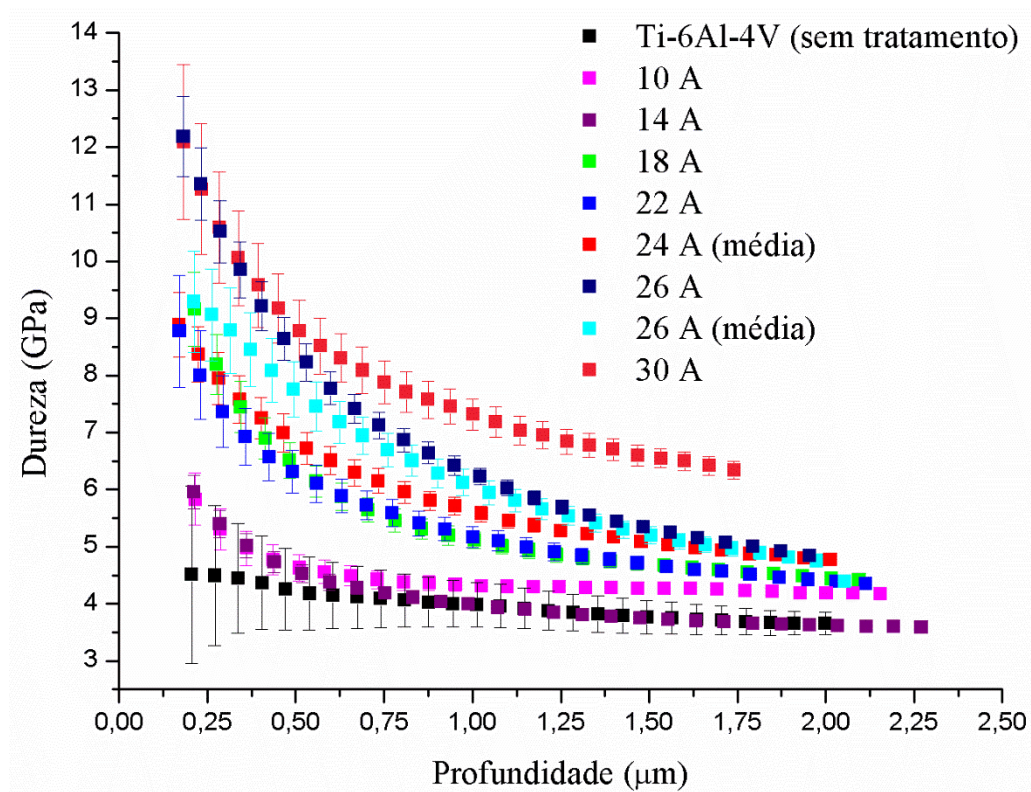
Figura 5.10 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

Os resultados de nanoindentação em várias amostras de Ti-6Al-4V usadas como monitores dos tratamentos 3IP em tubo de aço inoxidável AISI 304 são mostrados na Figura 5.11. As medidas de dureza QCSM mostram o efeito do tratamento superficial com nitrogênio na melhoria da dureza para o Ti-6Al-4V.

Figura 5.11 - Ensaio de nanoindentação nas amostras de Ti-6Al-4V dispostas no interior do tubo de SS304 de 1,1 cm \varnothing , nas condições 3IP mostradas na Tabela 5.2.



Fonte: Produção do autor.

A amostra de referência (sem tratamento) apresenta uma dureza superficial máxima de 4,5 GPa. Para o tratamento realizado em baixas correntes (10 e 14 A), verificou-se que a dureza máxima obtida foi de 5,8 e 5,9 GPa respectivamente, conforme discutido anteriormente. Nessas correntes de tratamento ocorreu o fenômeno da sobreposição das bainhas de plasma o qual não permite uma implantação/difusão de nitrogênio eficiente de nitrogênio. Conforme houve o aumento da corrente de tratamento podemos observar um aumento da dureza máxima em aproximadamente 1,5 vezes para a condição de tratamento de 18 A quando comparada ao tratamento em 14 A. Podemos

confirmar então que em tratamentos 3IP de nitrogênio em tubo de 1,1 cm, em temperaturas superiores à 700 °C, a implantação/difusão de nitrogênio foi efetiva, levando a dureza superficial máxima de 12,2 GPa, o que confirma que nessas condições de corrente o fenômeno das sobreposição das bainhas de plasma foi suplantado.

Este trabalho preenche uma lacuna existente na literatura, para tubos de pequenos diâmetros, devido à problemática da sobreposição das bainhas. Através do mapeamento bidimensional realizado no interior de tubos de pequeno diâmetro, 1,1 cm, foi possível identificar claramente as condições de sobreposição das bainhas de plasma, ou seja, as condições onde foi possível realizar o tratamento 3IP de nitrogênio no interior desses tubos. Para que esse fenômeno seja suplantado, o tratamento deve ser realizado aplicando-se correntes mais elevadas e utilizando uma extremidade do tubo fechada.

5.2 Tratamentos em tubos espirais de 4,0 cm de diâmetro

A ideia de se explorar uma nova configuração de descarga de catodo oco dentro de tubos metálicos surgiu devido ao fato de se identificar uma alta concentração de material contaminante após o tratamento 3IP de nitrogênio no interior de tubos de aço inoxidável. Isso ocorreu porque, além da implantação, está ocorrendo também o *sputtering* da parede do tubo durante os tratamentos. Tendo em vista essa problemática, buscou-se uma alternativa para diminuir a área superficial deste tubo. Assim, o tubo em espiral foi produzido a partir de um fio de aço inoxidável AISI 308 L e enrolado de modo que o diâmetro fosse de 4,0 cm e de comprimento de 20 cm. Uma emenda no fio se faz necessária. Os resultados obtidos nas diferentes configurações testadas deste tipo de tubo são apresentados nos tópicos a seguir.

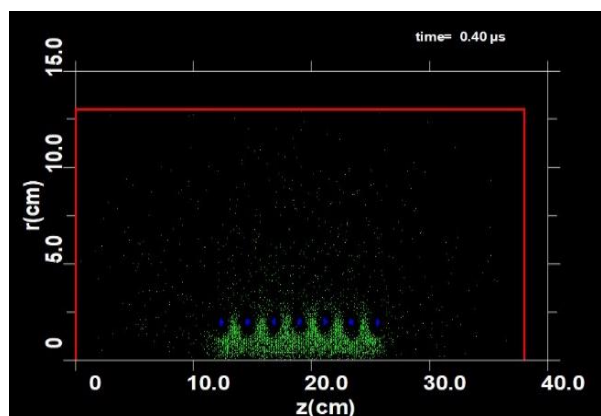
5.2.1 Configuração # B1

Uma nova configuração de tubos foi estudada, por este motivo foi necessária a realização de uma otimização do processo 3IP, como descrito no apêndice A. Primeiramente, foi testada a utilização da configuração de tubo espiral com as duas extremidades abertas. O objetivo foi de acender uma descarga de catodo oco no interior desse tubo e verificar se as vantagens que foram idealizadas para

esta configuração estariam de fato corretas. Essa configuração apresentou algumas vantagens, como: possibilidade do campo elétrico penetrar em todas as direções desta geometria tubular e da redução de *sputtering*, os quais possibilitaram um tratamento de nitrogênio mais efetivo nos fios e peças usando o plasma que está escapando do catodo oco.

Como esta configuração a ser testada foi totalmente diferente das configurações adotadas anteriormente, foi realizada uma simulação no software KARAT, pelo Dr. Elver J. D. M. Pillaca, a fim de identificar o passo ideal entre as espiras para que haja o rompimento da descarga de plasma. Sendo assim, segundo a simulação mostrada na Figura 5.12, onde os pontos azuis representam as espiras do tubo e os pontos verdes o confinamento do plasma no interior dessa configuração, foi identificado que o espaçamento entre as espiras deve ser menor que 2,0 cm para ter um alto confinamento do plasma. Porém, também era desejada uma alta densidade do plasma. Ou seja, além do espaçamento entre os fios, a densidade do plasma influenciaria diretamente no confinamento do plasma para que esta nova configuração funcionasse. Após a obtenção deste dado, optou-se por adotar um espaçamento entre as espiras de aproximadamente 1 cm.

Figura 5.12 - Simulação do passo entre os fios realizada no software KARAT.



Fonte: [50].

Após realizar-se a otimização das condições ideais para o tratamento, as quais estão descritas no Apêndice A, o anteparo de aço inoxidável AISI 304 aterrado foi posicionado a 4,0 cm da extremidade da espiral, contendo uma lâmina de

silício para realizar o mapeamento bidimensional nesta configuração. Na Tabela 5.3 são apresentados os parâmetros utilizados para a realização do tratamento.

Tabela 5.3 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.

	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
Pressão de trabalho (mbar)	$5,0 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	10	60
Largura de pulso(μ s)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	1,6	4,1
Corrente (A)	4,0	5,0

Fonte: Produção do autor.

Na figura 5.13 é apresentada a foto do tubo espiral para o confinamento do plasma no sistema 3IP-LAP, com a presença de plasma. Observou-se na lâmina de silício o reflexo do tubo e do plasma. Também, pode-se ver o plasma confinado no interior do tubo espiral. Esta imagem pode ser confrontada com os resultados de deposição que serão mostrados adiante.

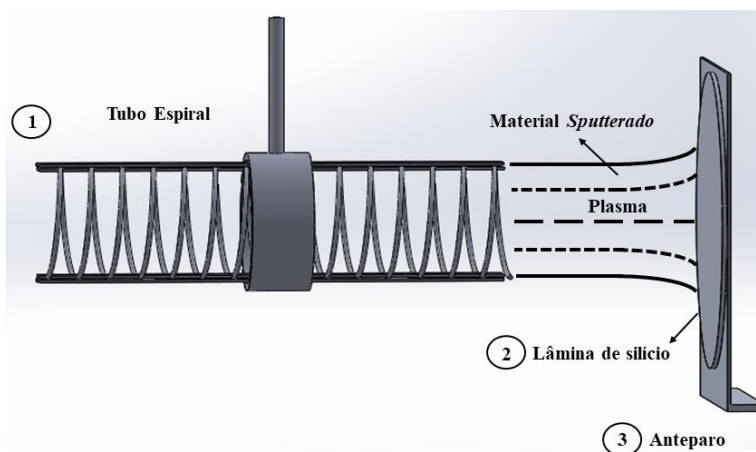
Figura 5.13 - Foto lateral do plasma do tubo espiral, com imagem refletida na lâmina de silício, para caso com corrente de 5 A, por 1 h.



Fonte: Produção do autor.

Um esquema simplificado do tubo espiral que é montado no interior da câmara de 30 litros é apresentado na Figura 5.14. Manteve-se o esquema do diagnóstico da deposição bidimensional no anteparo, de aço inoxidável AISI 304, onde foi colocada a lâmina de silício que foi analisado posteriormente por MEV-EC.

Figura 5.14 - Esquema de montagem do tubo espiral e anteparo com a lâmina de silício usado no mapeamento bidimensional do plasma.



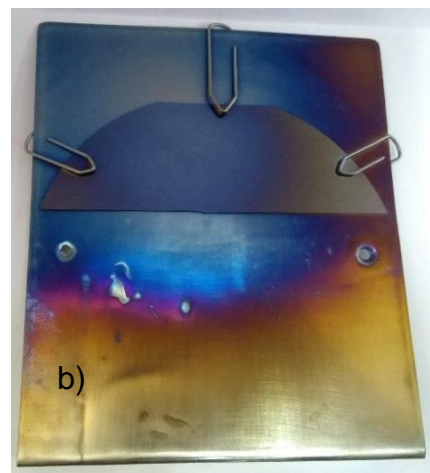
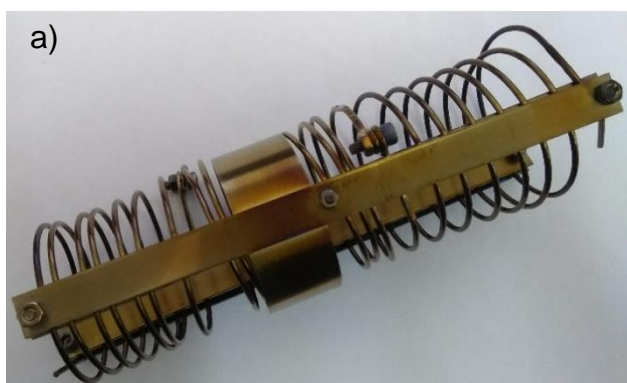
Fonte: Produção do autor.

O mesmo tipo de avaliação do padrão de deposição que foi realizado sistematicamente no tubo de 1,1 cm de diâmetro foi realizado para o tratamento no tubo espiral. Nesta dimensão de tubo adotada (4,0 cm) foi mais difícil ocorrer o fenômeno de sobreposição das bainhas de plasma, como visto em tubos contínuos [1]. Porém nesta nova configuração, existe um espaçamento entre os fios que compõem o tubo. Sendo assim, fez-se necessário verificar se não havia nenhum tipo de sobreposição das bainhas de plasma entre esses fios. Para esse mapeamento a lâmina de silício e o anteparo de aço inoxidável AISI 304 aterrados foram posicionados a 4 cm de distância da extremidade do tubo espiral.

O padrão de deposição para essa nova configuração após o tratamento é apresentado na Figura 5.15. Esperava-se observar pouco *sputtering* neste tratamento 3IP, pois a superfície interna do tubo espiral foi menor, cerca de 1/5 a 1/10, do que a do tubo contínuo. Porém, não foi isto que foi observado ao retirar a lâmina de silício após o tratamento, e verificou-se que a mesma ficou bem-marcada. Essa alta deposição na lâmina de silício pode ter ocorrido devido ao

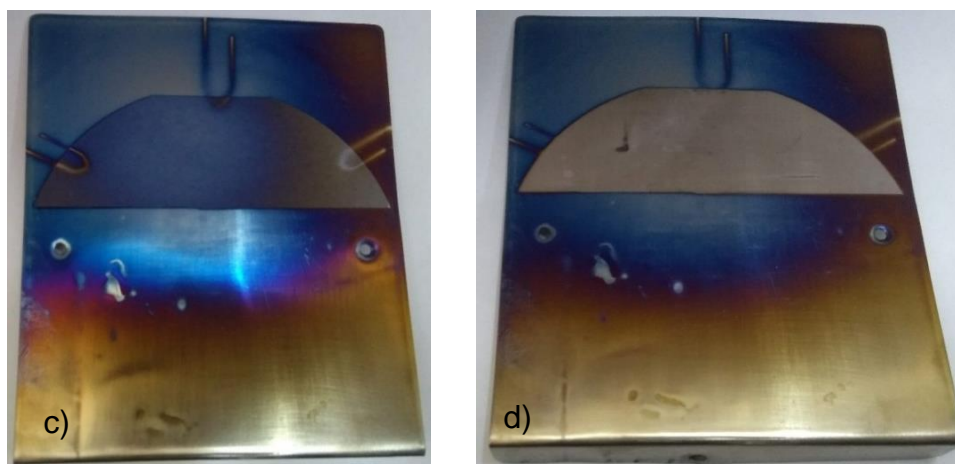
alto *sputtering* das superfícies dos fios, formando um padrão de deposição bastante visível (círculos com parte externa bem marrom escura e a parte central azulada e clara). Observou-se também que a lâmina de silício deixou uma sombra bastante pronunciada no anteparo de aço inoxidável AISI 304 que segurava a lâmina de silício. Estas marcas eram bem maiores que na própria lâmina de silício. Provavelmente, o silício foi menos sensível que o anteparo de aço inoxidável AISI 304, apesar de ter superfície bem mais polida. Entretanto, verificamos em experimentos anteriores que nas imagens de MEV-EC que a lâmina de silício apresenta superfície com qualidade superior à do anteparo de aço inoxidável AISI 304 quanto ao polimento, clivagem, entre outras qualidades. Então, especula-se que a energia do plasma que atinge o anteparo neste caso foi bastante baixa marcando diferentemente a lâmina e o anteparo de aço inoxidável.

Figura 5.15 - Fotos obtidas do tubo espiral e anteparo após o tratamento 3IP, com 5 A:
a) tubo espiral; b) deposição no anteparo com lâmina de silício; c) idem b, sem os cliques; e d) imagem de sombra da lâmina de silício no anteparo.



(continua)

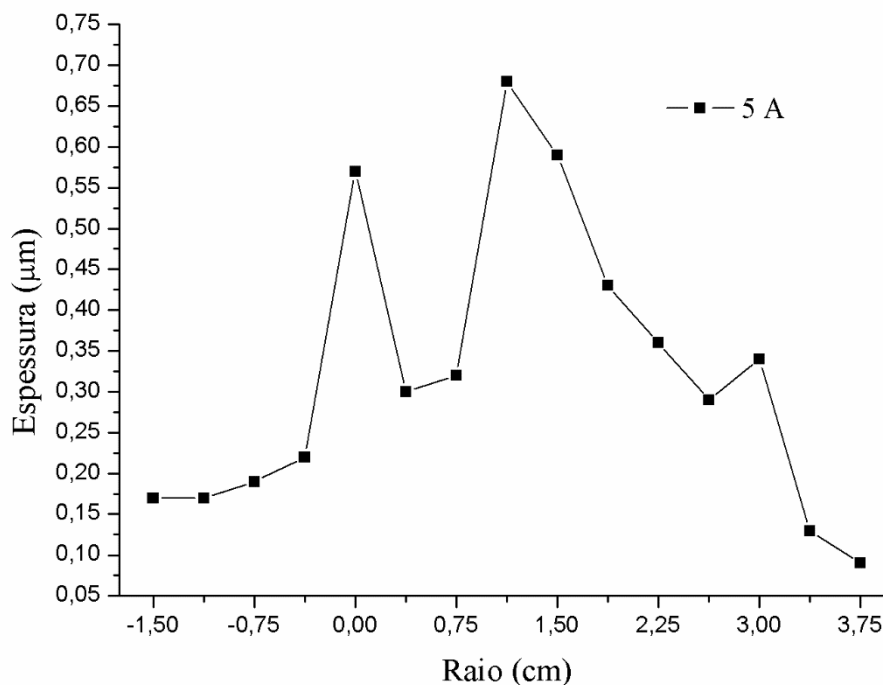
Figura 5.15 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

Uma análise mais detalhada das espessuras dos filmes depositados sobre as lâminas de silício foi realizada através de imagens por MEV-EC. As espessuras dos filmes *versus* o raio dos padrões deixados nas lâminas são apresentadas na Figura 5.16. Neste mapeamento de padrão de deposição foi observado que os dados se mostram condizentes com o padrão deixado no silício. Para o caso do tratamento realizado com baixa corrente (5 A) verificou-se que a espessura da camada depositada sobre o silício ficou abaixo de 750 nm. Além disso também se verificou que a deposição não foi uniforme. É normal que o centro da lâmina de silício (1,5 cm) tenha mais deposição; no entanto, vemos que em outras regiões também ocorreu o aumento da espessura. Isso se deve a três fatores: não uniformidade do plasma; o espaçamento não uniforme entre as espiras que compõem o tubo espiral, devido à dificuldade de conformação, e à sobreposição da bainha entre os fios.

Figura 5.16 - Espessuras médias (em μm) de deposições na lâmina de silício medidas por MEV-EC versus distâncias do centro dos círculos (em cm) da deposição a 0,0 cm.



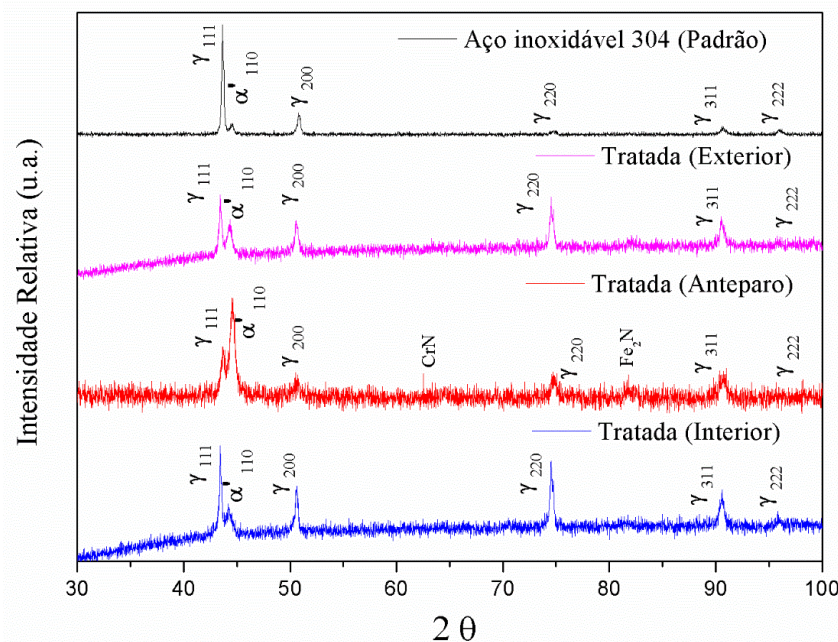
Fonte: Produção do autor.

A análise de DRX de fragmentos da chapa de aço inoxidável AISI 304 que estruturava o tubo espiral (vide configuração #B2 da Tabela 4.1) mostrou que a implantação de nitrogênio foi baixa (apesar desse suporte ter atingido 400 °C), como indicado no difratograma de Raio-X da Figura 5.17.

Para esta condição não foi possível identificar claramente a formação da fase austenita expandida γ_N . É importante salientar que essa chapa cortada não havia sido preparada para tal medida (sem lixamento e polimento) e, portanto, a intensidade da difração foi baixa mascarando as medidas. Pode-se notar a presença da formação das fases de CrN e Fe_2N no anteparo de aço inoxidável AISI 304 onde ocorreu a deposição de Fe, Cr e outros elementos. Provavelmente, neste caso, o plasma que escapou entre os fios foi de baixa densidade e, portanto, ocorreu a sobreposição das bainhas naquela região. Consequentemente, o campo elétrico não foi perpendicular à superfície do fio, levando a uma alta taxa de *sputtering* dos fios. Deste modo, no anteparo, houve

deposição destes compostos, resultantes do *sputtering*, como a imagem da deposição no anteparo mostrou.

Figura 5.17 - Difratoograma de Raios X de fragmentos do suporte estruturante do tubo espiral e do anteparo posicionado à 4,0 cm de distância da extremidade do tubo. Sendo a fase γ referente à austenita e a fase α' à martensita.



Fonte: Produção do autor.

É possível que, com o aumento da corrente e moderada densidade próximo aos fios, a sobreposição seja suplantada e, por conseguinte, o campo elétrico se torne perpendicular a eles, reduzindo-se o *sputtering*. Neste caso, acredita-se que não será possível obter um padrão de deposição na lâmina de silício tão marcante.

Para a interpretação deste resultado no anteparo devemos considerar duas distâncias críticas: a distância de sobreposição das bainhas de plasma no tubo espiral e a distância de sobreposição entre os passos do fio do tubo espiral.

Do ponto de vista da distância de sobreposição das bainhas “nas paredes” do tubo, isto não seria problema, pois o tubo tem um diâmetro (4 cm) muito maior do que a espessura calculada para a bainha (0,5 cm). Assim, considerando o diâmetro do tubo espiral, os íons aproveitariam o total de energia dos pulsos aplicados. O efeito do *etching* no anteparo pelo plasma parece bem maior do

que o verificado com tubo de 1,1 cm de diâmetro. Entretanto, neste caso, o anteparo estava a 4,0 cm de distância da extremidade do tubo (e não 7,0 cm, como no caso de 1,1 cm de diâmetro). Outro ponto de vista, levando-se em consideração a distância entre as espiras, é que o plasma que escapa entre elas possui uma baixa densidade. Isto resultaria em sobreposição das bainhas entre eles [51]. Conseqüentemente, o campo elétrico pode não ser perpendicular à superfície do fio, o que resultaria no maior *sputtering* observado.

Pelas deposições observadas no anteparo, com alta deposição neste caso de corrente baixa, um campo elétrico tangencial ao fio pode estar surgindo e favorecendo a sobreposição da bainha entre os passos do fio. A densidade do plasma na região entre espiras parece baixa, e as temperaturas não alcançam valores muito altos.

5.2.2 Configuração # B2


Uma nova configuração do tubo espiral foi adotada visto que a corrente máxima atingida foi de 8 A com ambas as extremidades do tubo abertas, mesmo com altas tensões. Talvez fosse o esperado que não fosse possível atingir altas correntes de tratamento, pois a superfície para emissão de elétrons secundários pelos fios é muito pequena.

5.2.2.1 Tratamento sem amostras

Partiu-se então para a configuração onde uma extremidade do tubo foi fechada com o auxílio de uma tampa, a fim de aumentar a corrente de tratamento. Os dados da otimização desta nova configuração estão apresentados no Apêndice A.

Após a otimização do sistema foi então realizado um tratamento de implantação de nitrogênio durante 1 hora. Os parâmetros utilizados para tal tratamento são apresentados na Tabela 5.4, mostrada abaixo.

Tabela 5.4 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral com uma extremidade fechada.



	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
Pressão de trabalho (mbar)	$5,2 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	10	60
Largura de pulso(μs)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	1,1	3,3
Corrente (A)	6	12

Fonte: Produção do autor.

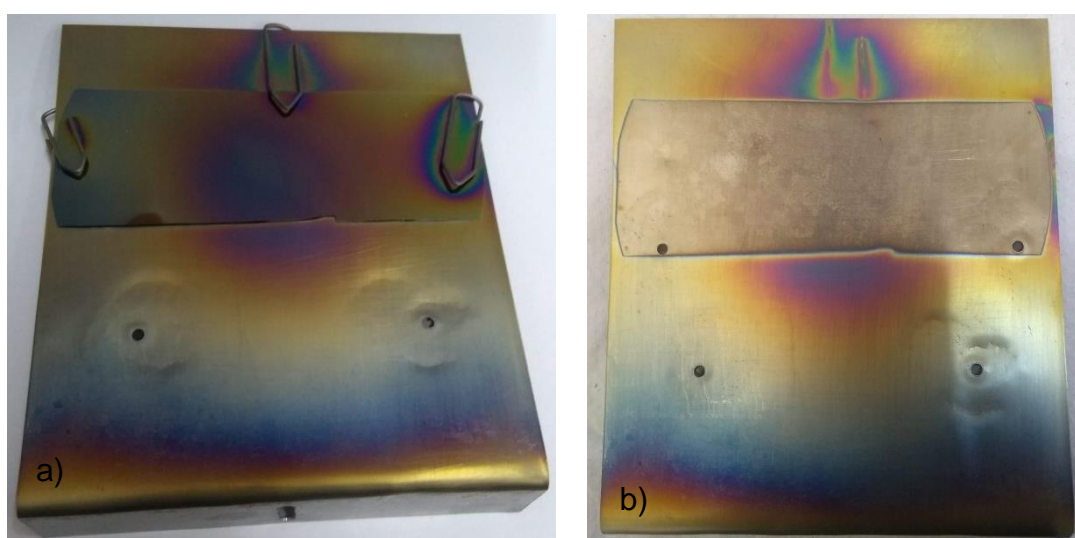
A partir desse resultado pode-se comparar o que aconteceu no anteparo com correntes de 5 e 12 A. Um fato positivo para este tratamento foi que a temperatura atingiu cerca de 630 °C na região do suporte do fio (como a área do fio é muito pequena, não foi possível saber se este atingiu a mesma temperatura do suporte utilizando o pirômetro óptico). Após o desligamento do plasma, pôde-se ver a cor rubra do suporte, confirmando a alta temperatura medida pelo pirômetro no interior do tubo espiral (provavelmente próximo a 700 °C). Como os fios estão conectados àquela chapa, pode-se esperar que as temperaturas dos fios sejam também daquela ordem.

Além de auxiliar no aumento da temperatura, a tampa também contribuiu para o aumento de elétrons secundários e conseqüentemente, o aumento da densidade do plasma dentro do tubo espiral, resultando assim em corrente mais alta, atingindo 12 A.

Após o tratamento, pôde-se observar na lâmina de silício do anteparo que o tratamento com alta corrente resultou em pouca deposição (no anteparo e na lâmina de silício) quando comparado ao caso da baixa corrente. A imagem do anteparo com a lâmina de silício após o tratamento pode ser vista na Figura 5.18. Então, no caso do tratamento em alta corrente ocorreu uma redução drástica na deposição, e isso mostra que para essa condição houve pouco *sputtering* entre os fios que compõem o tubo espiral. Este resultado auxiliou na concepção de um

modelo de plasma de catodo oco sem a sobreposição das bainhas de plasma entre os fios, nem a sobreposição no tubo espiral. Consequentemente, o campo elétrico para esta condição foi perpendicular ao fio quando o plasma foi acionado, no caso de alta corrente. Além de que, para esta configuração, a implantação foi alta e o *sputtering* foi diminuído, quando comparado ao caso de baixa corrente com campos elétricos tangenciais aos fios.

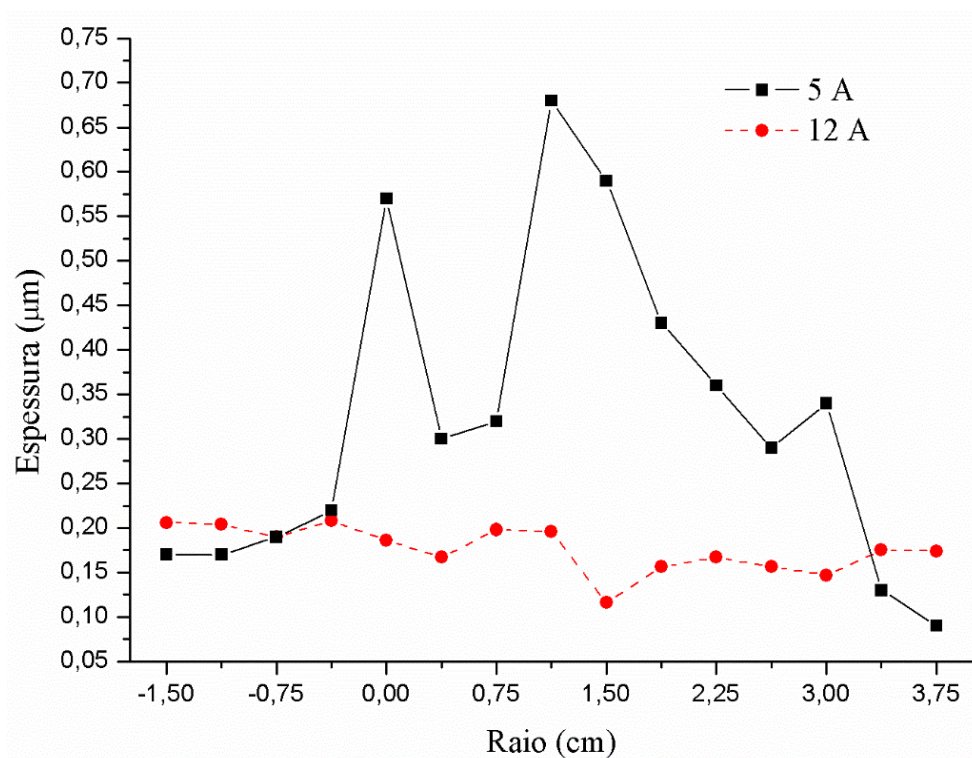
Figura 5.18 - Imagens obtidas para o caso do tubo espiral e anteparo bombardeado por plasma, após o tratamento com 12 A: a) deposição no anteparo e lâmina de silício e b) deposição no anteparo.



Fonte: Produção do autor.

A análise das espessuras dos filmes depositados sobre as lâminas de silício pode ser observada na Figura 5.19, onde é comparada a deposição para o caso de baixa corrente e de alta corrente. Conforme mostrado anteriormente, para o caso de menor corrente (5 A) e com as duas extremidades do tubo abertas, verificou-se que a deposição não foi uniforme, e isto se deve a diferentes fatores como o fato do plasma não ser uniforme, a não uniformidade da montagem do tubo espiral em passo de exatamente 1 cm e principalmente à sobreposição das bainhas entre os fios. Porém, para a condição de maior corrente (12 A) o fenômeno de sobreposição de bainhas foi suplantado e, consequentemente, a taxa de deposição foi menor, como podemos observar no gráfico. Nesta corrente de tratamento também verificamos uma uniformidade de espessura, mas com uma deposição bem menor do que para o caso de corrente baixa.

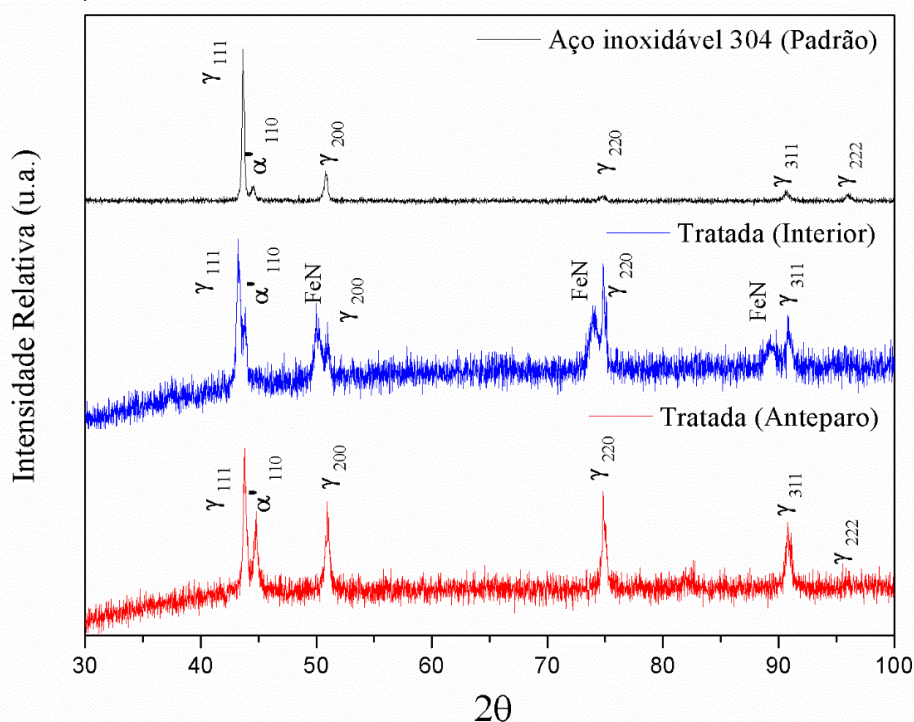
Figura 5.19 - Espessuras médias (em μm) de deposições na lâmina de silício medidas por MEV-EC versus distâncias do centro dos círculos (em cm) da deposição a 0,0 cm.



Fonte: Produção do autor.

Mais uma vez, um fragmento da chapa de aço inoxidável AISI 304 que separa e fixa as espiras foi retirada e analisada por difratometria de raios X (Figura 5.20) e foi possível observar que para essa configuração houve a formação de nitretos (picos alargados no lado esquerdo de cada pico de γ do aço, exceto para o γ_{111}). Isso reflete e confirma a alta temperatura (superior à 630°C) que se obteve nas chapas de aço inoxidável que sustentava os fios. Como elas ficaram rubras, foi possível que temperaturas ainda maiores tenham sido atingidas durante o 3IP no tubo espiral.

Figura 5.20 - Difratoograma de Raios X no suporte dos fios do tubo espiral e do anteparo posicionado à 4,0 cm de distância da extremidade do tubo. Sendo a fase γ referente à austenita e a fase α' à martensita.



Fonte: Produção do autor.

A partir desse resultado foi possível verificar que esta nova configuração tubular espiral pode ser adotada para o tratamento de nitrogênio em amostras de Ti-6Al-4V.

5.2.2.2 Tratamento com amostras

Visando baixa taxa de *sputtering* e levando em consideração os estudos anteriores realizados, em tubos contínuo de 4,0 cm de diâmetro, verificou-se que para esta dimensão de tubo a ocorrência do fenômeno de sobreposição da bainha de plasma é menor. Sendo assim, visando minimizar o fenômeno, foi utilizada a dimensão de 4,0 cm de diâmetro para o tubo espiral. Esta configuração possui uma menor área superficial em comparação com tubos contínuos. Entretanto, ao realizarmos os experimentos verificamos que apesar de adotarmos uma baixa corrente o *sputtering* ainda era alto, devido à presença da sobreposição da bainha entre as espiras. Tratamentos em baixas correntes mostraram-se favoráveis ao *sputtering* e isto ocorreu devido ao fato do campo elétrico ser tangencial aos fio das espiral. Ao adotar-se correntes mais altas,

verificou-se que este fenômeno foi suplantado havendo uma menor taxa de *sputtering* do material do fio e, conseqüentemente, uma menor deposição no anteparo.

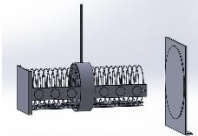
5.2.2.2.1 Tratamento com corrente de 8 A

Nos estudos anteriores de mapeamento bidimensional com tubos contínuos de 1.1 cm de diâmetro verificamos que o fenômeno de sobreposição da bainha foi bastante diferente, ou seja, neste caso foi necessária a utilização de altas correntes para que a condição de sobreposição de bainha fosse suplantada. Obteve-se assim uma implantação elevada e uma alta taxa de *sputtering* (maior área exposta do tubo) e de deposição. Porém, para os tratamentos realizados em baixas correntes houve a sobreposição da bainha de plasma, e isto ocorreu devido ao fato de termos uma bainha espessa com baixa densidade o que facilita a ocorrência deste fenômeno.

Neste novo tratamento foram dispostas as amostras de aço inoxidável AISI 304 e Ti-6Al-4V e lâminas de silício de forma intercalada no interior e exterior do tubo espiral. Estas amostras foram fixadas com o auxílio de um porta-amostras. No anteparo também foram dispostas amostras de aço e Ti-6Al-4V, além de $\frac{1}{4}$ de lâmina de silício para que fosse possível realizar o mapeamento bidimensional da deposição nesta condição. Uma dificuldade no ajuste de altura durante montagem do anteparo no interior da câmara foi encontrada, uma vez que ao utilizar-se o anteparo carregado de amostras esse ajuste foi modificado para que todas as amostras fossem expostas à pluma de plasma. Sendo assim, a distância utilizada para que a pluma de plasma atingisse o anteparo por completo foi de 7 cm. Os parâmetros adotados para o tratamento de nitrogênio com amostras estão descritos na Tabela 5.5.

Na Figura 5.21 pode-se observar a montagem do tubo espiral com as amostras, com e sem a presença do plasma. Pode-se ver claramente que o plasma fica bem confinado no interior do tubo.

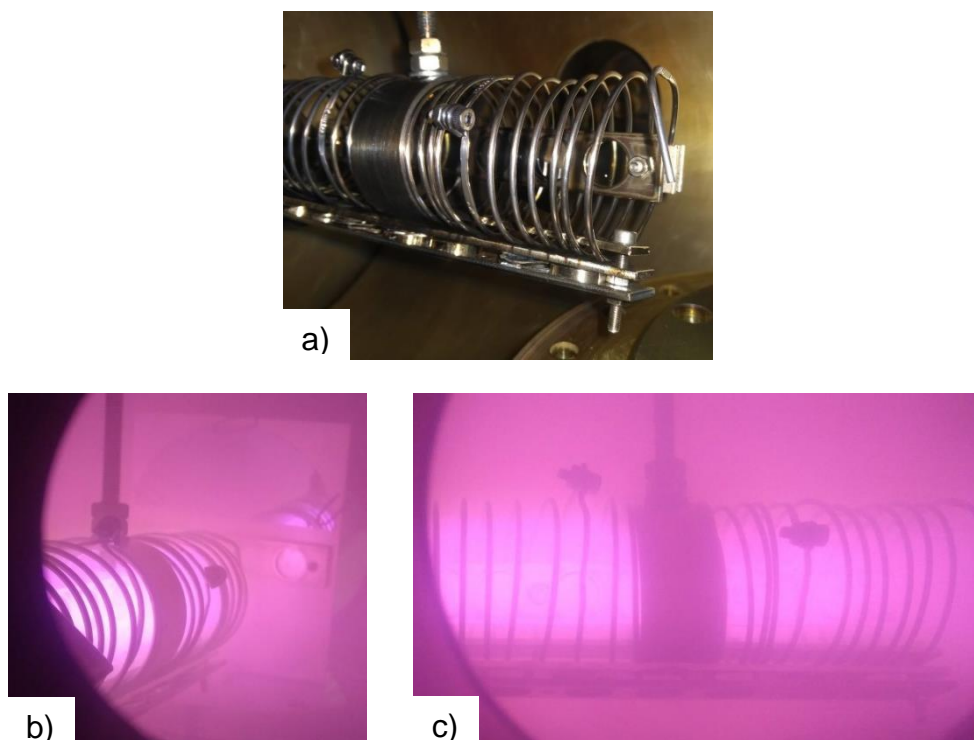
Tabela 5.5 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.



	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
Pressão de trabalho (mbar)	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	10	60
Largura de pulso(μ s)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	3,1	5,7
Corrente (A)	4	8
Temperatura máxima (°C)	-	500

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.21 - Imagens do tubo espiral com amostras: (a) sem a presença de plasma, (b) com plasma, vista posterior e (c) com plasma vista lateral.

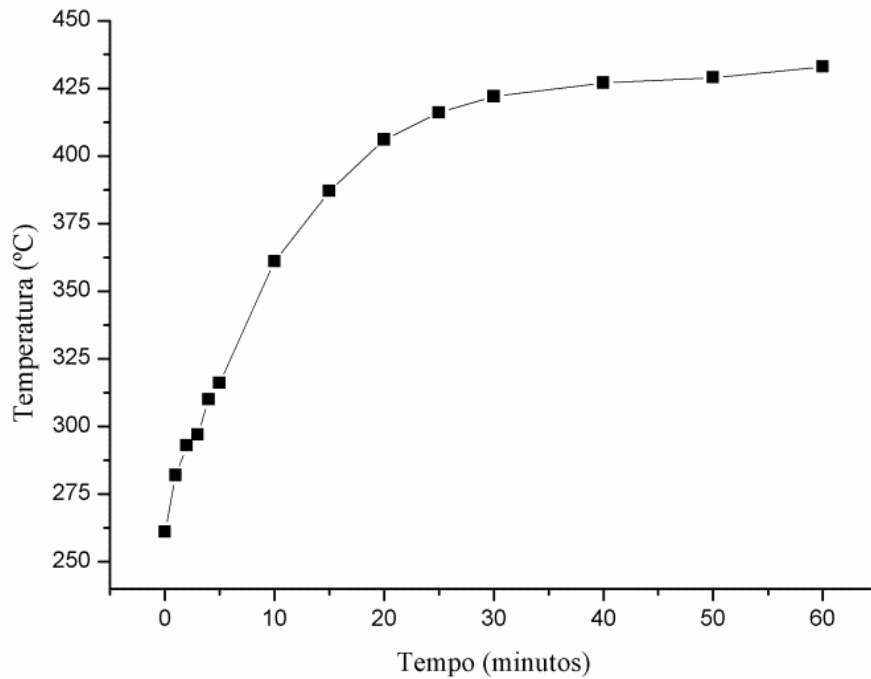


Fonte: Produção do autor.

Foi realizado um mapeamento da temperatura durante a realização do tratamento, o qual é apresentado na Figura 5.22. A temperatura foi medida no anel que prende o tubo ao passador e também tentou-se realizar a medição da temperatura nas amostras, contudo, houve uma grande dificuldade na

visualização devido ao plasma gerado no interior do tubo apresentar alta luminosidade. Verificou-se que até 30 minutos houve o aumento da temperatura de tratamento e após esse tempo a temperatura permanece praticamente constante.

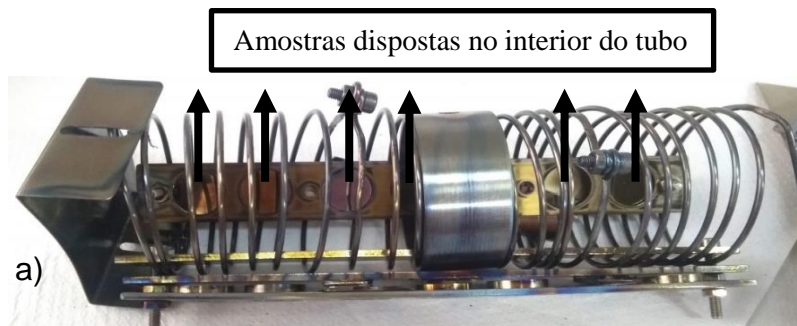
Figura 5.22 - Mapeamento da temperatura de tratamento.



Fonte: Produção do autor.

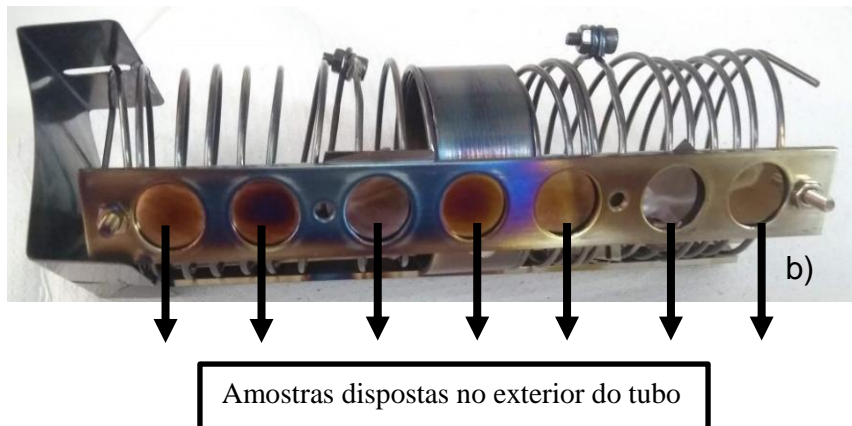
As imagens apresentadas na Figura 5.23 mostram marcações resultantes do tratamento nas amostras no interior e exterior do tubo.

Figura 5.23 - Fotos obtidos da deposição nos alvos bombardeados por plasma, após o tratamento acima: a) deposição nas amostras disposta no interior do tubo, b) amostras dispostas no exterior do tubo.



(continua)

Figura 5.23 - Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

Houve uma diferença entre as marcações na lâmina de silício em diferentes correntes de tratamentos. Para correntes mais elevadas (12 A) verificou-se uma menor marcação na lâmina, quando comparado ao tratamento com menor corrente (6 A). Isto ocorreu devido ao fenômeno de sobreposição da bainha de plasma. Na condição intermediária (8 A) não foi possível observar a marcação a olho nu (Figura 5.24).

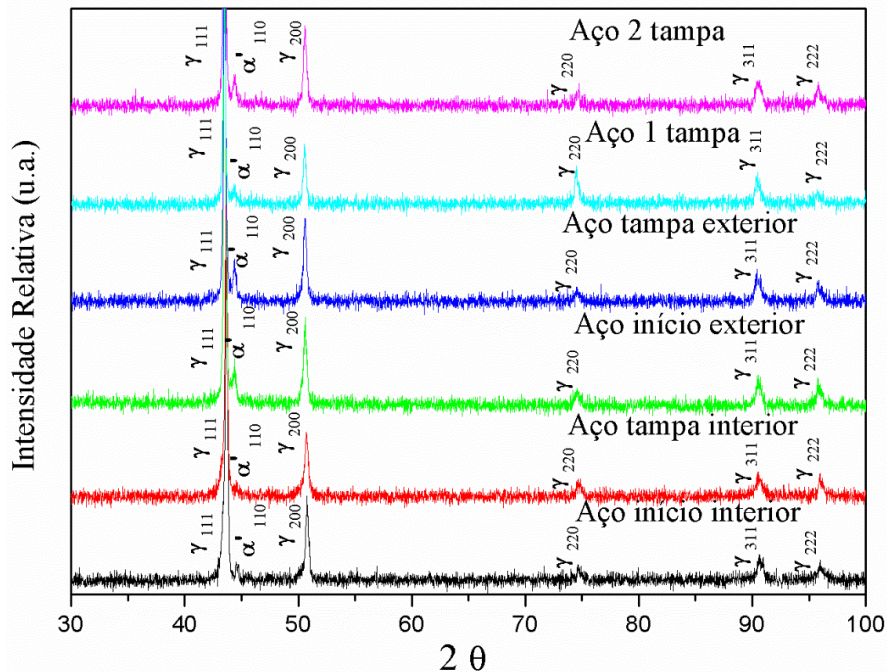
Figura 5.24 - Imagem do anteparo com lâmina de silício após o tratamento com 8 A.



Fonte: Produção do autor.

Apesar da temperatura obtida no tratamento viabilizar a formação da fase austenita expandida e nitreto de cromo, verificou-se a partir dos resultados dos difratograma de raios X das amostras de aço inoxidável AISI 304, apresentados na Figura 5.25, que não houve a formação de nenhuma nova fase. Provavelmente, ocorreu a diluição destas fases, sendo assim não foi possível identificar sua formação.

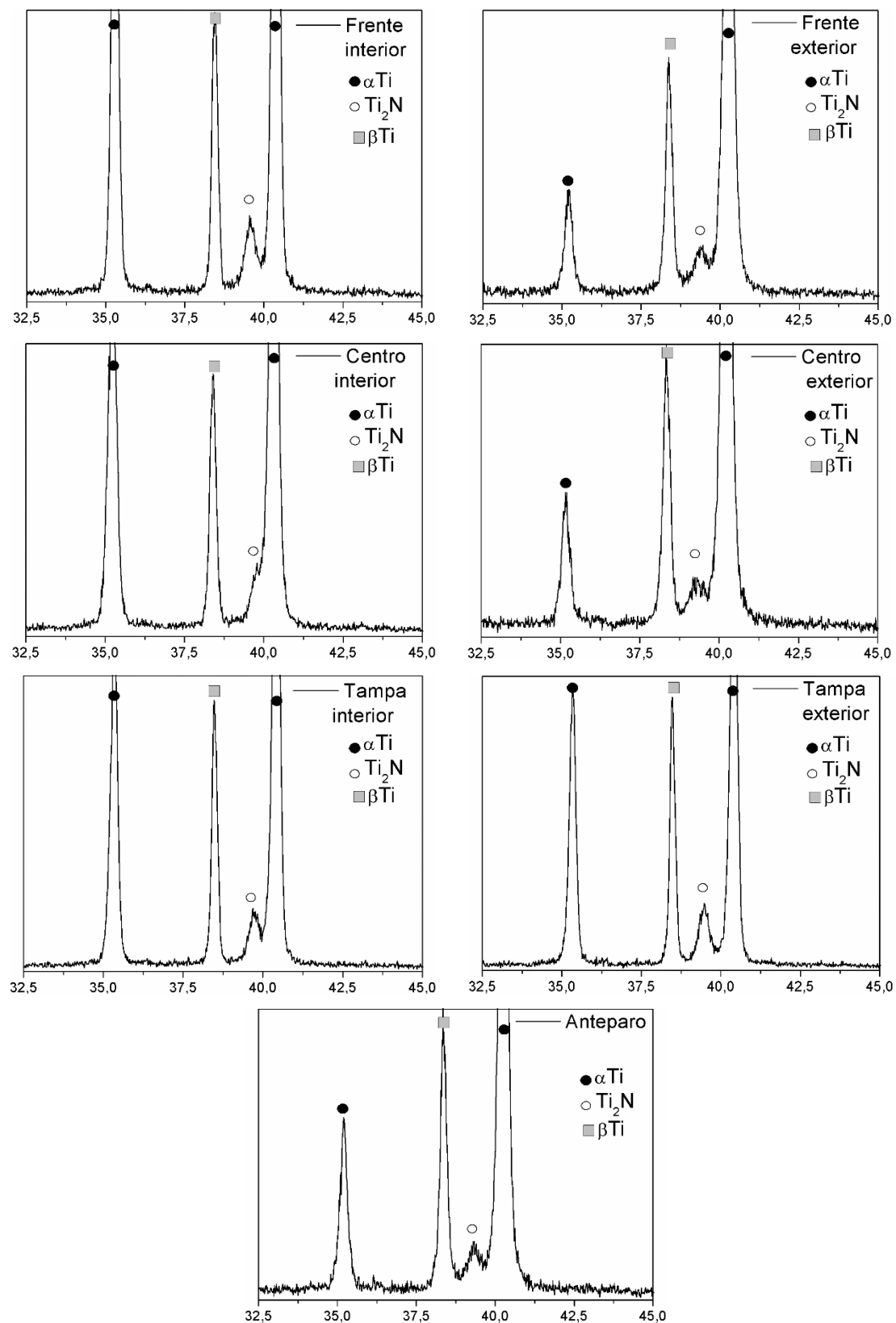
Figura 5.25 - Difratograma de Raios X das amostras de aço inoxidável AISI 304 em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio. Sendo a fase γ referente à austenita e a fase α' à martensita.



Fonte: Produção do autor.

Após o tratamento foi verificado através do Difratograma de Raios X (Figura 5.26) que houve a formação de nitreto de titânio (Ti_2N) para todas as amostras de Ti-6Al-4V tratadas, sendo a entalpia da formação dessa fase é menor do que a fase TiN. A temperatura obtida em tal tratamento foi de $\sim 500^\circ C$. Apesar de ser uma temperatura razoavelmente elevada não foi possível a obtenção da fase TiN, sendo esta fase formada em temperaturas superiores a $650^\circ C$. Devido à grande dificuldade na medição da temperatura nas amostras no decorrer do tratamento não foi possível afirmar que essa temperatura de $500^\circ C$ seja exata.

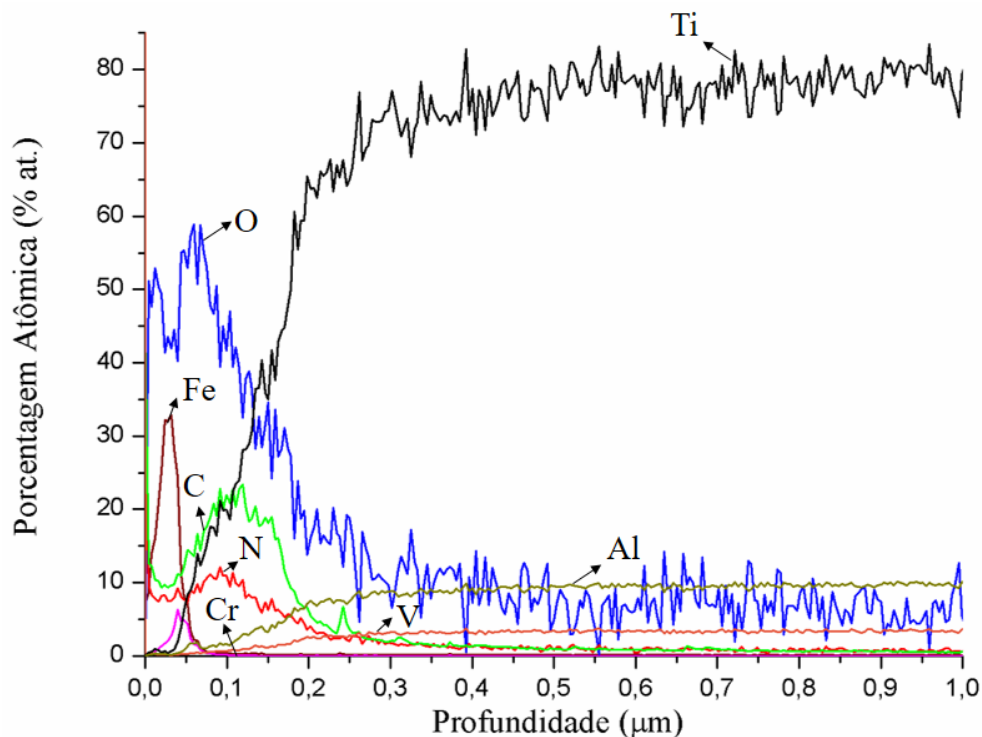
Figura 5.26 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.



Fonte: Produção do autor.

Os perfis de implantação na amostra de Ti-6Al-4V posicionada no interior do tubo é apresentado na Figura 5.27. Observou-se que houve uma implantação/difusão de nitrogênio de cerca de 0,4 μm com uma porcentagem de ~12%. Esse resultado foi bem menor quando comparado aos tratamentos com o tubo contínuo de 1,1 cm de diâmetro. Isso aconteceu porque nessa nova configuração a área superficial interna do tubo exposta foi reduzida drasticamente. Apesar da implantação não apresentar resultados tão impressionantes foi possível verificar que a quantidade de material contaminante que está sendo depositado na amostra foi bem menor quando comparado aos tratamentos com o tubo contínuo, ou seja, 10 vezes menor. Porém, para essa condição, a porcentagem desse material foi alta, provavelmente por conta do anteparo estar disposto a 7 cm de distância da extremidade do tubo, o que faz com que os íons cheguem até o anteparo com alta energia, e conseqüentemente, esse material sofra *sputtering*.

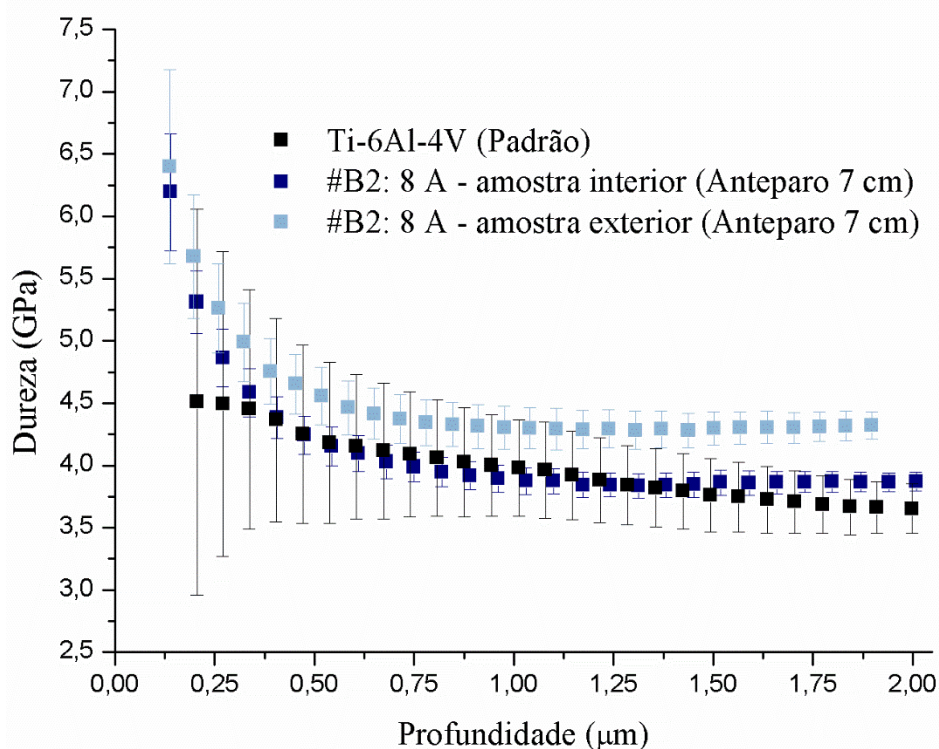
Figura 5.27 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

O resultado do ensaio de nanoindentação para a amostra de Ti-6Al-4V é apresentado na Figura 5.28. Verificou-se que após o tratamento a dureza superficial foi aumentada, ou seja, apesar de não se ter uma implantação tão profunda quanto para o caso do tubo contínuo ainda assim essa implantação está possibilitando o aumento dessa propriedade mecânica. Porém, foi possível notar que esse aumento da dureza ocorreu até $\sim 0,375 \mu\text{m}$ de profundidade e, após essa profundidade a liga de titânio apresenta valores de dureza semelhantes à amostra de referência (sem tratamento). Entretanto, para a amostra disposta no exterior do tubo, o valor de dureza foi maior do que no interior do tubo espiral, isso pode estar ocorrendo provavelmente devido ao campo elétrico ser mais bem definido no exterior do tubo.

Figura 5.28 - Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento de nitrogênio.

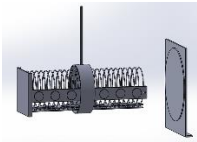


Fonte: Produção do autor.

Esta condição de tratamento utilizando uma corrente de 8 A foi novamente testada, porém agora utilizando uma distância entre o tubo e o anteparo de 4 cm. Verificou-se através dos resultados apresentados anteriormente que ao se

utilizar uma distância de 7 cm, o anteparo fica muito distante do tubo e por este motivo quase não houve marcação no mesmo. Visando verificar se de fato a distância influencia no tratamento das amostras, um novo tratamento na mesma condição foi testado. Os parâmetros adotados para o tratamento de nitrogênio com amostras estão descritos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.



	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N₂
Pressão de trabalho (mbar)	4,0 x 10 ⁻²	9,6 x 10 ⁻²
Tempo de tratamento (min)	10	60
Largura de pulso(μs)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	3,1	6,1
Corrente (A)	4	8
Temperatura máxima (°C)	-	534

Fonte: Produção do autor.

Uma diferença entre as marcações na lâmina de silício em diferentes distâncias entre o tubo espiral e o anteparo foi observada. Para o anteparo disposto a 7 cm de distância do tubo verificou-se uma menor marcação na lâmina (Figura 5.24), quando comparado ao tratamento com uma distância entre anteparo e tubo de 4 cm (Figura 5.29) onde a deposição aumentou significativamente. Ou seja, para esta configuração de tratamento foi necessária uma menor distância entre anteparo e tubo espiral para que o mesmo seja totalmente exposto à pluma de plasma. Quando usamos uma distância maior, a energia dos íons que bombardeiam esta superfície foi reduzida drasticamente.

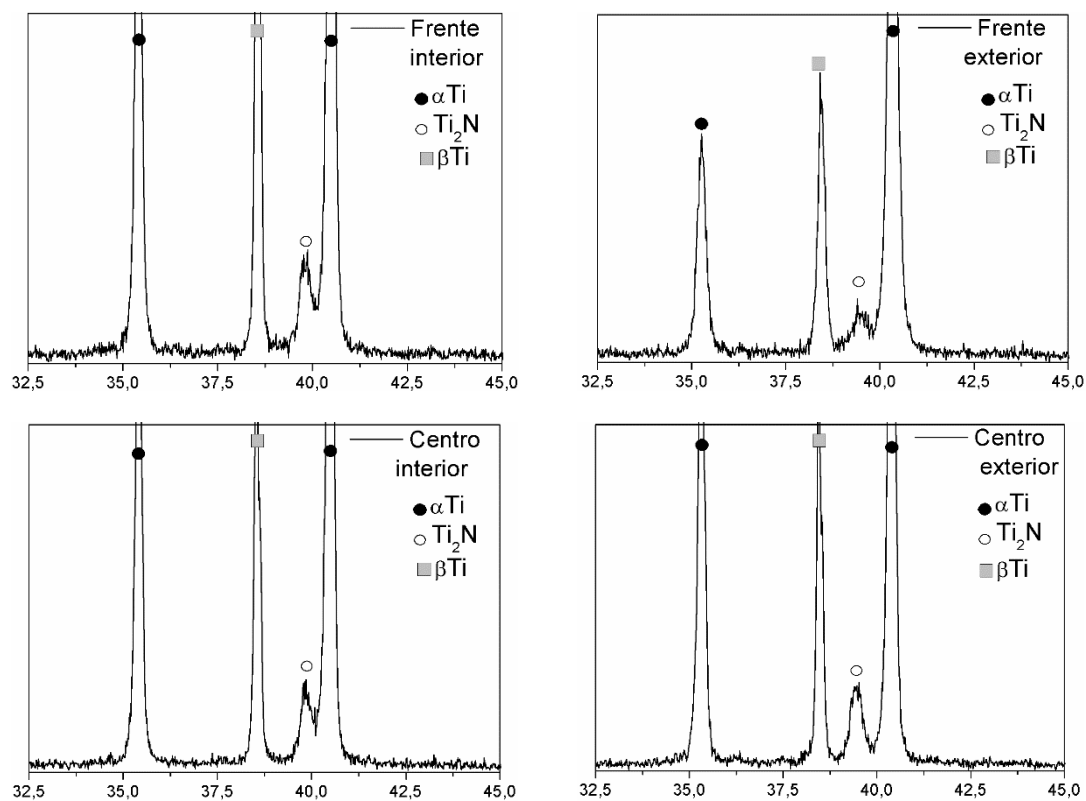
Como verificado no tratamento anterior para esse material não houve a formação de novos picos, devido à dissolução do nitrogênio para o interior das amostras. Entretanto, para as amostras de Ti-6Al-4V (Figura 5.30) foi observada a formação da fase Ti₂N como era esperado, uma vez que para o tratamento em alta corrente houve a formação desta fase. As intensidades deste pico variam de acordo com a posição das amostras no tubo espiral.

Figura 5.29 - Imagens do anteparo com lâmina de silício e amostras metálicas após o tratamento com 8 A, posicionado à 4 cm de distância da extremidade do tubo espiral. A sombra deixada pelo suporte das amostras foi evidenciada.



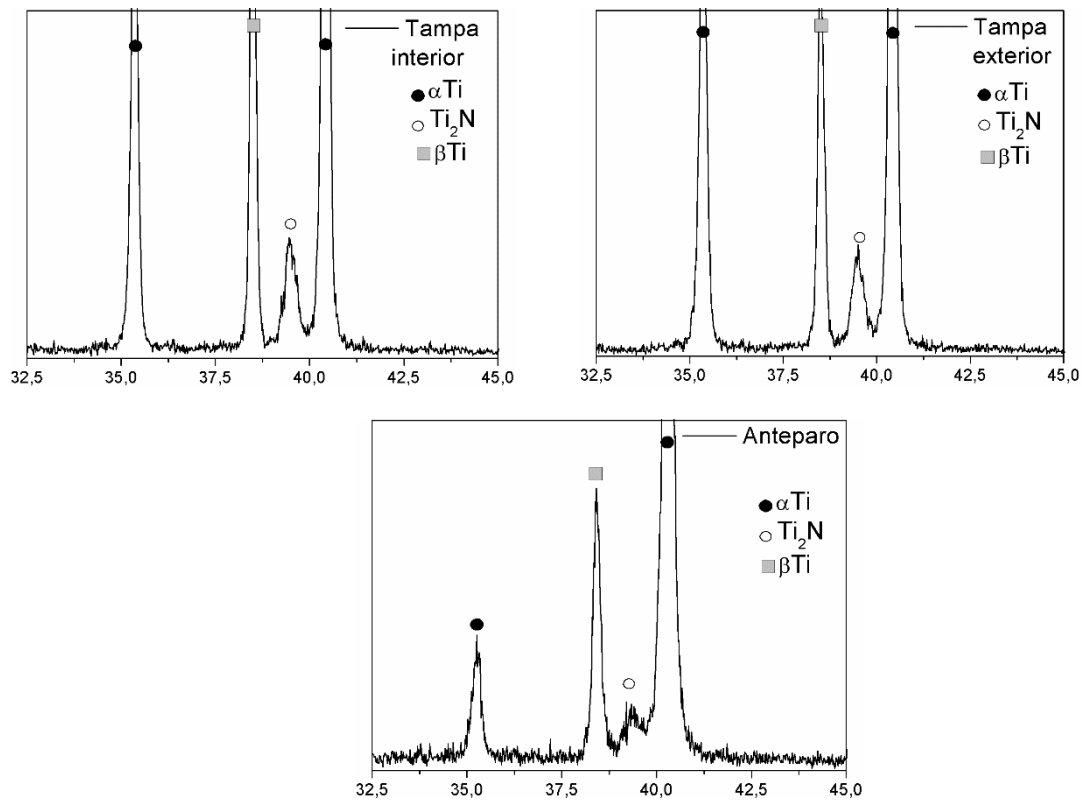
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.30 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio



(continua)

Figura 5.30 - Conclusão.

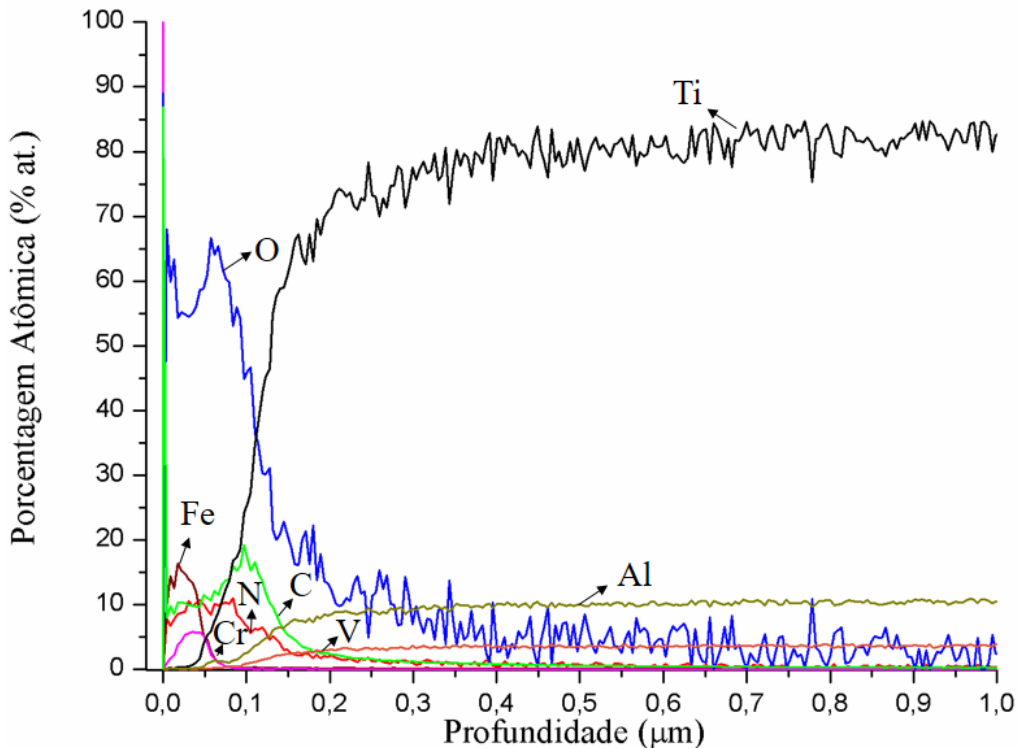


Fonte: Produção do autor.

Para o tratamento realizado com o anteparo a 4 cm de distância foi possível verificar, através dos perfis de implantação na amostra de Ti-6Al-4V posicionada no interior do tubo (Figura 5.31), que a quantidade de material contaminante foi reduzida quando comparada ao caso anterior, onde o anteparo foi disposto a 7 cm de distância da extremidade do tubo. Porém, apesar da quantidade de ferro ter sido reduzida, não foi possível observar um aumento na implantação/difusão de nitrogênio para essa nova condição.

Para esse caso o nitrogênio atinge uma profundidade próxima de 0,2 μm com uma porcentagem de ~13%, como mostrado anteriormente. Esse resultado foi muito menor do que para o caso do tubo contínuo. Provavelmente, a implantação para esse caso não foi tão eficiente devido à utilização de uma baixa corrente de tratamento (8 A) e a temperatura obtida ser menor que 650 °C, comparado ao caso do tubo contínuo onde foram utilizadas correntes acima de 18 A para que o tratamento fosse efetivo.

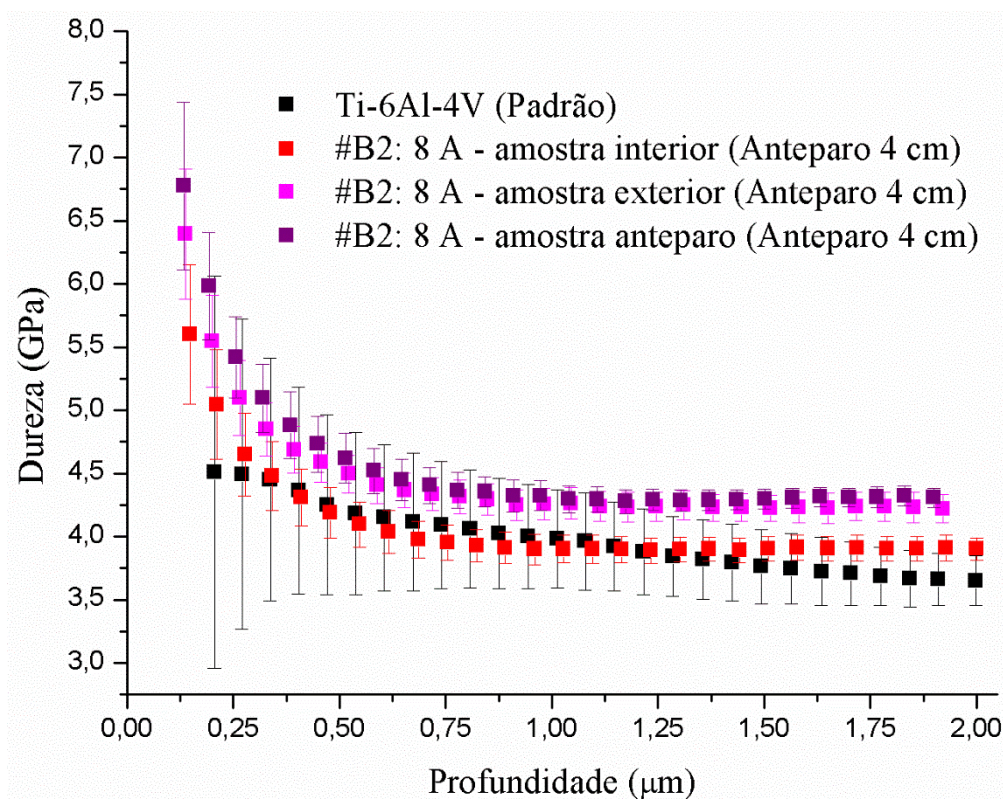
Figura 5.31 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

O perfil de dureza apresentado para a amostra disposta a 4 cm de distância do tubo é apresentado na Figura 5.32. Para essa condição foi possível verificar que a dureza da amostra no interior foi ~5,6 GPa, ou seja menor do que para o caso em que o anteparo ficou à 7 cm de distância onde a dureza foi de 6,2 GPa. Provavelmente, ao trazer o anteparo mais próximo da extremidade do tubo pode estar influenciando nessa diminuição da dureza superficial. Além disso, para ambas as condições a temperatura de tratamento foi bem menor do que apresentada na literatura para que essa liga de titânio apresente mudanças superficiais significativas. Para esse caso podemos verificar que o padrão da dureza foi similar ao anterior, ou seja, apenas os primeiros pontos foram maiores que os valor da amostra padrão. Depois a dureza diminui e apenas em uma profundidade de ~1,5 μm , se torna semelhante à amostra padrão. Para esse tratamento, pode-se verificar também uma maior dureza na amostra disposta no exterior do tubo.

Figura 5.32 - Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento 3IP-N.



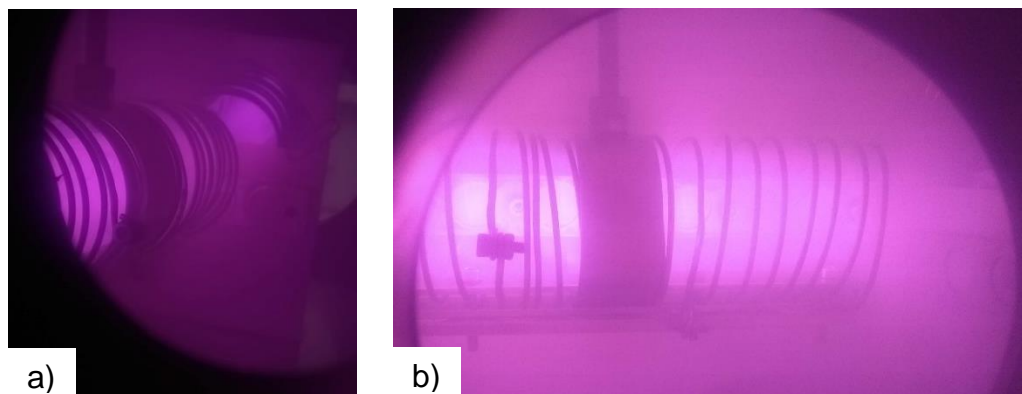
Fonte: Produção do autor.

5.2.2.2.2 Tratamento com corrente de 4 A

Uma nova condição de corrente foi testada com o objetivo de verificar se em tratamentos com baixas correntes haveria a sobreposição das bainhas de plasma próximas ao fio, assim como ocorreu na configuração B1, onde o tubo espiral possuía as duas extremidades abertas.

Na Figura 5.33 podemos verificar a montagem do tubo espiral com as amostras no sistema 3IP-LAP com a presença do plasma. Pode-se ver claramente que o plasma fica bem confinado no interior do tubo, porém para essa baixas correntes o plasma se apresenta em menor intensidade.

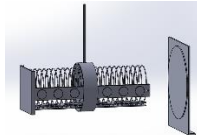
Figura 5.33 - Fotos do tubo espiral carregado com amostras no sistema 3IP-LAP: (a) com plasma vista posterior e (b) com plasma vista lateral.



Fonte: Produção do autor.

Os parâmetros adotados para a realização do tratamento estão descritos na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.



	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N₂
Pressão de trabalho (mbar)	$4,3 \times 10^{-2}$	$8,3 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	10	60
Largura de pulso(μ s)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	2,7	2,6
Corrente (A)	3	4
Temperatura máxima (°C)	-	328

Fonte: Produção do autor.

Algo inesperado ocorreu neste tratamento, pois acreditava-se que em condições de tratamento utilizando baixa corrente a marcação no silício seria grande. Isso era esperado pois no resultado anterior, utilizando o tubo com as duas extremidades abertas, verificou-se que em baixas correntes de tratamento se têm a sobreposição da bainha de plasma entre os passos do fio que compõem o tubo espiral. Porém, isto não ocorreu, devido ao fato de utilizarmos uma extremidade fechada (Figura 5.34). Conclui-se então que para esta configuração houve um aumento da densidade de plasma que contribuiu para que o

tratamento fosse mais efetivo do que o caso sem uma extremidade fechada. Consequentemente, não ocorreu a sobreposição das bainhas de plasma. Ou seja, podemos utilizar uma extremidade do tubo espiral fechada para minimizar a ocorrência deste fenômeno.

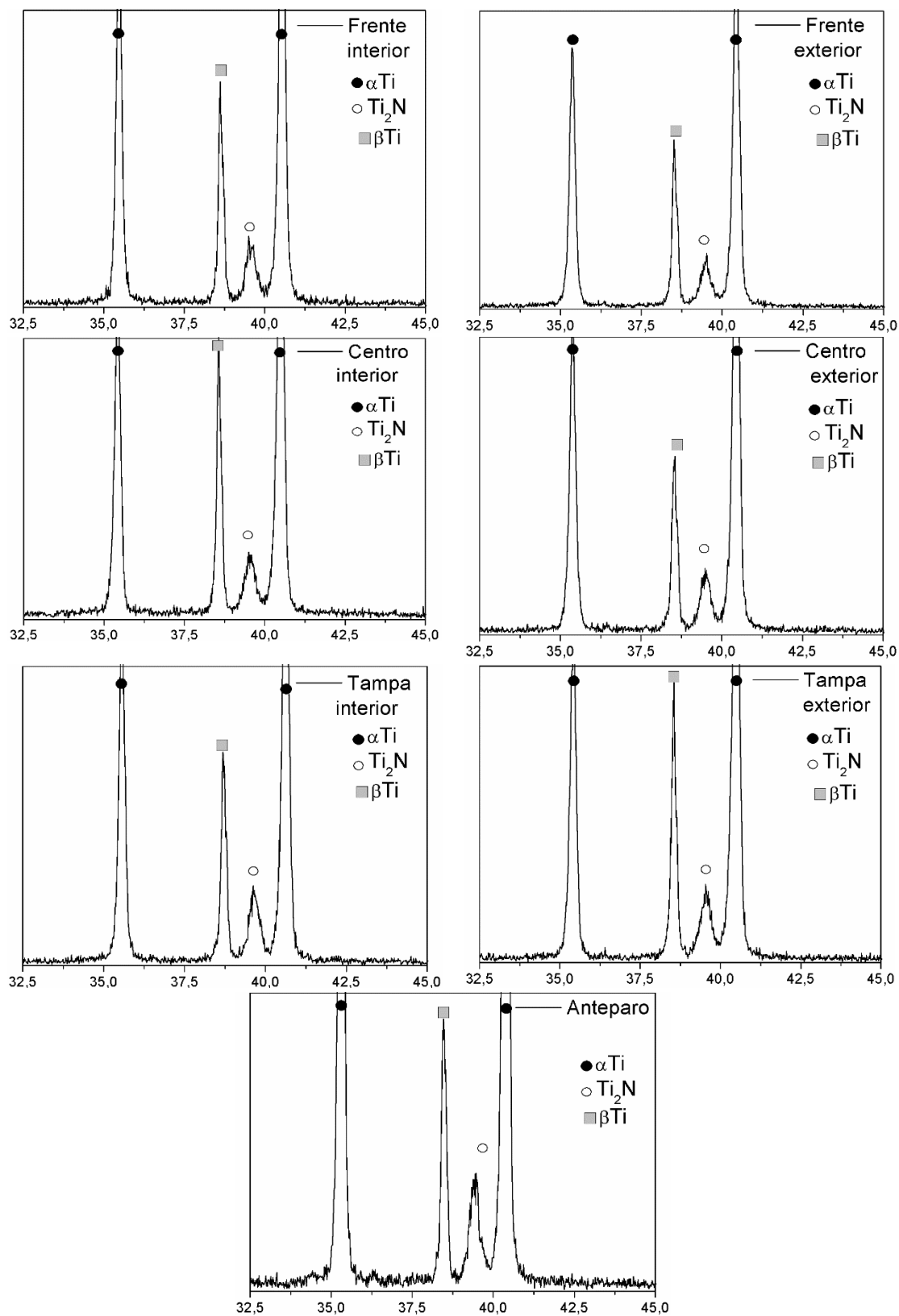
Figura 5.34 - Imagem do anteparo com lâmina de silício após o tratamento com 4 A e posicionadas à 4 cm de distância da extremidade do tubo.



Fonte: Produção do autor.

Para as amostras de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo espiral e fora dele, observou-se, através dos difratogramas apresentados na Figura 5.35, que houve a formação da fase Ti_2N como era esperado, uma vez que para o tratamento em alta corrente houve a formação desta fase. As intensidades deste pico variam de acordo com a posição da amostra no tubo espiral. Apesar do tratamento ser realizado com uma baixa corrente (4 A), onde se sabe que a baixa corrente pode afetar a implantação de nitrogênio, observou-se que a fase Ti_2N foi formada com uma intensidade relativamente elevada. Isto ocorreu devido à utilização de uma extremidade fechada do tubo que faz com que se obtenha um plasma com maior densidade.

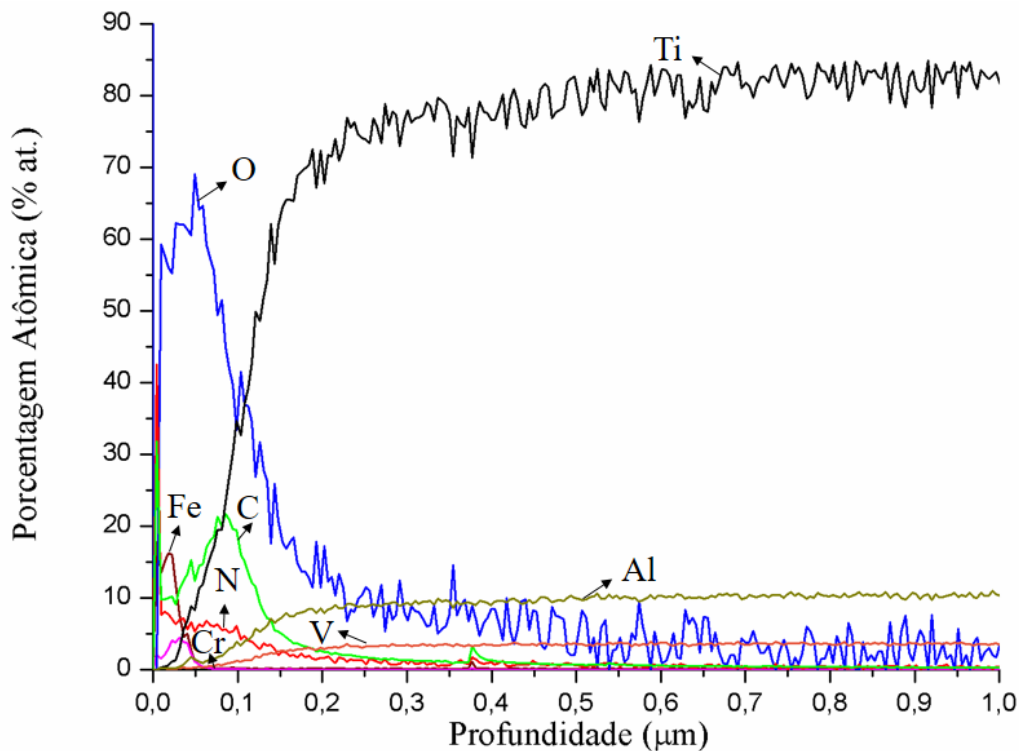
Figura 5.35 - Difratomogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V em diferentes posições no tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.



Fonte: Produção do autor.

Para o tratamento realizado com uma corrente de 4 A foi possível verificar, através dos perfis de implantação na amostra de Ti-6Al-4V colocada no interior do tubo (Figura 5.36), que a quantidade de material contaminante apresenta uma porcentagem máxima de aproximadamente 17%, ou seja, próxima da obtida com o tratamento de 8 A. Porém, para essa condição de tratamento o nitrogênio atinge uma profundidade próxima à de 0,3 μm com uma porcentagem de ~7%. Apesar da corrente ser a metade do caso anterior, o resultado do perfil de implantação se mostrou bem parecido com o caso anterior, exceto pela porcentagem de nitrogênio, que nesse caso foi menor. A proximidade dos resultados pode ter como motivo o aumento da densidade de plasma ao se utilizar uma extremidade do tubo fechada, o que contribuiu para que o tratamento fosse mais efetivo, e conseqüentemente, não ocorreu a sobreposição das bainhas de plasma.

Figura 5.36 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.

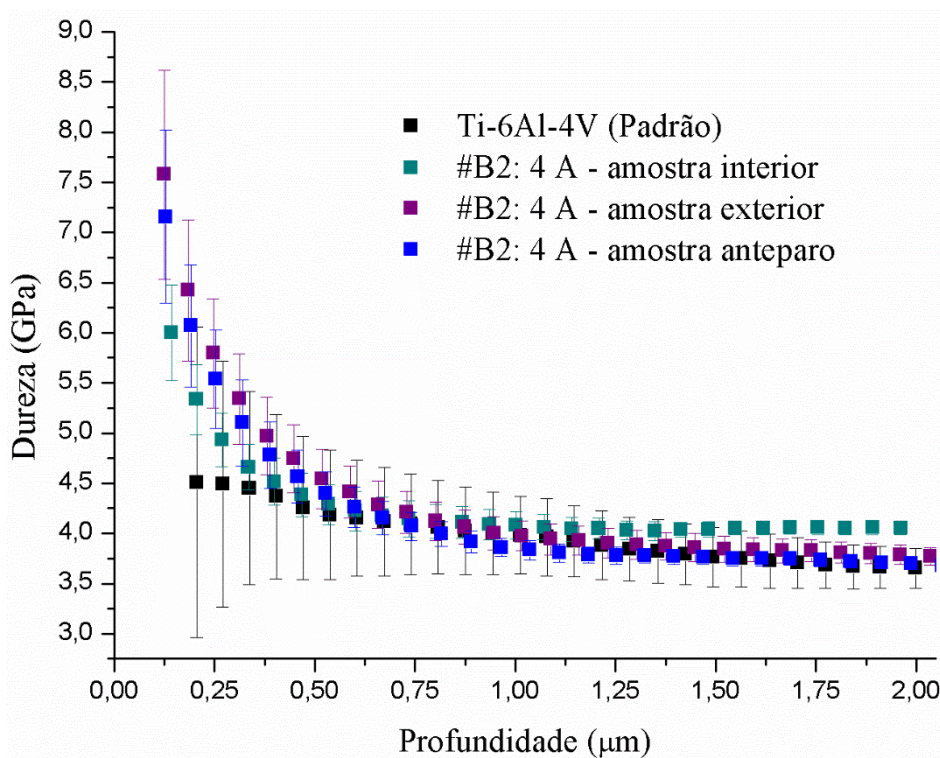


Fonte: Produção do autor.

Os resultados das medidas de nanoindentação para condições de baixa corrente mostraram que a dureza foi maior quando feito nessas correntes do que para os

tratamentos anteriores realizados com uma corrente de 8 A (Figura 5.37). O que pode estar ocorrendo é que tanto o óxido quanto o carbeto parecem estar concorrendo com os nitretos, contribuindo para o aumento da dureza. Portanto, parece que tanto a implantação quanto a dureza ficaram meio independente da corrente, nestas amostras.

Figura 5.37 - Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento 3IP-N.



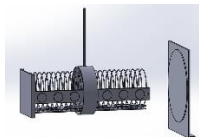
Fonte: Produção do autor.

5.2.2.2.3 Tratamento com corrente de 3 A

Como no caso anterior, utilizando uma corrente de 4 A, não se observou a sobreposição das bainhas de plasmas, foi testada mais uma condição de tratamento em mais baixa corrente, agora adotando-se 3 A e com uma extremidade do tubo aberta. Como vimos no caso do tubo de 1,1 cm de diâmetro, existem condições onde se verifica a presença do fenômeno da sobreposição das bainhas de plasma. Visando um mapeamento melhor das condições de tratamento para essa configuração, uma nova corrente foi testada, pois acredita-se que para essa nova configuração de tubo espiral, pode-se ter também uma condição onde houve a presença desse fenômeno ou então será possível

confirmar que ao utilizar-se uma extremidade fechada esse fenômeno foi suplantado. Os parâmetros adotados para a realização do tratamento estão descritos na Tabela 5.8.

Tabela 5.8- Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.



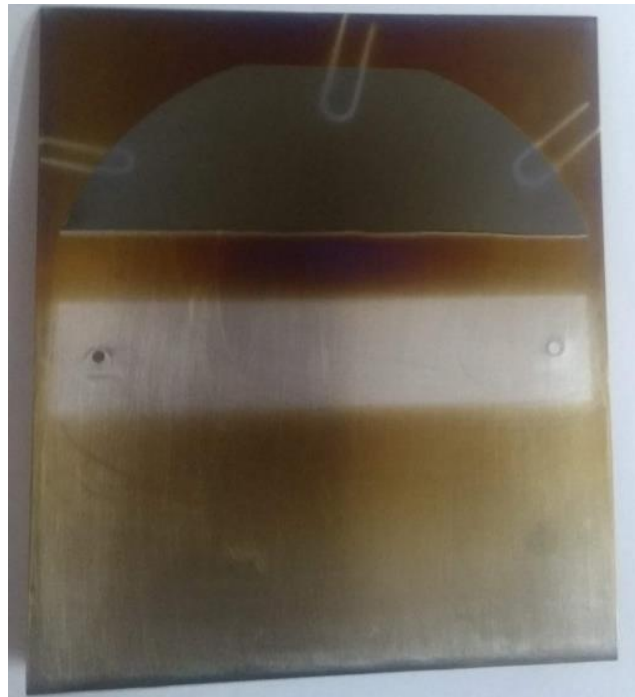
	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N₂
Pressão de trabalho (mbar)	4,3 x 10 ⁻²	5,8 x 10 ⁻²
Tempo de tratamento (min)	10	60
Largura de pulso(μs)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	5,5	4,1
Corrente (A)	3	3
Temperatura máxima (°C)	-	326

Fonte: Produção do autor.

Como esperado, nesta condição de tratamento de baixa corrente e com a utilização de uma das extremidades do tubo espiral fechada, a marcação no silício foi grande (Figura 5.38) indicando que ao se utilizar uma extremidade do tubo fechada o fenômeno de sobreposição das bainhas foi suplantado. Isso auxiliou na identificação das condições de tratamento onde houve o fenômeno da sobreposição das bainhas de plasma, tubo espiral com duas extremidades abertas, e as condições onde esse fenômeno foi suplantado, tubo com uma extremidade fechada.

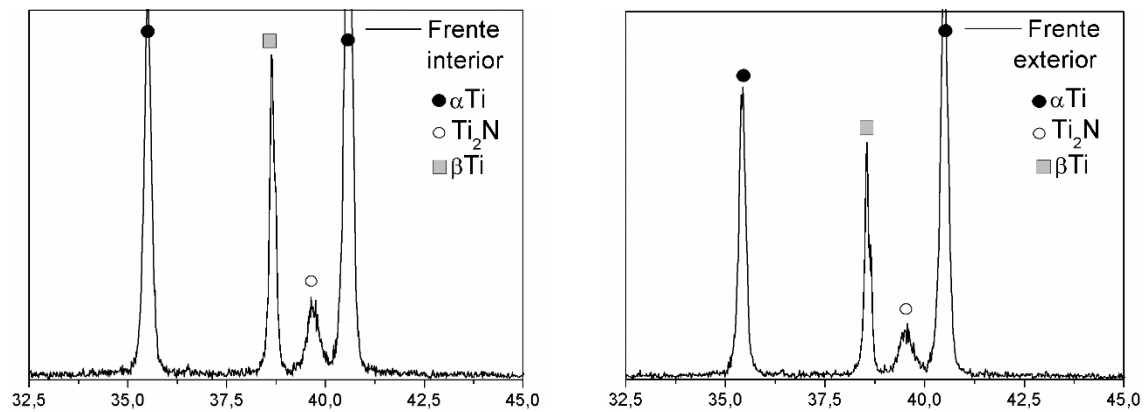
Através das análises de DRX, apresentadas na Figura 5.39, observou-se a formação da fase Ti₂N como verificado em condições anteriores onde o tratamento foi realizado com correntes similares. Porém, a intensidade da formação desta fase (Ti₂N) foi menor devido à menor densidade do plasma formado, já que temos uma baixa corrente de tratamento, fazendo com que o confinamento de plasma seja menor do que para a condição com uma extremidade fechada.

Figura 5.38 - Imagem do anteparo com lâmina de silício, após o tratamento com 3 A posicionado à 4 cm de distância da extremidade do tubo espiral.



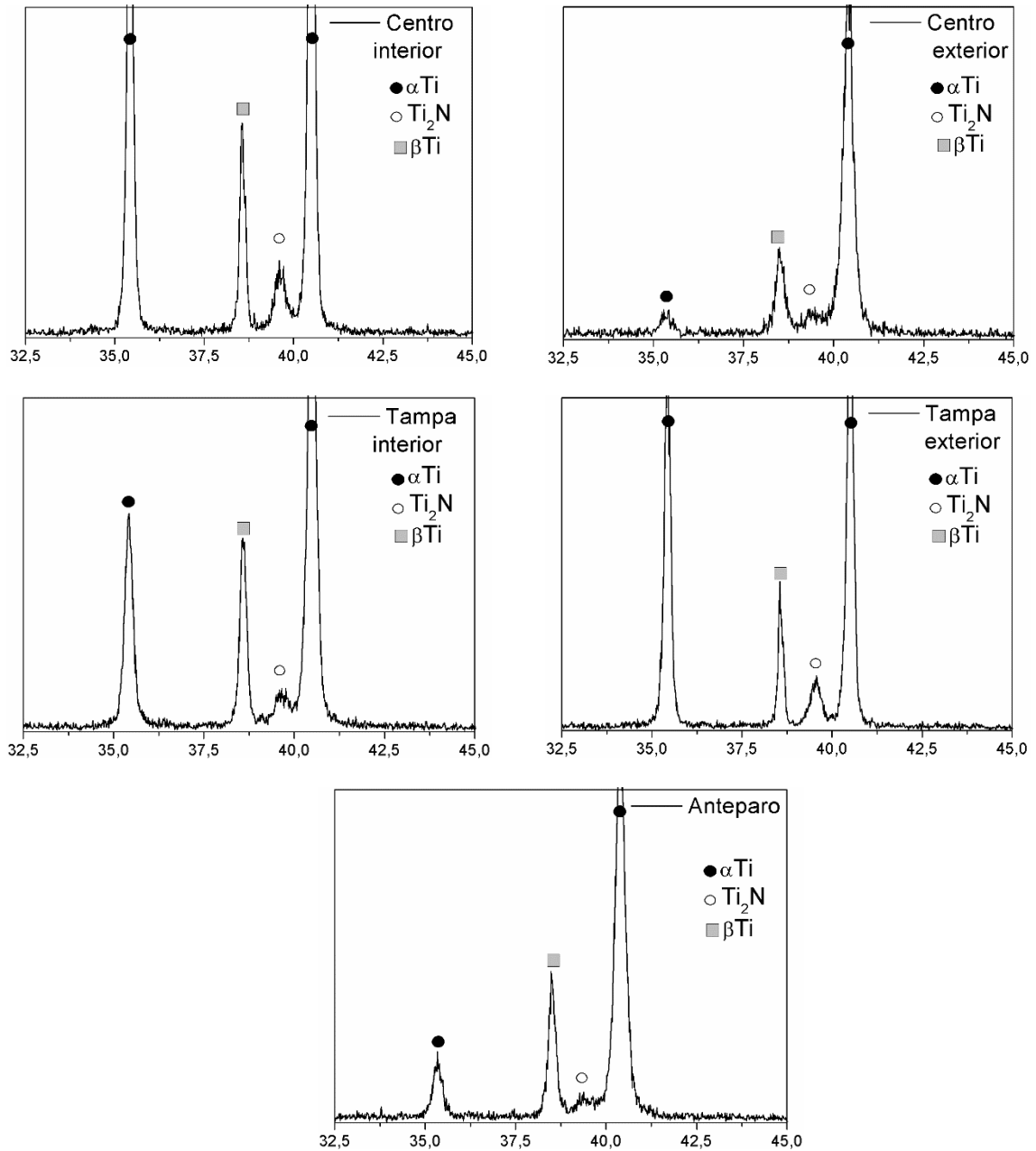
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.39 - Difratograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V posicionadas em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.



(continua)

Figura 5.39 - Conclusão

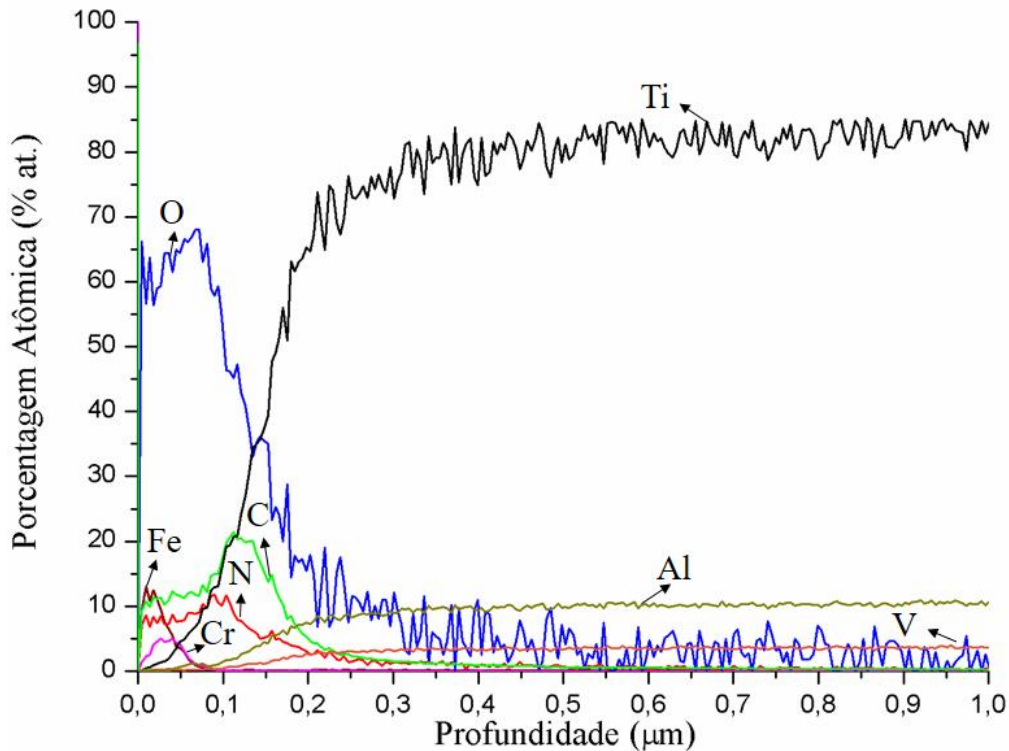


Fonte: Produção do autor.

Para o tratamento realizado com uma corrente de 3 A foi possível verificar, através dos perfis de implantação na amostra de Ti-6Al-4V posicionada no interior do tubo (Figura 5.40), que a quantidade de material contaminante diminui ainda mais com a redução da corrente, tendo uma porcentagem máxima de aproximadamente 13%. O nitrogênio apresenta uma porcentagem atômica de 12% com uma profundidade próxima à de 0,3 μ m. Esta condição de tratamento apresenta um perfil de implantação próximo aos anteriores o qual pode ser

atribuído ao aumento da densidade de plasma como discutido anteriormente para a condição de tratamento de corrente de 4 A.

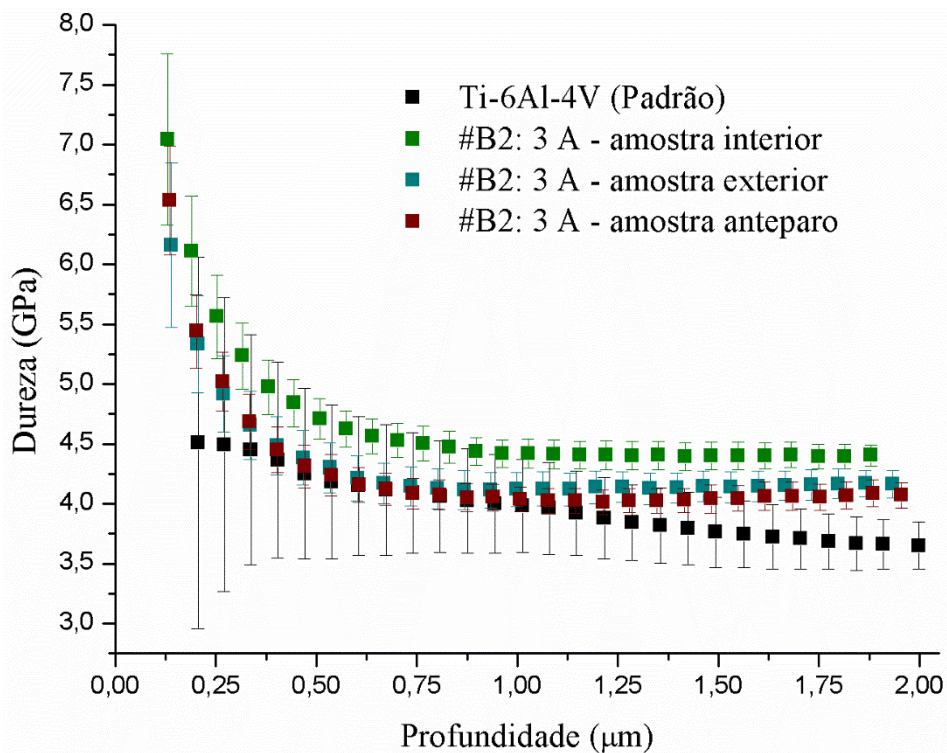
Figura 5.40 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

Os resultados de nanoindentação para a corrente de 3 A, apresentados na Figura 5.41, foram similares aos obtidos com correntes de 4 A, entretanto, para esse tratamento de menor corrente a amostra disposta no interior foi a que apresentou uma maior dureza. Podemos entretanto dizer que nas regiões do fio e anteparo, ocorreram melhoras nas propriedades das amostras expostas ao 3IP de nitrogênio. Esses resultados estão de acordo com os dados obtidos através dos perfis de implantação, onde pode-se verificar uma redução da deposição de ferro. Entretanto, quando medimos os resultados nas amostras suspensas os efeitos da implantação de nitrogênio ficaram mais claras, tais dados serão apresentados no subcapítulo 5.2.3 – Tratamentos configuração B3.

Figura 5.41 - Perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento 3IP-N.




Fonte: Produção do autor.

5.2.3 Configuração #B3

Uma nova configuração do tubo espiral foi testada, esta configuração consiste na utilização do tubo com uma extremidade fechada e com a utilização de amostras suspensas. Essas amostras suspensas foram colocadas porque observou-se nos experimentos anteriores um plasma de alta densidade na região do eixo do tubo. O objetivo principal desse tratamento foi de obter melhorias de maneira mais significativa nas amostras suspensas, pois elas estão sendo expostas à um plasma de alta densidade. Para este tratamento utilizou-se a mesma corrente de 8 A que foi utilizada na configuração anterior sem as amostras suspensas para comparação. Os parâmetros experimentais utilizados estão descritos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.

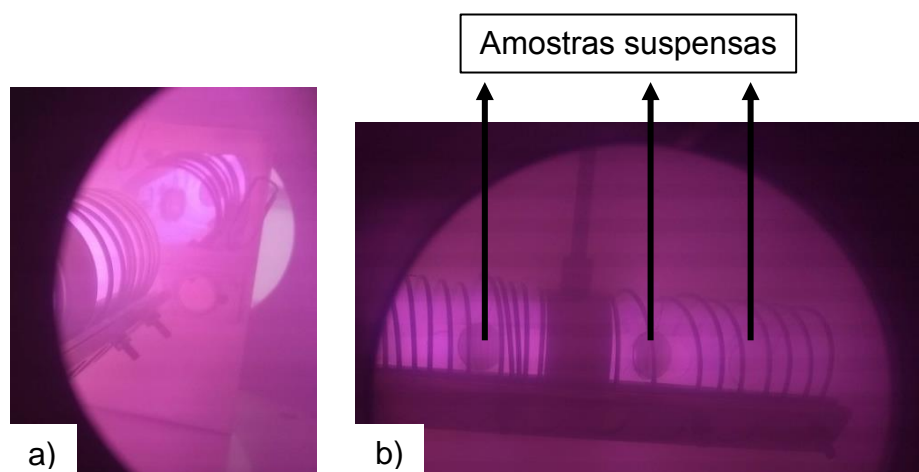


	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N ₂
Pressão de trabalho (mbar)	$4,8 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	10	60
Largura de pulso(μs)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	2	5,5
Corrente (A)	3	8
Temperatura máxima (°C)	-	707

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.42 podemos verificar a montagem do tubo espiral com as amostras suspensas no sistema 3IP-LAP com a presença do plasma. Pode-se ver claramente que o plasma fica bem confinado no interior do tubo principalmente na região axial, que pode ser chamado de *core plasma* ou plasma central. Esse plasma central pode permitir um tratamento mais efetivo para as amostras suspensas (presas ao tubo espiral com o auxílio de um fio de tungstênio). Os resultados provenientes das técnicas de caracterização serão apresentados posteriormente, os quais poderão confirmar essa afirmação.

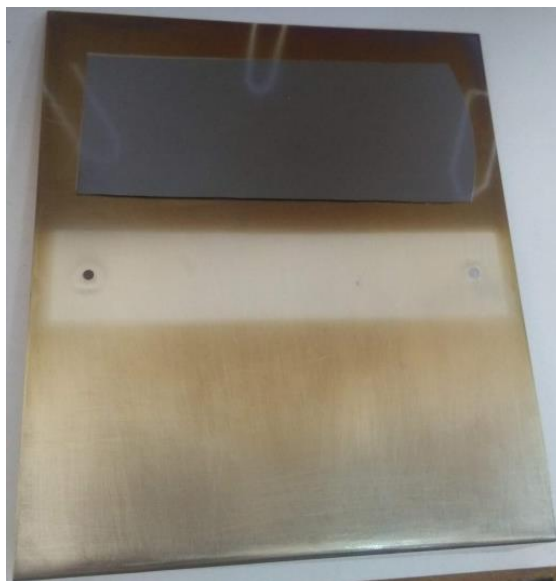
Figura 5.42 - Fotos do tubo espiral carregado com amostras no sistema 3IP-LAP: (a) com plasma vista posterior e (b) com plasma vista lateral.



Fonte: Produção do autor.

Com a utilização de uma corrente de tratamento elevada (8 A), a disposição de amostras suspensas e uma extremidade do tubo espiral fechada, foi possível verificar uma baixa marcação no silício no anteparo (Figura 5.43), pois o fenômeno de sobreposição das bainhas de plasma entre os fios que compõem o tubo espiral foi suplantado.

Figura 5.43 - Imagem do anteparo com lâmina de silício, após o tratamento com 8 A e amostras suspensas, posicionado à 4 cm de distância da extremidade do tubo espiral.



Fonte: Produção do autor.

Os dados de DRX obtidos através dos difratogramas das amostras de Ti-6Al-4V, apresentados na Figura 5.44, indicam a formação de nitretos de titânio (TiN e Ti₂N), sendo que a formação de Ti₂N ocorreu em todas as amostras, distribuídas em diferentes posições, que foram submetidas à implantação iônica de nitrogênio. Além disso, foi possível observar que a intensidade de pico desta fase (Ti₂N) foi superior às condições anteriormente testadas. Para as amostras dispostas no interior do tubo espiral e para a amostra suspensa foram observadas a formação da fase TiN com pico de baixa intensidade. Isto ocorreu devido à temperatura de tratamento não ter sido suficientemente alta (707 °C), pois para a maior intensidade de pico para a formação desta fase é necessária uma temperatura de tratamento superior a 800 °C.

Verificou-se que esta condição de tratamento foi a mais efetiva, uma vez que estamos utilizando o plasma com maior densidade no centro do tubo espiral para tratamento das amostras. Esta alta densidade faz com que o tratamento seja mais efetivo e que ocorra a formação da fase TiN que nos tratamentos anteriores não foi obtida.

Figura 5.44 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.

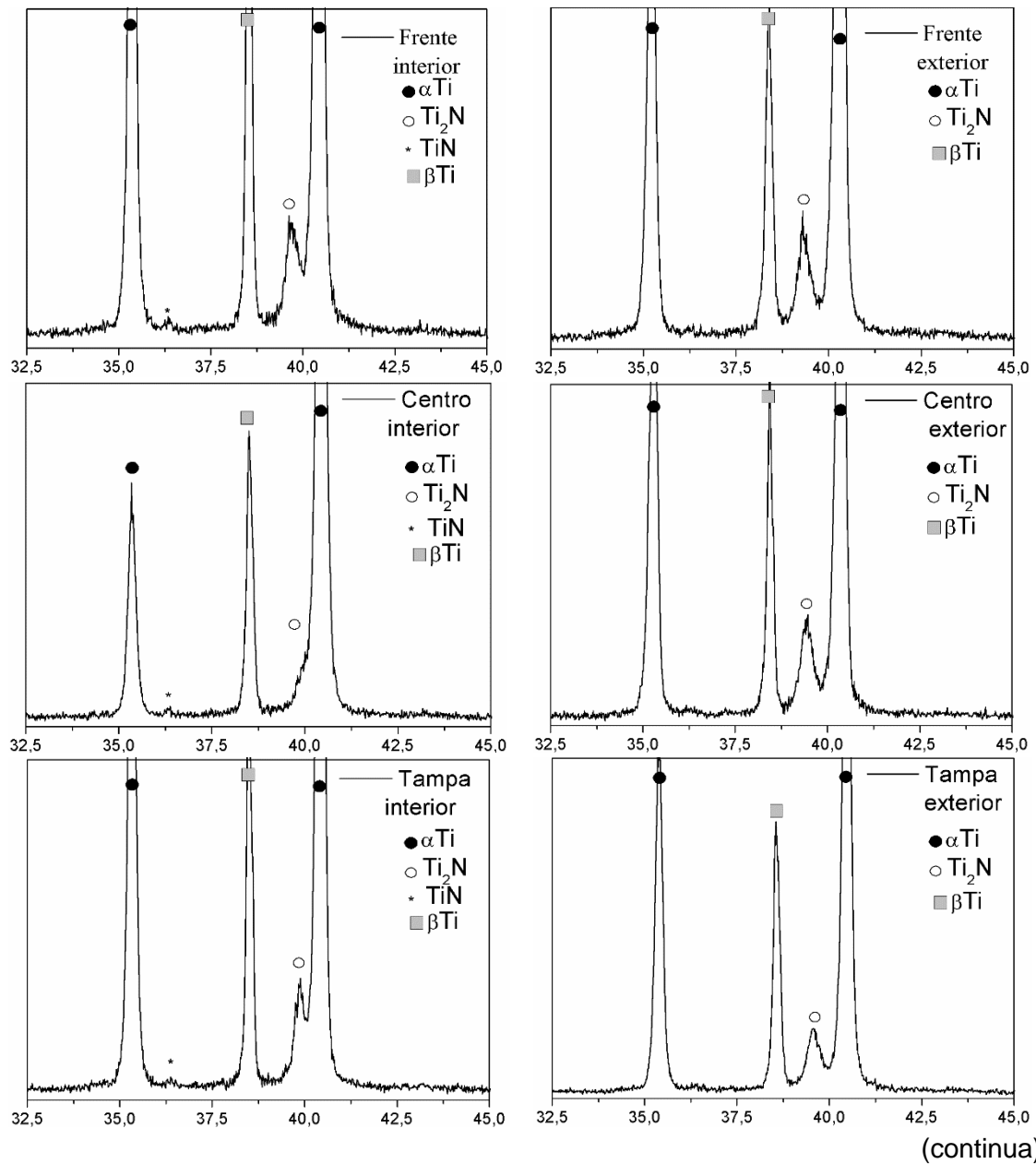
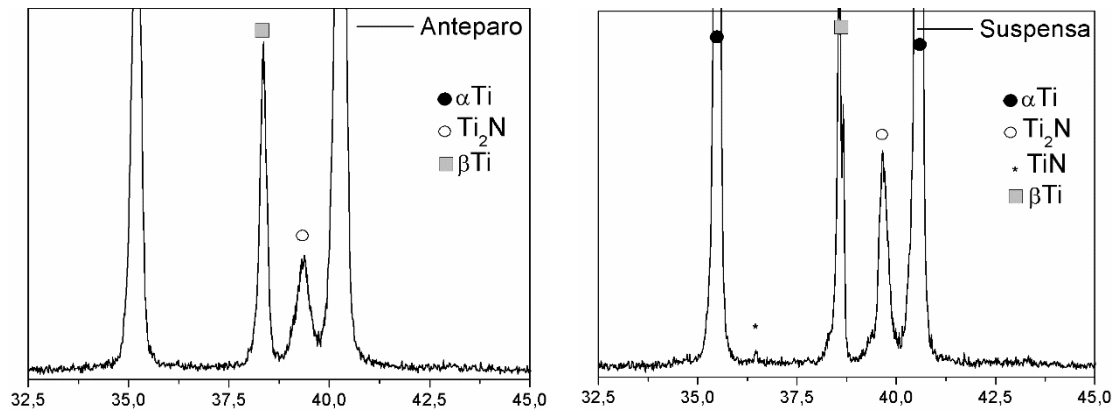


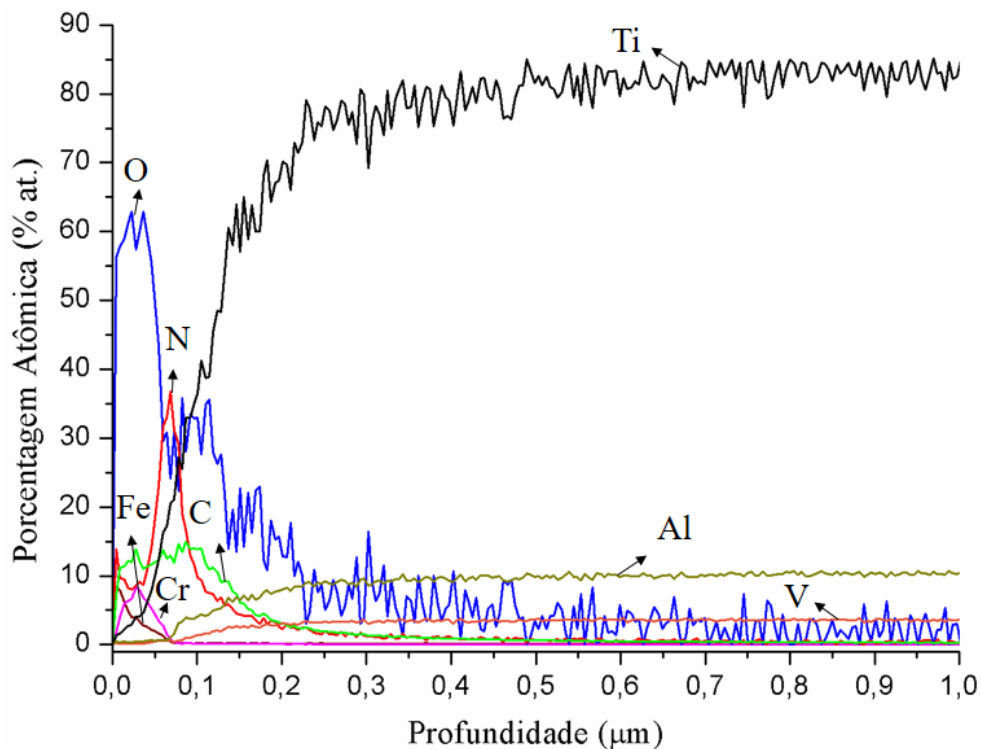
Figura 5.44 - Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

Uma implantação rasa de nitrogênio foi obtida no lado interno do tubo espiral, como mostram os perfis GDOES para espécies elementares, no resultado da Figura 5.45. A profundidade máxima de alcance de nitrogênio foi de cerca de 0,4 μ m, enquanto a porcentagem máxima de implantação/difusão de nitrogênio foi de cerca de 37% (%at.). Uma grande quantidade de oxigênio pode ser observada e acreditamos que essa enorme quantidade do elemento pode ser proveniente da água adsorvida na parede da câmara de vácuo. Além do oxigênio, podemos verificar a presença do carbono, provavelmente de contaminação da câmara de vácuo. Porém, o mais importante, além da dose retida de nitrogênio consideravelmente alta, as quantidades de Fe e Cr depositadas são bastante baixas (<10% (%at.)) e com penetração máxima até 0,075 μ m de profundidade). O perfil de Cr é o mostrado próximo ao perfil de Fe. Considerando que oxigênio (O) e carbono (C) podem ser evitados por um melhor sistema de bombeamento a vácuo ou limpeza da câmara, este método de tratamento deve ser bastante eficaz para a implantação de nitrogênio do fio em forma de mola. Provavelmente se o tratamento for realizado por um tempo mais longo poderá melhorar bem a absorção de nitrogênio pelo fio.

Figura 5.45 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.

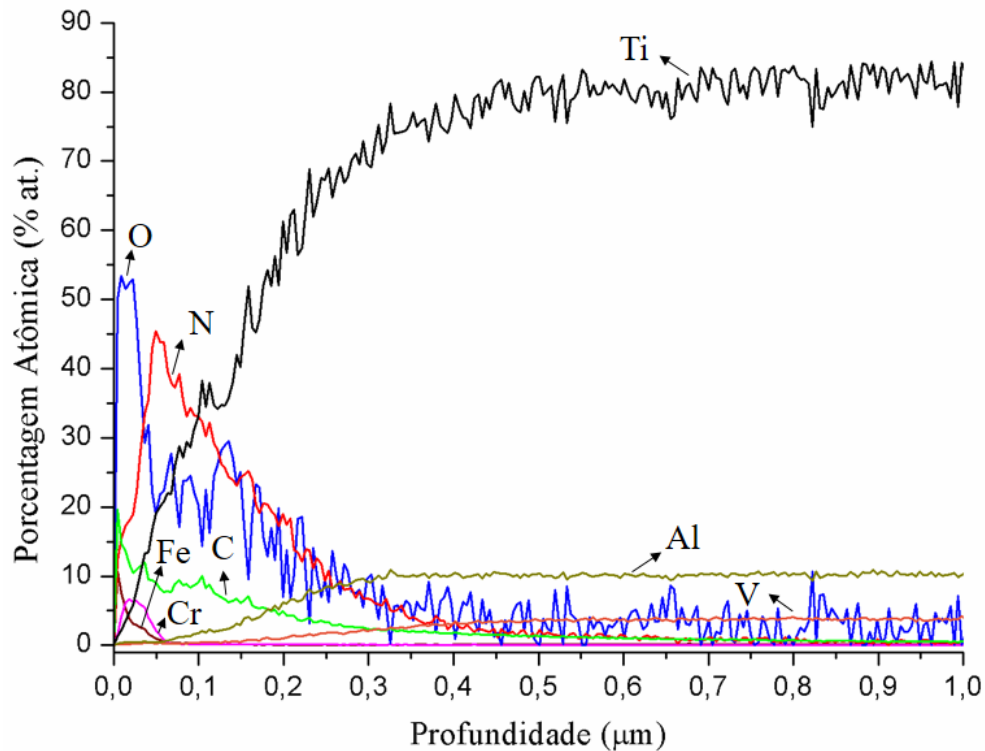


Fonte: Produção do autor.

Por outro lado, para a amostra suspensa no tubo (por um fio de tungstênio), onde está sendo submetida a um plasma de altíssima densidade, o resultado de GDOES foi bastante diferente do que para a amostra disposta no interior do tubo espiral. O resultado desta medição é mostrado na Figura 5.46. Neste caso, a absorção de nitrogênio foi bastante alta (máximo de 45%, profundidade máxima de 0,7 μm). Tanto o oxigênio quanto o carbono estão em quantidades significativas devido às razões mencionadas anteriormente. No entanto, a presença de Fe ou Cr foi significativamente baixa (~10% máximo, 0,05 μm de profundidade máxima). Aqui, novamente, o perfil de Cr é aquele próximo ao perfil de Fe. Este resultado mostra claramente a eficácia da redução da deposição do material da parede do tubo devido ao *sputtering* ao se utilizar essa nova configuração tubular. Outra característica dos perfis GDOES de nitrogênio para todos os casos e posições das amostras é que eles começam muito perto da superfície superior, em contraste com os perfis de nitrogênio medidos anteriormente que começaram bem profundos da própria superfície, como visto

na parede contínua de tubos de 4 cm de diâmetro [9]. Isso estava sinalizando que o filme de contaminante depositado era bastante espesso naquele caso e esse tratamento poderia ser inadequado para algumas das aplicações previstas dos componentes tratados.

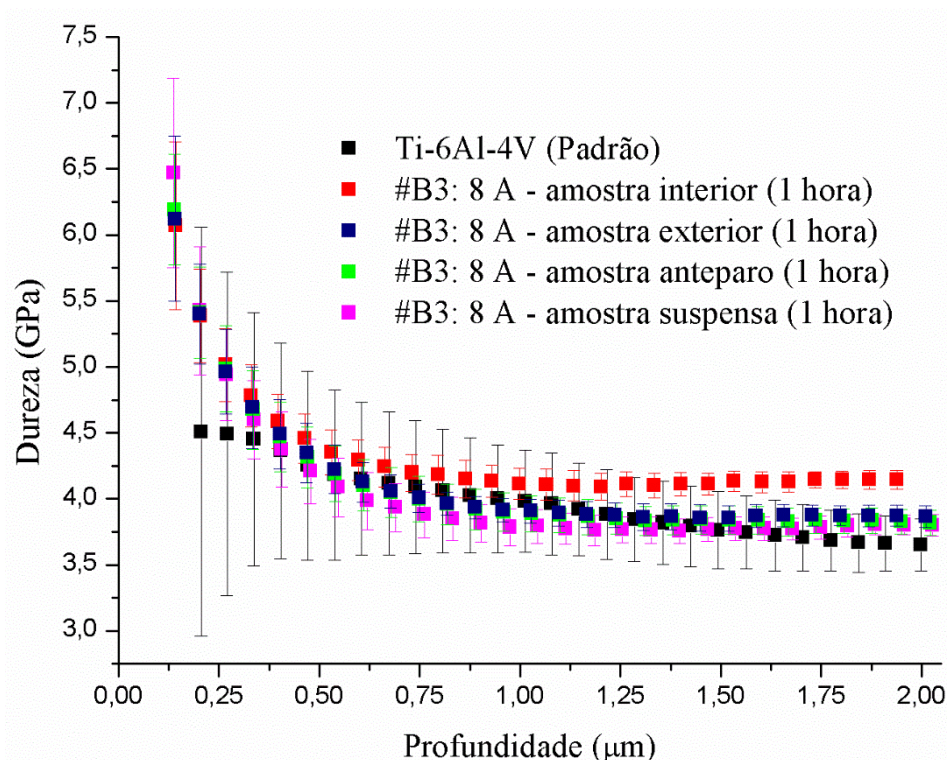
Figura 5.46 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V suspensa no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

Os perfis de dureza medidos confirmam os resultados de alta implantação de nitrogênio pela melhora do comportamento mecânico, conforme mostrado no resultado da Figura 5.47. Em comparação com a amostra não tratada com valor máximo de 4,5 GPa, os tratados apresentaram maior dureza. Em particular, a amostra suspensa, que foi submetida ao plasma de alta densidade, apresentou um valor de dureza de 6,5 GPa. Entretanto, para as amostras dispostas nas demais posições verificamos que o perfil de dureza foi bastante parecido, sendo todos os perfis de dureza maiores do que a amostra padrão nas posições menos profunda e depois decaem suavemente para os valores abaixo da amostra padrão, talvez isso ocorra devido à menor espessura da camada implantada ou pela quantidade de nitretos produzida.


Figura 5.47 - Perfis de dureza da amostra referência e da amostra de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições no tubo após o tratamento.



Fonte: Produção do autor.

A partir dos resultados obtidos para o tratamento de 1 hora, verificou-se que o tempo de tratamento foi muito pequeno para que as modificações superficiais ocorram de forma mais eficaz, visto que a implantação de nitrogênio chegou próximo à 0,5 μm, ou seja, quase 2 vezes menor do que o obtido para o tubo contínuo. Tendo em vista essa problemática, resolveu-se realizar um novo tratamento utilizando as mesmas condições, porém agora o tratamento foi realizado durante 2 horas. Os parâmetros adotados para esse novo tratamento são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Parâmetros utilizados no tratamento do substrato tubular espiral.

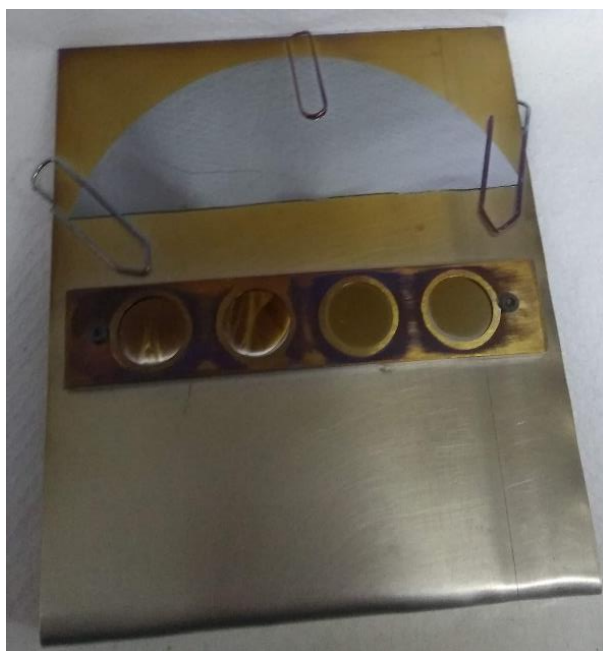


	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N₂
Pressão de trabalho (mbar)	$5,8 \times 10^{-2}$	$7,9 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	10	120
Largura de pulso(μ s)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	3,2	5,2
Corrente (A)	6	8
Temperatura máxima (°C)	-	613

Fonte: Produção do autor.

Verificou-se uma baixa marcação no silício utilizado como monitor (Figura 5.48), isto ocorreu pois o fenômeno de sobreposição das bainhas de plasma entre os fios que compõem o tubo espiral foi suplantado.

Figura 5.48 - Imagem do anteparo com lâmina de silício, após o tratamento com 8 A e amostras suspensas, posicionado a 4 cm de distância da extremidade do tubo espiral.



Fonte: Produção do autor.

Os dados obtidos através dos difratogramas das amostras de Ti-6Al-4V, apresentados na Figura 5.49, indicam a formação de nitretos de titânio (TiN e Ti₂N). Foi verificado também um pico incorporado ao pico de titânio alfa (α) para as amostras posicionadas no interior do tubo, que pode ser solução sólida de N em Ti. A fase TiN formada apresenta maior intensidade comparada às condições anteriormente testadas. Acredita-se que a intensidade dos picos das fases poderia ter sido maior se a temperatura do tratamento tivesse sido superior a 700 °C. Porém, uma limitação do pulsador de alta tensão impediu que correntes mais altas fossem alcançadas, sendo essa a maior corrente segura obtida para essa configuração de tubo espiral.

Figura 5.49 - Difratograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V posicionadas em diferentes posições dentro e fora do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.

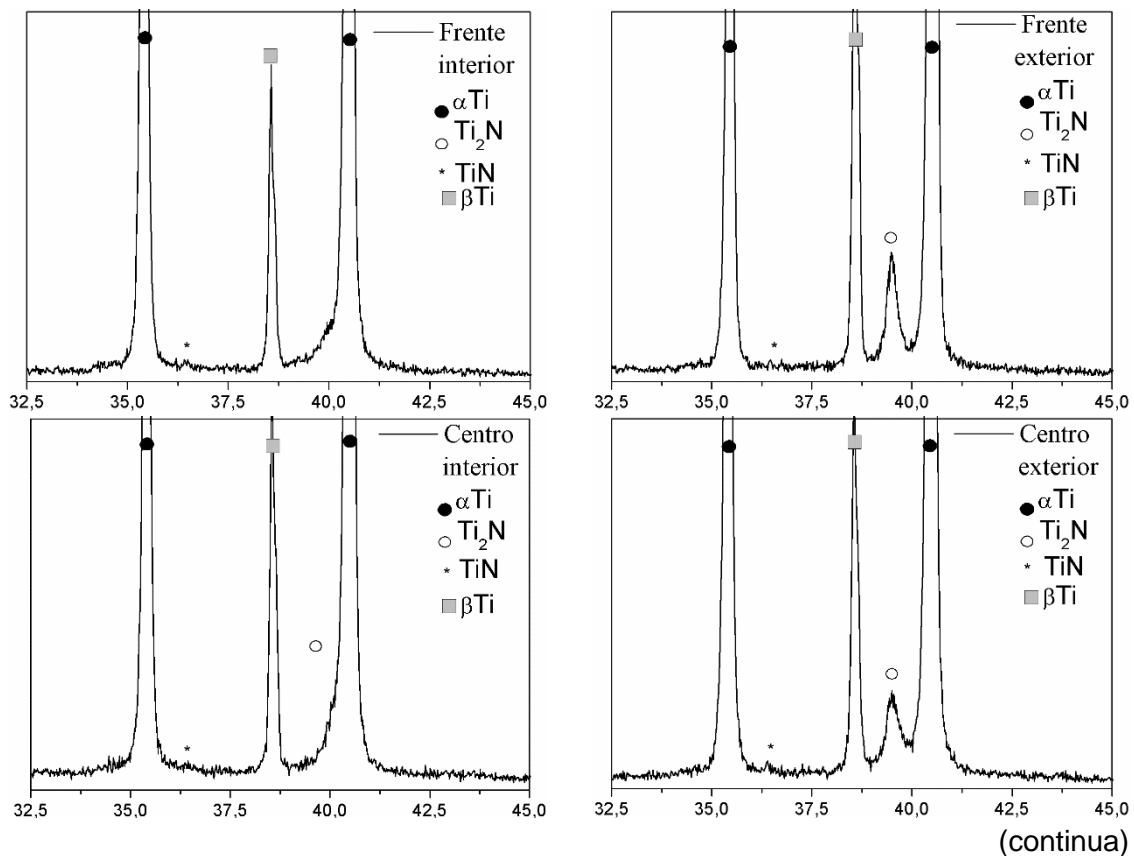
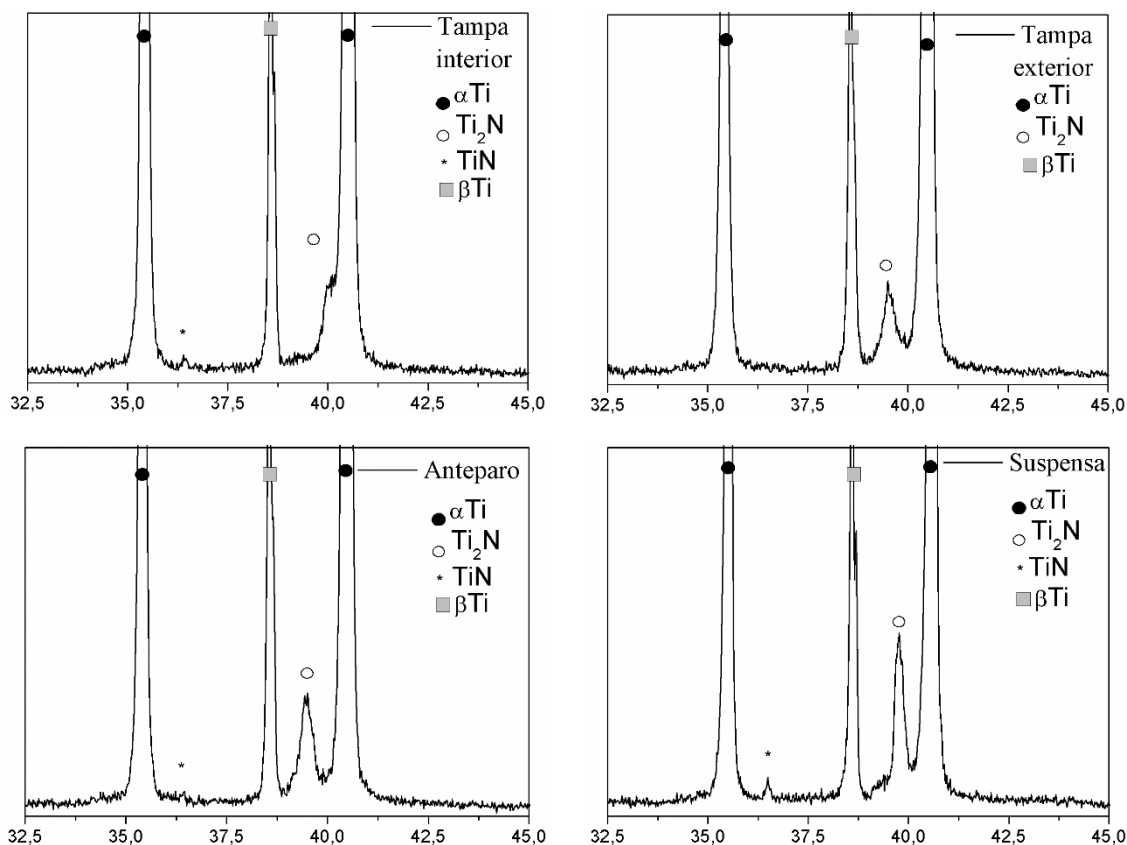


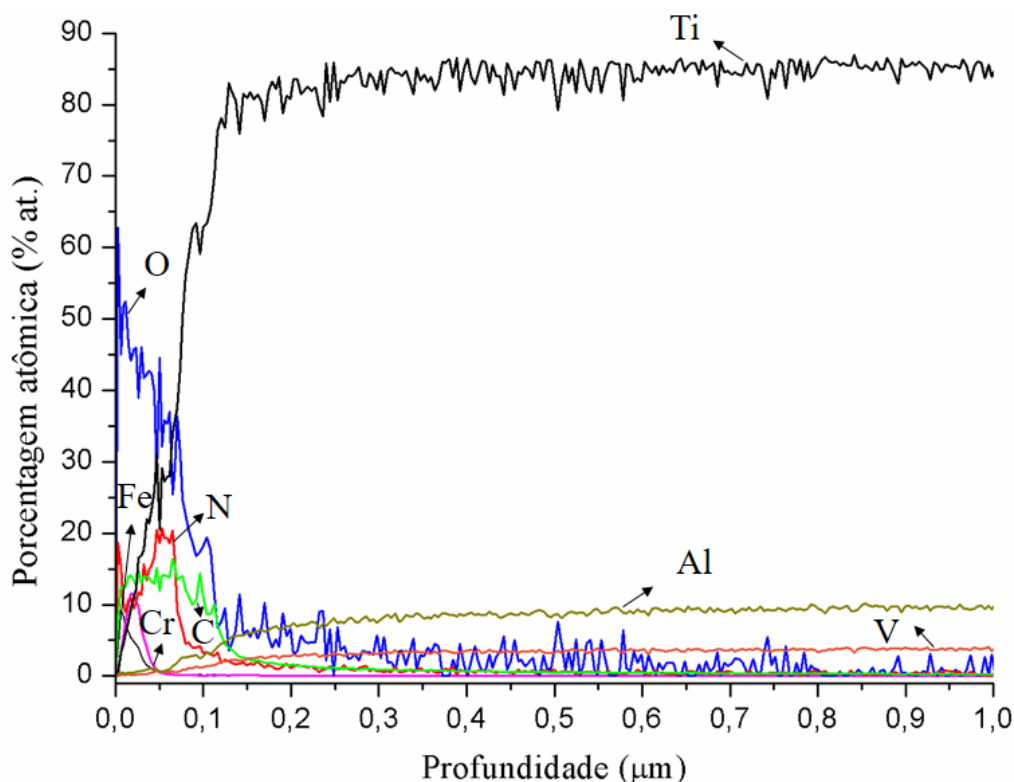
Figura 5.49 - Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

Para a amostra disposta no interior do tubo continuou-se verificando uma implantação rasa de nitrogênio mesmo aumentando-se o tempo de tratamento para 2 horas, como mostram os perfis de implantação, no resultado da Figura 5.50. A profundidade máxima de alcance de nitrogênio foi de cerca de 0,3 μm, enquanto a porcentagem máxima de nitrogênio foi cerca de 21%, ou seja um resultado bem parecido ao tratamento de 1 hora. Assim como para a condição anterior houve a presença de uma grande quantidade de oxigênio e de carbono, provavelmente por contaminação da câmara de vácuo.

Figura 5.50 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.

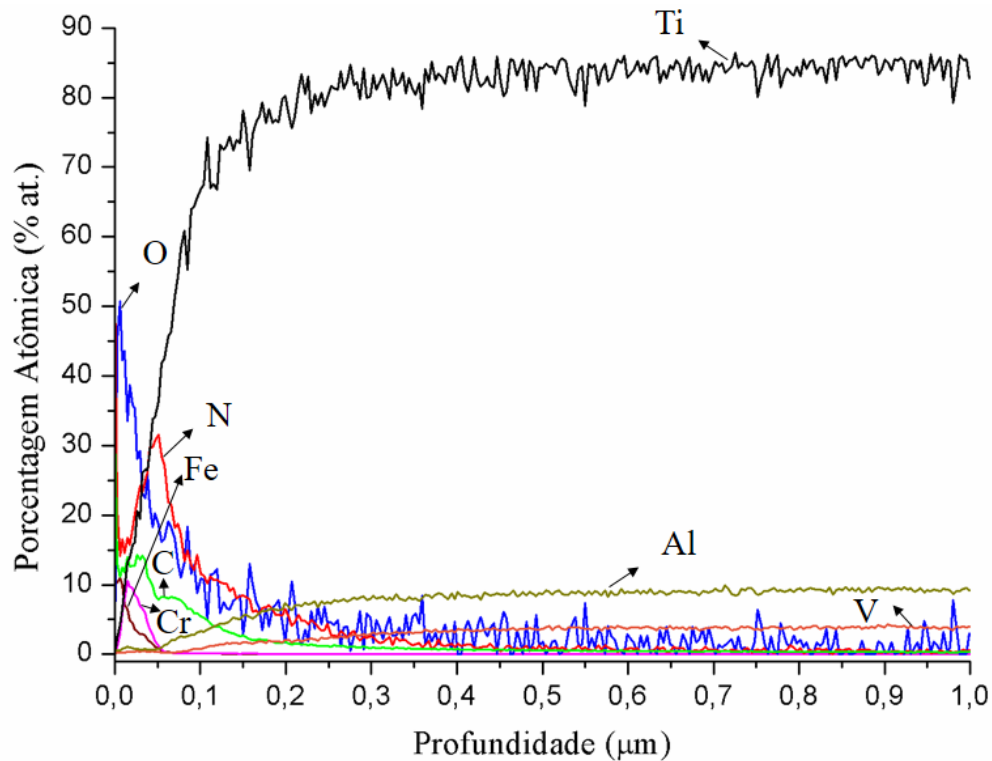


Fonte: Produção do autor.

Entretanto, para a amostra suspensa no tubo, onde está sendo submetida à um plasma de alta densidade o resultado da análise do perfis de profundidade elemental se apresentou diferente do que para a amostra disposta no interior do tubo espiral e do que para o caso anterior realizado durante 1 hora. O resultado desta medição é mostrado na Figura 5.51. Neste caso, a concentração de nitrogênio teve uma porcentagem atômica de 32% atingindo uma profundidade máxima de 0,4 μm . Tanto o oxigênio quanto o carbono estão em quantidades significativas devido às razões mencionadas anteriormente. Apesar dos dados de Difração de Raios X apresentarem uma maior intensidade na formação das fases TiN e Ti₂N e aumentar o tempo de tratamento, o mesmo não se mostrou tão efetivo em termos de implantação de nitrogênio. Provavelmente para se obter valores de implantação superiores aos obtidos nessa configuração de tubo espiral seja necessário utilizar uma maior corrente de tratamento, favorecendo assim o aumento da temperatura, a qual foi fundamental para promover

mudanças significativas para esse material (Ti-6Al-4V). Acredita-se também que o tempo de tratamento deva ser aumentado, visto que a temperatura atinge o seu máximo em 1 hora de tratamento e depois ela se mantém praticamente constante.

Figura 5.51 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V suspensa no interior do tubo.

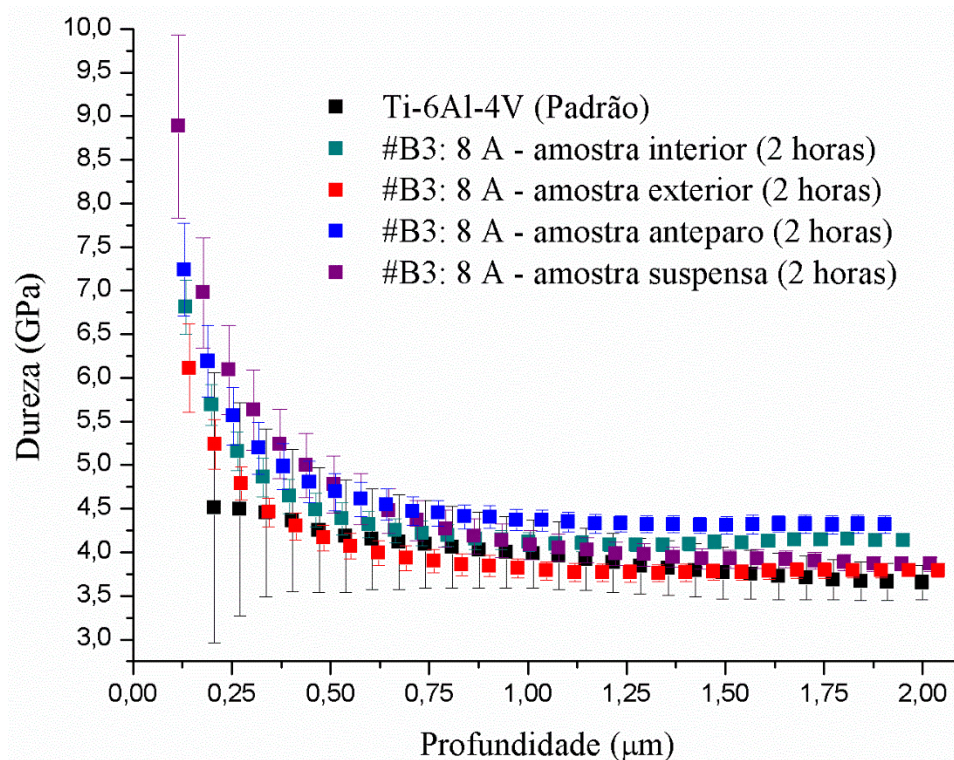


Fonte: Produção do autor.

Apesar dos resultados anteriores mostrarem que a implantação não foi tão eficiente quanto imaginava-se ao se adotar um tempo maior de tratamento foi possível obter um aumento na dureza. Ou seja, de todas as configurações adotadas, esse resultado apresentou uma melhora do comportamento mecânico, conforme mostrado no resultado da Figura 5.52. Em comparação com a amostra não tratada com valor máximo de 4,5 GPa, todas as amostras tratadas apresentaram maior dureza, em particular, a amostra suspensa, que foi submetida ao plasma de alta densidade, apresentou um valor de dureza de 8,9 GPa. Entretanto, para as amostras dispostas nas demais posições verificamos que o perfil de dureza foi bastante parecido, sendo todos os perfis de dureza

maiores do que a amostra padrão. Para a amostra disposta no exterior do tubo podemos verificar que em uma profundidade de 0,375 μm a dureza foi igual à da amostra padrão, isso ocorreu porque o efeito de nitretação foi menor do que as amostras de Ti-6Al-4V tratadas em outras posições. A amostra disposta no anteparo apresenta uma curva de dureza maior do que o padrão e a amostra suspensa submetida ao plasma central de alta densidade se assemelha ao padrão em uma profundidade de 1,0 μm .

Figura 5.52 - Perfis de dureza da amostra referência e da amostra de Ti-6Al-4V dispostas em diferentes posições do tubo após o tratamento.




Fonte: Produção do autor.

5.2.4 Configuração # B4

Uma nova configuração foi testada visando aumentar a implantação de nitrogênio, confinando ainda mais o plasma ao se utilizar o tubo espiral com as duas extremidades fechadas. Os parâmetros experimentais adotados para a realização deste tratamento estão descritos na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Parâmetros utilizados no tratamento do substrato tubular espiral.

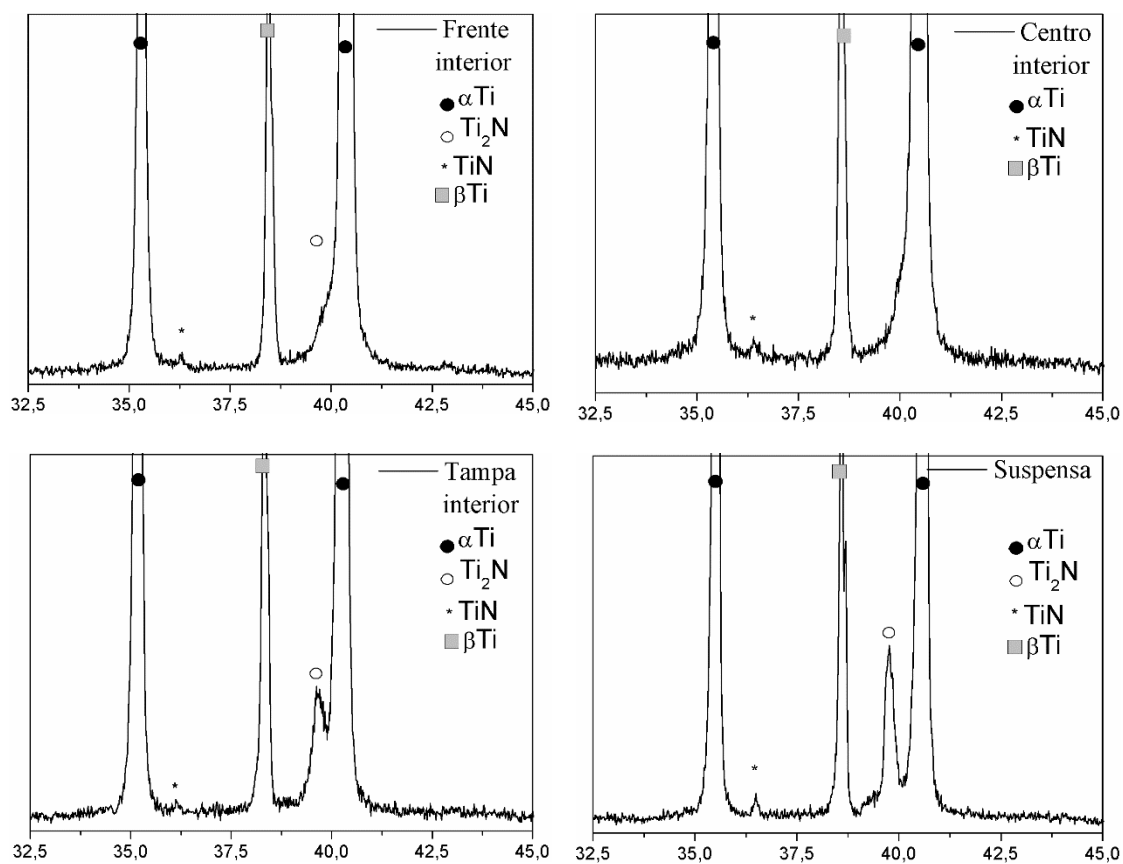


	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N₂
Pressão de trabalho (mbar)	$5,3 \times 10^{-2}$	$7,7 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	10	60
Largura de pulso (μ s)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	3,2	5,3
Corrente (A)	1,9	11
Temperatura máxima (°C)	-	746

Fonte: Produção do autor.

Foi feita uma tentativa de aumentar a concentração de nitrogênio, confinando ainda mais o plasma, usando duas tampas em ambas as extremidades do tubo espiral. Esta mudança na configuração de tubo espiral levou a uma sequência de padrões de DRX, conforme mostrado na Figura 5.53. Comparando apenas os casos com amostras no lado interno do tubo, e próximo ao fio, e no centro do tubo, padrões de DRX que, em ambos os casos, os picos de TiN e Ti₂N são vistos. Os picos de Difração de Raios X correspondentes ao composto TiN são mais proeminentes neste caso de duas tampas quando comparada as amostras tratadas no interior e exterior do tubo espiral para os casos anteriores. Isso ocorreu devido ao aumento da densidade de plasma no interior do tubo ao se fechar as duas extremidades.

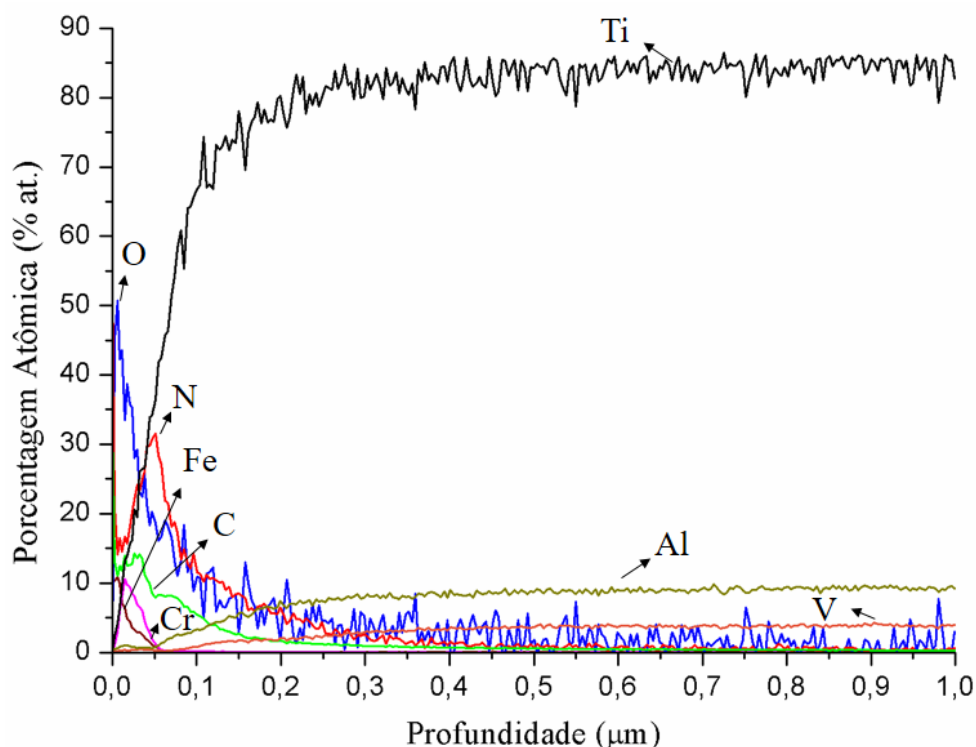
Figura 5.53 - Difratoograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V posicionadas em diferentes posições dentro do tubo espiral após o tratamento de nitrogênio.



Fonte: Produção do autor.

Olhando para os dados GDOES para as amostras de Ti-6Al-4V tratadas no interior do tubo espiral, na Figura 5.54, os perfis elementares mostraram uma implantação/difusão de nitrogênio de concentração máxima de 32% e uma profundidade máxima de cerca 0,4 μ m, ou seja um resultado bem similar ao obtido nas configurações anteriores. Apesar da densidade do plasma ser maior quando se utilizam ambas as extremidades fechadas, para a amostra disposta no interior do tubo não apresentou uma mudança muito significativa, provavelmente devido ao curto tempo de tratamento, sendo necessário um tempo maior para a obtenção de uma implantação mais proeminente.

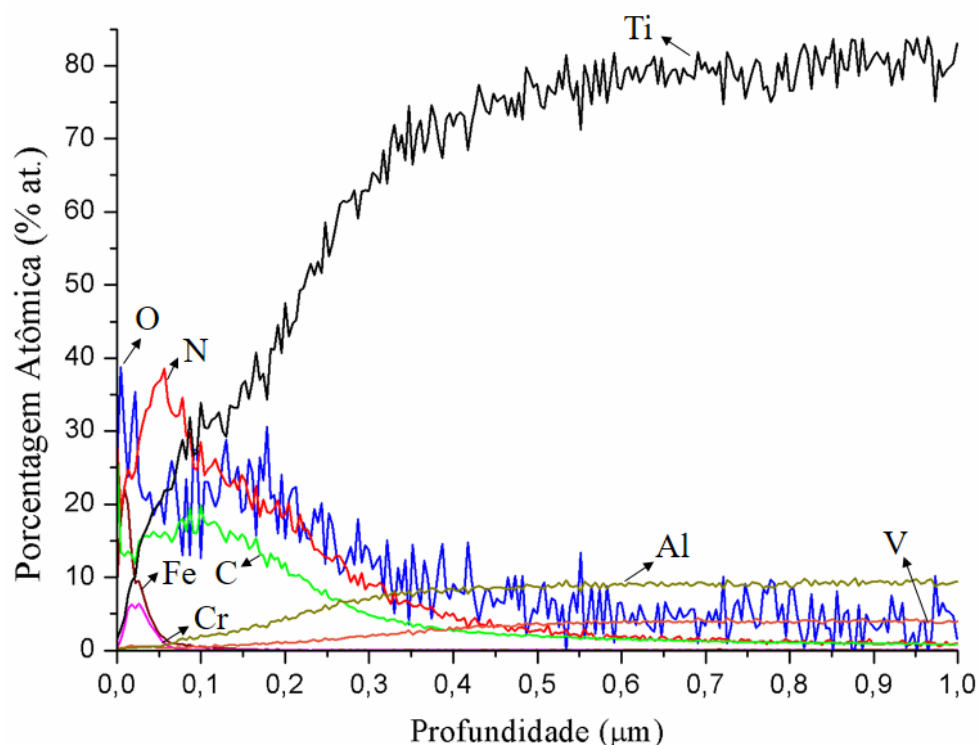
Figura 5.54 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V disposta no interior do tubo.



Fonte: Produção do autor.

Os resultados de GDOES para as amostras de Ti-6Al-4V suspensas e submetidas à um plasma de alta densidade, como visto na Figura 5.55, os perfis elementares mostraram uma implantação/difusão bastante alta de N ao utilizar as duas extremidade fechadas (uma porcentagem atômica máxima de 40% e uma profundidade máxima de cerca 0,8 μm). Profundidades maiores que 1 μm são desejadas para a maioria das aplicações, portanto, temperaturas um pouco mais altas podem ser necessárias para aumentar a difusão térmica neste caso. Para essa condição de tratamento, a presença dos contaminantes Fe e Cr não foi significativa, mas a presença do O e C foram bem altas novamente, o que pode ser diminuído utilizando um vácuo com pressão de base inferior e uma câmara de tratamento mais limpo. O perfil de Cr se refere ao pequeno pico próximo ao perfil de Fe.

Figura 5.55 - Perfis de profundidade elemental obtido por GDOES na amostra de Ti-6Al-4V suspensa no interior do tubo.

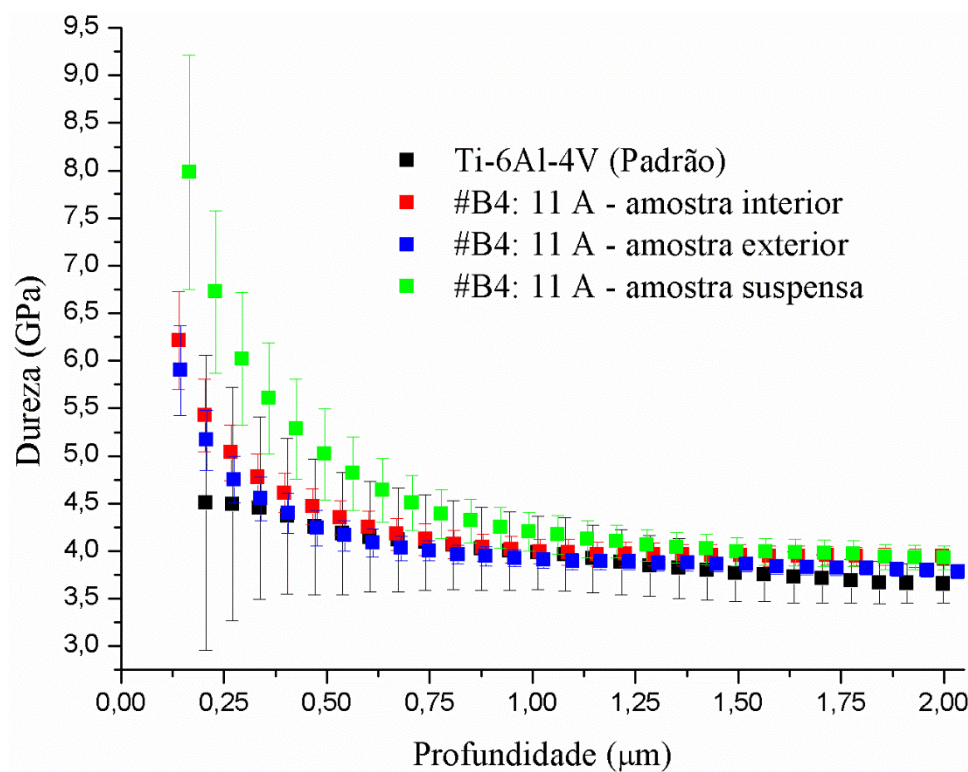


Fonte: Produção do autor.

Os perfis de dureza de amostras colocadas em diferentes posições no tubo espiral são mostrados na Figura 5.56. O valor máximo de dureza de 8 GPa para a amostra suspensa na própria superfície foi 1,5x maior que a dureza medida na amostra padrão. Os perfis de dureza das amostras tratadas, no interior e exterior do tubo, alcançaram valores semelhantes aos das amostras padrão, próximos a 0,375 μm de profundidade. Esses dados mecânicos aprimorados confirmam a presença de camada enriquecida com nitrogênio das amostras de Ti-6Al-4V, mostrada nos perfis de GDOES (nas posições interna, externa e suspensa) das figuras anteriores.

Espera-se também que molas possam ser tratadas com a implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio por este método para melhorar seu desempenho sob alta demanda mecânica. As grades metálicas também podem ser candidatas a modificações de superfície por 3IP-N com propriedades aprimoradas que podem ser interessantes para novas aplicações industriais, médicas e de pesquisa.

Figura 5.56 - Perfis de dureza da amostra referência e da amostra de Ti-6Al-4V suspensa e no interior do tubo após o tratamento.



Fonte: Produção do autor.

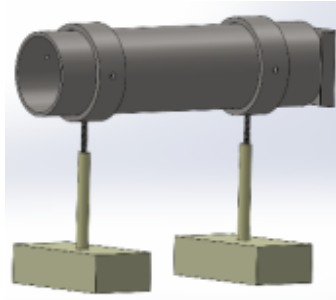
5.3 Tratamento em tubo contínuo de 4,0 cm de diâmetro

Estudos anteriores [9] foram realizados no interior de tubos metálicos de 4,0 cm de diâmetro interno utilizando-se uma tampa em uma das extremidades do tubo, a qual permite um aumento da temperatura, possibilitando assim o tratamento de amostras de titânio e suas ligas.

O aparato experimental utilizado para a realização do tratamento nesse tubo contínuo de 4,0 cm foi diferente dos utilizados no tubo contínuo de 1,1 cm e no tubo espiral de 4,0 cm de diâmetro (onde o tubo fica em posição suspensa à câmara de vácuo). Para o caso do tubo contínuo de 4,0 cm, o tubo fica na posição horizontal dentro da câmara de vácuo (conforme podemos verificar na Figura 5.57), o isolamento entre o tubo e a câmara de vácuo foi realizado por meio de uma base cerâmica (Macor®) e de pequenas hastes de alumina sinterizada que ajudam a sustentar o corpo do tubo. O aterramento do eletrodo foi realizado através de um fio condutor em contato com a parede da câmara já

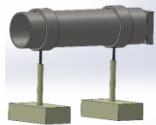
aterrada. Os parâmetros adotados neste tratamento, estão descritos na Tabela 5.12. A temperatura atingida no tratamento foi de 718 °C, ultrapassando a maior temperatura (580 °C) obtida anteriormente em tubos de aço inoxidável.

Figura 5.57 – Aparato experimental para o tubo contínuo de 4 cm de diâmetro.



Fonte: [9].

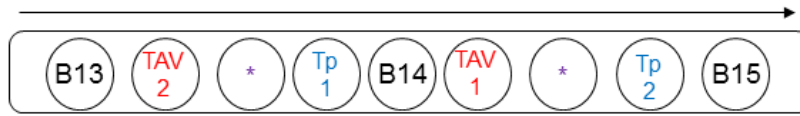
Tabela 5.12 - Parâmetros utilizados para a realização do experimento de tubo contínuo de 4,0 cm de diâmetro.

	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N₂
Pressão de trabalho (mbar)	5,5x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²
Tempo de tratamento (min)	10	120
Largura de pulso(μs)	30	30
Frequência (kHz)	3	3
Corrente total no primário (kV)	70	100
Tensão (kV)	2,5	5
Corrente (A)	1,5	2,5
Temperatura máxima (°C)	-	718

Fonte: [9].

Na Figura 5.58 é apresentada a disposição das amostras no interior do tubo, sendo que as amostras B13, B14 e B15 são referentes ao aço inoxidável AISI 304, TAV1 e TAV 2 são amostras da liga de Ti-6Al-4V e Tp1 e Tp2 são amostras de titânio puro. As lâminas de silício utilizadas como monitores neste experimento estão representadas com *.

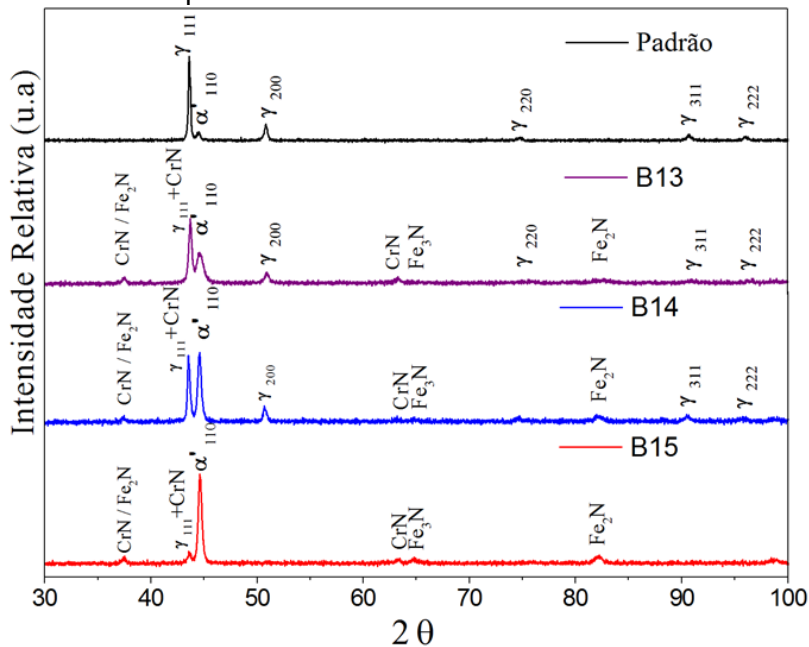
Figura 5.58 - Disposição das amostras no interior do tubo.



Fonte: [9].

A temperatura elevada do tratamento (718 °C) favoreceu a formação de novas fases, como pode ser observado no difratograma para as amostras de aço inoxidável AISI 304 (Figura 5.59), sendo tais fases CrN e Fe₂₋₃N.

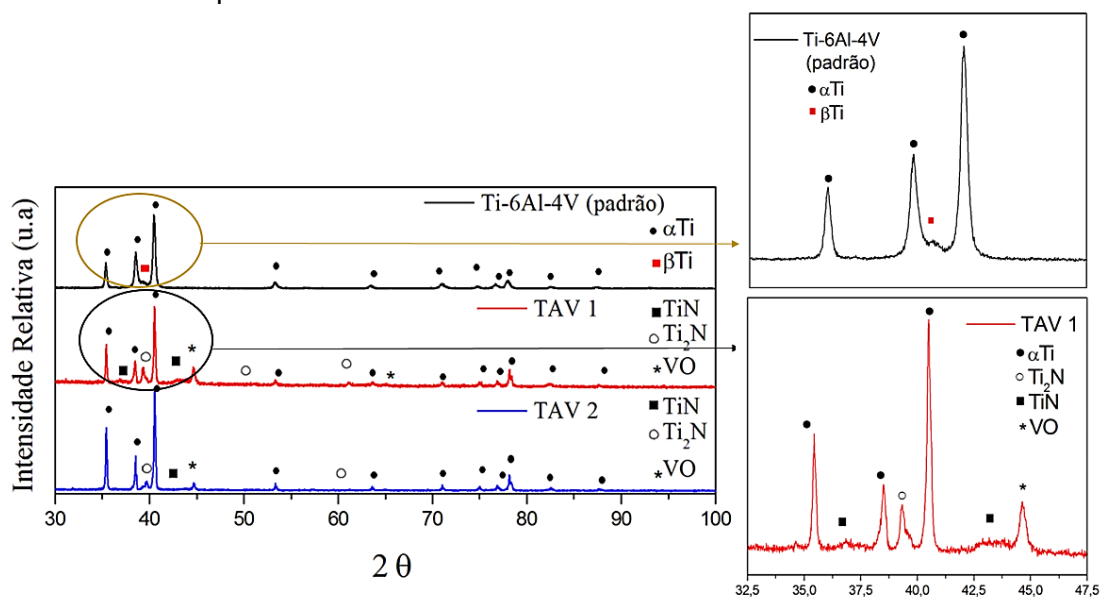
Figura 5.59 - Difratograma de Raios X das amostras de aço inoxidável AISI 304 após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: [9].

Nos difratogramas das amostras de titânio puro e Ti-6Al-4V após o tratamento (Figura 5.60) observamos a formação das fases TiN e Ti₂N, as quais eram esperadas devido à elevada temperatura obtida no tratamento que favoreceram a formação destas fases [11,12]. Estas fases são bem mais evidentes nos detalhes dos difratogramas.

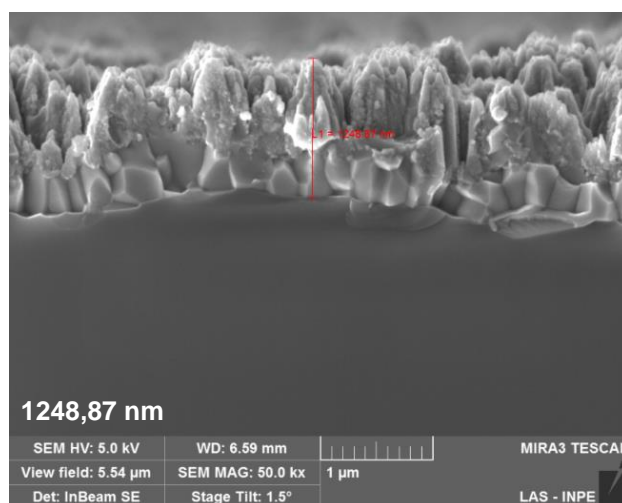
Figura 5.60 - Difratograma de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma durante 2 horas para as amostras dispostas no interior do tubo.



Fonte: [9].

Através da análise da seção transversal de silício foi possível verificar um filme com uma espessura de 1250 nm, tendo essa deposição uma estrutura colunar (Figura 5.61). Isto ocorreu devido ao maior bombardeamento de íons de nitrogênio na parede do tubo, aumentando assim a temperatura do tratamento e a quantidade de material depositado.

Figura 5.61 - Imagens obtidas por MEV-EC da seção transversal das lâminas de silício da amostra A51 com aumento de 50 Kx.



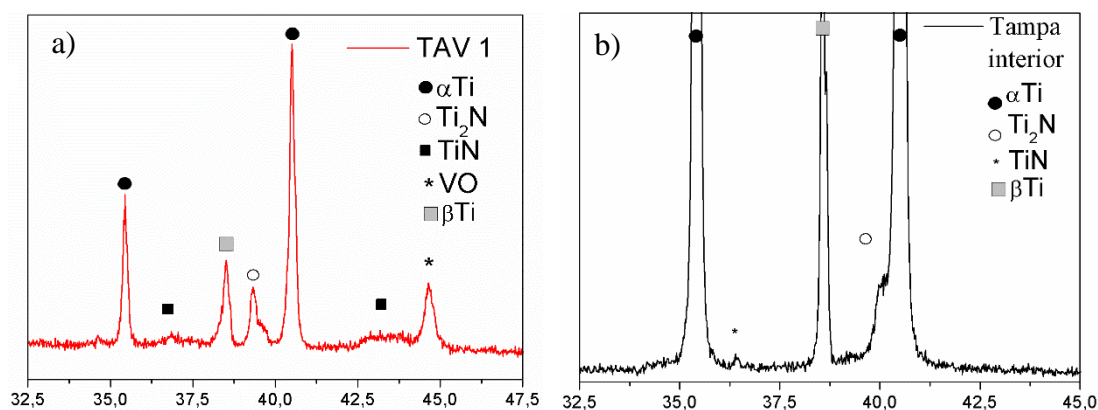
Fonte: [9].

5.3.1 Comparações entre tratamentos em tubo contínuo e tubo espiral de 4,0 cm de diâmetro interno

Uma comparação entre os tratamentos nos diferentes tubos será apresentada abaixo, para condições de tratamento de temperatura próximas. Para ambos os tratamentos realizados nos diferentes tubos amostras de aço inoxidável AISI 304, Ti-6Al-4V e lâminas de silício foram utilizadas como monitores do tratamento. Como visto anteriormente, para o tubo contínuo de 4,0 cm, as amostras de aço inoxidável apresentaram a formação das fases de $Fe_{2-3}N$ e CrN . Porém, para o tratamento no interior do tubo espiral de 4,0 cm não foi observada a formação de nenhuma nova fase para o mesmo material.

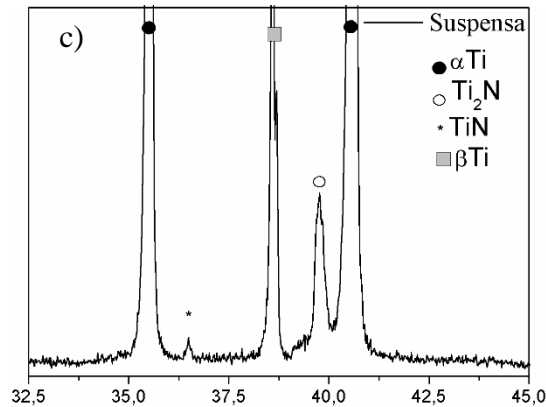
Entretanto, quando utilizamos as amostras de Ti-6Al-4V como monitoras do processo, verificamos que após os tratamentos no interior de ambos os tubos que houve a formação da fases de nitretos de titânio (TiN e Ti_2N) em intensidades parecidas. Porém, quando se realiza o tratamento no interior de tubos contínuos ocorreu a formação adicional da fase de óxido de vanádio, a qual não pode ser observada no tratamento em tubo espiral. Na amostra submetida à um plasma de alta densidade, à qual foi colocada em posição suspensa no tubo, pode-se verificar que houve um aumento da intensidade da fase TiN formada (Figura 5.62).

Figura 5.62 - Difratogramas de Raios X das amostras de Ti-6Al-4V após implantação iônica por imersão em plasma nas seguintes condições: (a) amostra disposta no interior do tubo contínuo de 4,0 cm, (b) amostra disposta no interior e (c) suspensa ao tubo espiral de 4,0 cm.



(continua)

Figura 5.62 - Conclusão.

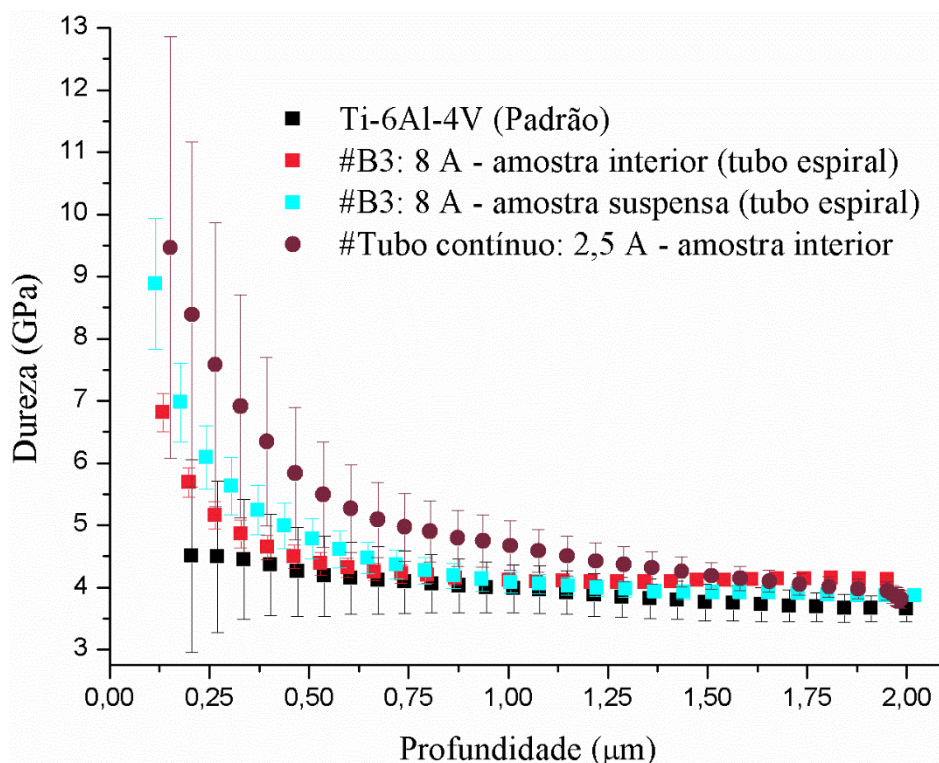


Fonte: Produção do autor.

Em relação à espessura da camada de nitrogênio depositada, verificou-se que para o tratamento em tubo contínuo a espessura foi de cerca de $\sim 1,3 \mu\text{m}$. Enquanto que, para as amostras dispostas no interior do tubo espiral em duas posições distantes, interior e suspensa, a espessura de foi de $0,4 \mu\text{m}$. Apesar do tratamento no interior do tubo espiral apresentar uma baixa quantidade de material contaminante sendo depositada sobre a amostra, a espessura da camada de nitrogênio foi bem inferior ao tubo contínuo. Alguns experimentos com um tempo maior de tratamento devem ser realizados, visto que a temperatura atinge um patamar máximo após 30 minutos de tratamento. Deve-se explorar outros passos entre as espiras que compõem o tubo espiral para verificar se o plasma apresenta um melhor confinamento e realizar novos tratamentos em tubos contínuos de 4,0 cm utilizando o mesmo sistema que foi utilizado para o tubo espiral.

A comparação dos resultados de nanoindentação para ambos os tubos pode ser verificada na Figura 5.63. Para a amostra disposta no interior do tubo contínuo de 4,0 cm uma dureza máxima de 9,5 GPa foi obtida. Entretanto, a amostra colocada em posição suspensa em tubo espiral apresentou uma dureza cerca de 0,5 GPa superior. Na amostra disposta no interior do tubo espiral foi a que apresentou menor dureza.

Figura 5.63 – Comparação entre os perfis de dureza da amostra referência e das amostras de Ti-6Al-4V tratadas no interior do tubo contínuo e espiral.



Fonte: Produção do autor.

5.4 Tratamentos em tubos de 0,6 cm de diâmetro

Além dos tubos contínuos de 4,0 e 1,1 cm foi realizado também o tratamento 3IP-N (Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio) em tubos de aço inoxidável AISI 304 com pequeno diâmetro interno, de 0,6 cm. Esses tubos de pequenos diâmetros são frequentemente utilizados para alimentar diferentes tipos de gases ou combustíveis líquidos em veículos aéreos e terrestres e para a refrigeração de dispositivos. Tubos de aço inoxidável de diâmetros maiores podem até mesmo ser usados em futuros reatores de fusão para fins de refrigeração de câmara ou tubos de diâmetro menor para alimentação de gás [52].

Outro fato importante a ser considerado a respeito do plasma produzido em tubos de pequenos diâmetros são suas recentes aplicações práticas na produção de plasmas frios para tratamentos médicos e de materiais [53]. Para o desenvolvimento de novas fontes de plasma de plasmas atmosféricos ou sub

atmosféricos de alta potência [54], estes ou tubos de tamanho semelhante com paredes espessas e resistentes e feitos de aço inoxidável AISI 304, são adequados para estudos de comparação com agulhas farmacêuticas de menor diâmetro (muito frequentemente usadas para gerar plasmas atmosféricos) ou tubos de material mais macio, como os feitos de cobre ou alumínio, por exemplo. Eles podem derreter se altas potências forem usadas, como observado em nossos experimentos recentes. Em certas aplicações de plasmas atmosféricos, como para restauração de componentes arqueológicos [55], ou para esterilização severa de peças [56], potências muito superiores às utilizadas para aplicações médicas *in loco* são requeridas.

Por outro lado, tubos feitos de materiais ainda mais duros, como titânio, nióbio, molibdênio, também poderiam ser testados para esses fins, utilizando os sistemas 3IP-N operados em temperaturas muito elevadas como os disponíveis em nosso laboratório [57-59]. Por enquanto, limitaremos a apresentar resultados de testes com plasma de argônio e nitrogênio, em tubos aço inoxidável AISI 304 com 0,6 cm de diâmetro interno e comprimento curto (8 - 10 cm). Os resultados dos tratamentos de 3IP obtidos em uma montagem simples dentro de uma câmara de vácuo de 30 litros e um pulsador de alta potência nominal de 17 kW aplicados a estes tubos estão descritos no Apêndice B. Já foi detectado em um experimento preliminar que se pode gerar plasma em tubo de 1,0 mm de diâmetro interno, no modo de plasma atmosférico utilizando um pulsador de alta potência.

Foram explorados diversos regimes de tratamentos (3IP-N e 3IP-Ar) em tubos pequenos de aço inoxidável AISI 304 de 0,6 cm com injeção de gás forçada, os quais estão descritos em detalhes no Apêndice B. Em suma, pôde-se observar que houve a ocorrência de um plasma de barreira dielétrica sob condições operacionais específicas na configuração montada. Isso foi visto claramente quando as paredes do isolante dielétrico, Macor®, emitiu uma luz quando o plasma estava presente naquela seção. A temperatura do Macor® aumentou rapidamente. Descargas mistas de plasmas de barreira dielétrica e de catodo oco também foram produzidas, dependendo das condições experimentais.

Ao desconectar o sistema de injeção de gás forçada do tubo, pelo menos para o tubo com 0,6 cm de diâmetro, um plasma muito fraco (descarga luminosa) foi formado dentro do tubo e um plasma mais forte fora do tubo. Desta forma, o lado externo do tubo também pode ser tratado de forma eficaz por este método.

O plasma que escapa da extremidade do tubo também pode ser usado para outras aplicações, por exemplo, como uma aplicação de tocha de plasma para o tratamento de grandes peças industriais de superfície por varredura de sua superfície. Dependendo das condições dos pulsos de alta tensão no tubo, plumas de plasma muito longas podem ser obtidas fora do tubo.

Para os tratamentos iniciais, foi utilizado um tubo nas seguintes dimensões: 0,6 cm de diâmetro de aço inoxidável e 8 cm de comprimento. Devido a limitação no diâmetro do tubo precisou-se usinar em um formato meia cana para facilitar as caracterizações em seu interior. Sendo necessário unir as duas metades formando um tubo conforme figura B.1, apresentada no Apêndice B.

Os tubos utilizados para os novos tratamentos apresentaram grande rugosidade e irregularidades na superfície interna (Figura 5.64), além de possuir uma costura de solda proveniente da fabricação. A morfologia desse tubo foi observada com o auxílio do MEV, o qual é apresentado na Figura 5.66. Foi possível observar um aspecto rachado da superfície, com característica semelhante a uma ilha com cerca de 10 μm de dimensão típica. As rachaduras profundas com aberturas de 2 μm ou mais são visíveis aqui. Moléculas grandes podem ser facilmente aprisionadas nessas fissuras, como será visto na discussão de nossos dados.

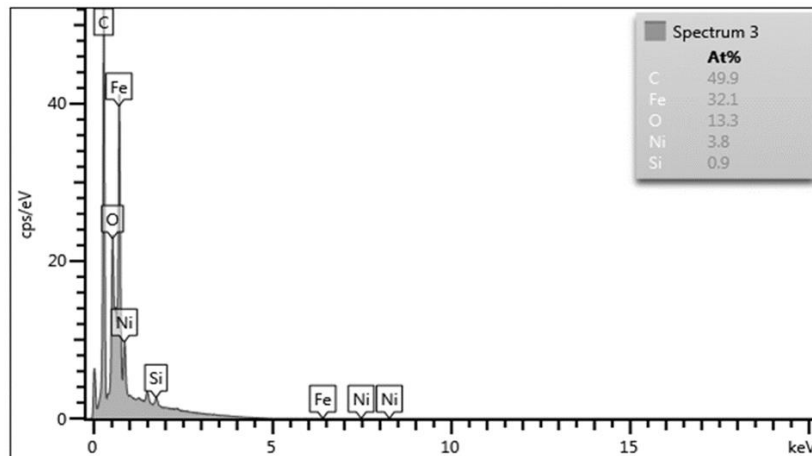
Figura 5.64 - Irregularidades no tubo de 0,6 cm de diâmetro.



Fonte: Produção do autor.

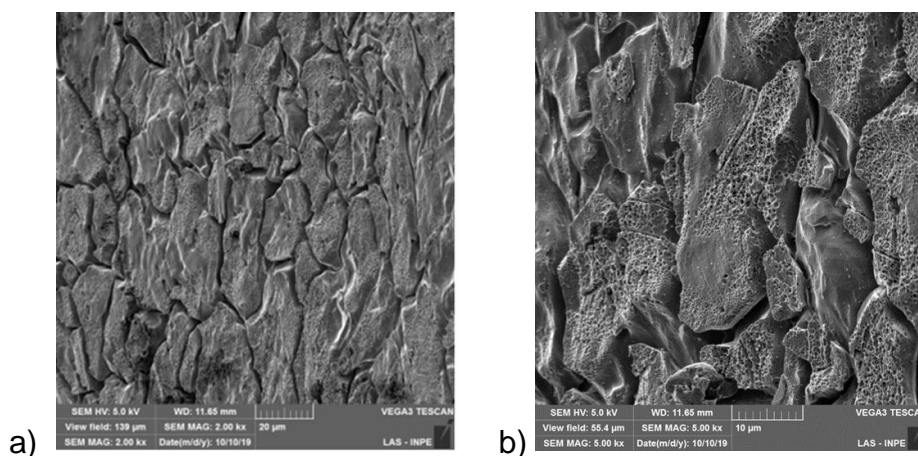
É apresentada na Figura 5.65 a análise elementar da superfície do tubo, sem tratamento, por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Na morfologia mostrada anteriormente verificou-se um possível aprisionamento de carbono ou de algumas moléculas maiores contendo carbono (Figura 5.66 b), sendo que tal resultado pode ser confirmado pela análise por EDS. Nesta análise pode-se observar uma grande porcentagem de carbono no espectro mostrado (49,9 % at.). Para comparação posterior, lembre-se da concentração de oxigênio detectada (13,3 % at.). Outras espécies são os elementos de equilíbrio. O cromo está faltando, mas pode ser um problema de sensibilidade a este elemento no EDS.

Figura 5.65 - Análise elementar de EDS para o tubo sem tratamento.



Fonte: [34].

Figura 5.66 - Morfologia do interior do tubo de 0,6 cm \varnothing sem tratamento analisado através do MEV em duas ampliações: a) 2 kx; b) 5 kx.

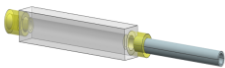


Fonte: [34].

5.4.1 Tratamento com plasma de Argônio

Após a otimização dessa nova dimensão de tubo foi realizado um tratamento inicial utilizando o argônio como gás precursor. Os parâmetros adotados para a realização desse tratamento estão descritos na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Parâmetros utilizados no tratamento inicial de argônio do tubo de 0,6 cm de diâmetro.

	
	1ª ETAPA: Ar
Pressão de trabalho (mbar)	$1,1 \times 10^{-1}$
Tempo de tratamento (min)	60
Largura de pulso (μ s)	20
Frequência (Hz)	500
Tensão (kV)	3,15
Corrente (A)	12
Temperatura máxima ($^{\circ}$ C)	513

Fonte: Produção do autor.

Para facilitar o rompimento da descarga de argônio no interior do tubo de 0,6 cm de diâmetro, adotou-se um posicionamento do anteparo aterrado a 3 cm de distância da extremidade do tubo. Na Figura 5.67 é possível observar a pluma de plasma sendo ejetada do interior do tubo indo em direção ao anteparo.

Figura 5.67 - Fotos do tubo de 0,6 cm no sistema 3IP-LAP com a presença do plasma de argônio na vista lateral.



Fonte: Produção do autor.

Uma otimização da nova dimensão de tubo utilizando o argônio como gás precursor foi realizado, agora utilizando um anteparo posicionado a 3 cm de distância da extremidade do tubo, nesse anteparo foram posicionadas amostras de aço inoxidável AISI 304 e de Ti-6Al-4V. Após a otimização foi realizado uma análise preliminar nas meias canas do tubo e as amostras posicionadas no anteparo. Na Figura 5.68 observa-se como as meias canas do tubo ficaram após o tratamento, adquirindo uma coloração escurecida, provavelmente devido à grande oxidação que aconteceu durante o tratamento.

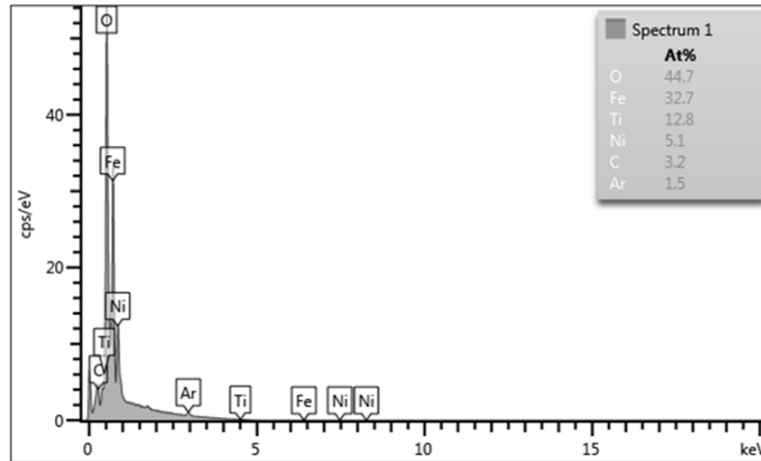
Figura 5.68 - Tubo de 0,6 cm de diâmetro após o tratamento com plasma de argônio.



Fonte: Produção do autor.

Os dados de EDS para este caso são mostrados na Figura 5.69. Uma alta concentração de oxigênio (44,7 % at.) e pequena concentração de carbono (3,2 % at.) foi observada, ou seja, com quantidade de carbono 10x menor a do que para o tubo sem o tratamento. O elemento titânio observado pode ser uma identificação errada por EDS e possivelmente pode ser o elemento Cr. O baixo teor de carbono no tubo tratado com 3IP-Ar pode refletir a redução das fissuras após este tratamento das paredes internas do tubo. O oxigênio aumentou porque a água pode ter se tornado a principal impureza neste caso.

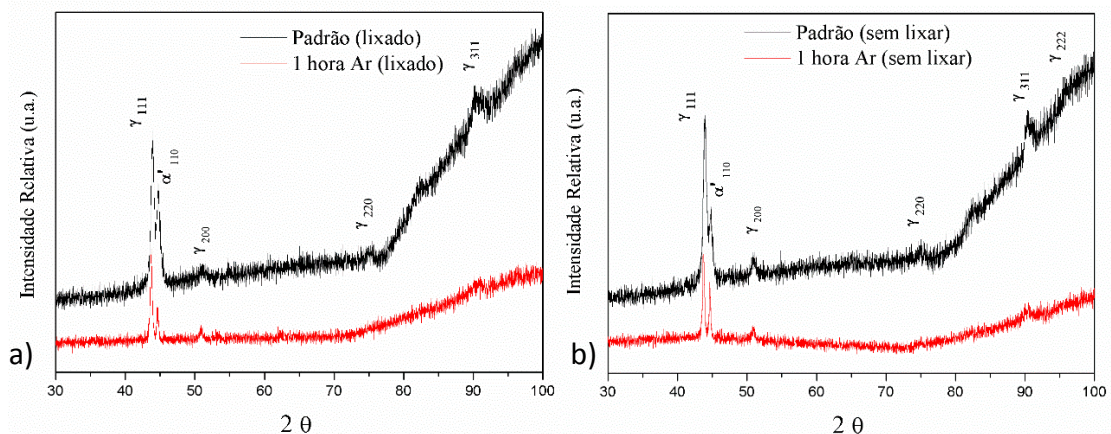
Figura 5.69 - Análise elemental de EDS para o tubo com tratamento de argônio.



Fonte: [34].

Os Difratoograma de Raios X do tubo de 0,6 cm após o tratamento com argônio são apresentados na Figura 5.70. Os resultados apresentados referem-se a metade do tubo que não recebeu nenhum tipo de tratamento comparado com a limpeza de argônio durante 1 hora. Através da análise de DRX foi possível verificar que não houve a formação de nenhum óxido nesta condição, apesar do tubo ter ficado com o aspecto de oxidado (vide Figura 5.70), e apenas se observa uma diminuição na intensidade relativa dos picos.

Figura 5.70 - Difratoograma de Raios X do tubo de 0,6 cm de diâmetro após o tratamento com plasma de argônio, sendo: (a) tubo lixado e (b) sem lixar.

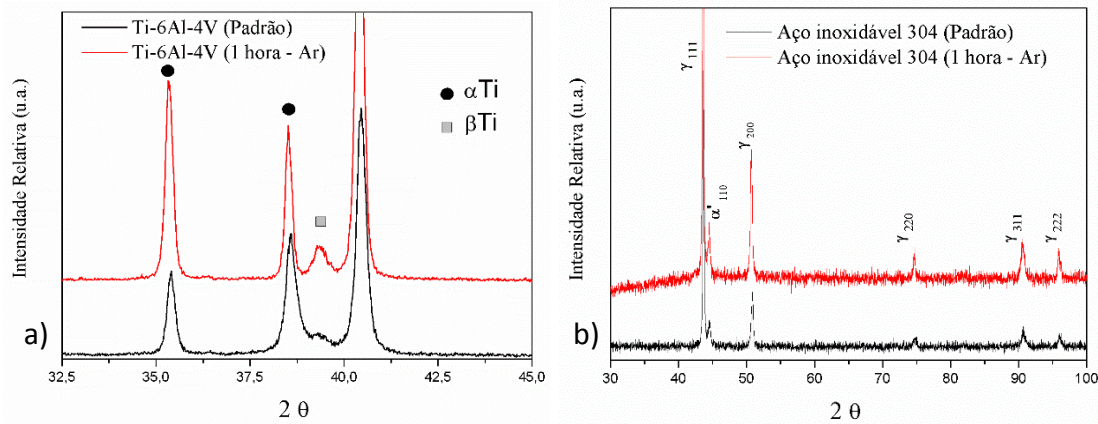


Fonte: Produção do autor.

No anteparo disposto a 3 cm de distância da extremidade do tubo foram dispostas amostras de aço inoxidável AISI 304 e Ti-6Al-4V. Através dos resultados de DRX apresentados na Figura 5.71 podemos verificar que após a

limpeza de argônio não foi verificada a formação de nenhuma nova fase para ambos os materiais.

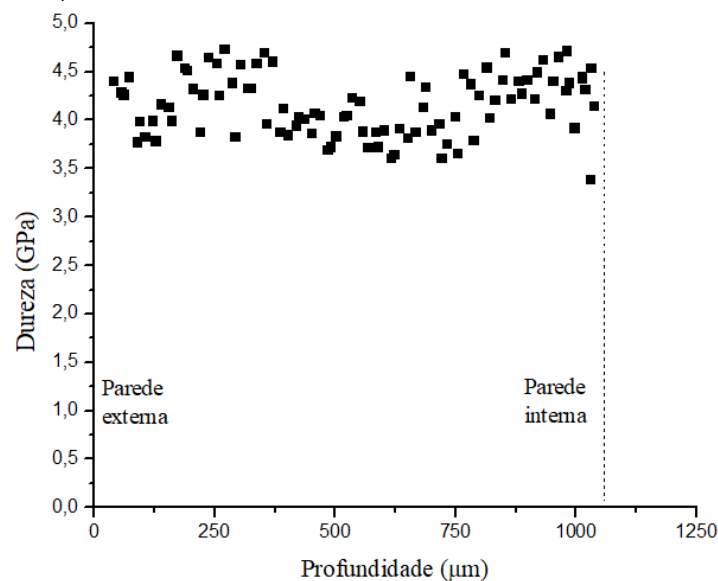
Figura 5.71 - Difratoograma de Raios X do tubo de 0,6 cm de diâmetro após o 3IP-Ar para as amostras de: (a) Ti-6Al-4V e (b) aço inoxidável AISI 304.



Fonte: Produção do autor.

O perfil de dureza da seção transversal do tubo para este caso de tratamento é apresentado na Figura 5.72. Indo da parede externa do tubo para a parede interna, a dureza muda de um pico médio de cerca de 4,5 GPa perto de 200 μm de profundidade até cerca de 3,8 GPa em cerca de 600 μm . Então, ele atinge o pico em cerca de 900 μm com um valor médio de cerca de 4,5 GPa novamente.

Figura 5.72 - Perfil de dureza para a seção transversal do tubo de 0,6 cm após o tratamento com plasma de argônio, método Oliver & Pharr, carregamento único, 50 mN.

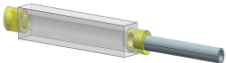


Fonte: Produção do autor.

5.4.2 Tratamento com 3IP de Nitrogênio

Quando o tratamento foi realizado utilizando o nitrogênio como gás precursor para modificar a parede interna do tubo, obteve-se uma superfície melhor em relação ao tratamento com o argônio. Neste caso, a parede interna do tubo foi tratada por injeção forçada de gás nitrogênio (no interior do tubo) e os parâmetros experimentais utilizados para esse tratamento estão descritos na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Parâmetros utilizados no tratamento inicial com plasma de nitrogênio.

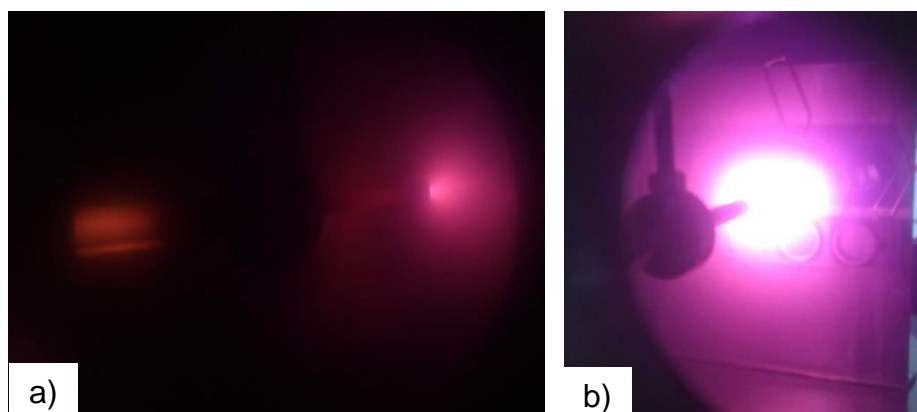


	1ª ETAPA: Ar	1ª ETAPA: N
Pressão de trabalho (mbar)	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$
Tempo de tratamento (min)	60	60
Largura de pulso(μ s)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	3,5	3,42
Corrente (A)	14	14
Temperatura máxima ($^{\circ}$ C)	508	703

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.73 foi possível verificar que houve a formação de um plasma de catodo oco no interior do tubo, além de ser possível observar o jato de plasma para fora do tubo atingindo o anteparo que foi disposto a 3 cm de distância da extremidade do tubo.

Figura 5.73 - Fotos do tubo de 0,6 cm no sistema 3IP-LAP com a presença do plasma de nitrogênio nas vistas: (a) lateral e (b) posterior.

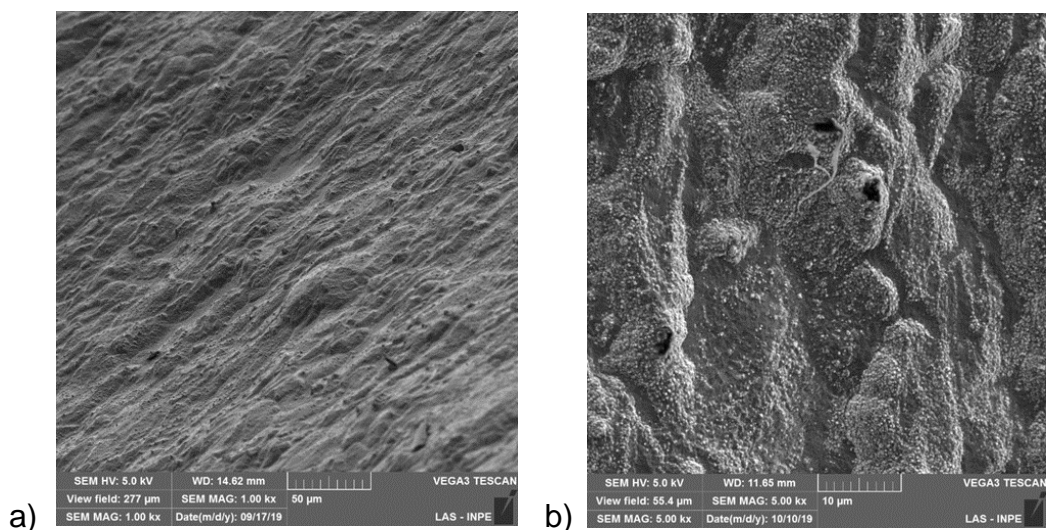


Fonte: Produção do autor.

A otimização da nova dimensão de tubo utilizando o nitrogênio como gás precursor também foi realizada, e está descrita no Apêndice B. Após a otimização verificou-se que a morfologia do tubo após o tratamento de nitrogênio é apresentada nas Figura 5.74 (a) e (b). Uma superfície mais lisa foi obtida comparada ao tratamento com plasma de argônio. Parece haver uma direção preferencial (direção axial do tubo) do tratamento também neste caso. Pela imagem de resolução mais alta, parece haver alguns orifícios nas estruturas e muitos pontos brancos na superfície. Esses pontos brancos podem ser devidos à presença de CrN, típico de resultados obtidos em 3IP-N de alta temperatura aplicada em superfícies de SS304. Isso aconteceu quando a temperatura durante o tratamento com nitrogênio atinge valores acima de 500°C (cerca de 700°C neste caso), como visto nos experimentos anteriores [58]. Assim, apesar de perder resistência à corrosão devido à redução do Cr para ligação com O formando CrO₂, a rugosidade da superfície interna do tubo foi reduzida significativamente pelo 3IP-N em alta temperatura.

Assim, ao se realizar o tratamento 3IP-N após uma limpeza com plasma de argônio nos tubos conforme recebidos de SS304 com 0,6 cm de diâmetro interno, foi possível melhorar consideravelmente a morfologia da superfície interna do tubo, evitando também o aprisionamento de moléculas com cadeias de carbono.

Figura 5.74 - Morfologia do interior do tubo de 0,6 cm após o tratamento com nitrogênio em duas diferentes ampliações: a) 1 kx e b) 2 kx.



Fonte: [34].

Na Figura 5.75 foi possível observar a coloração dos tubos após o tratamento utilizando o nitrogênio como gás precursor, diferentemente do caso anterior, além de se verificar uma característica oxidada dos tubos, verificou-se uma coloração característica com a implantação de nitrogênio que deixa o substrato numa coloração dourado. Entretanto essa coloração não foi obtida de forma homogênea e provavelmente mais experimentos devam ser realizados nessa configuração de tubo para que se possa tornar o tratamento mais efetivo.

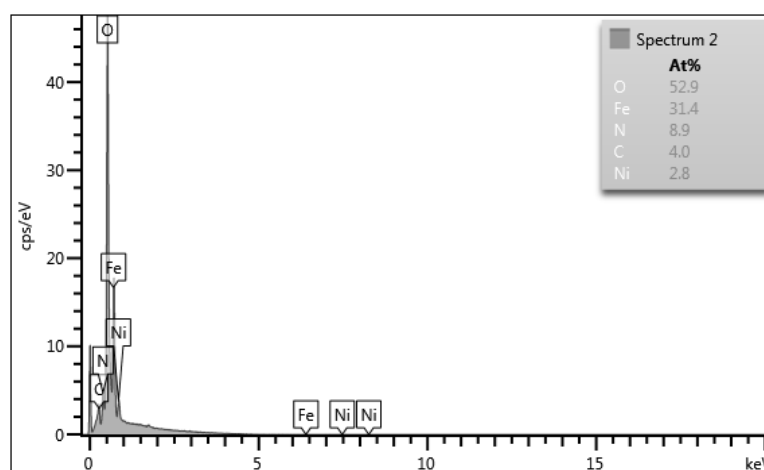
Os dados EDS para este caso são mostrados na Figura 5.76. Foi possível observar uma concentração de oxigênio um pouco maior do que para o caso anterior (52,9 % at.), porém a concentração de carbono se mantém praticamente igual (4,0 % at.). Entretanto, foi possível verificar uma implantação de nitrogênio de aproximadamente 9,0% e vale ressaltar que essa é uma análise qualitativa e para identificar a quantidade de implantação nesse tamanho de tubo uma técnica mais adequada deve ser utilizada.

Figura 5.75 - Tubo de 0,6 cm de diâmetro após o tratamento com plasma de nitrogênio.



Fonte: Produção do autor.

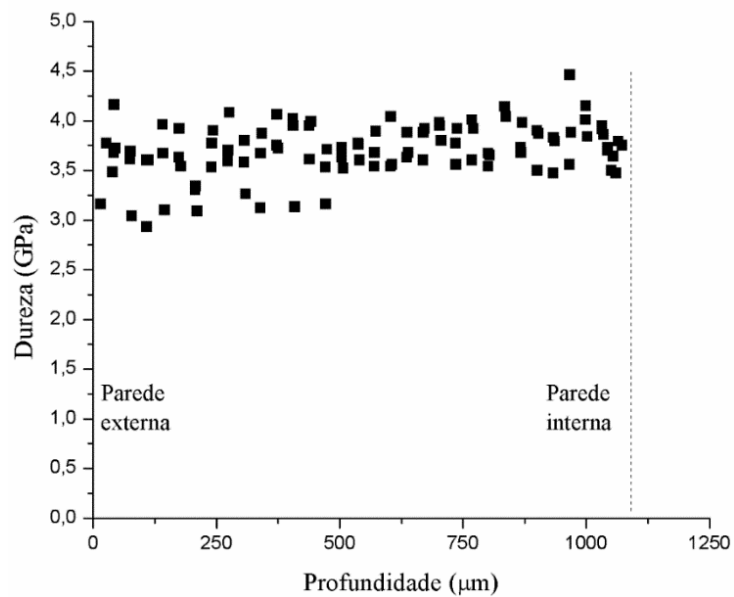
Figura 5.78 - Análise elemental de EDS para o tubo com tratamento.



Fonte: [34].

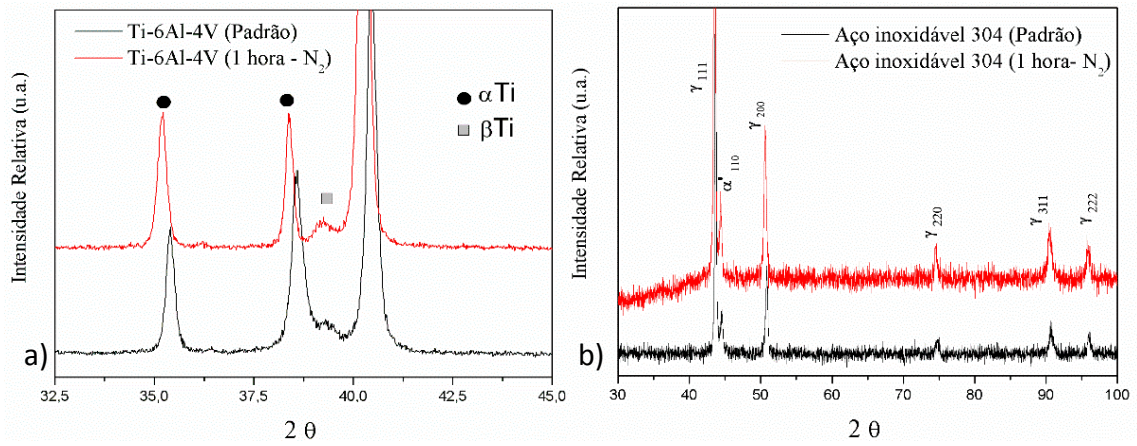
O perfil de dureza da seção transversal do tubo para este tratamento é apresentado na Figura 5.77. Esta medição foi realizada da mesma maneira do que para o caso anterior, ou seja, a medição foi realizada da parede externa do tubo para a parede interna. A dureza muda de um pico médio de cerca de 3,75 GPa, porém diferente do caso anterior a dureza apresenta uma pequena variação, ou seja, a dureza foi mais homogênea do que para o caso anterior. Além disso, o valor baixo dessa propriedade mostra pouco ou quase nada de efeito do nitrogênio implantado/difundido no tubo.

Figura 5.77 - Perfil de nanoindentação para a seção transversal do tubo de 0,6 cm após o tratamento com plasma de nitrogênio, método Oliver & Pharr, carregamento único, 50 mN.



Na Figura 5.78 são apresentados os difratogramas para a amostra de Ti-6Al-4V e para a amostra aço inoxidável AISI 304. Foi possível verificar que apesar da temperatura de tratamento ter sido alta (700 °C) não houve a formação de nenhuma nova fase para a amostra de Ti-6Al-4V e o mesmo pode ser constatado para a amostra de aço inoxidável AISI 304. A alta temperatura de tratamento está correlacionada ao fato de se utilizar um tubo de pequena dimensão mas não resultou em um tratamento efetivo embora a morfologia tenha sido favorecida e por este motivo não se pode verificar a formação de novas fases para esses materiais.

Figura 5.78 - Difratoograma de Raios X do tubo de 0,6 cm de diâmetro após o tratamento com plasma de argônio para as amostras de: (a) Ti-6Al-4V e (b) aço inoxidável AISI 304.



Fonte: Produção do autor.

6. CONCLUSÃO

Um novo método para detectar diferentes comportamentos da bainha formada no interior de tubos condutores relatado nesta tese se mostrou bastante eficaz. O método consiste em posicionar uma lâmina de silício a uma curta distância da extremidade do tubo (7 cm) para realizar o mapeamento bidimensional do padrão de deposição do material que foi ejetado do tubo. Dessa forma, diferentes padrões são formados, fornecendo informações sobre os diferentes comportamentos da bainha de plasma. Para tratamentos realizados no interior de tubos de aço inoxidável AISI 304 com 1,1 cm de diâmetro interno com baixas correntes (<18 A), as bainhas de plasma se sobrepõem, uma baixa dose de íons são implantados dentro do tubo e pouco material interno foi removido por *sputtering* e depositado na lâmina de silício. Para tratamentos realizados em correntes maiores que 22 A, a implantação de íons de alta dose foi obtida após a substituição da condição de sobreposição da bainha e, nesses casos, os padrões de deposição deixados na lâmina de silício são claramente visíveis. A implantação de nitrogênio pode ser observada nestes casos pelo aumento significativo da temperatura do tubo durante o tratamento com a implantação iônica por imersão em plasma, bem como pela formação de nitretos nas amostras de Ti-6Al-4V colocadas dentro do tubo, seguido também pelo aumento da dureza da superfície das amostras. Os resultados de GDOES em amostras do Ti-6Al-4V confirmaram também essas tendências. Na condição de alta corrente (alta potência) em 22 A, a densidade do plasma dentro do tubo foi calculada, resultando em 10^{11} cm^{-3} , sendo uma ou duas ordens de grandeza maior do que um plasma de descarga luminescente usado tipicamente em nossos experimentos 3IP. A alta densidade de plasma obtida dentro desses tubos de pequena dimensão resulta em tratamentos de implantação iônica e deposição muito melhores nas paredes internas dos tubos e torna possível tratar tubos de pequeno diâmetro até 1 cm.

Ao aumentar ainda mais a corrente de implantação, o plasma fluindo para fora do tubo aumentará devido aos efeitos da carga espacial. Portanto, para usar uma fonte de plasma à base de cátodo oco para fins de deposição como em revestimentos de deposição de camada atômica (*Atomic Layer Deposition* -

ALD), não se deve exceder correntes de 26 A ao usar o modo pulsado em tais tubos. Apesar do excesso de carga espacial com formação de plasma fora do tubo, o 3IP e 3IP&D dentro do tubo são satisfatoriamente realizadas em regimes de alta corrente. Um experimento mais detalhado com este método de diagnóstico de plasma, mas com um material alvo mais sensível, deve trazer mais informações sobre o comportamento da bainha e do plasma dentro do tubo. Os experimentos utilizando tubos Ti-6Al-4V de 1,1 cm de diâmetro mostraram que este material sofre muito menos *sputtering* que o aço inoxidável AISI 304, permitindo mais implantação do que re-deposição dentro do tubo. A temperatura do tubo pode ser aumentada, até acima de 1000°C, graças ao melhor confinamento do plasma, usando uma tampa em uma das extremidades do tubo, e a alta potência utilizada, permitindo a realização de tratamento 3IP e/ou 3IP&D (Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição) em materiais refratários no modo batelada de forma rápida e estável.

Apesar dos bons resultados obtidos para o tubo de 1,1 cm de diâmetro esse tratamento tem um fator limitante que foi uma alta concentração de material contaminante após o tratamento 3IP de nitrogênio. Isso aconteceu porque, concomitantemente com a implantação, ocorreu alto *sputtering* da parede interna do tubo durante os tratamentos. Tendo em vista essa problemática, uma nova configuração de tubo foi testada, em formato espiral, com 4,0 cm de diâmetro e comprimento de 20 cm.

A realização dos tratamentos de 3IP de nitrogênio nessa nova configuração levou a diferentes níveis de captação de nitrogênio em três regiões diferentes: a) implantação/difusão média de nitrogênio em amostras de Ti-6Al-4V posicionadas na região interna e externa do tubo espiral (próximo ao fio); b) resultado semelhante em amostra colocada no anteparo em frente à extremidade do tubo; e c) uma absorção muito maior de nitrogênio para amostras de Ti-6Al-4V suspensas no interior do tubo. Em amostra suspensa, exposta ao plasma de região central do tubo (*core plasma*), apresentou o melhor resultado de concentração máxima de nitrogênio, atingindo 45%at, com uma profundidade máxima de cerca de 0,8 µm.

Os perfis de dureza foram melhorados para todas as superfícies das amostras de Ti-6Al-4V tratadas, mas notavelmente na amostra suspensa tratada na região central do plasma, atingindo 125% de melhoria em relação à não tratada, para o tratamento de 2 horas com uma extremidade do tubo fechada.

A partir dos dados do GDOES, além da alta captação de nitrogênio, observou-se que houve uma nítida redução dos elementos removidos por *sputtering* do tubo espiral, sendo depositados nas amostras colocadas nas três regiões estudadas. Assim, um dos principais objetivos do experimento, a redução do material depositado na parede do tubo, foi sem dúvida cumprido nestes tratamentos.

Ao partir para tubos de menor diâmetro (0,6 cm), verificou-se que a parede interna do tubo como fornecido apresentava uma superfície excessivamente danificada, cheia de ilhas com tamanhos de cerca de 20 μm com trincas e superfície totalmente inadequada para aplicações limpas de tais tubos. Ao realizar a limpeza de tal tubo com o gás argônio pôde-se verificar uma redução de tais irregularidades de superfície. Entretanto, o *sputtering* com íons de Ar de alta energia resultou em uma superfície cheia de buracos (com dimensões de cerca de 20 μm). As medições de EDS revelaram uma grande quantidade de oxigênio na superfície tratada e redução significativa do carbono neste caso. A dureza melhorou um pouco, tanto dentro quanto fora do tubo, uma vez que o plasma foi formado dentro e fora do tubo. Quando o tratamento 3IP-N foi realizado no interior deste tubo após a limpeza prévia com Ar, a superfície tornou-se mais lisa e a presença de carbono foi reduzida significativamente, mas a concentração de oxigênio ainda permaneceu alta. Nenhuma melhoria de dureza foi observada neste caso. Então, foi possível concluir que o 3IP-Ar foi eficaz para mitigar parcialmente a alta rugosidade e aprisionamento molecular do tubo de aço inoxidável AISI 304 de 0,6 cm de diâmetro. Adicionando o tratamento de 3IP-N, a parede interna do tubo tornou-se muito mais lisa e bastante superior em qualidade para aplicações muito limpas desses tubos.

7. TRABALHOS FUTUROS

São apresentadas as seguintes sugestões para o prosseguimento dos trabalhos, diante dos resultados obtidos:

- Estudar a resistência à corrosão das amostras tratadas em diferentes configurações de descargas de catodo oco, a fim de se verificar a influência da implantação, *sputtering* e deposição na melhoria de tal propriedade.
- Estudar a resistência à oxidação das ligas de Ti-6Al-4V quando submetidas à tratamentos de Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio em temperaturas superiores à 700 °C.
- Estudar o efeito da sobreposição das bainhas de plasma no tubo contínuo de 4,0 cm de diâmetro e comparar com os resultados obtidos para o tubo espiral.
- Estudar os efeitos do tratamento 3IP e 3IP&D em tubos menores que 0,6 cm de diâmetro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVA, C.; UEDA, M.; MELLO, C. B. Metal Cylindrical Sieve (MCS) for plasma confinement and low sputtering nitrogen plasma immersion ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 509, p. 145232, 2020.
- [2] MARIANO, S. F. M.; UEDA, M. Glass-like carbon films grown by pulsed hollow cathode via plasma immersion ion implantation and deposition. **Thin Solid Films**, v. 693, p. 137703, 2020.
- [3] SOUSA, F. A.; COSTA, J. A. P.; SOUSA, R. R. M.; BARBOSA, J. C.P; ARAUJO, F. O. Internal coatings of pipes using the cathodic cage plasma nitriding technique. **Surface and Interfaces**, v. 21, p.100691, 2020.
- [4] IWAMOTO, Y.; TAKENAMI, K.; TAKAMURA, R.; INOUE, M.; HIRARA, Y.; AKASAKA, H.; OHTAKE, N. Preparation of DLC films on inner surfaces of metal tubes by nanopulse plasma CVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 380, p. 125062, 2019.
- [5] ANDERS, A. High power impulse magnetron sputtering and related discharges: scalable plasma source for plasma-based ion implantation and deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2864, 2010.
- [6] UEDA, M.; SILVA, C.; SANTOS, N. M.; SOUZA, G. B. Plasma immersion ion implantation (and deposition) inside metallic tubes of different dimensions and configurations. **Nuclear Instruments and Methods B**, v. 409, p. 202, 2017.
- [7] MUHL, S.; PÉREZ, A. The use of hollow cathodes in deposition processes: a critical review. **Thin Solid Films**, v. 579, p. 174, 2015.

- [8] UEDA, M.; SILVA, A. R.; PILLACA, E. J. D. M.; MARIANO, S. F. M.; OLIVEIRA, R. M.; ROSSI, J. O.; LEPIENSKI, C. M.; PICHON, L. New method of plasma immersion ion implantation and also deposition of industrial components using tubular fixture and plasma generated inside the tube by high voltage pulses. **Review of Scientific Instruments**, v. 87, 013902, 2016.
- [9] SILVA, C. **Estudos dos efeitos de implantação iônica, sputtering e deposição em diferentes materiais causados pela implantação iônica por imersão em plasma (IIIP) no interior de tubos condutores**. 2017. 173 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/04.04.12.25>>. Acesso em: 02 mar. 2020.
- [10] SILVA JÚNIOR, A. R. **Implantação iônica por imersão em plasma de aço inox, PZT e polímeros para aplicação espacial**. 2016. 192 p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/08.19.19.41-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2016. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3MA734E>>. Acesso em: 12 fev. 2020.
- [11] ARAÚJO, M. F. L. **Otimização de um sistema de implantação iônica por plasma de grande volume e alta potência**. 2015. 129 p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.04.12.48-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HSNQLL>>. Acesso em: 20 fev. 2020.

- [12] FOUQUET, V.; PICHON, L.; STRABONI, A.; DROUT, M. Nitridation of Ti6Al4V by PBI: study of nitrogen diffusion and of the nitride growth mechanism. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, p. 34-39, 2004.
- [13] EROLA, M. Nitrogen migration and nitride formation during low temperature reactive annealing of titanium. **Thin Solid Films**, v. 156, p.117, 1987.
- [14] UEDA, M.; SILVA, C.; MARCONDES, A.R.; REUTHER, H.; SOUZA, G. B. Recent experiments on plasma immersion ion implantation (and deposition) using discharges inside metal tubes. **Surface and Coatings Technology**, v.355, p. 98, 2018.
- [15] SHERIDAN, T. E.; GOREE, J. Analytic expression for the electric potential in the plasma sheath. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 17, p.884, 1989.
- [16] ZENG, X.; TANG, B.; CHU, P. K. Improving the plasma immersion ion implantation impact energy inside a cylindrical bore by using an auxiliary electrode. **Applied Physics Letter**, v. 69, p. 3815, 1996.
- [17] PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M.; MARIANO, S. F. M.; OLIVEIRA, R. M. Study of plasma immersion ion implantation inside a conducting tube using an ExB field configuration. **Surface and Coatings Technology**, v. 295, p. 104-108, 2014.
- [18] UEDA, M.; SILVA, C.; SOUZA, G.B; MARIANO, S.F.M. Overcoming sheaths overlapping in a small diameter metallic tube with one end closed and using a high density plasma from a high power pulsed hollow cathode discharge. **AIP Advances**, v.8, p. 085103, 2018.
- [19] SHEN, L.; WANG, L.; XU, J.J. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic steel assisted with hollow cathode effect. **Surface & Coatings Technology**, v. 228, p. 456-459, 2013.

- [20] LI, Y.; ZHANG, S.; HE, Y.; ZHANG, L.; WANG, L. Characteristics of the nitride layer formed on AISI304 austenitic stainless steel by high temperature nitriding assisted hollow cathode discharge. **Materials and Design**, v. 64, p. 527-534, 2014.
- [21] BLAWERT, C.; WEISHEIT, A.; MORDIKE, B.L.; KNOOP, F. M. Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 85, p. 15-27, 1996.
- [22] CHAPMAN, B. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. New York: John Wiley, 1980.
- [23] FOERSTER, C. E. **Ferro e aço implantados com nitrogênio e irradiados com gases nobres: estudo sobre dissolução e comportamento térmico dos nitretos e carbonitretos**. 1994. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- [24] MELLO, C. B. **Modificação das propriedades superficiais de materiais através da implantação de cromo por *recoil* por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio**. 2007. 166 p. (INPE-14796-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/04.04.12.25>>. Acesso em: 03 jun. 2019.
- [25] ASSMAN, A. **Aço duplex LDX 2101 submetido à nitretação por implantação iônica por imersão em plasma e descargas luminosas: Propriedades mecânicas e tribológicas**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

- [26] MARIANO, S. F. M. **Estudos dos efeitos do campo magnético nas propriedades do aço inoxidável AISI 304 modificado por 3IP e 3IP&D para aplicação no interior de tubos.** 2013. 183 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.21.17.49-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DDQSLH>>. Acesso em: 03 fev. 2020.
- [27] ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering: applications to non-thermal plasma processing.** Bristol; Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2001. v.2.
- [28] ZAIKA, A. C. **Propriedades mecânicas e tribológicas de aço austenítico 304 submetido à nitretação por implantação iônica e implantação iônica por imersão em plasma.** 2007. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.
- [29] WASA, K.; HAYAKAWA, S. **Handbook of sputter deposition technology.** [S.l.]: Noyes Publication, 1992.
- [30] EICHHORN, H.; SCHOENBACH, K. H.; TESSNOW, T. Paschen's law for a hollow cathode discharge. **Applied Physics Letters**, v. 63, p. 2481, 1998.
- [31] BELKIND, A.; LI, H.; CLOW, H.; JANSEN, F. Oil removal from metals by linear multi-orifice hollow cathode. **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, p. 738, 1995.
- [32] UEDA, M.; ROSSI, J. O.; YAMASAKI, F. S.; SILVA, A. R.; ARAÚJO, M. F.; LEPIENSKI, C. M.; PICHON, L.; REUTHER, H. PIII treatments of ss samples using a current-controlled high voltage pulser. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 48, p. 3800, 2020.

- [33] MELLO, C. B.; UEDA, M.; SILVA, M. M.; REUTHER, H.; PICHON, L.; LEPIENSKI, C. M. Tribological effects of plasma immersion ion implantation heating treatments on Ti-6Al-4V alloy. **Wear**, v. 267, p. 867-873, 2009.
- [34] MEDEIROS, F. I. **Dados tubos de 0,6 cm de diâmetro** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por: <fiusuti@gmail.com.> em 05 jun. 2020.
- [35] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H.; JOY, D. C. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. [S.l.]: Springer, 2018.
- [36] BRUNDLE, C. A.; EVANS JUNIOR, C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Greenwich: Manning Publications, 1992. 715 p.
- [37] WANG, Z. L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 1153, 2000.
- [38] PAWLEY, J. The development of field-emission scanning electron microscopy for imaging biological surfaces. **Scanning**, v.19, 324–336, 1997.
- [39] YAO, H.; KIMURA, K. **Field emission scanning electron microscopy for structural characterization of 3D gold nanoparticle superlattices**. [S.l.]: Modern Research and Educational Topics in Microscopy, Formatex, 2007.
- [40] SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, p. 23-38, 2002.

- [41] TSUI, T. Y.; PHARR, G. M. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. **Journal of Materials Research**, v. 14, p. 292-301, 1999.
- [42] ADVANCED SURFACE MECHANICS - ASMEC. **Quasi continuous stiffness measurements QCSM**. 2017. Disponível em: <www.asmec.de/uploads/media/Application_note_QCSM_en.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2020.
- [43] FISCHER-CRIPS, A. C. **Nanoindentation**. [S.l.]: Springer, 2011.
- [44] KURELO, B. C. E. S. **Estudo do comportamento tribo-mecânico e da resistência a corrosão de superfícies nitretadas de aços inoxidáveis aplicados na indústria do petróleo e gás**. 2019. 168 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, 2019. Disponível em: <<http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2836>>. Acesso em: 20 jun. 2020.
- [45] LI, X.; BHUSHAN, B. A review of nanoindentation continuous Stiffness measurement technique and its applications. **Materials Characterization**, v. 48, p. 11, 2002.
- [46] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, p. 1564, 1992.
- [47] HORIBA. **What is glow discharge optical emission spectroscopy GDOES?** Disponível em: <<https://www.horiba.com/en/en/glow-discharge-optical-emission-spectroscopy/>>. Acesso em: 15 jun. 2020.
- [48] TARAKANOV, K. **User's manual for code KARAT**. [S.l.]: Berkeley Research Assoc. Inc. VA, 1992, 1992.

- [49] PILLACA, E. J. D. M. **Estudo do processo de implantação iônica por imersão em plasma com campo magnético externo usando técnicas numéricas e experimentais.** 2011. 176 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/102487>>. Acesso em: 20 jun. 2020.
- [50] PILLACA, E. J. D. M. **Simulação Karat** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por: <mitma.elver@gmail.com.> em 19 nov. 2020.
- [51] YI, C.; PARK, B.; KIM, S. B.; NAMKUNG, W.; CHO, M. Analysis of grid electrode assisted plasma based ion implantation system and potential application to ion beam assisted deposition for insulator substrates. **Thin Solid Films**, v. 660, p. 380, 2018.
- [52] LIOCE, D.; ORLANDI, S.; MOTELEB, M.; CIAMPICHETTI, A.; AFZALI, L.; GHIRELLI, N. ITER tokamak cooling water system design Status. **Fusion Science and Technology**, v. 75, p. 841, 2019.
- [53] KOSTOV K. G.; NISHIME, T. M. C; CASTRO, A. H. R.; TOTH, A.; HEIN, L. R. O. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 367, 2014.
- [54] UEDA, M.; KOSTOV, K. G.; OLIVEIRA, R. M.; SAVONOV, G. S.; MELLO, C. B.; FERNANDES, B. B. Biased atmospheric, sub-atmospheric, and low-pressure air plasmas for material surface improvements. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 39, p. 1998, 2011.
- [55] TIÑO, R.; VIZÁROVÁ, K.; REHÁKOVÁ, M. Utilization of low-temperature plasma in preservation of cultural heritage. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY IN CULTURAL HERITAGE, 5., 2018, Bucharest. **Proceedings...** 2018.

- [56] SAKUDO, A.; YAGYU, Y.; ONODERA, T. Disinfection and sterilization using plasma technology: fundamentals and future perspectives for biological applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, p. 5216, 2019.
- [57] OLIVEIRA, R. M.; OLIVEIRA, A. C.; CARRERI, F. C.; GOMES, G. F.; UEDA, M.; SILVA M. M. N. F.; PICHON, L.; TÓTH, A. Detailed surface analyses and improved mechanical and tribological properties of niobium treated by high temperature nitrogen plasma based ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 382, 2013.
- [58] UEDA, M.; SILVA, C.; SOUZA, G. B.; PICHON, L.; REUTHER, H. High temperature plasma immersion ion implantation using hollow cathode discharges in small diameter metal tubes. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 37, p. 042902, 2019.
- [59] CARRERI, F. C.; OLIVEIRA, R. M.; OLIVEIRA, A. C.; SILVA, M. M. N. F.; UEDA, M.; SILVA, M. M.; PICHON, L. Phase formation and mechanical/tribological modification induced by nitrogen high temperature plasma based ion implantation into molybdenum. **Applied Surface Science**, v. 310, p. 305, 2014.
- [60] PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. A. Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 147, 2001.
- [61] CONRAD, J. R.; RADTKE, J. L.; DODD, R. A.; WORZALA, F. J.; TRAN, N. C. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. **Journal of Applied Physics**, v. 62, p. 4591, 1987.
- [62] LI, X. Design and optimization of HVAC system of spacecraft. In: GHADAWALA, R. (Ed). **Advances in spacecraft systems and orbit determination**. [S.I.]: IntechOpen, 2012. Cap. 9, p.203-218.

[63] GBS ELEKTRONIC. **RUP-6 data sheet from GBS**. Disponível em:
<http://gbs-elektronik.de>.

APÊNDICE A – OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA COM TUBO ESPIRAL DE 4,0 CM DE DIÂMETRO

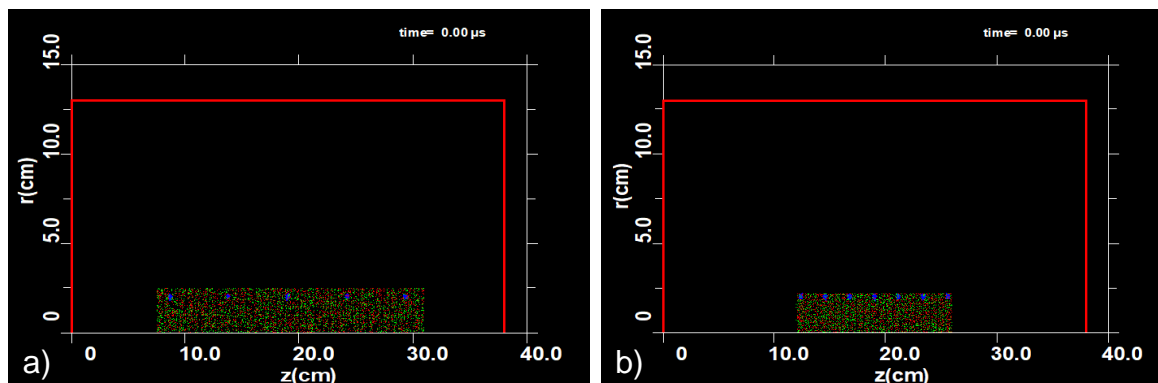
A otimização no sistema 3IP-LAP utilizando um tubo espiral de 4 cm de diâmetro teve como objetivo principal estudar uma nova configuração de tubo, visando o rompimento da descarga em seu interior deste tubo. O tubo espiral utilizado foi de aço inoxidável 308L tendo um diâmetro interno de 4,0 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento.

A.1 SIMULAÇÃO KARAT

Primeiramente uma simulação foi realizada utilizando o código KARAT [57], com o objetivo de identificar os passos no fio que compõem o tubo espiral para que houvesse o rompimento da descarga de plasma. Para podermos entender a discussão dos sistemas simulados foi necessário saber que a simulação foi iniciada com um plasma já formado dentro do volume do tubo espiral, conforme mostrado nas figuras A.1 (a) e (b). Foi considerado nestas simulações que o gás preenche todo o volume da câmara, inicialmente. Para as análises dos sistemas pelo código KARAT, foram variadas as densidades do plasma e do gás.

Os pontos vermelhos apresentados nas figuras abaixo são referentes aos íons, os verdes aos elétrons e os azuis representam as espiras do tubo. Foram alterados nas simulações o número de espiras e a distância de espaçamento entre elas a fim de se obter um alto confinamento do plasma no interior do tubo.

Figura A.1 – Plasma inicial do sistema 3IP em tubo espiral com: (a) 5 espiras espaçadas em 5 cm e (b) 7 espiras espaçadas em 2 cm.

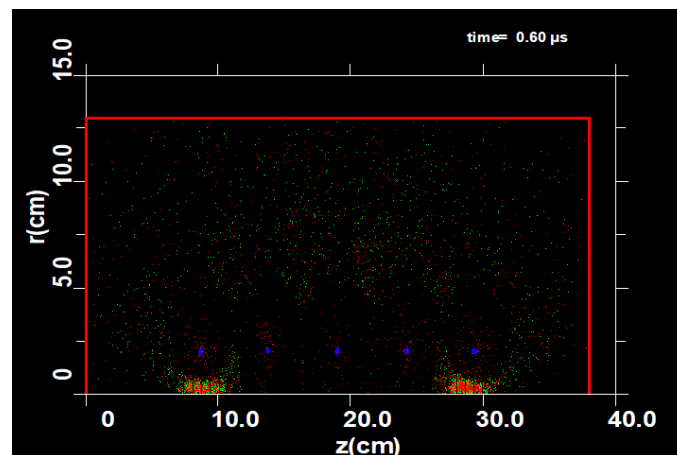


Fonte: [50].

Os parâmetros utilizados na simulação são incluídos nas legendas das figuras A.2, A.3, A.4 e A.5, para um tempo de simulação de 6 μs . Note que a informação do gás (em legendas das figuras) está em unidade de cm^{-3} e pode ser convertida para unidade de pressão (Pa) usando a relação $p=nkT$.

Na figura A.2 é mostrado o resultado 3IP em tubo espiral com 5 espiras em baixa densidade do plasma. Nesta condição, o plasma foi esgotado rapidamente do interior das espiras. Aqui, os elétrons são expelidos de dentro do tubo espiral pelos fios que se encontram em potencial negativo (o campo elétrico acelera os elétrons). Isto provoca um aumento da ionização do gás fora das espiras em alta pressão (10^{15}cm^{-3}). Por outro lado, o resultado da figura A.3 mostra que o plasma foi confinado no interior das espiras quando se tem uma maior densidade ($2 \times 10^9\text{cm}^{-3}$), mas repare também que houve ausência de colisões dos elétrons por causa da baixa pressão do gás.

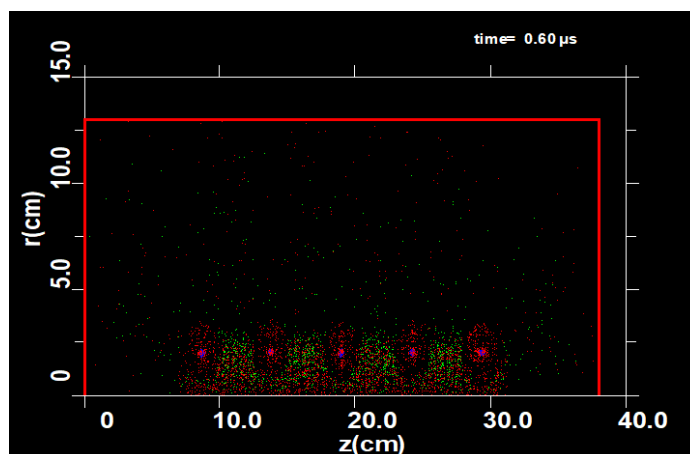
Figura A.2 – Resultado do 3IP em tubo espiral com 5 espiras em baixa densidade de plasma, tendo: Gás= $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ e $N_{i,e}=5 \times 10^8\text{cm}^{-3}$.



Fonte: [50].

Destes resultados, pode ser notado que a bainha envolvendo as espiras foi bem mais definida em condições de plasma com densidade maior. Embora, em ambos os casos, as bainhas estejam claramente definidas.

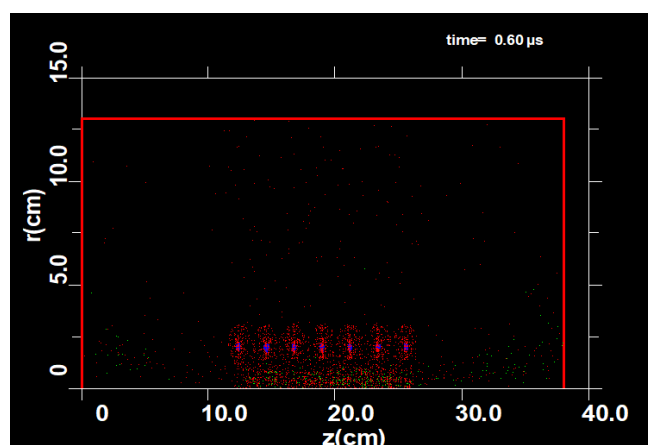
Figura A.3 – Resultado do 3IP em tubo espiral com 5 espiras em baixa densidade de plasma, tendo: Gás= $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ e $N_{i,e} = 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.



Fonte: [50].

Já para a figura A.4 é mostrado o sistema 3IP em tubo espiral com 7 espiras em um plasma com alta densidade ($9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$). Pode-se notar que o plasma fica confinado no interior da mola e, conforme sua densidade foi diminuída para valores mais baixos ($2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$) ela foi esgotada rapidamente, como mostrado na Figura A.5. A simulação mostrou também que em ausência do gás, o comportamento do plasma é similar. Por outro lado, o processo de ionização foi intensificado se a pressão for incrementada.

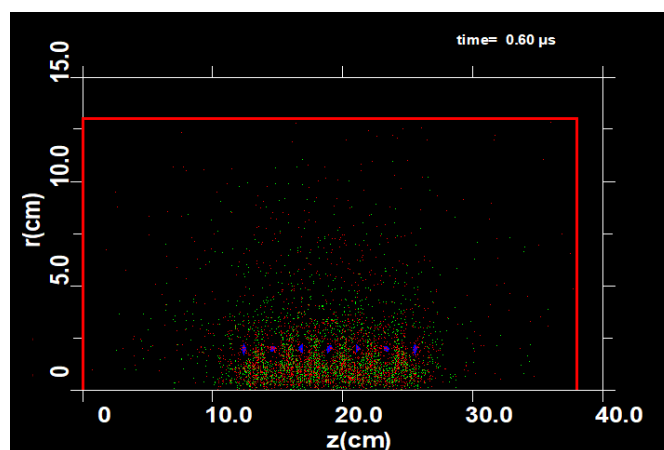
Figura A.4 – Resultado do 3IP em tubo espiral com 7 espiras em baixa densidade de plasma, tendo: Gás= $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ e $N_{i,e} = 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.



Fonte: [50].

A bainha do plasma foi mais claramente formada ao redor dos fios quando a densidade foi alta, e esta incrementa conforme a densidade foi diminuída. Também quando a densidade foi aumentada, o plasma ao redor do fio foi bem mais simétrico, o que poderia resultar em melhor implantação de íons no fio (campo elétrico perpendicular ao fio).

Figura A.5 – Resultado do 3IP em tubo espiral com 7 espiras em baixa densidade de plasma, tendo: Gás= $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ e $N_{i,e} = 9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.



Fonte: [50].

As simulações em sistemas com tubo espiral, composto por fios separados de 2cm e 5cm, mostraram que o confinamento do plasma depende da densidade do plasma e do tamanho do passo usado. O plasma permanece confinado em altas densidades e não foi sustentado em densidades menores. Provavelmente, devido ao fato de que os elétrons são acelerados pelos campos elétricos criados nas espiras. Por outro lado, esses elétrons expelidos podem provocar a ionização do gás pelo mecanismo de colisão elétron-gás, durante a sua trajetória, sempre que se tenha uma pressão de gás relativamente alta. Foi também observado que a bainha do plasma diminui de tamanho sensivelmente em alta densidade de plasma, como esperado, tornando-se bem definido, e circundando o fio. Deste modo o campo elétrico se torna bem perpendicular à superfície do fio, diminuindo então o sputtering. Uma clara diferença de tamanho da bainha foi notada nas configurações estudadas: maior em fios mais espaçados e menor em fios menos espaçados. Pode-se inferir que conforme a distância entre as espiras diminuí, a presença do plasma no seu interior foi mais

difícil de ser mantido. Aparentemente, ela apresenta o mesmo comportamento de um sistema de catodo oco.


Então, estas simulações confirmaram o nosso resultado experimental em que ocorreu grande sputtering quando foi usado um plasma de menor densidade (menor corrente) enquanto que ao se utilizar um plasma de maior densidade (maior corrente), ocorreu pouco sputtering e maior implantação de íons.

Um maior passo do fio acarretou em um menor confinamento do plasma, devemos buscar um ponto ótimo na escolha de parâmetros experimentais para termos menor sputtering e maior corrente de implantação. Ou, se desejarmos maior deposição, devemos usar menor corrente e passo mais apertado.

A.2 Configuração B1

Segundo a simulação, foi identificado que o espaçamento entre os fios deve ser menor que 2 cm. Após a obtenção desse dado, foi então realizado testes com esta nova configuração tubular (com ambas as extremidades abertas), usando o nitrogênio como gás precursor, para encontrar boas condições de tratamento. Na Tabela A.1 é possível verificar as condições de operação do tratamento 3IP.

Tabela A.1 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.



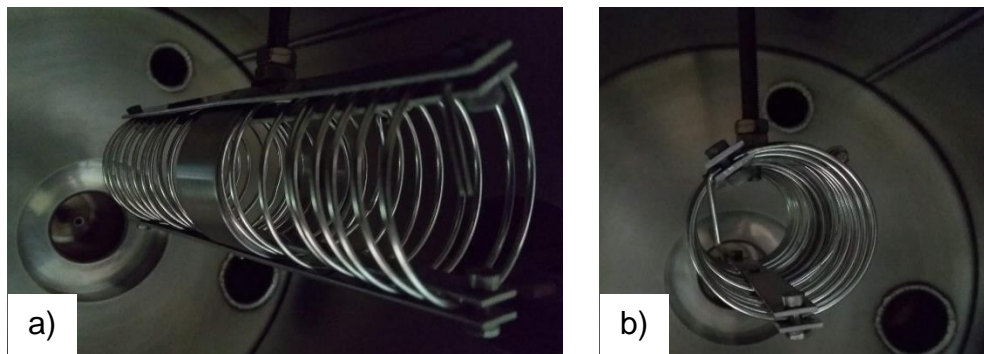
	1ª ETAPA: N₂
Pressão de trabalho (mbar)	$6,5 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	-
Largura de pulso(μ s)	20
Frequência (Hz)	500
Tensão (kV)	2,6
Corrente (A)	2

Fonte: Produção do autor.

Para a otimização do sistema não foi utilizado uma limpeza com o gás Argônio como comumente é realizado nos tratamentos, pois o interesse dessa otimização foi de verificar em que condições haveria o rompimento da descarga no interior dessa nova configuração tubular. Depois de se determinar essas

condições os tratamentos seriam realizados com uma limpeza com Argônio e tratadas com o Nitrogênio. Na Figura A.6, são apresentadas imagens dessa configuração posicionada no sistema 3IP-LAP, sem a presença de plasma.

Figura A.6 – Fotos do tubo espiral no sistema 3IP-LAP com plasma: a) vista lateral e b) vista frontal.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura A.7, pode-se verificar que houve o rompimento da descarga no interior do tubo espiral, com um bom confinamento do plasma no interior desta nova configuração, tanto na vista frontal como na vista lateral, neste caso. Nas bordas (regiões próximas do fio) e fora do tubo espiral, existe um plasma de densidade bem menor (emissão de luz bem menor que dentro do tubo espiral), escapando do tubo.

Figura A.7 – Fotos do tubo espiral no sistema 3IP-LAP com plasma: a) vista lateral e b) vista frontal.



Fonte: Produção do autor.

Como parte da otimização dessa nova configuração, foram realizados mapeamento da tensão, corrente e também da sua respectiva temperatura em

tal condição nas chapas de suporte das espiras, o que é mostrado na Tabela A.2. Ao se realizar a otimização para esta configuração foi possível verificar que o plasma acende em 0,4 kV e 0,1 A e apaga em 0,2 kV e 0 A, portanto com uma janela bem ampla de operação. Note-se que o pirômetro óptico utilizado só funciona acima de 250 °C.

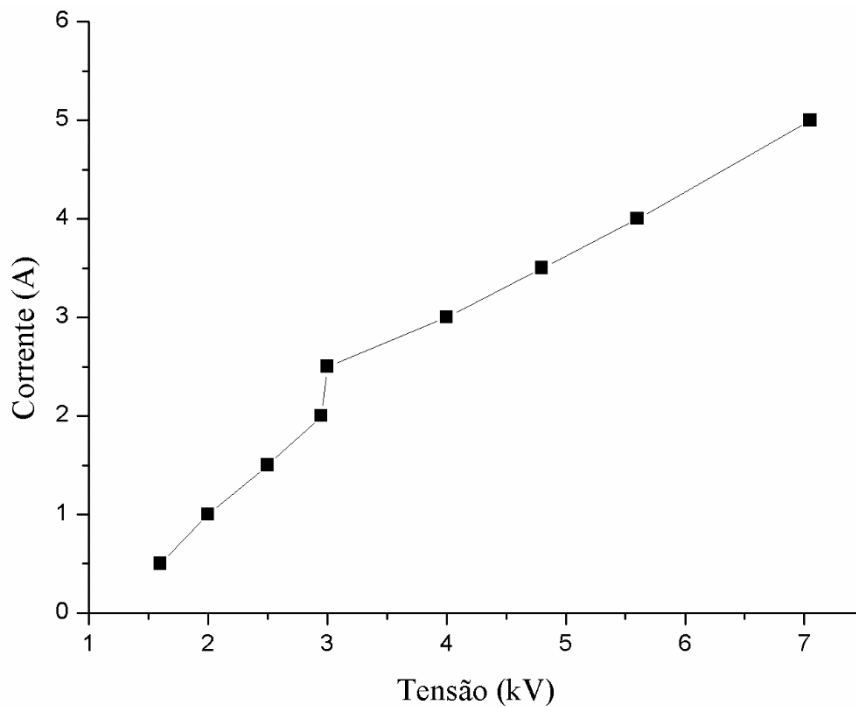
Tabela A.2 – Parâmetros de tratamento utilizados durante a otimização da configuração tubular espiral.

Corrente (A)	Tensão (kV)	Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Observação
0,5	1,6	< 250	$5,3 \times 10^{-2}$	Plasma acende em 0,4 kV com 0,1 A de corrente
1,0	2,0	< 250	$5,3 \times 10^{-2}$	-
1,5	2,5	< 250	$5,3 \times 10^{-2}$	-
2,0	2,95	< 250	$5,3 \times 10^{-2}$	-
2,5	3,0	256	$5,3 \times 10^{-2}$	-
3,0	4,0	260	$5,3 \times 10^{-2}$	-
3,5	4,8	265	$5,3 \times 10^{-2}$	Há o espalhamento do plasma e ele apresenta maior densidade no interior do tubo
4,0	5,6	276	$5,3 \times 10^{-2}$	A pressão caiu para $4,6 \times 10^{-2}$ mbar
5,0	7,05	303	$5,3 \times 10^{-2}$	-
5,5	8,7	315	$5,7 \times 10^{-2}$	A corrente caiu para 4,0 A, a descarga foi bem mais fraca no interior do tubo. A pressão era de $5,7 \times 10^{-2}$ mbar, e por este motivo o plasma estava apagando
*4,0	6,2	320	$5,3 \times 10^{-2}$	Repetiu-se esta condição para confirmação dos valores
*5,0	5,3	370	$5,3 \times 10^{-2}$	Repetiu-se esta condição para confirmação dos valores

Fonte: Produção do autor.

As paredes da câmara e os vidros dos visores do sistema 3IP-LAP aqueceram um pouco ao realizarmos tal otimização. A curva de I x V é mostrada na Figura A.8. As altas correntes obtidas indicam a presença de descarga de catodo oco neste sistema. A corrente máxima obtida nessa condição foi de 5 A.

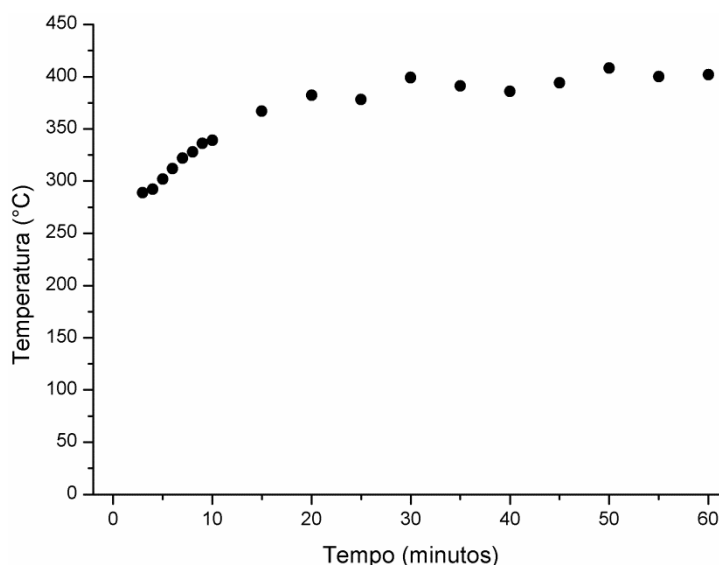
Figura A.8 – Gráfico de IxV durante a otimização da descarga na nova configuração tubular.



Fonte: Produção do autor.

Um monitoramento da temperatura em função do tempo de tratamento é apresentado na Figura A.9. A temperatura atinge num patamar máximo em 30 minutos após o início do tratamento, porém, após esse tempo ainda houve uma variação na temperatura até o final do tratamento. Essa variação de temperatura ocorreu devido ao ajuste da corrente em cerca de 5,0 A. Durante o tratamento verificou-se que quando a pressão subia, a temperatura e a corrente subiam abruptamente, devido à maior ionização das moléculas de N₂, e como aqui se dispunha de potência suficiente para realizar mais ionização, a densidade do plasma aumentava significativamente.

Figura A.9 – Gráfico da temperatura x tempo de tratamento 3IP no tubo espiral, para corrente de 5 A.



Fonte: Produção do autor.

Uma segunda otimização foi realizada, onde foi testado como era o comportamento do plasma ao se adotar uma configuração onde o tubo espiral tinha as duas extremidades abertas. Neste caso, a corrente máxima poderia ser obtida utilizando tal configuração durante um tratamento 3IP-N. Os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela A.3. Como mostrado anteriormente, para essa otimização também não foi utilizado uma limpeza prévia de Argônio.

Tabela A.3 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral.

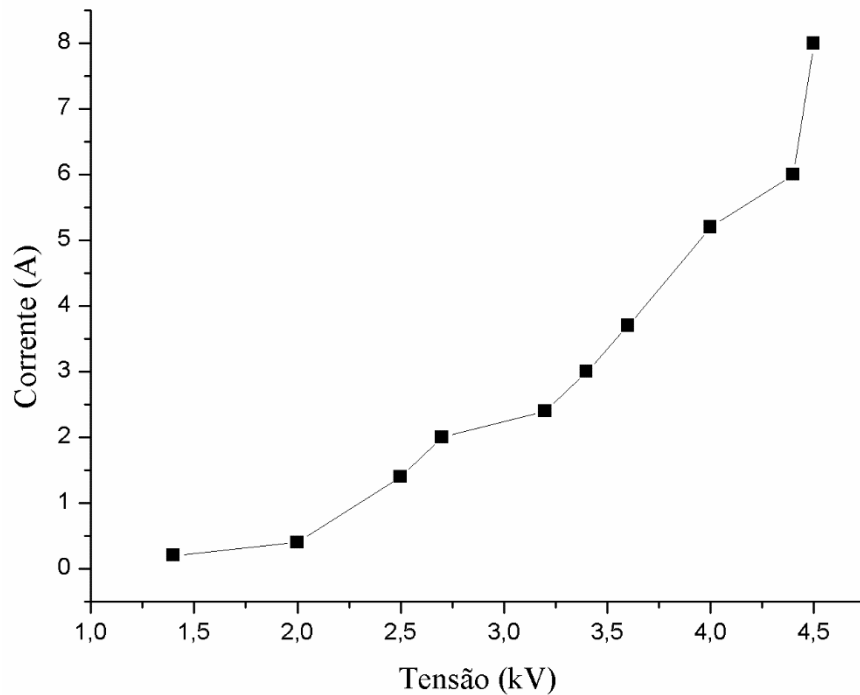
	1ª ETAPA: N₂
Pressão de trabalho (mbar)	$5,7 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	-
Largura de pulso(μs)	20
Frequência (Hz)	500
Tensão (kV)	5,0
Corrente (A)	8,0

Fonte: Produção do autor.

Um levantamento da corrente em função da tensão durante a otimização foi realizado, cujo resultado é apresentado na Figura A.10. A partir desse resultado, podemos identificar que para essa configuração tubular espiral com as duas

extremidades abertas a corrente máxima obtida foi de 8,0 A. Após atingir a corrente máxima continuou-se o tratamento durante 15 minutos a fim de verificar se a marcação deixada no silício seria parecida com o caso anterior.

Figura A.10 – Gráfico de IxV durante a otimização da descarga na nova configuração tubular.



Fonte: Produção do autor.

Após esse tempo, ao se abrir a câmara de vácuo observou-se que a marca deixada no anteparo de aço inoxidável AISI 304 foi bastante reduzida comparada ao caso de 1 hora de tratamento (com corrente de 5 A). Mesmo considerando o tempo 4 vezes menor, é possível que tenha ocorrido um menor *sputtering* no caso com corrente maior. Apesar de obtermos uma corrente de tratamento de 8,0 A ainda a temperatura nessa condição foi menor que 500 °C, ou seja para o tratamento de ligas de titânio essa temperatura não foi suficiente para promover modificações superficiais significativas. Por este motivo essa configuração foi alterada para uma configuração onde uma extremidade do tubo foi fechada, como foi visto no tubo de 1,1 cm. Ao utilizarmos essa configuração, a temperatura foi aumentada significativamente.

Algumas vantagens e desvantagens da utilização desta nova configuração pode ser verificada após a realização dos tratamentos [1], as quais estão descritas abaixo:

A) O plasma escapando do tubo espiral pode ser usado para tratar fios de aço inoxidável ou outro tipo (como fios de NiTi) usando o nitrogênio como gás precursor quando a densidade do plasma em pontos próximos aos fios foi alta o suficiente para superar a sobreposição das bainhas. A deposição de DLC nos fios pode ser viável também nesta configuração, talvez sem a necessidade de superar a sobreposição das bainhas nesse caso;

B) Nesta configuração tubular foi possível trabalhar com uma grande faixa de operação. Além de que, neste tubo foi muito fácil de ser iniciar a descarga e mantê-la;

C) O plasma pode ser facilmente visualizado de fora do tubo através de uma janela transparente presente na câmara de vácuo. Assim como será fácil pendurar e ver as amostras sendo tratadas dentro do tubo (ao contrário dos tubos de parede contínua), em plasma de alta densidade na região central do cátodo oco;

D) Pode-se perceber claramente pelos nossos resultados que a emissão de luz do plasma dentro do tubo foi muito intensa, portanto, muito mais densa do que fora dele;

E) Claro que, com o vazamento de plasma pelos fios, vai aquecer a câmara muito mais do que no caso do tubo contínuo;

F) E pelo que vimos no anteparo para a condição de baixa corrente, houve um *sputtering* significativo dos fios. Isso pode ser bom (para deposição no alvo) ou ruim (por causa da alta pulverização que contamina o alvo sob tratamento), dependendo da aplicação.

G) Quando realizamos o tratamento dentro de tubos contínuos, os íons e o campo elétrico serão perpendiculares ao tubo, de forma que os íons bombardeiem a superfície do tubo com alta energia, fazendo com que o material

removido por *sputtering* do lado interno da parede do tubo seja depositado, além da implantação.

A.3 Configuração B2

Uma nova configuração do tubo espiral foi adotada visto que a corrente máxima atingida foi de 8 A com ambas as extremidades do tubo abertas, mesmo com altas tensões. Nessa nova configuração uma extremidade do tubo foi fechada com o auxílio de uma tampa. Essa tampa foi utilizada com o objetivo de aumentar a corrente de tratamento. Entretanto, foi necessário monitorar a temperatura da câmara pois a mesma está ficando muito alta, mesmo utilizando um ventilador extra acima da câmara. Na Tabela A.4 são apresentados os parâmetros utilizados para a otimização.

Tabela A.4 - Parâmetros utilizados na otimização do substrato tubular espiral com uma extremidade fechada.

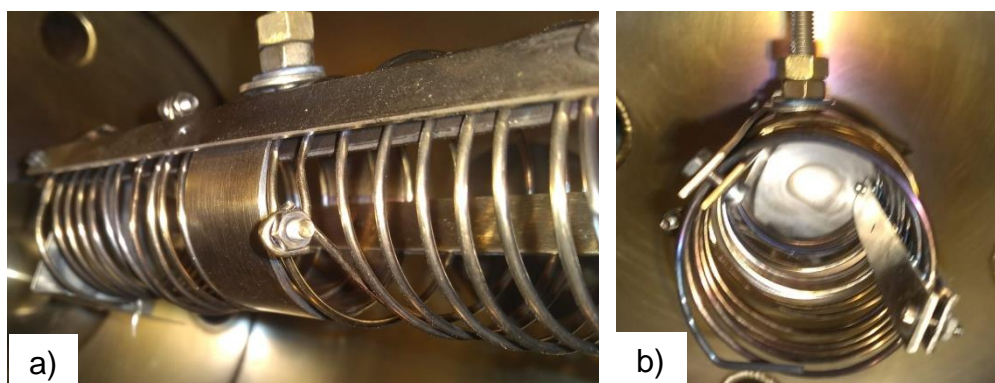
	1ª ETAPA: Ar	2ª ETAPA: N₂
Pressão de trabalho (mbar)	$5,2 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-2}$
Tempo de tratamento (min)	10	60
Largura de pulso(μ s)	20	20
Frequência (Hz)	500	500
Tensão (kV)	1,1	3,3
Corrente (A)	6	12

Fonte: Produção do autor.

Na Figura A.11, é apresentado a montagem dessa configuração no interior do sistema 3IP-LAP sem a presença do plasma, após o tratamento.

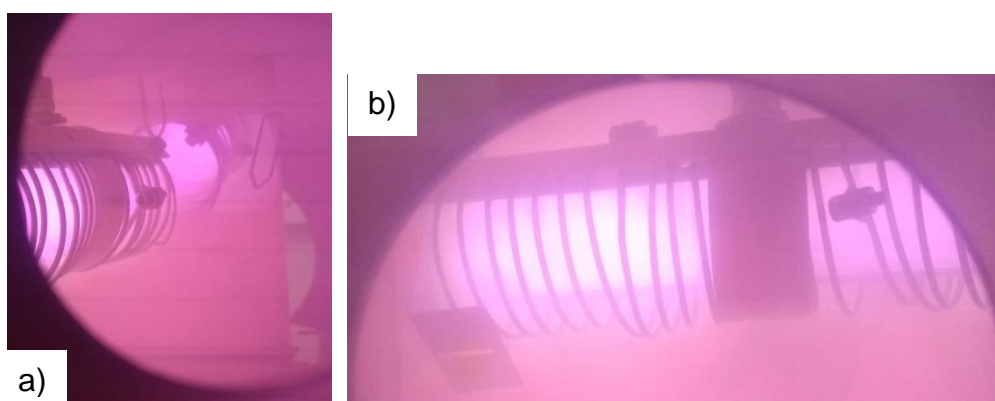
Pode-se observar claramente na Figura A.12, o bom confinamento do plasma no interior do tubo espiral, além de que foi possível observar a imagem do plasma sendo refletida na lâmina de silício disposta no anteparo.

Figura A.11 – Fotos do tubo espiral no sistema 3IP-LAP sem a presença do plasma: a) vista lateral e b) vista frontal.



Fonte: Produção do autor.

Figura A.12 – Fotos do tubo espiral no sistema 3IP-LAP com a presença do plasma: a) vista posterior e b) vista lateral.



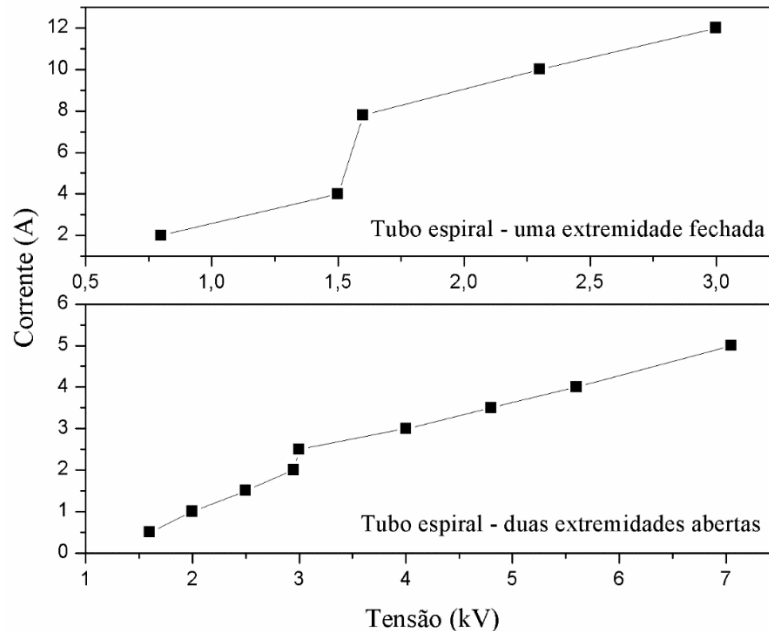
Fonte: Produção do autor.

A seguir, foi realizada uma otimização da tensão e corrente a serem adotadas durante a realização do tratamento 3IP no tubo espiral. A partir destes dados, obtivemos o gráfico de $I \times V$ apresentado na Figura A.13, para o tubo espiral com uma extremidade fechada sendo o mesmo comparado com o caso da configuração tubular contendo as duas extremidades abertas.

As curvas $I \times V$ apresentadas abaixo são típicas de uma descarga de catodo oco e dependentes da pressão do sistema, sendo que para o caso com as duas extremidades abertas a pressão foi de $5,7 \times 10^{-2}$ mbar enquanto que para a configuração com uma extremidade fechada, a pressão do sistema ficou em $5,2 \times 10^{-2}$ mbar. Nesse gráfico foi possível observar que houve uma tendência crescente nos valores de corrente, como era o objetivo dessa otimização. A

corrente aumentou ao utilizar uma extremidade do tubo fechada, sendo que a mesma aumentou cerca de 1,5x quando comparado ao caso do tubo espiral com as duas extremidades abertas.

Figura A.13 – Curva I x V do tubo espiral com uma extremidade fechada.



Fonte: Produção do autor.

Foi realizado um mapeamento da temperatura em tal condição nas chapas suportes das espiras, no fio e no anteparo. Ao iniciar o experimento de 1 hora, a câmara começou a esquentar bastante e por este motivo foi necessária a realização do tratamento em 3 etapas de 20 minutos, para garantir a segurança do sistema 3IP.

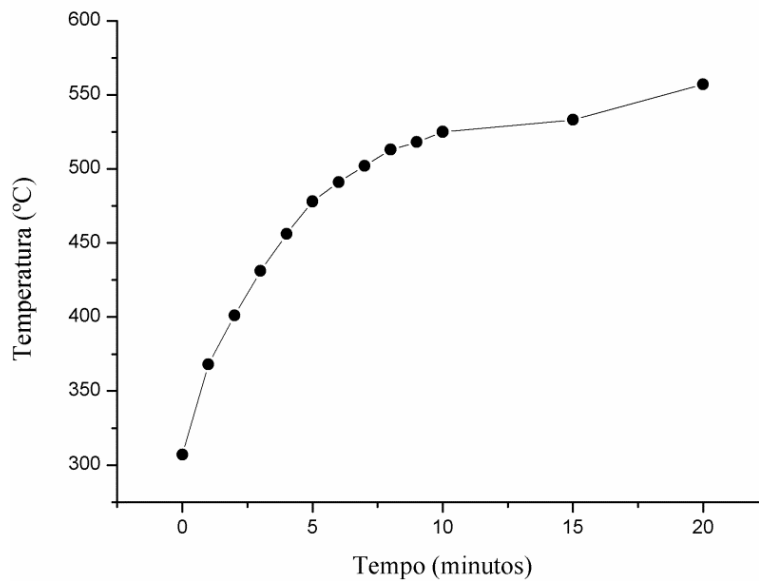
A temperatura foi medida utilizando um pirômetro óptico, porém existe uma grande dificuldade de focalizá-lo em cima do fio e ao mudar de posição para a medição de outros lugares existe uma dificuldade em ajustá-lo novamente. Por esse motivo não foi possível medir a temperatura nos 3 lugares em todos tempos estipulados para a sua medição. Abaixo são mostradas tabelas e gráficos referentes a temperaturas obtidas em várias posições no tubo e no anteparo.

Tabela A.5 – Primeira etapa do mapeamento da temperatura.

Tempo	Temperatura (anel)	Temperatura (fio)	Temperatura anteparo
0	307	-	-
1	368	-	-
2	401	-	-
3	431	563	-
4	456	-	-
5	478	-	-
6	491	-	-
7	502	615	-
8	513	-	-
9	518	-	-
10	525	-	-
15	533	628	-
20	557	637	-

Fonte: Produção do autor.

Figura A.14 – Primeira etapa do mapeamento da temperatura medida no anel que prende o tubo no passador.



Fonte: Produção do autor.

Para essa primeira etapa do tratamento, foi possível verificar tanto na tabela quanto graficamente (Figura A.14) que a temperatura tem um aumento significativo em apenas 20 minutos, indo de 307°C para 557°C quando medido no anel que prende o tubo ao pulsador. Já no fio foi obtida uma temperatura máxima de 637 °C.

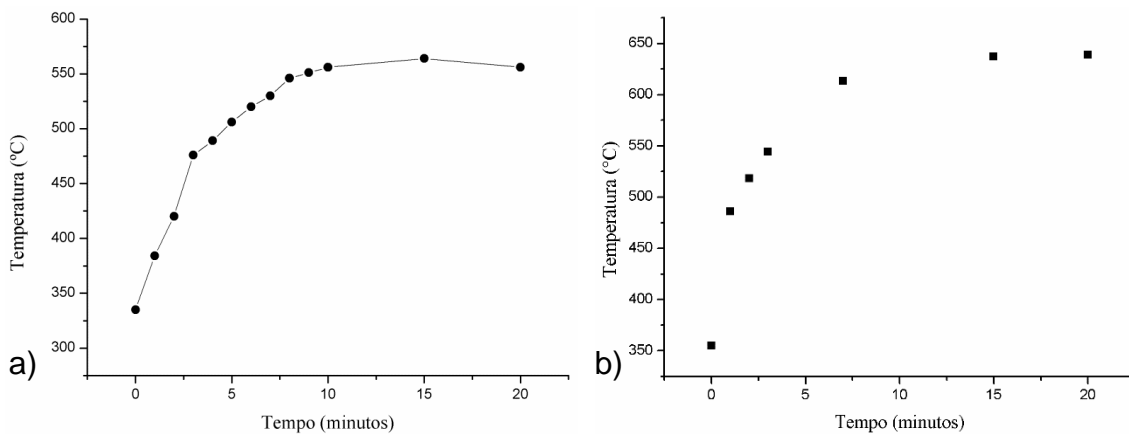
Na segunda etapa do tratamento, foi possível verificar tanto na tabela (A.6) quanto graficamente (Figura A.15) que houve um aumento parecido como o fornecido nos dados anteriores. A temperatura máxima medida no anel foi de 556 °C, 639 °C no anel que prende o tubo ao pulsador e no anteparo 410°C.

Tabela A.6 – Segunda etapa do mapeamento da temperatura.

Tempo	Temperatura (anel)	Temperatura (fio)	Temperatura anteparo
0	335	355	-
1	384	486	-
2	420	518	-
3	476	544	-
4	489	-	-
5	506	-	-
6	520	-	-
7	530	613	-
8	546	-	-
9	551	-	-
10	556	-	-
15	564	637	-
20	556	639	410

Fonte: Produção do autor.

Figura A.15 – Segunda etapa do mapeamento da temperatura medida: (a) no anel que prende o tubo no passador e (b) no fio que compõe o tubo espiral.



Fonte: Produção do autor.

Na terceira etapa do tratamento, foi possível verificar tanto na tabela (A.7) quanto graficamente (Figura A.16), um aumento da temperatura parecido como o fornecido nos dados anteriores. A temperatura máxima medida no anel foi de

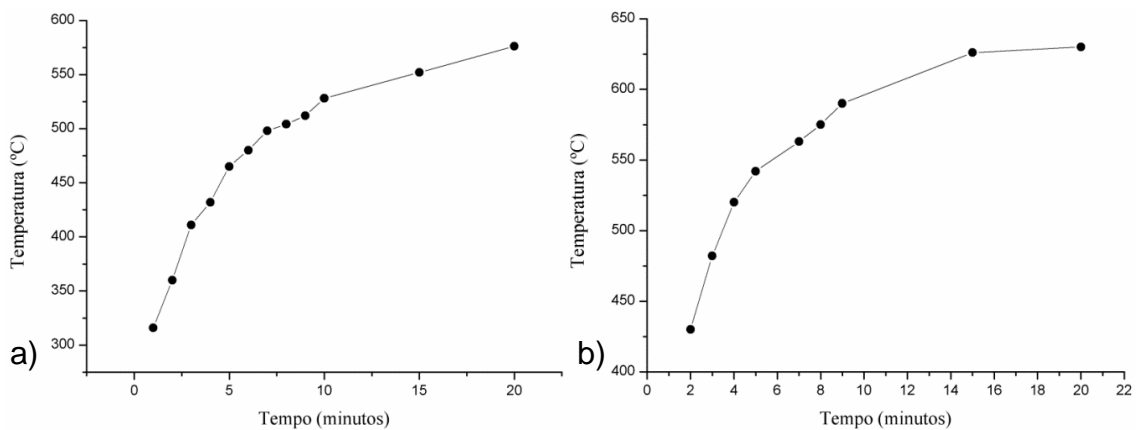
576 °C, ou seja, 20 °C maior do que nas duas etapas anteriores, 630 °C no anel (9 °C menor que para o caso anterior) que prende o tubo ao pulsador e na tampa 485 °C.

Tabela A.7 – Segunda etapa do mapeamento da temperatura.

Tempo	Temperatura (anel)	Temperatura (fio)	Temperatura anteparo
1	316	-	-
2	360	430	-
3	411	482	-
4	432	520	-
5	465	542	-
6	480	-	-
7	498	563	-
8	504	575	-
9	512	590	-
10	528	-	-
15	552	626	-
20	576	630	485

Fonte: Produção do autor.

Figura A.16 – Segunda etapa do mapeamento da temperatura medida: (a) no anel que prende o tubo no passador e (b) no fio que compõe o tubo espiral.



Fonte: Produção do autor.

Após as otimizações realizadas para essa nova configuração tubular, foram realizados os tratamentos, os quais estão descritos no Capítulo 5. Resultados e Discussões.

APÊNDICE B: TRATAMENTO 3IP EM TUBOS DE 0,6 cm

Surgiu o interesse do tratamento em um tubo de menor dimensão dos que utilizados na dissertação e na presente tese, nos quais foram estudadas nas seguintes dimensões: 16 cm, 11 cm, 4,0 cm e 1,1 cm de diâmetro. Esse interesse de tratar tubos de 0,6 cm surgiu ao decorrer do andamento do trabalho experimental desta tese para mapear essa nova dimensão de tubo e pelos trabalhos vistos em alguns congressos. O trabalho foi realizado como parte experimental do curso de Pesquisa em Física de Plasma em parceria com o aluno Fabricio Lusuti de Medeiros.

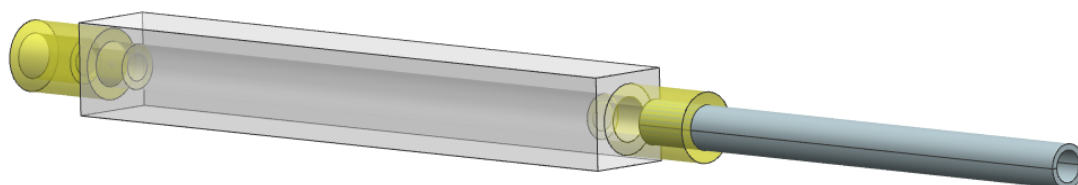
Os tubos de pequenos diâmetros, 0,6 cm ou similares, são frequentemente usados para alimentar diferentes tipos de gases ou combustíveis líquidos em veículos aéreos e terrestres e para a refrigeração de dispositivos. Esses tubos supostamente muito limpos também são frequentemente usados para alimentação de gás em máquinas de plasma de pequeno a grande porte, às quais são utilizadas para tecnologia de plasma e para estudos de fusão nuclear. Nossos resultados atuais mostram que tal suposição de tubos comerciais de superfície limpa não deve ser tomada como certa. Em vez disso, deve-se ter um cuidado especial, por exemplo, no que diz respeito às condições da superfície da parede interna dos tubos entregues antes de seu uso em casos específicos.

Considerando outro aspecto como, quando altamente corrosivos, desgastantes ou alguns fluidos (gás ou líquido) são usados em alguns dispositivos, as paredes internas do tubo devem ser protegidas por algum tratamento, por exemplo, por nitretação por plasma [60] ou por implantação iônica imersão por plasma [61], ou mesmo pela deposição de filme semelhante a DLC [2]. Além disso, o entupimento de tais tubos após um longo uso pode ser um problema sério em várias aplicações. Para este caso específico, a limpeza por *sputtering* de argônio pode ser uma opção para estender a vida útil de tais tubos ou para sua reciclagem após algum uso. Também pode ser interessante testar tubos metálicos de médio porte para fins de esterilização (*in loco*) em sistemas de ar-condicionado em espaçonaves [62] ou em hospitais para evitar a propagação de vírus ou bactérias, usando plasma de Ar ou um plasma com ar atmosférico no

interior do tubo. Outro fato importante a ser considerado a respeito do plasma produzido em pequenos tubos são suas recentes aplicações práticas na produção de plasmas frios para tratamentos médicos e de materiais [52].

Para essa configuração de tubo, adotou-se um tubo nas seguintes dimensões: 0,6 cm de diâmetro de aço inoxidável e 8 cm de comprimento. Como o tamanho de tubo era muito pequeno precisou-se usinar em um formato meia cana para facilitar as caracterizações em seu interior. Para a realização dos tratamentos foi necessário unir as duas metades formando um tubo conforme Figura B.1.

Figura B.1 – Desenho esquemático da montagem do tubo de 0,6 cm no isolante elétrico (Macor®).



Fonte: Fabrício Lusuti Medeiros.

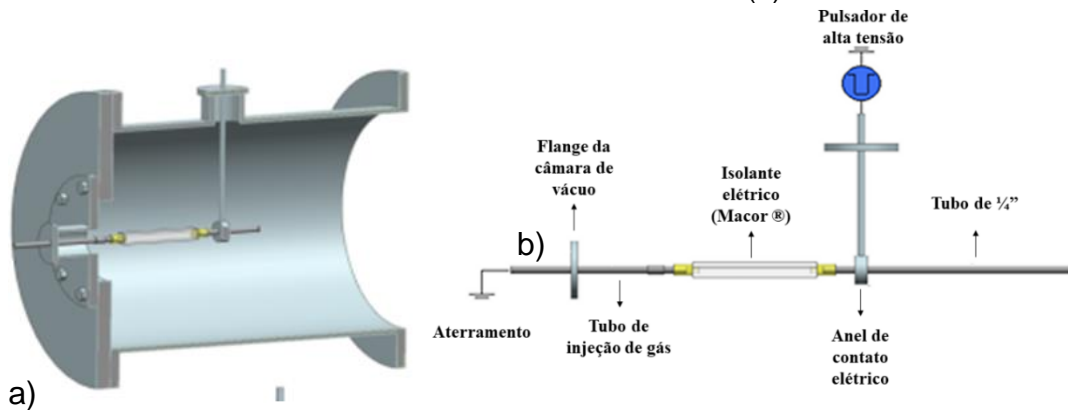
Os tubos utilizados para esses novos tratamentos apresentaram grande rugosidade e irregularidades na superfície interna (Figura 5.68), além de possuir uma costura de solda proveniente da fabricação. Por esse motivo, decidiu-se lixar uma “meia cana” do tubo para que sua superfície se tornasse menos irregular. Porém, a outra metade foi mantida conforme a sua fabricação. Os tubos antes dos tratamentos, foram submetidos à uma limpeza com detergente extran e água corrente e eles também foram submetidos à um banho ultrassônico de acetona por 15 minutos.

B Otimização

A aplicação de pulsos negativos de alta tensão aos tubos mostrou a ocorrência de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) pura, modo DBD misto e Catodo Oco (*Hollow Cathode* - HC), dependendo das condições de operação. Na Figura B.2 a), é mostrada a configuração usada incluindo a câmara de vácuo de 30 litros feita de SS304 e a configuração simples com passador de alta tensão, tubos de injeção de gás incluindo o isolador feito de cerâmica de vidro Macor® ao qual

foi conectado o tubo de substrato. Na Figura B.2 b), mostramos a configuração em mais detalhes.

Figura B.2 – Desenhos esquemáticos do tubo de SS304 de 0,6 cm de diâmetro modificado por 3IP e 3IP&D com detalhes para montagem do tubo dentro de uma câmara de vácuo de 30 litros, com isolamento por Macor, e aplicações de pulso de alta tensão (a) e versão de desenho explodido com detalhes desse sistema 3IP e 3IP&D (b).



Fonte: [34].

Em uma sequência preliminar de experimentos, as correntes mais altas (acima de 12 A) levaram a descargas DBD na parte do isolador Macor. Foi utilizada bomba de difusão acoplada a uma mecânica para atingir pressões de base de 2×10^{-4} mbar. As injeções de gás foram feitas usando válvulas de agulha. As pressões de trabalho típicas de 10^{-2} a 10^{-1} mbar foram testadas (descritas nas tabelas B1-B3). O pulsador RUP-6 de alta potência fabricado pela empresa alemã [63] foi usado como pulsador de alta tensão negativa. Tratamentos com correntes menores que 8 A até 5 A levaram a descargas de catodo oco no interior do tubo. Enquanto isso, para correntes entre 8 A e 12 A, as descargas foram misturadas. Para correntes inferiores a 5 A, não houve o rompimento da corrente da descarga no interior do tubo (intermitente ou do lado externo do tubo). Esses resultados dependem da pressão de operação, sendo os dados apresentados detalhadamente nas tabelas abaixo.

Tabela B.1 – Condições experimentais adotadas para a otimização do tubo de 0,6 cm com pressão de $6,9 \times 10^{-2}$ mbar.

Tensão (kV)	Corrente (A)	Descarga	Temperatura (°C)	
			<i>Tubo</i>	<i>Macor</i>
0,3	1,6	Não acendeu	-	-
0,375	2,2	Não acendeu	-	-
0,45	2,8	Macor	-	284
0,45	4,4	Glow + HC + Macor	342	282
0,15	6	Glow + HC (piscando) + Macor	-	-
0,15	6	Glow + HC (piscando) + Macor	-	-
0,07	8	Glow + HC (piscando) + Macor	-	-
0,07	8	Glow + HC (piscando) + Macor		305

Fonte: Produção do autor.

Tabela B.2 – Condições experimentais adotadas para a otimização do tubo de 0,6 cm com pressão de $9,6 \times 10^{-2}$ mbar.

Tensão (kV)	Corrente (A)	Descarga	Temperatura (°C)	
			<i>Tubo</i>	<i>Macor</i>
0,02	10	Glow + HC (piscando) + Macor	-	-
0,02	10	Glow + HC (piscando) + Macor	495	-
0,15	12	Glow + HC (pisca menos) + Macor	570	-

Fonte: Produção do autor.

Tabela B.3 – Condições experimentais adotadas para a otimização do tubo de 0,6 cm, com pressão de $1,3 \times 10^{-1}$ mbar.

Tensão (kV)	Corrente (A)	Descarga	Temperatura (°C)	
			<i>Tubo</i>	<i>Macor</i>
0,15	12	Glow + HC (estável) + Macor	582	342

Fonte: Produção do autor.

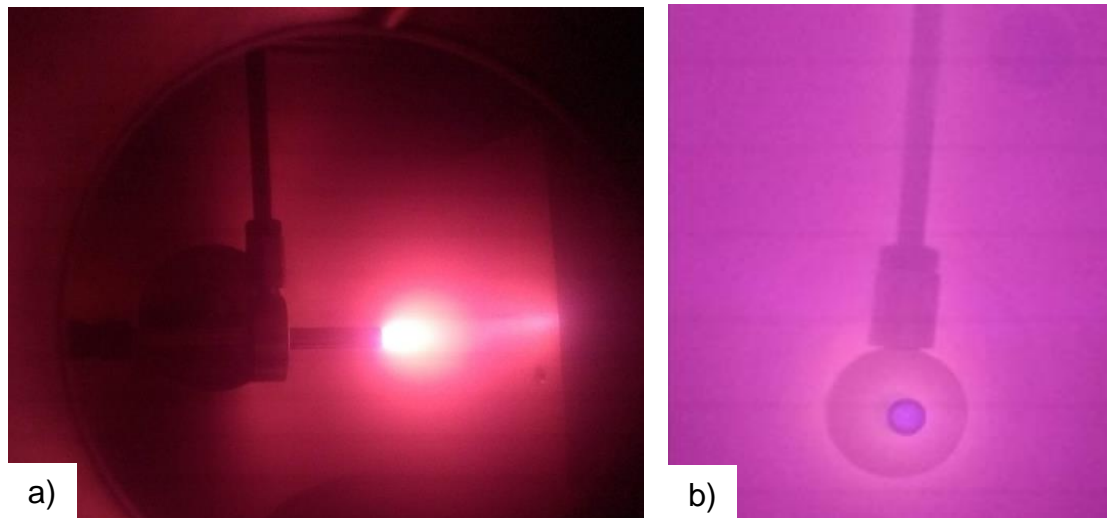
Todos os dados mostrados posteriormente foram obtidos em condições de HC (às vezes após melhorias do sistema como o uso de seção isolante Macor mais longa). Esta modificação na configuração permitiu ampliar a janela de operação para descargas de HC em nosso dispositivo. Em alguns dos casos discutidos, foi muito mais fácil acessar a parede interna (antes e depois do tratamento) dos tubos. Lembrando que os tubos foram usinados em duas metades e então acoplados para formar um único tubo que foi firmemente montado no conjunto de tratamento.

Após a otimização do sistema verificou-se que as condições de operação típicas de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio, tipicamente a 1,3 kV, com corrente de 8 A, largura de pulso de 20 μ s, 500 Hz, com pressão de nitrogênio de $1,2 \times 10^{-1}$ mbar, uma temperatura de 800°C foi alcançada na superfície da ponta do tubo metálico. A temperatura medida foi confirmada pela imagem do tubo rubro (indicativo de altas temperaturas de tratamento, provavelmente superior à 700°C) mostrada na Figura B.3 (a). Diminuindo a corrente para cerca de 6 A, a temperatura alcançada na superfície do tubo foi de cerca de 500-600°C. Nesta condição, era esperado um tratamento de nitrogênio eficaz na parede interna para tal tubo de aço inoxidável.

Quando as descargas sem injeção forçada de gás foram usadas com correntes de 3 A, nenhum plasma (ou muito fraco) estava presente dentro do tubo, mas principalmente fora do tubo, o que poderia de fato ser útil para tratar as paredes externas do tubo, como pode ser visto na Figura B.3 (b). Além disso, para temperaturas de tubo superiores a 800°C, a deposição de carbono vítreo semelhante a DLC ou grafite nano estruturada ou mesmo filmes de grafeno

misturados pode ser obtida, conforme executamos as descargas de acetileno. Isso será discutido em detalhes em uma seção posterior.

Figura B.3 – Foto digital do jato de plasma de nitrogênio expelido do tubo no modo catodo oco (a) e quando o plasma foi ligado principalmente na parte externa do tubo e em suas estruturas de suporte (b).



Fonte: Produção do autor.

APÊNDICE C: TRABALHOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

Neste apêndice serão indicados os trabalhos apresentados em congressos e os artigos submetidos para revistas que foram desenvolvidos durante este doutorado. Os trabalhos marcados com * foram apresentados pela autora desta tese.

C.1 Revistas

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

UEDA, M.; **SILVA, C.**; SANTOS, N.M.; SOUZA, G.B. Plasma immersion ion implantation (and deposition) inside metallic tubes of different dimensions and configurations. NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, v. 409, p. 202-208, 2017.

AIP Advances

UEDA, M.; **SILVA, C.**; DE SOUZA, G. B.; MARIANO, S. F. M.; PICHON, L. Overcoming sheaths overlapping in a small diameter metallic tube with one end closed and using a high density plasma from a high power pulsed hollow cathode discharge. AIP Advances, v. 8, p. 085103, 2018

Surface & Coatings Technology

UEDA, M.; **SILVA, C.**; MARCONDES, A.R.; REUTHER, H.; DE SOUZA, G.B. Recent experiments on plasma immersion ion implantation (and deposition) using discharges inside metal tubes. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, v. 355, p. 98-110, 2018.

Journal of Vacuum Science & Technology B

UEDA, M.; **SILVA, C.**; SOUZA, G. B.; PICHON, L.; REUTHER, H. High temperature plasma immersion ion implantation using hollow cathode discharges

in small diameter metal tubes. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, v. 37, p. 042902, 2019.

Applied Surface Science

SILVA, C.; UEDA, M.; MELLO, C. B. Metal Cylindrical Sieve (MCS) for Plasma Confinement and Low Sputtering Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation. APPLIED SURFACE SCIENCE, v. 509, p.145232, 2020.

C.2 Congresso Internacional

20th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams - SMMIB: Lisboa, 09-14 de Julho 2017.

SILVA, C.; UEDA, M.; MELLO, C.B. Effects of three-dimensional ion implantation, sputtering and deposition inside metal tubes.

UEDA, M.; **SILVA, C.;** SANTOS, N. M. Plasma immersion ion implantation (and deposition) inside metallic tubes of different dimensions and configurations.

Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases – ESCAMPIG: Glasgow, 17-21 de Julho, 2018.

SILVA, C.; UEDA, M.; PICHON, L.; REUTHER, H. Diagnostics of hollow cathode plasma and sputtered materials ejected from small diameter metallic tubes by 2-D deposition patterns on silicon wafer targets.

UEDA, M.; **SILVA, C.;** PICHON, L.; REUTHER, H. High Temperature Plasma Immersion Ion Implantation (and Deposition) Using Hollow Cathode Discharges in Small Diameter Metal Tubes.

15th International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition – PBII&D: China, 19-22 de Dezembro, 2019.

UEDA, M.; **SILVA, C.;** MEDEIROS, F.I.; MELLO, C. B.; MARIANO, S. F.M.M.; OLIVEIRA, R. M. Internal and external treatments of 0.6 cmØ SS metal tube by

Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) and also deposition (PIII&D) or by DBD technique. (Invited talk).

UEDA, M.; **SILVA, C.**; MARIANO, S. F.M.M.; OLIVEIRA, R. M; SOUZA, G.B.; PICHON, L. Plasma Immersion Ion Implantation (and Deposition) Using Electrostatically Confined Core and Escaping Plasmas in a Metal Cylindrical Sieve. (Invited talk).

C.3 Congresso Nacional

XXXVIII CBrAVIC - Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência: São José dos Campos, 21-24 de Agosto, 2017.

* **SILVA, C.**; UEDA, M.; MELLO, C. B. Comparison of nitrogen and argon plasma immersion ion implantation (and deposition) inside and outside stainless steel 304 tube.

UEDA, M.; **SILVA, C.**, SOUZA, G.B, OLIVEIRA, R. M. Experiments on high current, low voltage, hollow cathode discharges for plasma immersion ion implantation (and deposition) inside Ti6Al4V 1.1cm \emptyset tube.

23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT: Foz do Iguaçu, 04-08 de Novembro, 2018.

SILVA, C.; UEDA, M.; SOUZA, G.B. High temperature, low energy, high current, nitrogen plasma immersion ion implantation (and deposition) inside 1.1 cm \emptyset SS304 and Ti-6Al-4V tubes.

UEDA, M. **SILVA, C.**; MEDEIROS, F. I.; MELLO, C.B. Surface modifications of the internal wall of a 0.6 cm \emptyset small SS tube by nitrogen or argon Plasma Immersion Ion Implantation (PIII).

**19º Encontro anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais –
SBPMAT: Balneário Camboriú, 22-26 de Setembro, 2019.**

* **SILVA, C.**; UEDA, M.; SOUZA, G.B.; PICHON, L. Results on Plasma Ion Implantation Experiments Using Metallic Cylindrical Sieve Configuration Aided by Computer Simulations for the Treatments of Metal Wires, Springs, Grids and Small Components.

UEDA, M.; **SILVA, C.**; MEDEIROS, F. I.; MELLO, C. B. Surface modifications of the internal wall of a 0.6 cmØ small SS tube by nitrogen or argon Plasma Immersion Ion Implantation (PIII).

ANEXO B: ESTÁGIO DE DOCÊNCIA

A doutoranda realizou o estágio de docência no Instituto Tecnológico de Aeronáutica, no curso de Pós-graduação de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, na disciplina: Fundamentos de Engenharia de Materiais, sob orientação da Professora Dra. Maria Margareth da Silva, conforme estabelecido pela portaria da CAPES: nº76 publicada em 14 abril de 2010.