



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS COMPOSTOS DE  
Cr-N POR MEIO DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR  
IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO(3IP&D)  
REATIVA.**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA  
(PIBIC/CNPq/INPE)

Michelle dos Santos (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: michelle.santos@unifesp.br

Dra. Carina Barros Mello (LAP/INPE, Orientadora)  
E-mail: carina.mello@inpe.br

Julho de 2016

## RESUMO

Este trabalho, iniciado em agosto de 2015, teve como objetivo a modificação das propriedades superficiais de aço carbono SAE1070, sendo o objetivo específico a formação de filmes de nitreto de cromo, pelo método de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D) reativa, com as seguintes propriedades: elevada dureza, resistentes à corrosão, oxidação e desgaste e fortemente aderidos à superfície, de modo a melhorar as propriedades superficiais do aço. Os filmes foram obtidos a partir de uma mistura gasosa precursora composta de Nitrogênio ( $N_2$ ) e Argônio (Ar) com variação de fluxo. O primeiro experimento foi realizado com uma proporção dos gases de 1:1 mantendo um fluxo de 5 sccm para ambos, em um segundo experimento aumentou-se a proporção de  $N_2$  (g), mantendo uma relação de 2:1, com um fluxo de 10 sccm de  $N_2$  (g) e 5 sccm de Ar (g) e em um terceiro experimento realizou-se uma mistura de 1:2 em relação a Ar (g), com um fluxo de 5 sccm de  $N_2$  (g) e 10 sccm de Ar (g). A pressão de trabalho em ambos os experimentos foi mantida próximo de  $3 \times 10^{-2}$  mbar. Foi aplicada uma potência em torno de 200 W no *magnetron sputtering* e ao mesmo tempo pulsos de alta tensão negativa de 4 kV com corrente de 3,5 A (primeiro experimento) e 4,5 A (segundo e terceiro experimento), com frequência de repetição de 500 Hz e largura de pulso de 20  $\mu$ s, foram aplicados no tubo/porta amostra. O tempo total para a implantação dos íons e deposição foi de 60 minutos. Após a obtenção dos filmes, foi realizada a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, que possibilitou a identificação de nitreto de cromo, os quais apresentaram crescimento colunar nos dois primeiros experimentos de acordo com as análises realizadas por meio de microscopia de força atômica. Com os resultados obtidos, pode ser concluído que a associação das técnicas de deposição por *magnetron sputtering* e implantação iônica por imersão em plasma mostrou-se bastante efetivo na formação de filmes compostos aderidos à superfície das amostras. Os resultados dos ensaios tribológicos mostraram que o filmes produzidos apresentam maior coeficiente de atrito em relação ao substrato sem filme, entretanto apresentam baixo volume de material perdido por desgaste, mostrando boa resistência ao desgaste. Para dar continuidade a este projeto de Iniciação Científica estão programadas as atividades: Ensaios de corrosão; determinação da proporção ideal de nitrogênio e argônio; preparação e execução de novos experimentos de implantação iônica e deposição, tratamento das superfícies metálicas e verificação de resultados teóricos.

## ABSTRACT

This study started in August 2015, aimed to the modification of surface properties of SAE1070 carbon steel, with the specific objective of chromium nitride thin films formation by reactive plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D), with the following properties: high hardness, corrosion, oxidation and wear resistance and strongly adhered to the surface, to improve the surface properties of the steel. The films were obtained from a precursor gas mixture composed of nitrogen ( $N_2$ ) and argon (Ar) with flow variation. The first experiment was performed with a ratio of the gases 1:1 while maintaining a 5 sccm flow for both, in the second experiment was increased the proportion of  $N_2$  (<sub>(g)</sub>) keeping a ratio of 2:1, with a flow of 10 sccm for  $N_2$  (<sub>(g)</sub>) and 5 sccm for Ar(<sub>(g)</sub>) and in the third experiment was conducted with a mixture of 1:2 relative to Ar(<sub>(g)</sub>) with a flow rate of 5 sccm  $N_2$  (<sub>(g)</sub>) and 10 sccm of Ar(<sub>(g)</sub>). The work pressure in both experiments was maintained close to  $3 \times 10^{-2}$  mbar. A power about 200 W was applied in the magnetron sputtering and at the same time, pulses of negative high voltage 4 kV with 3.5 A current (first experiment) and 4.5 A (second and third experiment) with frequency of repetition of 500 Hz and a pulse width of 20  $\mu$ s, were applied in the tube/sample holder. The total time for the implantation of ions and deposition was 60 minutes. After obtaining the film, it was held the spectroscopy of photoelectron excited by X-ray, which enabled the identification of chromium nitride, which showed columnar growth in the first two experiments according to the analysis performed by atomic force microscopy. With the results obtained, it can be concluded that the combination of deposition techniques by magnetron sputtering and ion implantation proved to be very effective in the formation of composite films adhered to the surface of the samples. The results of the tribology tests showed that the produced films have a higher friction coefficient compared to the substrate without film, however, have a low volume of material lost by wear, showing good wear resistance. In order to continue this project, the following activities are scheduled: corrosion tests; determining the optimal ratio of nitrogen and argon; preparation and implementation of new experiments of ion implantation and deposition, treatment of metal surfaces and verification of theoretical results.

## LISTA DE FIGURAS

		<b>Pág</b>
<b>2.1</b>	Esquema do método de deposição de filmes finos por <i>Magnetron Sputtering</i>	8
<b>3.1</b>	Desenho esquemático do sistema de varredura e detecção da flexão da alavanca.	11
<b>4.1</b>	Esquema do sistema de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D).	15
<b>4.2</b>	Fotografia do Pulsador de alta tensão negativa RUP-4.	16
<b>5.1</b>	Imagem tridimensional da amostra de silício do primeiro experimento.	20
<b>5.2</b>	Cálculo da altura do degrau formado na superfície do silício do primeiro experimento	20
<b>5.3</b>	Morfologia do filme- Experimento A	21
<b>5.4</b>	Morfologia do filme- Experimento B	21
<b>5.5</b>	Morfologia do filme- Experimento C	21
<b>5.6</b>	Morfologia do filme- Experimento A	22
<b>5.7</b>	Morfologia do filme- Experimento B	22
<b>5.8</b>	Morfologia do filme- Experimento C	22
<b>5.9</b>	Espectros XPS das superfície da amostra de aço carbono do experimento A.	23
<b>5.10</b>	Espectros XPS das superfície da amostra de aço carbono do experimento B.	24
<b>5.11</b>	Espectros XPS das superfície da amostra de aço carbono do experimento C.	25
<b>5.12</b>	Coefficiente de atrito obtidos nos ensaios tribológicos	27

## LISTA DE TABELAS

		<b>Pág</b>
<b>4.1</b>	Condições experimentais para formação dos filmes.	16
<b>4.2</b>	Parâmetros, do Pulsador de Alta Tensão, aplicados no tubo/porta-amostras para a limpeza.	17
<b>4.3</b>	Parâmetros, do Pulsador de Alta Tensão, aplicados no tubo/porta-amostras para a descarga secundária.	17
<b>5.1</b>	Composição química analisada por XPS para os tratamentos.	26
<b>5.2</b>	Desgaste, apresentado pelos filmes, obtidos com os ensaios Tribológicos.	28

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Revisão de Literatura</b> .....	3
<b>2.1</b> Característica dos materiais utilizado.....	3
2.1.1 Silício tipo-p (100).....	3
2.1.2 Aço carbono SAE 1070 .....	4
<b>2.2</b> Tratamento de superfície assistido por plasma .....	4
2.2.1 Definição de Plasma.....	5
2.2.2 Implantação iônica por imersão em plasma (IIP) .....	5
2.2.3 Ion Mixing: Deposição de Filmes Finos e Implantação Iônica por Imersão em Plasma .....	6
2.2.4 PVD .....	6
2.2.5 Sputtering.....	6
2.2.6 Sputtering reativo.....	7
2.2.7 Magnetron sputtering .....	8
<b>3. Técnicas de Caracterização</b> .....	9
<b>3.1</b> Perfilometria .....	9
<b>3.2</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) .....	9
<b>3.3</b> Microscopia de Força atômica (AFM) .....	10
<b>3.4</b> Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-x (XPS) .....	11
<b>3.5</b> Ensaio de tribologia .....	12
3.5.1 Coeficiente de fricção.....	12
3.5.2 Desgaste .....	13
<b>4. Procedimento Experimental</b> .....	13
<b>4.1</b> Preparação das amostras .....	13
<b>4.2</b> O sistema 3IP&D .....	14
<b>4.3</b> Caracterização das amostras.....	17
<b>5. Resultados e Discussões</b> .....	19
<b>6. Conclusão</b> .....	28
<b>7. Ações Futuras</b> .....	29
<b>8. Trabalhos Submetidos</b> .....	29
<b>9. Referências Bibliográfica</b> .....	29



## 1. INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente e a redução de custos têm se tornado cada vez mais foco de preocupação da sociedade e dos setores econômicos. Isto associado as necessidades cotidianas e industriais tem levado a busca continua de materiais de melhor qualidade e que levem à redução de custos de produtos finais. Neste contexto, as aplicações do tratamento de materiais têm aumentado significativamente nos últimos anos, tanto na indústria quanto na ciência, e muitas delas vêm sendo desenvolvidas de modo a melhorar as propriedades de diversos materiais. Estes tratamentos visam aumentar a durabilidade e a vida útil dos materiais, além de oferecer a possibilidade de conferir a uma determinada peça ou componente as propriedades desejadas modificando apenas a superfície.

O tratamento de materiais inclui tratamentos térmicos, termoquímicos, por plasma, por deposição de filmes, por implantação iônica, além de combinações dessas técnicas. Essas modificações alteram as características químicas e físicas das superfícies, levando à modificação das suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, tribológicas e magnéticas [1].

O emprego de plasmas tem se mostrado bastante promissor no tratamento de materiais e são os que oferecem maiores vantagens, dentre os vários processos de modificação de superfície, em relação ao meio ambiente [2]. O processamento a plasma apresenta baixos custos de produção e consumo de energia quando comparado a outros processos, principalmente aqueles que envolvem tratamentos térmicos e termoquímicos, além de produção com gasto mínimo de materiais e com mínima geração de poluentes e resíduos tóxicos [3].

Os processos por plasma, em um contexto mais amplo, trata-se de técnicas que utilizam o plasma para modificação superficial ou volumétrica de materiais. No caso de processos superficiais, os mesmos incluem tanto a deposição de um filme fino sobre a superfície do material, quanto a modificação da superfície, alterando sua morfologia, limpeza ou composição química. Em ambos os casos, o objetivo é modificar as propriedades dos materiais. Assim, por exemplo, pode-se melhorar a resistência ao



desgaste ou à corrosão de um material, sua compatibilidade físico-química com determinados meios ou sua aparência estética [4].

Uma técnica que tem se destacado no tratamento de materiais e gerado bons resultados é a Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP ou 3IP) [5]. Esta técnica oferece a possibilidade de se implantar, ou ligar, hipoteticamente qualquer tipo de elemento nas regiões próximas da superfície do material. Conceitualmente, o sistema 3IP consiste em uma câmara de vácuo, fonte de plasma e um modulador de pulsos de alta tensão. O material a ser tratado fica imerso no plasma no qual são aplicados pulsos de alta tensão negativa em relação ao plasma. Esta tensão negativa acelera os elétrons do plasma para longe do material, enquanto acelera os íons positivos do plasma em direção às amostras, criando uma bainha de plasma ao redor das peças e implantando os íons.

As possibilidades do processo 3IP são amplamente estendidas quando o processo de implantação está associado à formação de filmes finos [6]. Ao associar a implantação iônica por imersão em plasma com a deposição de filmes finos, resulta em um processo chamado *ion mixing* ou implantação por *recoil*, que consiste em formar uma camada de mistura de átomos do filme e do substrato, com propriedades diferentes de ambos em aspectos anticorrosivos, mecânicos e/ou tribológicos.

Logo, o projeto propõe a associação de duas técnicas de tratamento de materiais, chamada de 3IP&D, a deposição de filmes finos por *magnetron sputtering* e a implantação iônica por imersão em plasma, que resulta na formação de uma intercamada de mistura de átomos do substrato e do filme, aumentando assim sua aderência à superfície. O objetivo do projeto é a formação de filmes de nitreto de cromo, pelo método 3IP&D, com as seguintes propriedades: elevada dureza, resistentes à corrosão, oxidação e desgaste e fortemente aderidos à superfície, de modo a melhorar as propriedades superficiais de um material metálico (aço carbono SAE1070).

A escolha pelo nitreto de cromo é justificada pelo fato deste possuir resistência à oxidação e à corrosão maior que outros nitretos. Além disso, o nitreto de cromo (Cr-N) possui boa resistência ao desgaste em condições de altas temperaturas, velocidade e pressão aplicada [7]. Quanto as propriedades tribológicas do revestimentos de nitreto de

cromo, estas dependem da temperatura do processo; tamanho de grão; quantidade de nitrogênio disponível no ambiente durante a deposição; porosidade e densidade do revestimento [8].

Em vista disso, amostras de aço carbono SAE 1070 e silício tipo-p (100) serão tratadas pelo processo reativo de 3IP&D, em que será depositado sobre a superfície das amostras filme de nitreto de cromo. Neste trabalho, o 3IP&D utilizado por Mello (2011) foi modificado, com a inclusão de uma nova fonte de plasma secundária e a inclusão do gás reativo no sistema (no caso, nitrogênio).

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 CARACTERÍSTICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS**

Para o desenvolvimento deste trabalho os materiais escolhidos foram: silício polido tipo p e aço comum ao carbono, SAE 1070. O silício foi utilizado a fim de verificar a espessura do filme depositado. O aço carbono foi utilizado por ser um material largamente utilizado em diversos setores da indústria. Como os aços carbono em geral são pouco resistentes à corrosão, a implantação de cromo na superfície deste aço visa aumentar a sua resistência à corrosão.

#### **2.1.1 Silício tipo-p (100)**

O silício é um elemento químico de símbolo Si e pertence ao grupo 14 (4A) e é o segundo elemento mais abundante da fase da Terra. Este se encontra na forma amorfa e cristalina, sendo empregado na produção de ligas metálicas, na preparação de silicones e na indústria cerâmica. Quando se realiza a dopagem de um monocristal de silício elementar puro com pequenas quantidades de outros elementos como o fósforo (tipo-n) ou o boro (tipo-p) obtêm-se substâncias com propriedades elétricas singulares – os semicondutores.

O silício utilizado neste trabalho é do tipo-p, dopado com boro, com espessura de 500-550  $\mu\text{m}$  e possui resistividade entre 5,0  $\Omega\text{cm}$  e 10,0  $\Omega\text{cm}$  e orientação (100) e apresenta-se em lâminas com diâmetro de 100 mm.

### **2.1.2 Aço carbono SAE 1070**

Aços carbono são ligas Fe-C que contêm até 2,06% de carbono, até 1,65% de manganês, até 0,5% de silício e enxofre e fósforo como impurezas. A quantidade de carbono nos aços determina sua propriedade mecânicas, de modo que quanto maior a concentração de carbono maior a resistência mecânica e menor a ductilidade.

O aço carbono utilizado neste trabalho é o SAE 1070, que contém 0,751% C, 0,742% Mn, < 0,264% Si, 0,012% P, 0,028% S, < 0,073% Cr, 0,028% Ni, 0,015% Mo, 0,012% Al, 0,186% Cu, 0,003% V, 0,003% Ti, 0,008% Sn, 0,008% Nb e o restante de Fe, segundo análise de espectrometria óptica fornecida juntamente com as amostras pela empresa MWL Brasil Ltda.

## **2.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE ASSISTIDO POR PLASMA**

O processamento a plasma possui grande interesse comercial, devido as seguintes características: plasmas podem ter temperaturas e densidades de energia bem maiores do que aqueles obtidos por meio químico ou por outros meios e por produzirem espécies ativas altamente energéticas (elétrons, íons, radicais livres, espécies neutras altamente reativas como oxigênio e flúor, estados atômicos excitados e fragmentos moleculares reativos como os monômeros), as quais iniciam reações químicas e mudanças físicas que dificilmente seriam conseguidas através de outros tipos de processamento de materiais.

O tratamento a plasma proporciona a modificação da superfície através da aplicação de uma descarga gerada a partir de gases não polimerizáveis (inorgânicos), tais como gases nobres, oxigênio, nitrogênio, amônia, hidrogênio, vapor d'água ou uma combinação entre estes. A interação das espécies do plasma com a superfície pode induzir a formação de sítios ativos (radicais livres e espécies excitadas, por exemplo), os

quais podem sofrer um rearranjo molecular ou então reagir quimicamente com espécies da atmosfera que envolve esta superfície [9].

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

### **2.2.1 Definição de Plasma**

Plasma é o estado da matéria onde os átomos estão ionizados. Este quarto estado da matéria foi identificado pelo físico inglês William Crookes em 1879 [10]. A definição moderna para “plasma” em termos simples denota um gás no mínimo parcialmente ionizado [11]. Portanto, o plasma é um gás complexo que pode ser composto por elétrons, íons, radicais livres, átomos ou moléculas que podem estar ionizados, excitados ou neutros. Embora em um único plasma possam co-existir todas estas espécies, ele é eletricamente neutro como um todo. Entretanto, nem todos os meios contendo partículas carregadas podem ser classificados como plasma. Para que um conjunto formado por partículas carregadas e partículas neutras, que interagem entre si exiba um comportamento de plasma, ele deve satisfazer certas condições ou critérios para a existência do plasma [12].

### **2.2.2 Implantação iônica por imersão em plasma (IIIP)**

Conceitualmente, o sistema 3IP consiste em uma câmara de vácuo, fonte de plasma e um modulador de pulsos de alta tensão. No processo, o porta-amostra é colocado diretamente em contato com o plasma que contém a espécie química a ser implantada. Esse recebe pulsos de alta tensão negativa fazendo com que os elétrons do plasma sejam repelidos da região próxima ao substrato, formando uma bainha-matriz de íons. Os íons positivos são atraídos e implantados perpendicularmente à superfície das amostras polarizada negativamente. Quando todos os íons contidos na bainha são implantados, inicia-se o processo de extração dos íons da superfície do plasma [13]. Na implantação iônica, o íon energético penetra no material colidindo com os átomos do mesmo e vai sendo desviado em seu percurso pelas sucessivas colisões, até perder toda a sua energia cinética. Átomos do substrato que sofrem colisão com o íon são

deslocados, de sua posição no retículo, com energia suficiente para deslocarem outros átomos do substrato, o que caracteriza um processo de colisões em cascata.

Um aspecto muito interessante do processo 3IP é que a implantação dos íons possibilita a formação de uma fina camada de material tratado muito próxima da superfície e que é química e fisicamente homogênea, o que difere de outros processos como a nitretação a plasma, a deposição de filmes e a carbonetação, por exemplo.

### **2.2.3 Ion Mixing: Deposição de Filmes Finos e Implantação Iônica por Imersão em Plasma**

Processos híbridos que combinam 3IP e deposição de filmes finos são, na realidade, variações do processo convencional de deposição assistida por feixe de íons (IBAD, do inglês *ion-beam assisted deposition*). A maior diferença está no mecanismo de colisão dos íons.

A mistura iônica (*ion mixing*) é caracterizado pelo transporte de átomos de uma camada do substrato para outra quando este se encontra sob sucessivas doses de irradiação iônica [13]. Um dos mecanismos responsável por esse processo ocorre quando um íon incidente colide um átomo do filme, próximo da interface de separação entre o filme e o substrato, transferindo parte de sua energia para o átomo o deslocando. Esse processo, que resulta no transporte de átomos através de repetidas colisões entre o átomo do alvo e o íon incidente é denominado implantação por *recoil* ou *recoil mixing*.

### **2.2.4 PVD**

A deposição física a partir da fase vapor (PVD), é um processo puramente físico, em que o material a ser depositado (alvo), é transformado em vapor por um processo físico (evaporação) ou por colisão atômica (*sputtering*) em um ambiente de vácuo ou plasma gasoso a baixa pressão formando-se um composto que se deposita na amostra na forma de um revestimento fino [14].

### **2.2.5 Sputtering**

Um método bastante utilizado em processos híbridos com 3IP é o *sputtering* que, dentre os vários métodos e técnicas utilizados para deposição de filmes finos, é um dos

mais importantes [15]. A deposição de filmes finos por *sputtering* envolve a aceleração dos íons positivos do plasma gasoso (gás inerte) para bombardear um material-alvo polarizado negativamente. A geração do plasma começa com a aceleração de elétrons livres dentro de um campo elétrico. Devido à tensão entre o plasma e o alvo, gerada pela polarização do alvo, os íons são acelerados do plasma em direção ao alvo. Os átomos da superfície do material-alvo são ejetados por transferência de momento se a energia dos íons incidentes for maior que a energia limiar de *sputtering*.

Além dos íons do gás, outras partículas energéticas como radicais livres, moléculas no estado excitado e íons secundários também são gerados se a energia cinética dos elétrons for alta o bastante para provocar reações de impacto entre os elétrons e as moléculas do gás. Estatisticamente, a ionização ocorrerá produzindo um íon e um elétron. O elétron será acelerado em direção ao ânodo e, no seu caminho, provocará outros eventos de ionização por impacto (ionização secundária) e também dissociação e excitação dos átomos e moléculas presentes. De modo a manter o plasma estável, são adicionados elétrons ao sistema, por meio de interações entre os íons da superfície no eletrodo negativo causando a geração de elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados pelo potencial aplicado no eletrodo para dentro do plasma e causam um número suficiente de ionizações para sustentar a descarga.

O plasma pode ser dividido em volume do plasma e uma região de contorno, chamada de região de bainha. O comportamento do plasma na região da bainha é crucial para sustentar o plasma e para controlar a deposição do filme. O plasma também tem papel importante no importante no processo de deposição e tem grande influência no filme obtido. Os íons positivos do plasma são as partículas incidentes bombardeadoras e o alvo é o material do cátodo do qual o filme será formado.

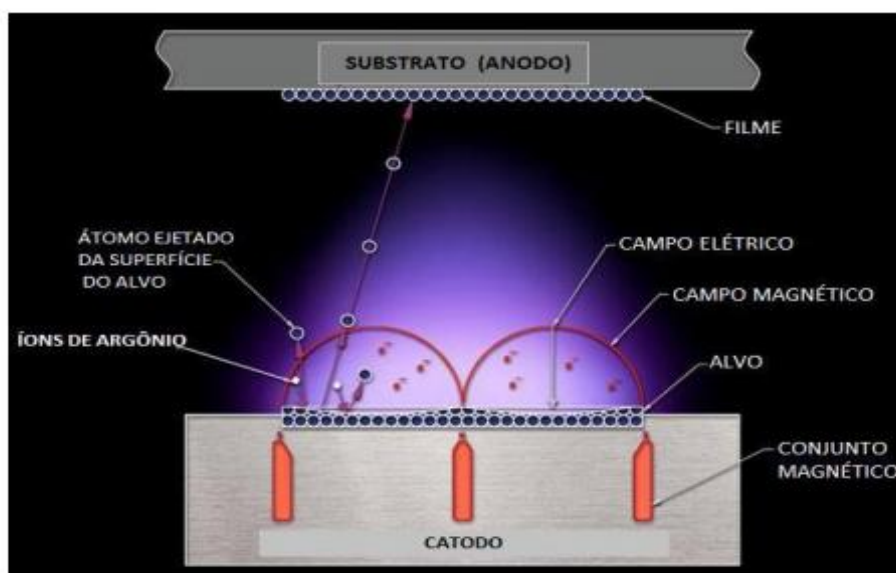
### **2.2.6 *Sputtering reativo***

Quando intencionalmente se introduz um gás reativo ao sistema, o processo de *sputtering* é chamado de *sputtering* reativo. Nitrogênio, oxigênio, metano são exemplos de gases reativos geralmente utilizados e podem formar, por exemplo, TiN, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, WC, SiC.

O gás reativo na atmosfera do sistema permite alterar e controlar as propriedades do filme depositado. Dependendo da pressão do gás reativo, a reação pode ocorrer durante a deposição do filme tanto no cátodo como na superfície. Em muitos casos, a composição do filme pode ser alterada variando a quantidade de gás reativo ou a proporção entre os gases reativo e inerte na descarga.

### 2.2.7 Magnetron sputtering

A técnica de *magnetron sputtering* consiste basicamente do uso de um conjunto de ímãs, colocado estrategicamente em relação ao catodo para gerar um campo magnético com um caminho fechado, conforme ilustrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** Esquema do método de deposição de filmes finos por *Magnetron Sputtering* [16]

Logo, o *Magnetron Sputtering* consiste em utilizar um campo magnético próximo ao alvo com a finalidade de aprisionar elétrons secundários gerados na câmara. Os magnetos (ímãs) são organizados de forma que um polo é posicionado no eixo central do alvo e o segundo polo é formado por um anel de magnetos na borda do alvo [17]. As linhas de campo magnético que se fecham em frente ao alvo, aumentando a ionização do gás nesta região o que resulta em um plasma mais denso na região do alvo, que leva a um aumento no bombardeamento iônico do alvo, resultando em altas taxas de *sputtering* e, conseqüentemente, altas taxas de deposição no substrato.

### **3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

#### **3.1 PERFILOMETRIA**

Pequenas espessuras, como as de um filme fino ou valores de rugosidade de uma superfície podem ser medidos por perfilometria [18]. O perfilômetro óptico funciona a partir do princípio de interferência óptica. Logo, toda a informação relativa aos eixos x-y são coletadas como em um microscópio óptico enquanto as relativas à altura (eixo z) são obtidas por interferência óptica.

A interferência é medida por um interferômetro, que funciona da seguinte forma: uma fonte de luz gera um feixe que é dividido por um semi-espelho. Parte do feixe incide em uma referência plana e é refletida na direção do detector e parte é refletida para a amostra. A diferença de caminho óptico entre os dois feixes e a mudança na frente de onda ocasionada pelo contorno das superfícies de reflexão produz um padrão de interferência que é percebido pelo detector. O padrão de interferência está relacionado com as informações relativas à altura da amostra. Outro tipo de interferômetro utilizado é o de Deslocamento de fase (PSI) onde o esquema de funcionamento é similar, mas a referência plana é móvel, podendo ser deslocada de até  $\lambda/8$ .

A resolução em altura do Interferômetro Óptico pode chegar a valores inferiores a um nanometro (1nm) e a principal vantagem, quando comparado às demais técnicas, é que o instrumento não entra em contato com a amostra.

#### **3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/FEG)**

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/FEG) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. O microscópio eletrônico de varredura (MEV/FEG) é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. As



imagens obtidas possuem uma aparência tridimensional e são importantes para avaliar a estrutura superficial da amostra.

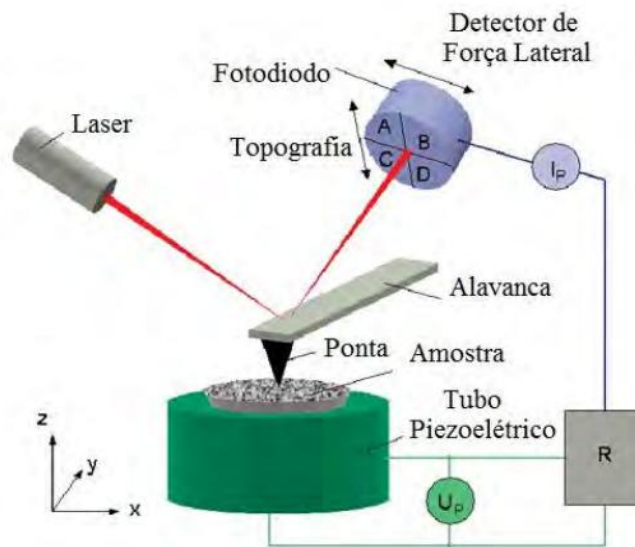
No microscópio eletrônico de varredura os elétrons são emitidos através de filamento ou cristal de tungstênio ou hexaboreto de lantânio (LaB6). O Tungstênio é o mais usado por ser o metal com alto ponto de fusão e baixa pressão de evaporação, permitindo o aquecimento para a emissão de elétrons. O princípio de funcionamento consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento de tungstênio, com a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. A variação da voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons que provoca o aquecimento do filamento.

As imagens podem ser em elétrons secundários (SE) que fornecem uma imagem tridimensional ou em elétrons retroespalhados (BSE) que apresentam uma imagem de composição. O microscópio eletrônico de alta resolução (FEG – Field Emission Gun) é utilizado para análises com aumento acima de 10 000x [19].

### **3.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)**

O AFM, ou microscópio de força atômica, ou ainda, SFM (*Scanning Force Microscope*) é um equipamento que permite resolução de detalhes de superfícies, dependendo dos acessórios utilizados, até em escala atômica, tanto em materiais condutores como em isolantes. O princípio de funcionamento do AFM está baseado na interação que ocorre, ao longo da varredura, entre os átomos que compõem a sua ponta e os átomos que compõem a superfície da amostra. A partir das forças entre a amostra e a ponteira, gera-se as imagens da superfície da amostra.

O funcionamento deste dispositivo baseia-se no deslocamento de uma alavanca flexível que é sensível à força atômica que age entre a alavanca e a superfície da amostra. A força causa diminutas flexões da alavanca, que são detectadas por meios ópticos. A Figura 3.1 mostra esquematicamente um método para detectar a flexão da alavanca onde se encontra a ponta.



**Figura 3.1** Desenho esquemático do sistema de varredura e detecção da flexão da alavanca.

Um feixe de laser é refletido pela alavanca para um fotodiodo segmentado que detecta o movimento da sonda. A movimentação da ponta, ou da amostra, ocorre com um padrão de rastreamento (varredura) e é conseguida por meio de um tubo piezoelétrico tubular que move nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . O sinal do fotodiodo realimenta o sistema de controle ao transdutor piezoelétrico, que o faz mover na direção  $z$  mantendo uma força constante entre a ponta e a amostra. As informações de deslocamento nos três eixos são então usadas para definir a topografia da amostra.

### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), consiste na determinação da potência do feixe de elétrons que sai da amostra, em função da energia (ou frequência) dos elétrons. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica de análise superficial amplamente utilizada no estudo de camadas superficiais de diferentes materiais. Com esta técnica é possível detectar todos os elementos na tabela periódica exceto o H e o He. A técnica baseia-se na aplicação do efeito fotoelétrico. Este efeito descreve o fenômeno em que se a energia de radiação

incidente for suficiente, um átomo ao absorvê-la terá como resultado de sua excitação a emissão de um elétron do material, chamado fotoelétron. Quando um feixe de raios-X é focalizado sobre a superfície da amostra, o efeito fotoelétrico pode ser utilizado para determinar os elementos presentes, por meio da energia dos fotoelétrons ejetados.

### **3.5 ENSAIOS DE TRIBOLOGIA**

A tribologia é o ramo da Ciência dos Materiais que estuda a interação das superfícies em movimento relativo. Durante essas interações, forças são transmitidas, energia mecânica é convertida, a natureza química e física e a topografia da superfície são alteradas. Entender a natureza dessas interações e solucionar os problemas tecnológicos associados com o fenômeno interfacial constitui a essência da tribologia.

#### **3.5.1 Coeficiente de atrito**

O atrito é a resistência ao movimento durante o deslizamento ou rolamento, quando um corpo se move tangencialmente a outro com o qual mantém contato, sob ação de uma força externa. A força tangencial resistiva, que atua na direção diretamente oposta à direção do movimento, é chamada de força de atrito. E segundo a termodinâmica, o atrito é dissipação de energia. Logo, uma alta taxa de desgaste não necessariamente implica em um alto coeficiente de atrito. Um alto coeficiente de atrito pode ocorrer depois de uma transição devido ao acúmulo de partículas de desgaste ou falhas termoelastoplásticas das superfícies em contato [21].

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

A redução do atrito por meio de projetos melhores, do uso de materiais de contatos adequados ou a aplicação de substâncias lubrificantes melhores é um importante problema a ser resolvido pela tecnologia moderna [22].

### **3.5.2 Desgaste**

O desgaste é o dano, como o deslocamento de material de um dado corpo (observado ao microscópio) sem nenhuma de massa ou volume líquido, ou a perda de material de uma ou ambas as superfícies sólidas em movimento relativo uma com a outra, seja por deslizamento, rolamento ou impacto. Durante o movimento relativo, primeiro, o material na superfície de contato pode ser deslocado e então as propriedades da superfície do sólido são alteradas, mas pouco ou nenhum material é removido. Depois, o material pode ser removido da superfície, sendo empurrado para o lado ou quebrado para formar partículas de desgaste. No caso em que o material é empurrado, o volume líquido ou a perda de massa é nulo, embora uma das superfícies tenha sido desgastada [23].

O desgaste não é uma propriedade do material, mas sim uma resposta do sistema. Este ocorre por meios mecânicos e/ou químicos e é geralmente acelerado por aquecimento friccional. O desgaste inclui seis fenômenos principais e bastante distintos que têm apenas um ponto em comum: a remoção de material sólido da superfície. São eles: adesivo; abrasivo; fadiga; impacto por erosão; químico (ou corrosivo) e desgaste induzido por arco elétrico. Outros tipos de desgaste comumente citados são por vibração e tribocorrosão [23]. O desgaste por todos esses mecanismos, exceto pelo mecanismo de fadiga, ocorrem por uma perda gradual do material.

## **4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

### **4.1 Preparação das amostras**

A preparação da superfície das amostras a serem tratadas deve receber atenção especial, pois influenciam nos resultados do tratamento de superfície. Uma superfície limpa e livre de impurezas orgânicas e inorgânicas garante bons resultados de adesão dos filmes finos e de tratamento superficial.

As amostras de aço carbono SAE 1070 foram cortadas em forma de discos com 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Estas foram embutidas em resina baquelite e em seguida lixadas, com lixas d'água de granas 240, 320, 400, 500, 600 e 1200, nesta

sequência. Posteriormente as amostras foram desembutidas e polidas com pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$ , até se obter uma superfície espelhada e livre de riscos. Na última etapa, as amostras foram limpas em banho ultrassônico de acetona por 15 minutos e em seguida mantidas em dessecador, de modo a evitar a oxidação da superfície, enquanto aguardavam o início do experimento. As amostras de silício foram limpas em soluções ácidas de acordo com o manual "Procedimento de limpeza de lâminas de silício: limpeza padrão RCA" disponível na biblioteca no Inpe em <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JCB2CE>.

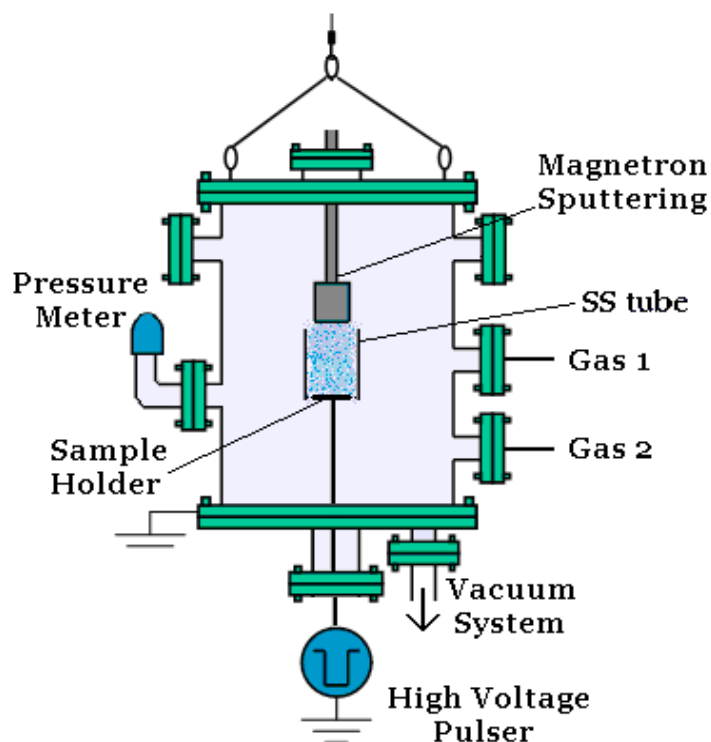
Os filmes foram depositados pelo método 3IP&D sobre as amostras de silício e sobre a superfície polida das amostras de aço carbono. Algumas amostras de aço, preparadas, foram reservadas, sem filme depositado, para referência nas caracterizações.

## 4.2 O sistema 3IP&D

A deposição do filme metálico e a implantação de íons nos filmes foram realizadas no mesmo sistema, esquematizado na Figura 4.1. O sistema pertence ao Grupo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) – Tecnologias de Plasma do Laboratório Associado de Plasma, inserido no Centro de Tecnologias Especiais do INPE.

O sistema possui um *magnetron sputtering*, cujo alvo é a fonte do material metálico a ser depositado no substrato, e um tubo de aço inox conectado ao porta-amostras, com a função de fonte secundária de plasma. Ao aplicar os pulsos de alta tensão negativa no tubo/porta-amostras, um plasma bastante denso é gerado por uma descarga do tipo catodo oco no interior do tubo. A descarga secundária aumenta a ionização do argônio e, conseqüentemente, a taxa de *sputtering* na superfície do alvo e promove limpeza nas superfícies do alvo e substrato antes da deposição. Esta descarga pode ionizar parte dos átomos metálicos (neutros), provenientes do alvo, que atravessam o plasma bastante denso antes de atingir o substrato – como o porta-amostras também está polarizado, estes íons metálicos são implantados no substrato no tempo ligado do pulso, enquanto que, no tempo desligado, átomos neutros se depositam na superfície.

Utilizando mistura de gases, ambos são ionizados pela descarga tipo catodo oco, possibilitando um processo reativo de deposição de filmes compostos mais eficiente.



**Figura 4.1** Esquema do sistema de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D).

As amostras de silício e aço carbono foram colocadas sobre porta-amostras de modo que a face polida ficasse disponível para a deposição/implantação. Uma bomba mecânica, Edwards E2M40, foi utilizada para iniciar a redução da pressão interna da câmara, até  $10^{-1}$  mbar, a partir daí outra bomba mecânica Edwards E2M5, passou a atuar atingindo pressões de base próximas de  $3,8 \times 10^{-5}$  mbar, após 4 horas de bombeamento. Em seguida uma mistura de gases argônio e nitrogênio foi admitida na câmara.

Os filmes foram obtidos a partir de uma mistura gasosa precursora composta de Nitrogênio ( $N_2$ ) e Argônio (Ar) com variação de fluxo. As amostras foram tratadas em diferentes condições, com o objetivo de estudar os efeitos causados pela variação de alguns parâmetros de tratamento e de modo a determinar uma proporção ideal de

nitrogênio e argônio. As condições dos experimentos realizados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 4.1** Condições experimentais para formação dos filmes.

Condições experimentais	Experimento A	Experimento B	Experimento C
Proporção N <sub>2</sub> (g):Ar(g)	1:1 (50% N <sub>2</sub> )	2:1 (66,6% N <sub>2</sub> )	1:2 (33,3%N <sub>2</sub> )
Fluxo Ar (sccm)	5	5	10
Fluxo N <sub>2</sub> (sccm)	5	10	5
Pt (Pressão de trabalho) total (mbar)	3,2 X 10 <sup>-2</sup>	3,0 X 10 <sup>-2</sup>	3,0 X 10 <sup>-2</sup>

O sistema utiliza um pulsador de alta tensão RUP-4, Figura 4.2. Este equipamento pode atingir tensão máxima de 30 kV, frequência máxima de 1,1 kHz e largura de pulso de 1,0 μs a 1,0 ms, mas não todos simultaneamente. A intensidade, largura e taxa de repetição do pulso são determinados por um gerador de pulsos, visualizados em um osciloscópio e podem ser ajustados.



**Figura 4.2** Fotografia do Pulsador de alta tensão negativa RUP-4.

Inicialmente foi realizada a limpeza com plasma de argônio por dez minutos, aplicando tensão pulsada e negativa no tubo/porta-amostras, de acordo com os parâmetros da Tabela 2.

**Tabela 4.2** Parâmetros, do Pulsador de Alta Tensão, aplicados no tubo/porta-amostras para a limpeza.

Parâmetros para a limpeza	Experimento A	Experimento B	Experimento C
Tensão (kV)	2,5	3	3
Corrente (A)	3	3	3,2

Após a limpeza, o nitrogênio foi admitido na câmara nas proporções já citadas e uma potência de 200 W foi aplicada no *magnetron sputtering* para dar início ao processo de deposição. Ao mesmo tempo, pulsos de alta tensão negativa - com diferentes parâmetros de acordo com o experimento, conforme a Tabela 3 - foram aplicados ao tubo/porta-amostras para formar a descarga secundária e permitir a implantação de íons e deposição do filme.

**Tabela 4.3** Parâmetros, do Pulsador de Alta Tensão, aplicados no tubo/porta-amostras para a descarga secundária.

Parâmetros para a limpeza	Experimento A	Experimento B	Experimento C
Tensão (kV)	4	4	4
Corrente (A)	3,5	4,5	4,5

O tempo total de deposição foi de 60 minutos para os três experimentos. A reação química de formação do composto de nitreto de cromo pode ocorrer tanto em meio ao plasma quanto na superfície do substrato.

#### 4.3 Caracterização das amostras

Após os tratamentos foi realizada a caracterização das amostras, de modo a evidenciar se um aspecto inato da superfície foi modificado (como a composição) e se a modificação resultou na alteração de uma ou mais propriedades do material. Os



resultados das caracterizações são utilizados no julgamento da reprodutibilidade, utilidade e valores de qualquer processo de modificação de superfície.

Neste trabalho as caracterizações utilizados para a avaliação dos tratamentos foram Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) e Microscopia de força atômica (AFM), para análise da superfície; tribologia, para determinação do coeficiente de atrito e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), no caso das amostras de aço carbono. Para as amostra de silício foi utilizada a técnica de Perfilometria.

- **Perfilometria Óptica**

Medidas de perfilometria óptica foram realizadas a fim de se obter o perfil de superfície das amostras e também estimar a espessura dos filmes. As medidas foram realizadas no perfilômetro óptico Veeco, modelo Wyko NT 1100. As imagens foram geradas e analisadas por meio do software Vision for Profilors v3.60, que também calculou a altura do degrau formado (estimando a espessura do filme).

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG)**

Utilizando o microscópio tipo FEG da marca Tsecan modelo Mira 3 foi possível realizar a análise de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. Este equipamento foi utilizado a fim de analisar a superfície das amostras, possibilitando a análise da microestrutura. Seu aumento máximo possui alta resolução e pode estar na ordem de 2 a 5 nm. Além desse aumento máximo ser uma grande vantagem do MEV/FEG, também possui uma ótima qualidade em seu foco, de modo que a imagem pode ter uma aparência tridimensional e também possibilita que haja uma análise química do local observado.

- **Microscopia de força atômica (AFM)**

Medidas da rugosidade do filme formado foram determinadas utilizando o microscópio de força atômica Veeco 5M Multi-Mode, com varredura de uma região de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ .

- **Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)**

Com o intuito de identificar os elementos químicos presentes no filme formado, a fim de verificar a formação de nitreto de cromo, foram feitas Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X nas amostras. Foi utilizado um Kratos Eixo Ultra<sup>DLD</sup> Electron Spectrometer. A linha de Ag 3d5/2 foi utilizada para calibrar a escala de energia de ligação, utilizando radiação Al K $\alpha$  a uma potência constante de 150 W. O ajuste de picos fotoelétricos foi feita usando o software CasaXPS versão 2.3.16 PR1.6 (2011), com fundo subtração de Shirley e de rotina de mínimos quadrados. A energia de ligação dos elementos químicos foi corrigida a partir da carga utilizando o efeito fotoelétrico de carbono (C1s) pico a 284,8 eV.

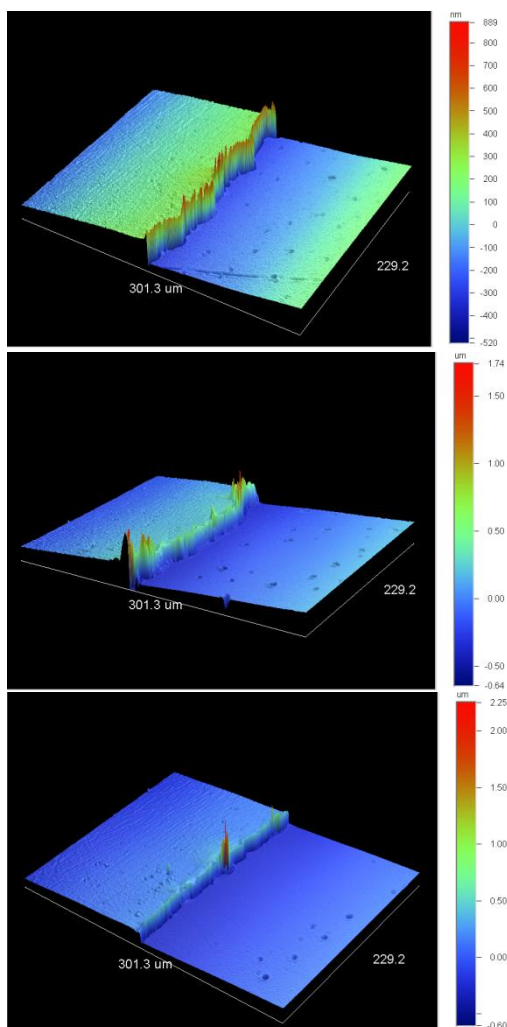
- **Ensaio de Tribologia**

As medições de coeficiente de atrito e desgaste foram realizadas em um tribômetro CSM- Instruments Pin-on-disk, controlado por computador, SN 18-313. Os ensaios foram realizados com uma velocidade linear de 5 cm/s (~ 150 rpm). A carga (força normal) foi de 1 N. O raio da pista de desgaste foi de 3,0 mm e foi utilizada uma bola de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 3 mm de diâmetro.

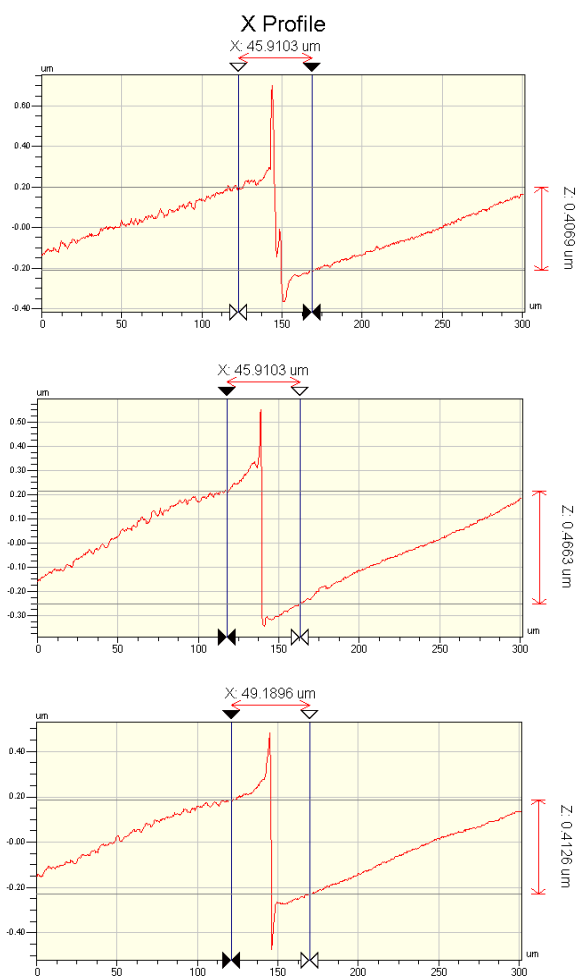
## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

- **Perfilometria Óptica**

As imagens tridimensionais do degrau formado na superfície do silício do primeiro experimento e a medida em triplicata do mesmo são apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente.



**Figura 5.1** Imagem tridimensional da amostra de silício do primeiro experimento.

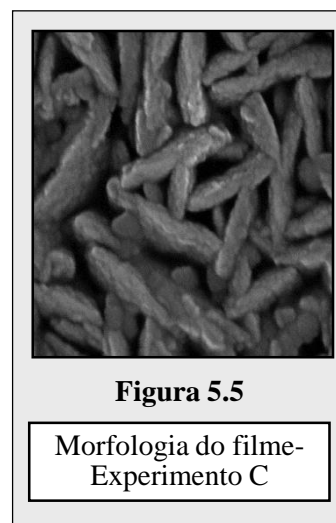
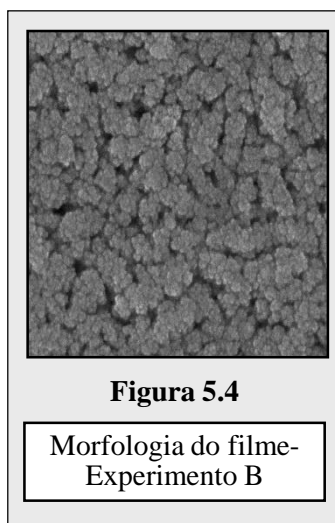
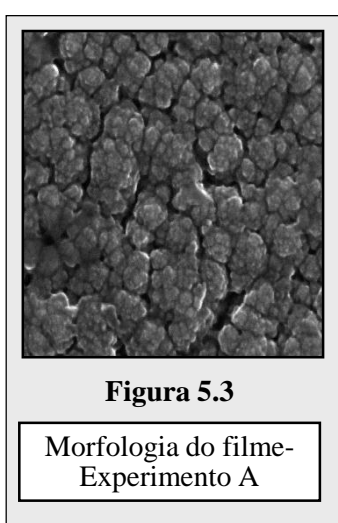


**Figura 5.2** Cálculo da altura do degrau formado na superfície do silício do primeiro experimento.

Para formar o degrau, parte da superfície do silício foi coberta com fita adesiva. Após a deposição, a fita é retirada e o degrau pode ser medido para estimar a espessura do filme depositado. Devido à tensão gerada no filme durante o seu crescimento, a superfície tende a apresentar certa curvatura, o que impede uma medição mais precisa da altura do degrau. A partir das imagens obtidas, é possível estimar a espessura média do filme formado no primeiro experimento em  $0,42 \mu\text{m}$ .

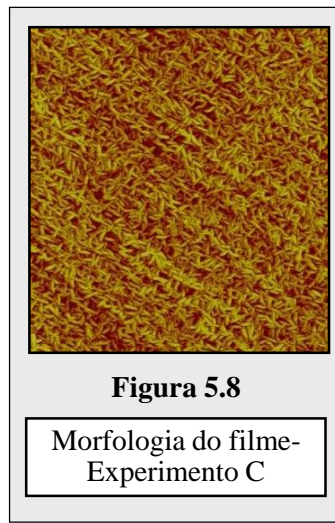
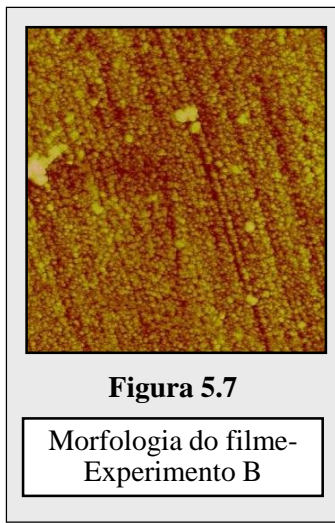
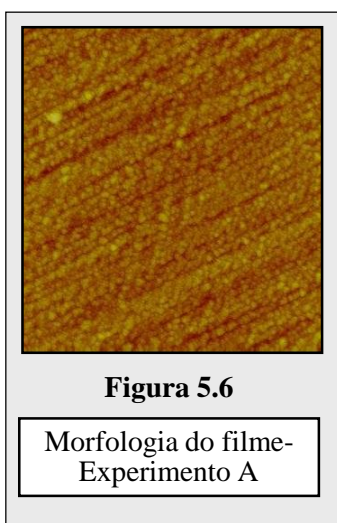
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG)**

A microscopia auxiliou visualização da microestrutura dos filmes formados nos tratamentos realizados. As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 mostram a micrografia MEV da superfície dos filmes de produzidos nos experimentos A ( $1N_2(g):1Ar(g)$ ), B ( $2N_2(g):1Ar(g)$ ) e C ( $1N_2(g):2Ar(g)$ ), respectivamente. Pode-se observar que as superfícies dos filmes apresentam certa rugosidade e é formado por grãos pequenos que coalescem. As imagens foram ampliadas 300.000x.



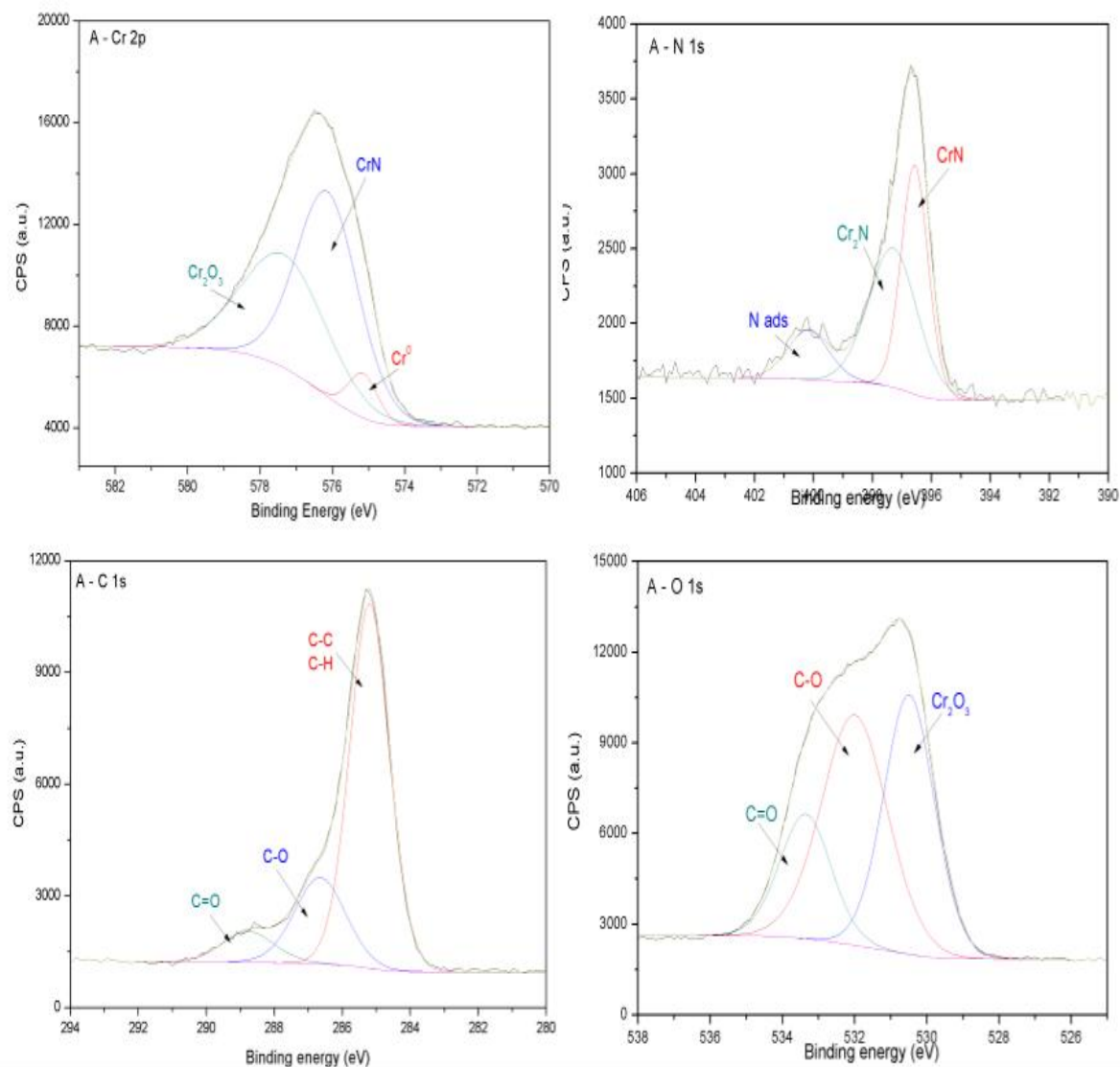
- **Microscopia de Força Atômica (AFM)**

Por meio da Microscopia de força Atômica se determinou o tamanhos dos grãos presentes nos filmes. As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 mostram a micrografia AFM da superfície dos filmes de produzidos nos experimentos A ( $1N_2(g):1Ar(g)$ ), B ( $2N_2(g):1Ar(g)$ ) e C ( $1N_2(g):2Ar(g)$ ), respectivamente. É possível observar que os filmes crescem de forma colunar, com exceção do experimento C (em forma de agulhas), seguindo a linha de polimento. Os tamanhos de grão foram de 200nm, no experimento A; de 100 a 300 nm, no experimento B e de 300 nm, no experimento C.



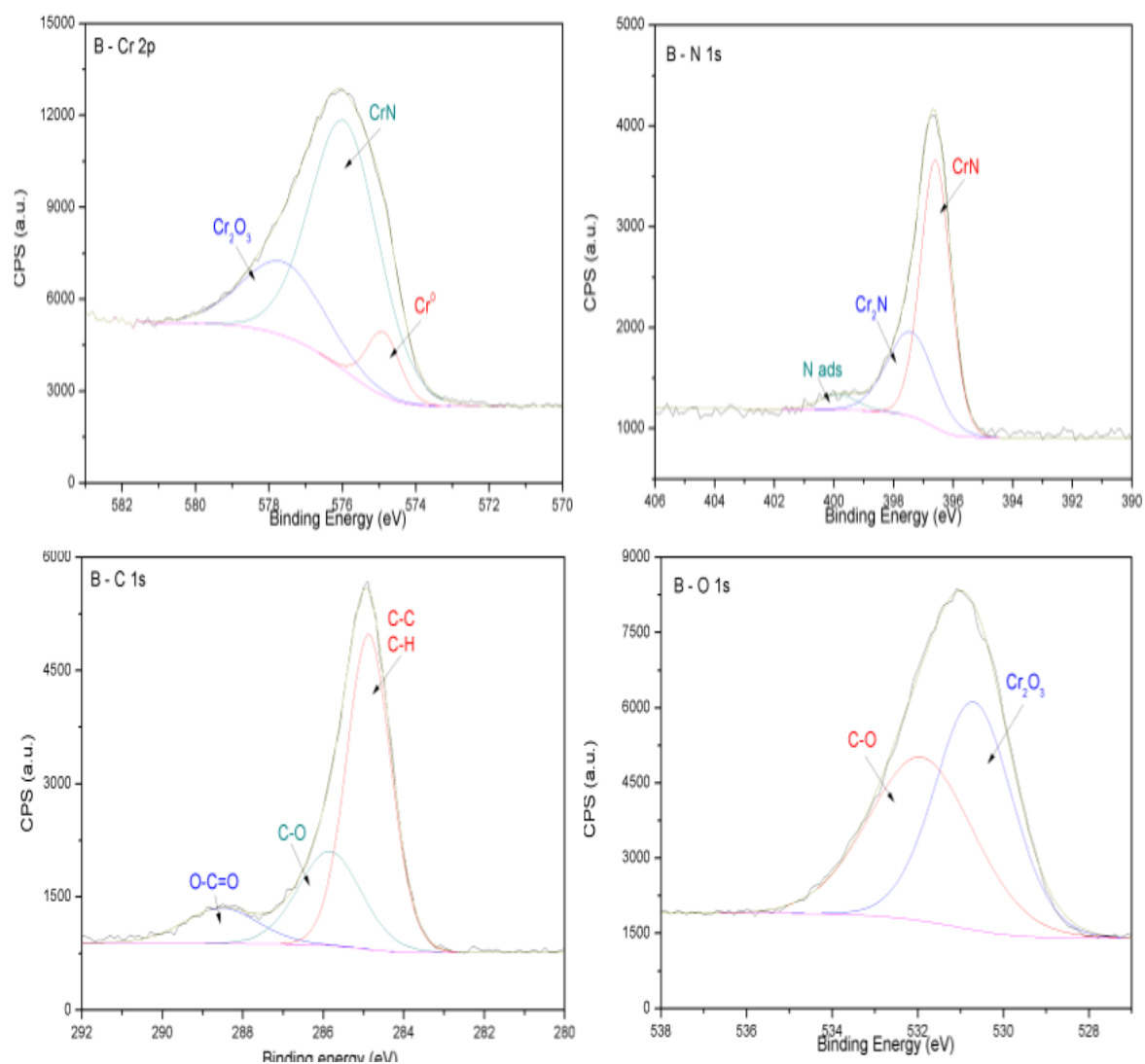
- **Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)**

As medidas de XPS realizadas para as amostras de aço carbono para o experimento A ( $1N_2(g):1Ar(g)$ ), B ( $2N_2(g):1Ar(g)$ ) e C ( $1N_2(g):2Ar(g)$ ), são mostradas nas Figura 5.9, 5.10 e 5.11, respectivamente. As amostras polidas apresentaram em sua superfície óxidos, além disso há a presença de nitrogênio provavelmente adsorvido do ar ambiente, ou implantado nos interstícios, ou aprisionado dentro da rede cristalina metálica (nitrogênio em solução sólida). A partir dos resultados foi possível identificar a formação de nitreto de cromo.



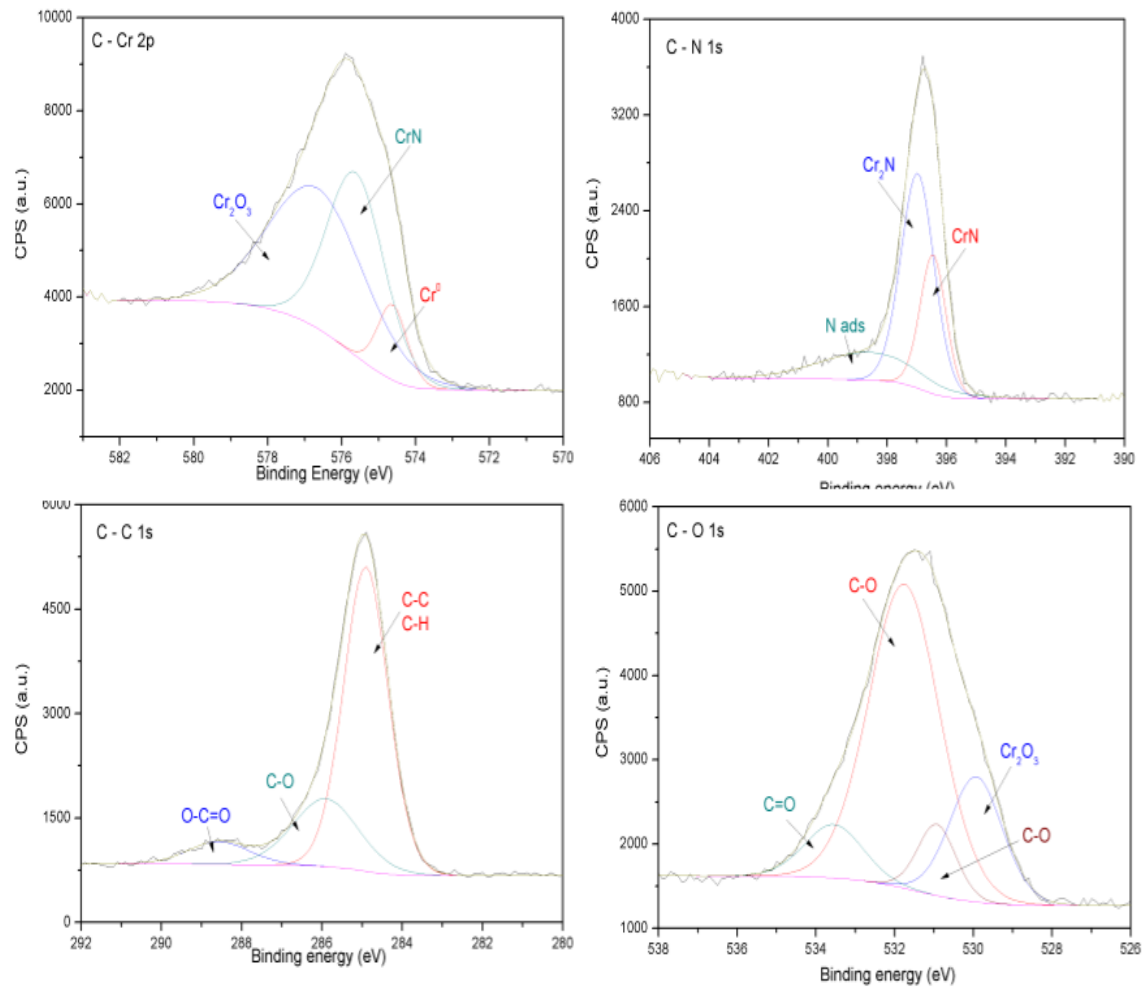
**Figura 5.9** - Espectros XPS das superfície da amostra de aço carbono do experimento A.

No experimento A (50%  $\text{N}_2$ ) há a formação de nitreto de cromo, formando  $\text{CrN}$ , mas também  $\text{Cr}_2\text{N}$ .



**Figura 5.10** - Espectros XPS das superfície da amostra de aço carbono do experimento B.

No experimento B (66,6%  $\text{N}_2$ ), no qual houve aumento da proporção de nitrogênio em relação a proporção de argônio, é possível analisar que formou bastante  $\text{CrN}$  e diminui tanto a proporção de  $\text{Cr}_2\text{N}$  quanto de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



**Figura 5.11** - Espectros XPS das superfície da amostra de aço carbono do experimento C.

No experimento C (33,3% $\text{N}_2$ ), no qual a proporção de nitrogênio foi menor em relação a proporção de argônio, é possível analisar que a quantidade de  $\text{CrN}$  diminuiu bastante e a quantidade de  $\text{Cr}_2\text{N}$  aumentou bastante, assim como a quantidade de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Ao analisar os resultados do XPS, vemos que no experimento A formou  $\text{CrN}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$  em proporções próximas. Já no experimento B formou maior quantidade de  $\text{CrN}$ , de modo que esperamos uma melhor resistência ao desgaste, segundo a literatura. No caso do experimento C há maiores proporções de  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , logo esperamos melhor resistência à oxidação e à corrosão, de acordo com a literatura. As proporções formadas em cada experimento estão dispostas na Tabela 4.



**Tabela 5.1** Composição química analisada por XPS para os tratamentos.

	Experimento B	Experimento A	Experimento C
Cr2N	32%	45%	53%
Cr2O3	24%	41%	51%
CrN-Cr	68%	54%	40%
CrN-N	64%	41%	27%

- **Ensaio de Tribologia**

A implantação iônica causa modificações na superfície dos materiais e provoca alterações em suas propriedades tribológicas. O tribômetro fornece o coeficiente de atrito entre os materiais em tempo real e gera um gráfico do coeficiente de atrito pela distância percorrida. Após a medida do coeficiente de atrito, a largura da pista de desgaste é medida em perfilômetro óptico e a taxa de desgaste é então calculada pela equação 1, (ASTM Standards, 2000):

$$K = \frac{V_p}{NL} = \frac{V_p}{N2\pi Rn}$$

(Equação 1)

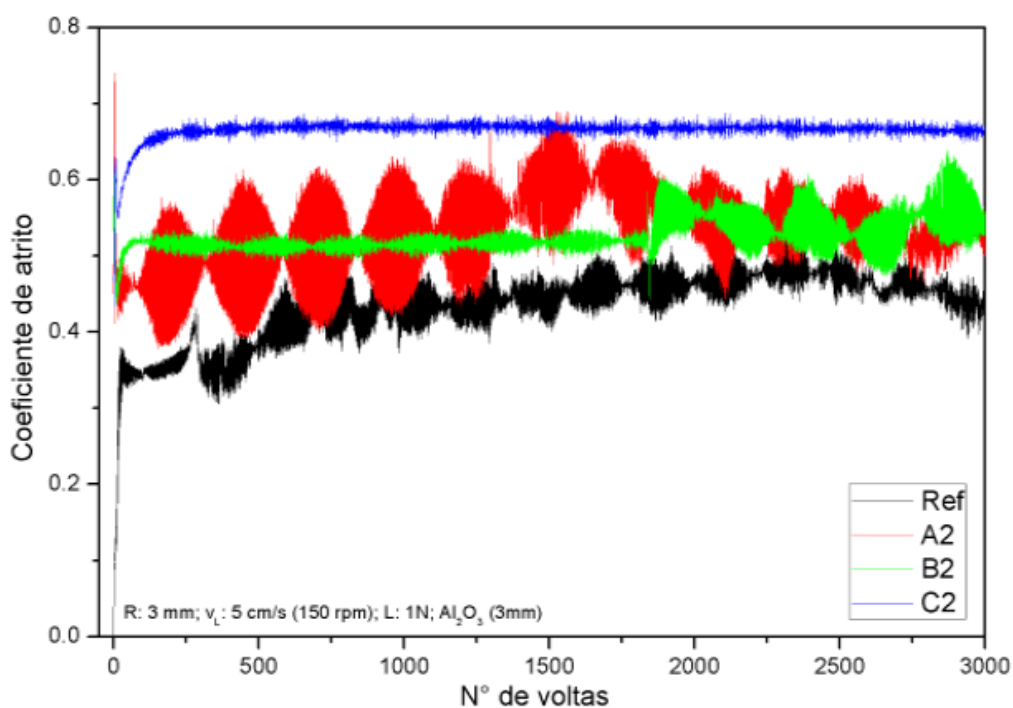
Onde  $V_p$  é o volume perdido pelo desgaste ( $\text{mm}^3$ );  $N$  é a carga normal aplicada (N);  $R$  é o raio da pista de desgaste (mm) e  $n$  é o número de revoluções. O volume perdido pelo desgaste é calculado segundo a equação 2:

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

(Equação 2)

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

Dos ensaios tribológicos obteve-se os resultados apresentados nas Figura 5.12, que ilustra o comportamento do coeficiente de atrito ao longo da distância percorrida. Em relação ao coeficiente de atrito é possível observar que não houve redução do valor médio em relação à superfície do aço sem filme. Contudo, sabemos que o CrN confere melhor resistência ao desgaste, logo se espera que o coeficiente de atrito seja menor, que é o que podemos observar no caso do experimento B, o qual tem maior proporção de CrN, entretanto chega um ponto em que há uma mudança desse coeficiente. Em certos casos, o coeficiente de atrito pode aumentar depois de certo tempo devido ao acúmulo de partículas de desgaste ou falhas termoplásticas das superfícies em contato, ou provavelmente nesse ponto já atingimos o substrato. O filme formado no experimento A apresentou um coeficiente de fricção intermediário entre os resultados apresentados. O filme do experimento C apresentou o maior coeficiente de atrito, possivelmente devido aos grãos rugosos em forma de agulha.



**Figura 5.12** Coeficiente de atrito obtidos nos ensaios tribológicos

\*Referência- Amostra sem filme.

A partir desses resultados foi possível calcular o volume perdido, apresentado na Tabela 5, e pode-se observar que os filmes apresentam baixo volume de material perdido após o ensaio de desgaste.

**Tabela 4.2** Desgaste, apresentado pelos filmes, obtidos com os ensaios tribológicos.

	<b>Vol. Perdido (<math>\times 10^{-3} \text{ mm}^3</math>)</b>
<b>Exp. A</b>	5,43
<b>Exp. B</b>	0,61
<b>Exp. C</b>	0,27

## 6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que a associação das técnicas de deposição por *magnetron sputtering* e implantação iônica por imersão em plasma é bastante efetivo na formação de filmes compostos aderidos à superfície das amostras. Em relação ao tratamento da superfície, para o sistema 3IP&D, a pressão de trabalho é crítica para manter as descargas estáveis e a janela de operação é muito pequena, além disso as condições de operação da descarga auxiliar são limitadas pelo pulsador e há certa dificuldade em se manter estável a potência DC do *magnetron sputtering*.

Os experimentos mostraram que filmes com espessura média de 400 nm podem ser produzidos em 1 hora. Os resultados dos XPS comprovaram a formação de nitreto de cromo com diferentes estequiometrias, de acordo com o fluxo da mistura de nitrogênio e argônio. Os filmes apresentaram um crescimento colunar, com exceção do experimento C, composto por grãos rugosos em forma de agulha, de acordo com os resultados de microscopia.

Os resultados dos ensaios tribológicos mostraram que o filmes produzidos apresentaram maior coeficiente de atrito em relação ao substrato sem filme, entretanto apresentam baixo volume de material perdido por desgaste, mostrando boa resistência ao desgaste.

## **7. AÇÕES FUTURAS**

Para dar continuidade ao projeto de Iniciação Científica estão programadas as atividades: Ensaios de corrosão; determinação da proporção ideal de nitrogênio e argônio; preparação e execução de novos experimentos de implantação iônica e deposição, tratamento das superfícies metálicas e verificação de resultados teóricos.

## **8. TRABALHOS SUBMETIDOS**

SANTOS, M., MELLO, C. B.; *Deposição de filmes finos compostos de filmes finos de Cr-N por meio de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D) reativa*; II Congresso Acadêmico Unifesp- São Paulo; de 06 a 09 de Junho de 2016.

SANTOS, M., MELLO, C. B.; *Deposição de filmes finos compostos de filmes finos de Cr-N por meio de Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D) reativa*; SICINPE- Seminário de Iniciação Científica- São José dos Campos; de 25 a 26 de Julho de 2016.

SANTOS, M., MELLO, C. B.; *Thin films deposition of Cr-N compounds by reactive plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D)*; XV Encontro da SBPMat; Campinas – São Paulo; de 25 a 29 de Setembro de 2016.

## **9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

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

[2] Cabo, A. Tratamientos termoquímicos assistidos por plasma. In: Comisión Nacional de Energia Atômica (CNEA)/Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA)

(orgs). **Processamento de Materiales por Plasma**. Buenos Aires, cap. 7, p. 141-157, 2005. (Octavo Curso Latinoamericano).

[3] Roth, J. Reece. **Industrial plasma engineering: principles**. v. 1, Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995. 538 p. [4] (Rodrigo, 2005).

[5] PELLETIER, J.; ANDERS, A. Plasma-based ion implantation and deposition: a review of physics, technology and applications. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 33, n. 6, p. 1944-1959, 2005.

[6] **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/1239). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtcm17@80/2007/04.04.12.25>>. Acesso em: 20 jun. 2016.

[7] B. Warcholinski, A. Gilewicz, Z. Kuklinski, J. Rochowicz; *Vacuum* 86 (2012) 1235-1239.

[8] K.H Thulasi Raman, M.S.R.N Kiran, U. Ramamurty, G. Moha Rao *Materials Research Bulletin* 47 (2012).

[9] RANGEL, E. C.; GADIOLI, G. Z.; CRUZ, N. C. Investigations on the stability of plasma modified silicone surfaces. *Plasma and Polymers*, New York, v. 9, p. 35, 2004.

[10] GRILL, A. Cold plasma in materials technology: from Fundamentals to applications. N.Y.: Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc Press, p. 3, 1994.

[11] YASUDA, H. J. Plasma Polymerization. N. Y.: Academic Press, cap. 4-7, 1985.

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

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

[14] Processo de revestimento. Disponível em: < [http://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/6376-descricao-dos-processos-de-revestimento-por-adicao-de-camadas#.VsBbJvkrKM8](http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6376-descricao-dos-processos-de-revestimento-por-adicao-de-camadas#.VsBbJvkrKM8)> acesso em 26/06/2016

[15] KIYOTAKA E HAYAKAWA, 1992; BERRY et al., 1968; SMITH, 1995.

- [16] LEWIS, M. B.; LEE, E. H. Residual gas and ion-beam analysis of ion-irradiated polymers. Nuclear Instruments And Methods In Physics research. Section B, Beaminteractions with mmaterials and atoms, Amsterdam, v. 61, p. 457, 1991.
- [17] OHRING, M. **Materials science of thin films**, 2 ed., San Diego: Academic Press, 2001. 794 p.
- [18] DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. Medidas de caracterização para microeletrônica. Disponível em < <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Perfilom.pdf> > acesso em 26/06//2016.
- [19] GOLDSTEIN, J.I; et-al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis - A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists. 1992. Plenum Press. New York.
- [20] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. Quinta Edição. Porto Alegre: Bookman, cap. 5,6, 16 e 17. 2002.
- [21] FORLERER, E. Tribología e Recubrimientos. In: Comisión Nacional de Energia Atômica (CNEA)/Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA) (orgs). **Processamiento de materiales por plasma**. Buenos Aires, cap. 14, p. 277-293, 2005. (Octavo Curso Latinoamericano).
- [22] RABINOWICZ, E. **The friction and wear of materials**, 2. ed, New York: J. Wiley & Sons Inc., 1995. 336 p.
- [23] Bhushan, B. **Principles and applications of tribology**, 2. ed, New York: J. Wiley & Sons Inc, 1999. 1020 p.