



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/02.07.14.51-TDI

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS BASEADA EM
IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA
COM DESCARGA LUMINESCENTE E MAGNETRON
SPUTTERING**

Carina Barros Mello

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Mario
Ueda, aprovada em 03 de março de 2011

URL do documento original:

<[http://urlib.net/ 8JMKD3MGP7W/395N7Q2](http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/395N7Q2) >

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR :

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/02.07.14.51-TDI

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS BASEADA EM
IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA
COM DESCARGA LUMINESCENTE E MAGNETRON
SPUTTERING**

Carina Barros Mello

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Mario
Ueda, aprovada em 03 de março de 2011

URL do documento original:

<[http://urlib.net/ 8JMKD3MGP7W/395N7Q2](http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/395N7Q2) >

INPE
São José dos Campos
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M49d Mello, Carina Barros.
Deposição de filmes finos baseada em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering / Carina Barros Mello. – São José dos Campos : INPE, 2011.
xxviii+115 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/02.07.14.51-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

Orientador : Dr. Mario Ueda.

1. Implantação iônica por imersão em plasma e deposição.
2. Deposição por sputtering . 3. Proteção contra corrosão. I.Título.

CDU 620.1

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

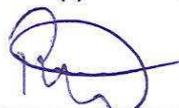
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Mario Ueda



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Joaquim José Barroso de Castro



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Argemiro S. S. Sobrinho



Convidado(a) / ITA/DCTA / São José dos Campos - SP

Dr. Choyu Otani



Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

Aluno (a): Carina Barros Mello

São José dos Campos, 03 de março de 2011

*“Vox audita perit,
littera scripta manet.”*

Para Marcos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida.

Ao Marcos por estar sempre ao meu lado, por acreditar em mim e nunca ter me deixado desistir.

Às amigas Graziela, Leide, Silmara, Claudia, Tatianne e Viviane pelas infindáveis horas de conversa sempre importantíssimas.

Ao meu orientador, Mario Ueda, por me ajudar a subir mais um degrau na vida acadêmica.

Aos amigos do LAP pela ajuda a todo momento.

À MWL Brasil Rodas e Eixos Ltda. por fornecer as amostras de aço utilizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Konstantin G. Kostov, do Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, SP, pelas medidas de ângulo de contato.

Ao Dr. José-Antonio A. Garcia, do Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies – Asociación de La Industria Navarra, Pamplona, Espanha, pelas análises de Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente.

Ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi, do Instituto de Física da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, pelas análises de Nanoindentação.

Ao Marcelo Brison de Mattos, da Eaton Ltda. - Divisão de Produtos Automotivos, pelos revestimentos de Cr eletrodepositado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a deposição de filmes finos utilizando um sistema de implantação iônica por imersão em plasma e deposição baseado em deposição de filmes finos por *magnetron sputtering* e implantação iônica tridimensional utilizando plasmas por descarga luminescente. O sistema combina a deposição por *magnetron sputtering* e implantação iônica por imersão em plasma concomitantemente, constituindo-se de um processo híbrido de modificação de superfície, além de permitir que deposição e implantação iônica sejam utilizadas independentemente. O sistema de deposição proposto neste trabalho utiliza alvos metálicos como fonte de deposição dos filmes e gases inertes e/ou reativos e não tóxicos, resultando em um processo limpo, sem liberação de resíduos tóxicos ao meio ambiente. A fonte de plasma para implantação constitui-se de um eletrodo polarizado com tensão dc para acender a descarga luminescente (*glow*). A primeira aplicação do sistema deu-se com a implantação e deposição de filmes de cromo em substratos de aço carbono a fim de aumentar sua resistência à corrosão. Os experimentos mostraram que a implantação iônica aumenta a aderência dos filmes ao substrato ao criar uma camada de mistura atômica na interface. Os ensaios de corrosão mostraram que os filmes criados por implantação iônica e deposição são resistentes à corrosão salina ao apresentar potenciais de corrosão mais nobres e reduzir a densidade de corrente em 98%. Medidas de ângulo de contato entre a superfície dos filmes e a solução salina mostraram um caráter hidrofóbico dos filmes que os torna menos suscetíveis à corrosão. Os experimentos mostraram que filmes com espessuras de até 1,0 μm e interfaces de mistura de até 300 nm podem ser produzidos em 1 hora. A utilização da descarga *glow* mostrou-se um parâmetro importante na aderência dos filmes e na extensão do método para deposição em três dimensões. O sistema torna-se mais versátil quando gases reativos são utilizados em conjunto com o argônio para deposição de filmes de compostos metálicos.

THIN FILMS DEPOSITION BASED ON GLOW DISCHARGE PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION AND MAGNETRON SPUTTERING

ABSTRACT

This work aimed the deposition of thin films by using a plasma immersion ion implantation and deposition system, based on magnetron sputtering thin film deposition and tridimensional ion implantation by glow discharge. This system combines the magnetron sputtering deposition with plasma immersion ion implantation concurrently, constituting a hybrid process of surface modification, and allows deposition and ion implantation used independently with each other. The deposition system proposed in this work uses metal targets as the source of film deposition and inert and/or reactive and non-toxic gases, resulting in a clean process with no release of toxic waste to the environment. The plasma source for ion implantation consists of an electrode biased with dc voltage for glow discharge plasma. The first application of the system was the implantation and deposition of chromium films on carbon steel substrates in order to increase its corrosion resistance. The experimental results showed that ion implantation increases the adherence of thin films to the substrate, creating an atomic mixing layer at the interface. Corrosion tests showed that the films produced by ion deposition and implantation are very resistant to saline corrosion, presenting the noblest potentials and reducing the corrosion current density of about 98%. Measurements of the contact angle between the films surface and saline solution showed the hydrophobic character of the films, turning them less susceptible to corrosion. The experiments showed that films with thicknesses up to 1.0 μm and mixing interfaces up to 300 nm can be produced in one hour. The use of glow discharge proved to be an important factor in the adherence of the films and for the extension of deposition method in three dimensions. The system becomes more versatile when reactive gases are used in conjunction with argon for film deposition of metal compounds.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Diagrama esquemático do sistema 3IP.	7
Figura 2.2 – Arranjo esquemático dos experimentos iniciais em 3IP&D (a) e sequência de pulsos do arco de plasma e de polarização do substrato (b).....	11
Figura 2.3 – Experimento 3IP&D com pulsos do arco de plasma mais longos e pulsos de polarização chaveados (a) e sequência de pulsos do arco de plasma e de polarização do substrato (b).	12
Figura 2.4 – Variações do processo IBAD: feixe simples e duplo feixe. ...	14
Figura 2.5 – Campos aplicados e movimento dos elétrons no <i>magnetron</i> plano.....	18
Figura 2.6 – Representação esquemática do confinamento do plasma observado no <i>magnetron sputtering</i> convencional e não-balanceado.	20
Figura 2.7 – Fotografia do alvo de cromo após várias utilizações em deposição por rf <i>magnetron sputtering</i>	20
Figura 3.1 – Microscópio Eletrônico de Varredura do LAS/INPE.	28
Figura 3.2 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis, (2) pseudo-passiváveis e (3) não-passiváveis.	31
Figura 3.3 – Curva de polarização esquemática.....	32
Figura 3.4 – Célula eletroquímica de três eletrodos.....	33
Figura 3.5 – Eletrodo de trabalho utilizado para alocar as amostras durante o ensaio de corrosão.	34

Figura 3.6 – Ilustração do ângulo de contato para uma gota molhante sobre uma superfície sólida.....	35
Figura 3.7 – Sistema utilizado para medição da molhabilidade dos filmes existente na FEG/UNESP.....	37
Figura 3.8 – Desenho esquemático de um espectrômetro por descarga luminescente.....	38
Figura 3.9 – Nano Indenter XP do Departamento de Física da UFPR.....	41
Figura 3.10 – Esquema simplificado do sistema <i>pin-on-disk</i>	45
Figura 3.11 – Tribômetro CSM-Instruments Pin-on-disk existente no LAP/INPE.....	45
Figura 4.1 – Esquema do sistema de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D).	48
Figura 4.2 – Fotografia do porta-amostras circular.....	49
Figura 4.3 – Fotografia do sistema 3IP&D.....	50
Figura 4.4 – Formato típico do pulso de alta tensão e da corrente de implantação utilizando pulsador RUP-4.....	52
Figura 4.5 – Fotografia do Pulsador de alta tensão negativa RUP-4.	52
Figura 5.1 – Descarga formada no sistema 3IP&D de um alvo de cromo metálico.....	58
Figura 5.2 – Filmes de cromo depositados sobre silício nas condições do experimento A.	58
Figura 5.3 – Micrografia MEV da superfície da amostra de referência (a) e do filme de cromo depositado sobre aço carbono polido nas condições do experimento A (b). Ampliação 1000×.....	59
Figura 5.4 – Amostras de aço carbono antes (referência) e depois da deposição do filme de cromo (a) e copo de vidro protetor depois do processo de deposição (b).	60

Figura 5.5 – Morfologia dos filmes de cromo dos experimentos B, C, D, E, F e G. Ampliação 1000×.	62
Figura 5.6 – Micrografia da morfologia dos grãos de cromo. Ampliação: 20000×.....	63
Figura 5.7 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostra de referência, experimentos B-F e Cr eletrodepositado.	64
Figura 5.8 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostra de referência, experimentos A, H e Cr eletrodepositado.	65
Figura 5.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostra de referência, experimentos D, G e Cr eletrodepositado.....	66
Figura 5.10 – Imagens da superfície das amostras de aço carbono SAE 1070 sem e com filme de cromo. (a) Referência, (b) B (DG 0 V/0 A + 3IP), (c) E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) e (d) Cr eletrodepositado. Ampliação: 35× e 50×.....	71
Figura 5.11 – Imagens da superfície das amostras de aço carbono SAE 1070 sem e com filme de cromo. (a) Referência, (b) B (DG 0 V/0 A + 3IP), (c) E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) e (d) Cr eletrodepositado. Ampliação: 1000×.....	72
Figura 5.12 – Relação entre densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato.	73
Figura 5.13 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento G.....	74
Figura 5.14 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento A.	75
Figura 5.15 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento H.	75

Figura 5.16 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento B.	76
Figura 5.17 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento C.	77
Figura 5.18 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento D.	77
Figura 5.19 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento E.	78
Figura 5.20 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento F.	78
Figura 5.21 – Coeficiente de fricção médio para as amostras dos experimentos A-H e Cr ED.....	80
Figura 5.22 – Micrografia da pista de desgaste (a) e perfil da pista de desgaste (b) para a amostra de referência. Ampliação: 500×. A seta indica a direção do movimento.	82
Figura 5.23 – Micrografia da pista de desgaste (a) e perfil da pista de desgaste (b) para a amostra do experimento A. Ampliação: 500×. A seta indica a direção do movimento.....	83
Figura 5.24 – Micrografia da pista de desgaste para as amostras dos experimentos B, D, G e H. Ampliação: 500×. A seta indica a direção do movimento.	85
Figura 5.25 – Difratoograma das amostras de referência e do experimento I.....	87
Figura 5.26 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostra de referência e experimentos E, I, J e K.	88
Figura 5.27 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento I.....	89

Figura 5.28 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento J.....	89
Figura 5.29 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento K.	90
Figura 5.30 – Perfil de concentração dos elementos do filme, em função da profundidade, para o experimento I.	91
Figura 5.31 – Perfil de concentração dos elementos do filme, em função da profundidade, para o experimento J.	92
Figura 5.32 – Perfil de concentração dos elementos do filme, em função da profundidade, para o experimento K.....	92
Figura 5.33 – Coeficiente de fricção, em função do número de voltas, para a amostra de referência e experimentos E, I, J e K.	93
Figura 5.34 – Fotografias do espalhamento da nuvem metálica com o aumento da potência da descarga <i>glow</i> : a) 0 V/0 A, b) 100 V/0,4 A, c) 170 V/0,6 A, d) 200 V/0,75 A, e) 250 V/0,9 A, f) 320 V/1,5 A.....	96
Figura 5.35 – Amostras de silício distribuídas pelo interior da câmara de vácuo.....	97
Figura 5.36 – Elementos presentes nas amostras de silício sob o porta-amostras.....	97

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 – Condições experimentais.....	56
Tabela 5.1 – Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), taxa de corrosão (C_R) e ângulo de contato da solução de NaCl 3,5%p.....	68
Tabela 5.2 – Dureza superficial medida por nanoindentação.....	85

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3IP ou IIIP	Implantação iônica por imersão em plasma
3IP&D	Implantação iônica por imersão em plasma e deposição
Capes	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> ou deposição química a partir da fase vapor
dc	Corrente contínua
DG	Descarga <i>glow</i>
ED	Eletrodepositado
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
GDOES	Glow discharge optical emission spectroscopy
IBAD	<i>Ion beam assisted deposition</i>
HiPIMS	<i>High power impulse magnetron sputtering</i>
HiPPMS	<i>High power pulsed magnetron sputtering</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LAP	Laboratório Associado de Plasma
MePIII	<i>Metal plasma immersion ion implantation</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	<i>Magnetron sputtering</i>
PVD	<i>Physical vapor deposition</i> ou deposição física a partir da fase vapor
rf	Rádio frequência
UFPR	Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

e^-	Elétrons
E	Módulo de elasticidade
E	Potencial
E'	Potencial formado após aplicação de corrente elétrica
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{crit}	Potencial crítico
E_{min}	Potencial mínimo
g	Espessura da bainha
H	Dureza
i_{crit}	Densidade de corrente crítica
i_{min}	Densidade de corrente mínima
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
θ	Ângulo de contato
2θ	Ângulo entre feixe de raios-X incidente e detector
ω_{pe}	Frequência dos elétrons do plasma
ω_{pi}	Frequência dos íons do plasma

SUMÁRIO

Pág.

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1.	Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP).....	5
2.2.	<i>Ion Mixing</i>	8
2.3.	Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D).....	9
2.4.	<i>Sputtering</i>	14
2.5.	Materiais utilizados.....	22
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	27
3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
3.2.	Ensaio de Corrosão.....	28
3.3.	Molhabilidade – Medidas de Ângulo de Contato	35
3.4.	Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (<i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy – GDOES</i>).....	37
3.5.	Ensaio de Dureza - Nanoindentação	39
3.6.	Ensaio de Tribologia.....	41
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	47
4.1.	Preparação das amostras	47
4.2.	O sistema 3IP&D.....	47
4.3.	Parâmetros operacionais	53
4.4.	Caracterizações das amostras.....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6	CONCLUSÃO	98
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	99
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
	APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	109
A.1	Artigos completos publicados em periódicos.....	109
A.2	Trabalhos publicados em anais de eventos.....	111
A.3	Organização de evento	115
A.4	Estágio de docência	115

1 INTRODUÇÃO

A constante e sucessiva substituição de materiais convencionais por outros mais eficientes é resultado do desenvolvimento tecnológico e visa satisfazer as necessidades da vida cotidiana. A modificação de materiais, em especial a superfície, inclui tratamentos térmicos, termoquímicos, por plasma, por deposição de filmes, por implantação iônica, além de combinações dessas técnicas e resultam em alterações das características químicas e físicas das superfícies, levando à modificação das suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, tribológicas e magnéticas (DEARNALEY, 1979; POATE, 1980; DAVIS, 1994). Dentre vários processos de modificação de superfícies de materiais, aqueles baseados no plasma são os que oferecem as maiores vantagens, haja vista que o mercado exige processos que não afetem o meio ambiente, com baixos níveis de emissão de poluentes, uso mínimo de materiais tóxicos e baixo consumo de energia (CABO, 2005).

As aplicações do tratamento de materiais a plasma têm aumentado significativamente nos últimos anos (CHU, 2010, WEI, 2010). Uma técnica que vem sendo bastante utilizada no tratamento de superfície de materiais com obtenção de bons resultados (PELLETIER E ANDERS, 2005) é a Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP ou 3IP) desenvolvida por Conrad e seus colaboradores em 1986 (CONRAD, 1989). Conceitualmente, o sistema 3IP consiste em uma câmara de vácuo com porta-amostras, fonte de plasma e um modulador de pulsos de alta tensão. No processo 3IP, o porta-amostras, no qual são aplicados pulsos de alta tensão negativa, fica imerso no plasma. A tensão negativa aplicada acelera os íons positivos do plasma em direção às amostras, criando uma bainha de plasma de alta tensão ao redor do porta-amostras e implantando os íons perpendicularmente à superfície.

As possibilidades do processo 3IP são amplamente estendidas quando o processo de implantação está associado à formação de filmes finos. Vários métodos de formação de filmes podem ser aplicados, tais como deposição

física a partir da fase vapor – PVD (evaporação, *sputtering*), deposição química a partir da fase vapor – CVD e deposição a plasma por arco catódico. A implantação iônica por imersão em plasma com deposição é uma técnica híbrida que inclui as fases de implantação e deposição sem a necessidade de transferência das amostras ou peças entre equipamentos (ANDERS, 2000).

Destinados primordialmente para efeitos decorativos, os filmes finos são também utilizados atualmente para proteção de materiais e na fabricação de sensores, condutores, resistores de circuitos microeletrônicos (CHEN *et al.*, 2009; STREHLE *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2009), dispositivos fotovoltaicos para conversão de energia solar em eletricidade (SHIH *et al.*, 2010; KAWAHARA *et al.*, 2011), proteção de metais contra corrosão (METH *et al.*, 2010), proteção em embalagens plásticas para alimentos, revestimentos ópticos (SOBAHAN *et al.*, 2011), revestimentos de ferramentas para aumentar a dureza (MANIER *et al.*, 2010), lubrificantes sólidos (YE *et al.*, 2009), entre outras aplicações. Os filmes finos podem ser feitos de qualquer tipo de material, incluindo metais, óxidos metálicos ou substâncias orgânicas.

Em geral, o termo “filme fino” refere-se a recobrimentos com espessura de até 300 μm , mas não inclui revestimentos do tipo tintas e vernizes que, em geral, são mais espessos. É importante que o filme fino possua todas ou a maioria das seguintes propriedades: deve ser quimicamente estável no ambiente no qual será utilizado; por ser extremamente frágil, deve ser fortemente aderente à superfície (substrato); deve ter espessura uniforme; deve ser puro ou ter composição controlável e deve ter baixa densidade de defeitos (BROWN *et al.*, 2005).

Os filmes finos podem ser obtidos por uma variedade de técnicas, como por exemplo, deposição eletrolítica, deposição por evaporação, deposição física a partir da fase vapor, deposição química a partir da fase vapor, deposição por *sputtering*.

A aplicação da técnica de implantação iônica por imersão em plasma sobre filmes finos altera suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, principalmente adesão, tensão e dureza. Além do tratamento do próprio filme, o processo 3IP promove o ancoramento do filme ao substrato pelo processo de *ion stitching* (costura por íons), no qual ocorre uma mistura de átomos do filme e do substrato na interface de separação entre eles. Quando os átomos do filme depositado são empurrados para dentro do substrato, ocorre o processo chamado de implantação por *recoil*, em que os átomos do filme são implantados no substrato por colisões balísticas com os íons incidentes provenientes do plasma (MELLO, 2007; UEDA *et al.*, 2007). No processo 3IP, podem-se utilizar plasmas de gases inertes ou reativos, cada qual gerando resultados diferentes. Se utilizados plasmas de elementos condensáveis, os íons serão implantados no substrato e também depositados na superfície do substrato. Sendo assim, a implantação e a deposição ocorrem simultaneamente.

A proposta deste trabalho é associar a deposição dos filmes metálicos finos com o processo 3IP no desenvolvimento de um sistema de deposição sem utilizar plasmas condensáveis. Os plasmas podem geralmente ser classificados em gasosos – formados a partir de gases nobres ou reativos – e condensáveis – gases precursores cujos radicais podem condensar na superfície e resultar em formação de filme e geralmente contém íons metálicos ou carbonosos (PELLETIER E ANDERS, 2005; ANDERS, 2010). O sistema combina a deposição por *magnetron sputtering* e implantação iônica por imersão em plasma, constituindo um processo híbrido de modificação de superfície, além de permitir que deposição e implantação iônica sejam utilizadas independentemente. O sistema de deposição proposto neste trabalho utiliza alvos metálicos como fonte de deposição dos filmes e gases inertes ou não tóxicos, resultando em um processo limpo, sem liberação de resíduos tóxicos ao meio ambiente.

No Capítulo 2 encontram-se reunidas informações básicas obtidas pela revisão bibliográfica utilizadas na realização deste trabalho, incluindo a história da técnica de implantação iônica por imersão em plasma. A descrição das técnicas de caracterização que foram utilizadas pode ser vista no Capítulo 3. No Capítulo 4 são descritos os procedimentos experimentais utilizados, da metodologia utilizada à preparação das amostras. Os resultados obtidos e as discussões são apresentados no Capítulo 5. Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões desta tese.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, serão descritos os princípios básicos dos processos envolvendo a implantação iônica por imersão em plasma que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

2.1. Implantação iônica por Imersão em Plasma (3IP)

A implantação de íons consiste no bombardeamento de um material sólido com átomos ionizados de média e alta energias. Essa técnica oferece a possibilidade de se implantar, ou ligar, hipoteticamente qualquer tipo de elemento nas regiões próximas da superfície do material. Com este processo, a região implantada próxima da superfície pode ser modificada independentemente de variáveis termodinâmicas, tais como solubilidade e difusividade. Essas vantagens, associadas à possibilidade do processamento em baixas temperaturas, têm levado à exploração dessa técnica em aplicações em que a limitação das alterações dimensionais e a possibilidade de delaminação de revestimentos são uma preocupação. Na grande maioria dos casos de implantação iônica, a espessura da região modificada não passa de algumas centenas de nanômetros.

Na implantação iônica, o íon energético penetra no material colidindo com os átomos do mesmo. O íon não percorre um caminho reto até parar, mas 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. Alguns, geralmente os primeiros que sofrem colisão, são deslocados com energia suficiente para deslocarem outros átomos do substrato, o que caracteriza um processo de colisões em cascata (ANDERS, 2000).

No processo 3IP, esquematizado na Figura 2.1, a peça ou amostra a ser tratada é inicialmente imersa num plasma e, em seguida, é polarizada com alta

tensão pulsada e negativa em relação ao plasma, cujo potencial, usualmente, fica próximo ou igual ao potencial de aterramento da câmara onde se realiza a implantação. De acordo com Anders (2002), quando pulsos de alta tensão negativa são aplicados no substrato, os elétrons do plasma são repelidos da região próxima ao substrato numa escala de tempo igual ao inverso da frequência angular dos elétrons do plasma, dada por (2.1):

$$\frac{1}{\omega_{pe}} = \left[\frac{\epsilon_0 m_e}{n_e e^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

Durante este período, os íons ainda estão em seu local original devido à sua maior inércia, formando uma bainha-matriz de íons. Numa escala de tempo maior – inverso da frequência dos íons do plasma, dada por (2.2) – os íons são acelerados em direção ao substrato polarizado negativamente.

$$\frac{1}{\omega_{pi}} = \left[\frac{\epsilon_0 m_i}{n_i (Ze)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Eles atingem a superfície com uma energia que depende da sua posição inicial na bainha. Apenas os íons que passaram por toda extensão da bainha sem sofrer colisões tem energia cinética igual à tensão da bainha multiplicada por seu estado de carga. Quando todos os íons contidos na bainha são implantados, inicia-se o processo de extração dos íons da superfície do plasma. Isto faz com que o limite da bainha se mova, até que atinja a espessura g da bainha de alta tensão dada por (2.3) ou até que o pulso de alta tensão seja desligado.

$$g = \frac{2^{\frac{2}{3}} \epsilon_0 V_0^{\frac{3}{4}}}{3 \exp\left(-\frac{1}{4}\right) e^{\frac{1}{4}} n_e^{\frac{1}{2}} (kT_e)^{\frac{1}{4}}} \approx \lambda_{De} \left(\frac{eV_0}{kT_e} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (2.3)$$

Geralmente, o pulso aplicado ao substrato tem tempos de subida e descida pequenos (em relação ao tempo de percurso dos íons), assim os íons têm menos energia no início e no final de cada pulso, o que faz com que o processo

3IP não seja um processo mono-energético ideal. Este recurso desejável (processo mono-energético) pode ser alcançado quando o íon atravessa a bainha sem sofrer colisões, isto é, quando o livre caminho médio do íon é maior do que a espessura g da bainha (PELLETIER E ANDERS, 2005).

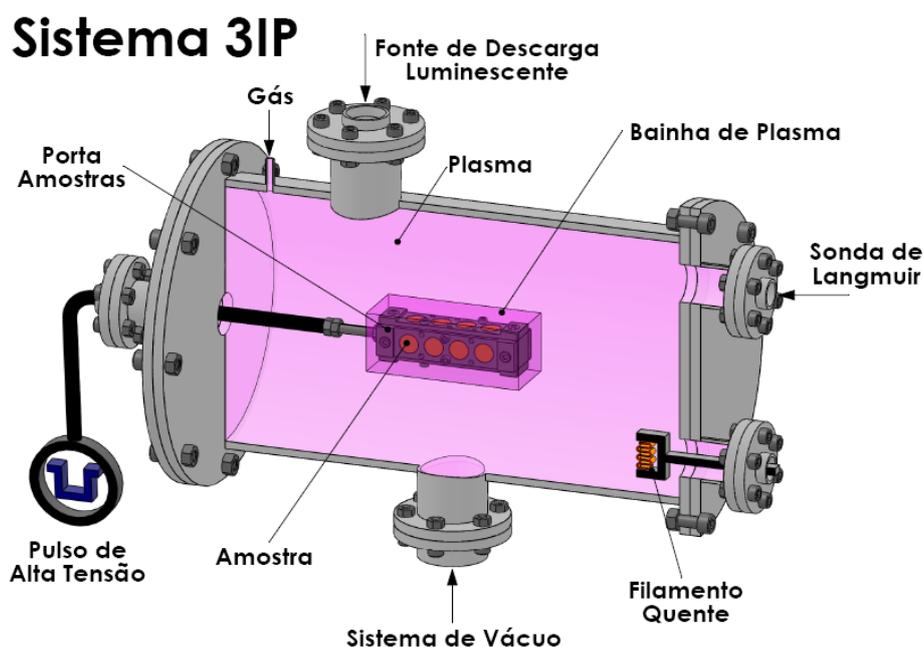


Figura 2.1 – Diagrama esquemático do sistema 3IP.

No processo 3IP, a tensão aplicada ao substrato deve ser pulsada por diversos motivos: evitar a formação de arcos elétricos; limitar a espessura da bainha em operações com alta tensão (>10 kV) e baixas pressões; permitir que a região próxima ao substrato seja reabastecida com novos íons durante o tempo desligado do pulso; e permitir diferentes comprimentos de pulso e ciclos de trabalho (ANDERS, 2002).

A intensidade dos pulsos aplicados à peça varia tipicamente de 1 a 100 kV, com valores menores para aplicação em semicondutores e valores maiores para aplicações metalúrgicas.

2.2. Mistura iônica

Materiais sob irradiação iônica estão sujeitos a rearranjos atômicos significantes. Um exemplo deste fenômeno é a mistura de átomos que ocorre na interface de separação de dois materiais diferentes durante a irradiação. Este processo é conhecido como mistura iônica (*ion mixing*) e é caracterizado pelo transporte de átomos de uma camada do substrato para outra quando este se encontra sob sucessivas doses de irradiação iônica (ANDERS, 2000). Em casos especiais, essa mistura é usada para modificar propositalmente filmes depositados na superfície do material e esse processo é chamado de implantação por *recoil*. Um dos mecanismos responsável pela mistura ocorre quando um íon incidente colide com um átomo do filme, próximo da interface de separação entre o filme e o substrato; sob tais condições, parte da energia cinética do íon é transferida para o átomo e este se desloca dentro da matriz. Outro fenômeno que ocorre são os múltiplos deslocamentos de átomos do alvo resultantes de uma única colisão com o íon incidente. No processo de múltiplos deslocamentos, o primeiro átomo deslocado continua o processo de colisão, provocando o deslocamento de outro átomo do alvo e assim sucessivamente até a energia transferida não ser mais suficiente para produzir deslocamentos. Essa sequência de colisões e deslocamentos é comumente chamada de cascata de colisões. Ao contrário do processo direto de implantação por *recoil*, em que um átomo recebe uma grande quantidade de energia cinética em um único deslocamento, átomos em uma cascata de colisões sofrem muitos deslocamentos com baixa energia. A mistura de átomos (*atomic mixing*) sendo resultado de uma série de deslocamentos atômicos de baixa energia é chamada mistura por cascatas (*cascade mixing*). Como os íons incidentes atingem tanto o filme quanto o substrato, ocorre tratamento do próprio filme, além do tratamento do substrato, melhorando suas propriedades superficiais. A formação da camada de mistura de átomos promove o ancoramento do filme no substrato.

Em Baglin (1994) é descrita a técnica de “costura” por íons, ou *ion stitching*, na qual íons inertes energéticos passam através de um filme pré-existente e sua interface e penetra no substrato. Cada íon cria uma cascata de colisões no sólido, densamente povoada por elétrons secundários resultantes de colisões ionizantes e alguns deslocamentos de núcleos causados por colisões balísticas nucleares. O raio efetivo desta região é de apenas alguns nanômetros.

Após a irradiação iônica em sistemas de bicamadas de materiais miscíveis entre si, as variáveis termodinâmicas favorecem a interdifusão dos elementos e uma camada substancial de difusão é formada. Por outro lado, na interface de materiais imiscíveis, a mistura não é termodinamicamente favorecida, e apenas uma mistura balística é observada (MANOVA, 2010). Experimentalmente, esta técnica tem se mostrado bastante efetiva ao melhorar significativamente a adesão de uma variedade de filmes (BAGLIN, 1994).

2.3. Implantação iônica por Imersão em Plasma e Deposição (3IP&D)

O processo 3IP consolidou-se como uma técnica bastante efetiva de modificação de superfícies, mas as camadas modificadas produzidas por 3IP abaixo de 100 kV são tipicamente muito finas e, algumas vezes, encontram dificuldades em aplicações práticas. A fim de aumentar a espessura da camada tratada, processos híbridos de implantação e deposição tem chamado a atenção há alguns anos.

Para Tian *et al.* (2004), em processos híbridos baseados em 3IP, a camada modificada não é exclusivamente determinada pela implantação iônica, mas também pelos outros processos. Entretanto, o efeito do bombardeio iônico não pode ser ignorado e é bastante crítico para as propriedades superficiais resultantes, como, por exemplo, estrutura da superfície, tensão no filme, adesão entre filme e substrato etc.

A implantação iônica por imersão em plasma e deposição é uma técnica híbrida que inclui as fases de implantação e de deposição. O processo 3IP com

plasmas metálicos resulta em um tipo diferente de modificação de superfície devido à natureza condensável do plasma (ANDERS, 1997) e podem ser chamados também de 3IP metálicos ou MePIII (do inglês *metal plasma immersion ion implantation*). Brown *et al.* (1989, 1991) descreveram uma técnica de modificação de superfícies que combinava 3IP e deposição por arco catódico. Eles demonstraram o método de inúmeras formas: i) íons de ítrio foram implantados em silício aplicando pulsos de polarização no substrato, ii) uma estrutura de multicamadas de Y-Ti com mistura atômica em determinadas interfaces usando duas fontes (não filtradas) de plasma de arco catódico e iii) um filme fino de Al_2O_3 foi sintetizado com uma grande interface estruturada sobre um substrato de aço. Arcos catódicos eram pulsados e cada pulso era sincronizado com um pulso de polarização do substrato (Figura 2.2). As fases de implantação e deposição são determinadas pela presença ou ausência de polarização de alta tensão no substrato. Sendo os pulsos de polarização de tempos menores que os pulsos dos arcos, os filmes formados eram ligados ao substrato por uma pequena zona de mistura atômica (Anders, 1997).

Nos experimentos preliminares de Brown, cada pulso dos arcos era sincronizado com um único pulso de polarização. A eficiência total do 3IP&D pode ser drasticamente aumentada utilizando longos pulsos dos arcos (ou até mesmo operação com arco dc) com diversos pulsos curtos de polarização, como indicados na Figura 2.3. A razão entre implantação e deposição é determinada pelo ciclo de trabalho da tensão de polarização. Estendendo a duração dos pulsos de polarização para a mesma duração dos pulsos dos arcos catódicos, apenas implantação iônica ocorrerá, sem deposição de filme.

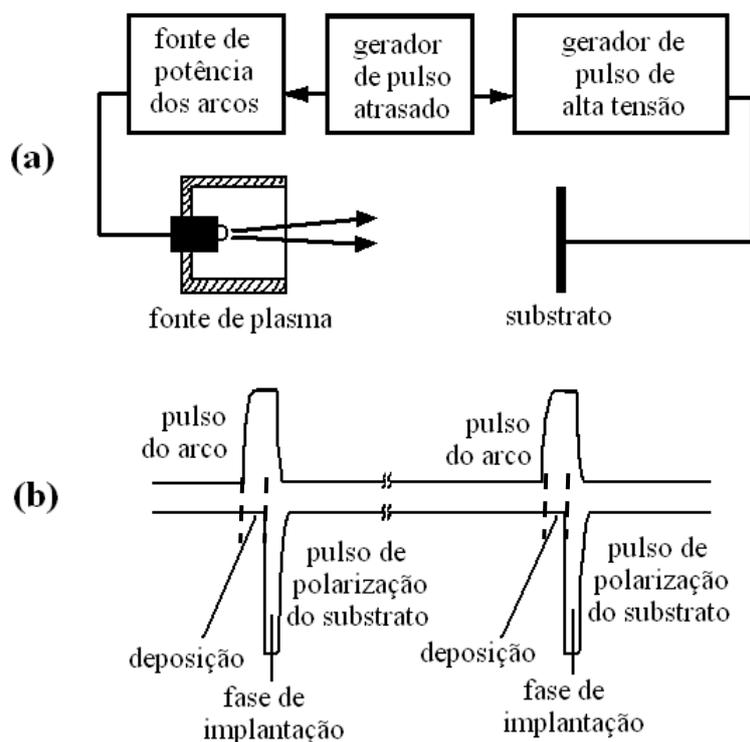


Figura 2.2 – Arranjo esquemático dos experimentos iniciais em 3IP&D (a) e sequência de pulsos do arco de plasma e de polarização do substrato (b).

Fonte: adaptado de Anders (1997).

Arcos catódicos são também conhecidos como “arco em vácuo”, uma vez que o gás de processo é inexistente (BOXMAN *et al.*, 1995). Uma característica importante dos plasmas de arco catódico é o contraste com a maioria dos plasmas gasosos: eles são quase sempre totalmente ionizados e têm estado de carga média do íon maior ou igual a +1. Outra característica inerente aos arcos catódicos no vácuo é que gotículas líquidas são formadas além do plasma (ANDERS, 2000). Essas gotículas variam no tamanho, de 0,1 a 10 μm e são geralmente chamadas de “macropartículas” para enfatizar sua natureza massiva comparada às partículas do plasma. Macropartículas não são aceitáveis para inúmeras aplicações, requerendo meios de filtragem do plasma. O processo de filtragem mais comum é separar o plasma das macropartículas utilizando o filtro magnético curvado, como exemplificado na Figura 2.3.

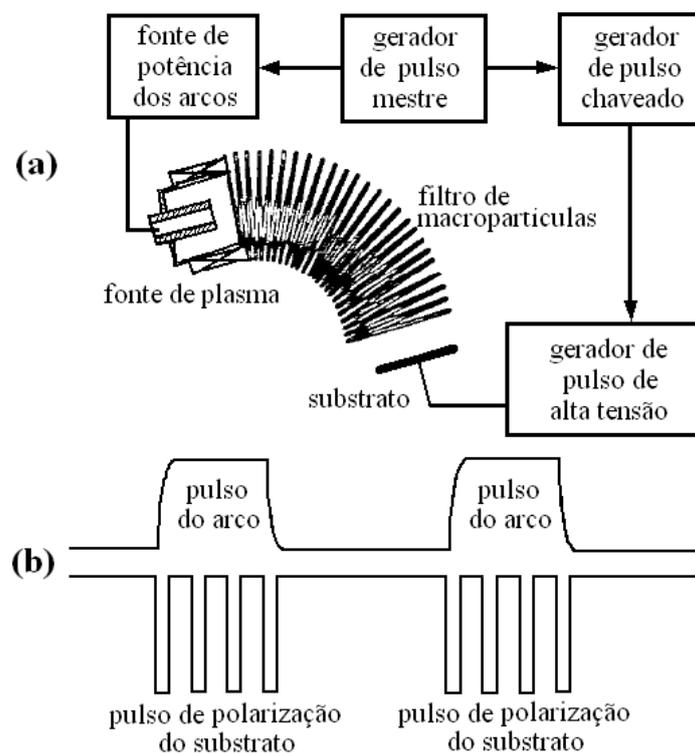


Figura 2.3 – Experimento 3IP&D com pulsos do arco de plasma mais longos e pulsos de polarização chaveados (a) e seqüência de pulsos do arco de plasma e de polarização do substrato (b).

Fonte: adaptado de Anders (1997).

Plasmas condensáveis podem ser gerados também por outros meios, sejam de natureza química ou física. Por exemplo, o processo pode utilizar material removido de um alvo por *sputtering*, especialmente quando os átomos são parcialmente ionizados (PELLETIER E ANDERS e ANDERS, 2005). Em outros casos, o plasma a partir de um gás pode também fornecer os íons para deposição, como é caso dos gases metano e acetileno, na formação de filme de DLC (*diamond-like carbon*).

Segundo Tian *et al.* (2004), vários experimentos têm demonstrado que íons metálicos são mais efetivos ao melhorar as propriedades da superfície, como resistência à corrosão e ao desgaste. Plasmas metálicos são bastante versáteis, uma vez que eles não apenas condensam na superfície do substrato, formando um filme, mas também provêm ao substrato elementos que podem

formar fases de compostos com características especiais, como resistência à oxidação, por exemplo.

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.

O processo IBAD utiliza feixes largos de íons de baixa energia (~1 keV ou menos) e suas duas variações estão ilustradas na Figura 2.4. Neste processo, o material a ser depositado é geralmente fornecido por um *magnetron sputtering*, embora outras fontes possam ser utilizadas, e os íons do feixe são geralmente de argônio. Também o feixe pode ser substituído por um extrator de íons diretamente do plasma (ANDERS, 2002). Além de prover controle independente de parâmetros como energia do íon, temperatura e taxa de chegada de espécies atômicas durante a deposição, esta técnica é especialmente útil para criar uma transição gradual entre o material do substrato e o filme depositado, e por depositar filmes com tensão interna menor que o obtido em outras técnicas. Estas duas propriedades podem resultar em filmes com maior aderência ao substrato. O processo IBAD pode ter configuração de feixe simples, focado no substrato, ou de duplo feixe, em que um dos feixes iônicos é utilizado para promover *sputtering* de um material alvo a ser depositado no substrato. Experiências mostraram que algumas combinações meta-estáveis, como nitreto de boro cúbico (c-BN), só podem ser formadas em filmes finos quando bombardeados com íons enérgicos durante o processo de deposição (ANDERS, 2000). Baglin (1994) também cita o processo IBAD que foi usado por Barth para deposição de filmes de cromo (1 µm) em aço, com feixe de Ar⁺ de 6 keV. Na ausência do feixe de íons, o filme apresentou um *stress* elevado, resultando em rompimento e delaminação do filme espesso fracamente aderido à superfície do aço. Com o feixe, ele produziu um filme com *stress* insignificante, correlacionado a um aumento de cinco vezes no desempenho da adesão (*scratch test*).

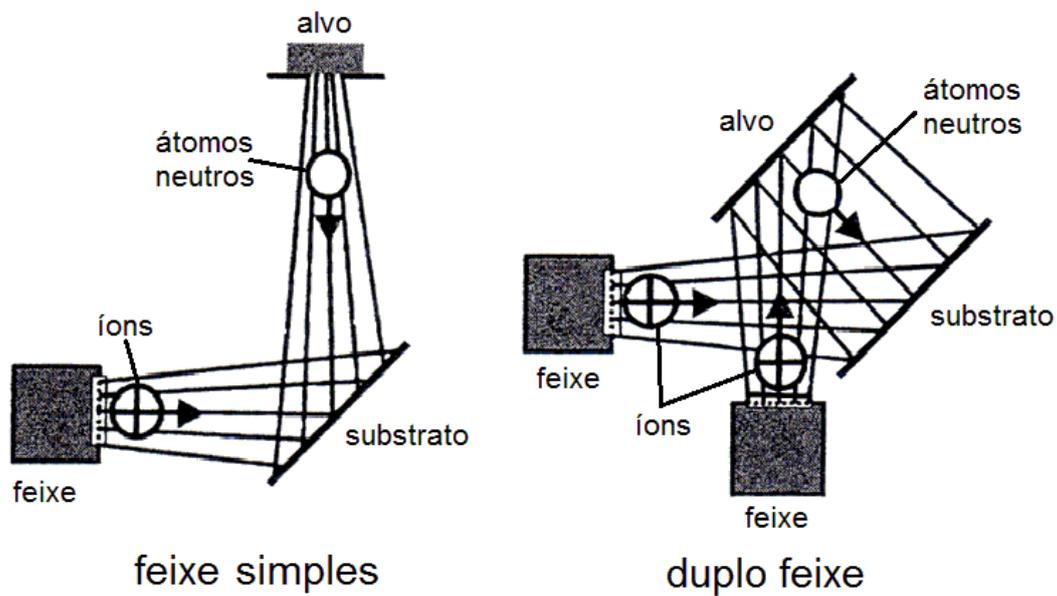


Figura 2.4 – Variações do processo IBAD: feixe simples e duplo feixe.

Fonte: adaptado de Anders (2000).

2.4. Sputtering

Outro 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 (KIYOTAKA E HAYAKAWA, 1992; BERRY *et al.*, 1968; SMITH, 1995). Ao contrário da evaporação, o material fonte (que sofrerá *sputtering*) não precisa ser aquecido. A deposição de ligas e filmes isolantes como materiais compostos é uma das vantagens desta técnica que consiste simplesmente na remoção de átomos da superfície de um alvo pela interação entre partículas e íons incidentes de um gás. O *sputtering* foi observado pela primeira vez numa descarga dc em um tubo de gás por Groove em 1852. Ele observou que a superfície do cátodo do tubo foi desgastada pelos íons energéticos presentes na descarga e que o material do cátodo estava depositado nas paredes internas do tubo. Até aquele momento, o *sputtering* era um fenômeno indesejado, uma vez que os materiais do cátodo e da grade no tubo de descarga eram destruídos. Entretanto, hoje em dia, esta técnica é amplamente utilizada nas mais diversas áreas da indústria e da ciência.

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. Existem diversas técnicas disponíveis para gerar os íons positivos necessários para provocar o *sputtering* do alvo, mas geralmente são usadas radiações eletromagnéticas de rádio frequência (rf). 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* que, para a maioria dos materiais, é da ordem de 20 eV.

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 em tal ambiente 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 (chamados de ionização secundária) e também dissociação e excitação dos átomos e moléculas presentes. A fim de manter o plasma ou a descarga luminescente estáveis, elétrons adicionais devem ser introduzidos ao sistema. E isto é obtido por interações entre os íons da superfície no eletrodo negativo causando a geração de elétrons secundários. Estes elétrons são então 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 duas partes: o 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. Além disso, o plasma tem um papel 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. O *sputtering* quase não tem limitações em relação ao material do alvo e ambos os metais puros e os materiais isolantes podem ser utilizados. Neste último caso, uma fonte de potência rf é necessária para evitar o carregamento elétrico na superfície do alvo (BERRY *et al.*, 1968; CHAPMAN, 1980).

2.4.1. *Sputtering* reativo

Quando um gás reativo é intencionalmente introduzido 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, Al₂O₃, 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 simplesmente variando a quantidade de gás reativo ou a proporção entre os gases reativo e inerte na descarga.

2.4.2. *Magnetron sputtering*

No processo básico de *sputtering*, um alvo (ou cátodo) é bombardeado por íons energéticos gerados por um plasma de descarga luminescente, situado à frente do alvo. O processo de bombardeamento causa a remoção de átomos do alvo, que então condensam no substrato como um filme fino. Elétrons secundários também são emitidos da superfície do alvo como resultado do bombardeamento iônico. Entretanto, este processo é limitado pela baixa taxa de deposição, baixa eficiência de ionização pelo plasma e altos efeitos de aquecimento do substrato (KELLY E ARNELL, 2000). Estas limitações levaram ao desenvolvimento do *magnetron sputtering* e, mais recentemente, do *magnetron sputtering* não-balanceado (*unbalanced*).

Sabe-se que um campo magnético de configuração paralela à superfície do alvo pode restringir o movimento dos elétrons secundários nas proximidades do alvo. Os magnetos (ímãs) são organizados de forma que um pólo é posicionado no eixo central do alvo e o segundo pólo é formado por um anel de magnetos na borda do alvo. Das três configurações mais comuns para o magnetron, a mais utilizada é a de geometria plana (OHRING, 2001), em que as superfícies do alvo (cátodo) e do ânodo são paralelas (as outras duas são geometria cilíndrica e *sputter-gun*). Nesta geometria (Figura 2.5), um campo elétrico dc típico de $\sim 100 \text{ V/cm}^2$ é aplicado entre o alvo (cátodo metálico a sofrer *sputtering*) e o ânodo (substrato). Os magnetos permanentes são alocados na parte de trás do alvo e possuem formato elíptico ou circular, dependendo do formato do alvo (retangular ou circular, respectivamente). Cerca de metade das linhas do campo magnético total emerge do pólo norte aproximadamente perpendicular à face da frente do alvo para o espaço entre os eletrodos. Em seguida, as linhas de campo formam um arco sobre a superfície e finalmente retornam em direção aproximadamente normal à superfície do alvo para o pólo sul. Os elétrons confinados dentro do túnel formado pelas linhas do campo magnético movem-se segundo um movimento cicloidal na região onde os campos elétrico e magnético são perpendiculares, um em relação ao outro, ao longo de todo o comprimento do túnel (OHRING, 2001). O confinamento dos elétrons desta forma aumenta substancialmente a probabilidade de ocorrer ionização em uma colisão elétron-átomo. O aumento da eficiência de ionização 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.

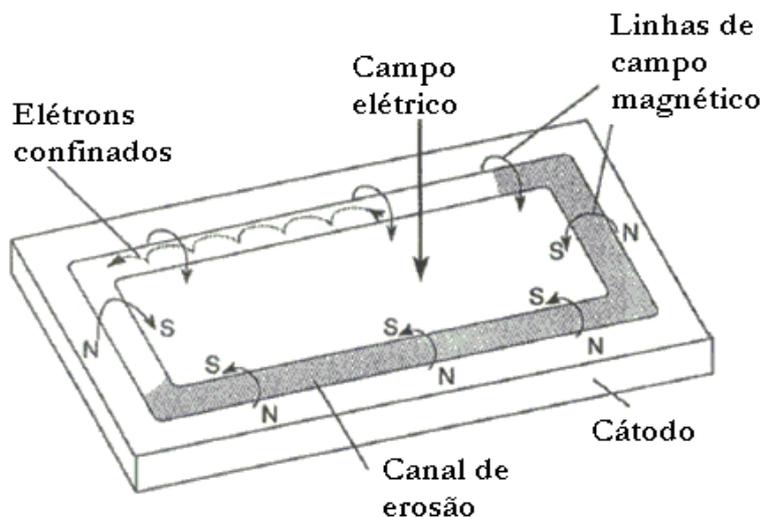


Figura 2.5 – Campos aplicados e movimento dos elétrons no *magnetron* plano.

Fonte: adaptado de Ohring, 2001.

De acordo com Kelly e Arnell (2000), o aumento na eficiência de ionização obtida com o uso de magnetos permite que a descarga luminescente se mantenha mesmo a baixas pressões de operação (tipicamente, 10^{-3} mbar, comparado à 10^{-2} mbar do *sputtering* básico) e menores tensões de operação (tipicamente, -500 V, comparados à -2 ou -3 kV do *sputtering* básico).

Existe uma pequena diferença entre as configurações do *magnetron sputtering* convencional (balanceado) e o não-balanceado. Entretanto, a diferença no desempenho entre os dois é bastante significativa. No *magnetron* convencional, o plasma é fortemente confinado na região do alvo. Uma região de plasma denso se estende tipicamente por cerca de 60 mm da superfície do alvo. Os filmes crescidos na superfície dos substratos posicionados dentro desta região estarão sujeitos a um bombardeio iônico concomitante, o que pode influenciar na estrutura e propriedades do filme resultante. Substratos posicionados fora desta região ficam expostos a um plasma menos denso. Assim, conseqüentemente, uma menor corrente iônica é absorvida pelo substrato, e que é insuficiente para alterar a estrutura do filme. A energia dos íons que atingem o substrato pode ser aumentada se este for polarizado negativamente.

No entanto, este aumento no bombardeio iônico pode ser prejudicial para o filme, resultando em maior densidade de defeitos ou aumento na tensão interna do filme (KELLY E ARNELL, 2000).

Para depositar filmes mais densos em substratos grandes ou de formas mais complexas, sem introduzir tensão interna excessiva, então o *magnetron sputtering* não-balanceado deve ser utilizado. Nesta configuração, o anel de magnetos da borda do alvo é reforçado em relação ao pólo central e nem todas as linhas de campo tem a mesma direção. Algumas linhas de campo são direcionadas ao substrato e permitem que alguns elétrons secundários sigam estas linhas. Conseqüentemente, o plasma não é mais fortemente confinado na região do alvo e pode se estender em direção ao substrato. Assim, maior corrente iônica pode ser extraída do plasma sem a necessidade de polarizar o substrato. Esta configuração foi denominada de “tipo-2” por Window e Savvides (KELLY E ARNELL, 2000), que foram os primeiros a observar a significância deste efeito na variação da configuração do campo magnético. Eles também consideraram o caso oposto (“tipo-1”), onde o pólo central era reforçado em relação ao pólo mais exterior. Neste caso, as linhas de campo que não se fecham em si mesmas são direcionados para as paredes da câmara e a densidade do plasma na região do substrato é baixa (KELLY E ARNELL, 2000). A configuração das linhas de campo no *magnetron sputtering* convencional e os dois tipos de *magnetron sputtering* não-balanceado pode ser vista na Figura 2.6. Uma imagem de um alvo durante o processo de deposição em um *magnetron* do tipo convencional pode ser vista na fotografia da Figura 2.7, na qual a trilha formada na superfície do alvo pelas linhas de campo (região onde o plasma é mais denso) é evidenciada.

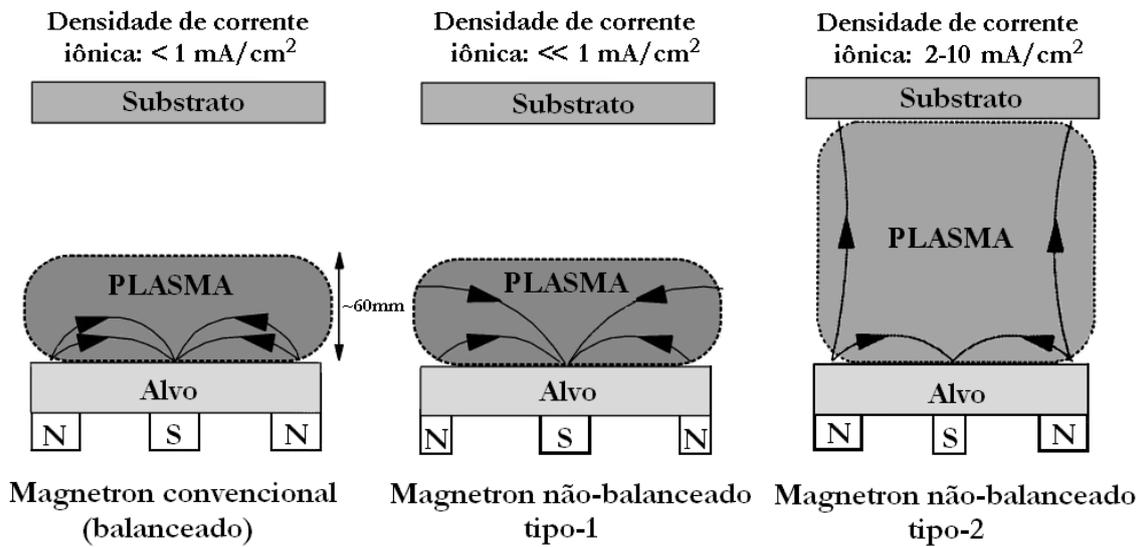


Figura 2.6 – Representação esquemática do confinamento do plasma observado no *magnetron sputtering* convencional e não-balanceado.

Fonte: adaptado de: Kelly e Arnell, 2000.

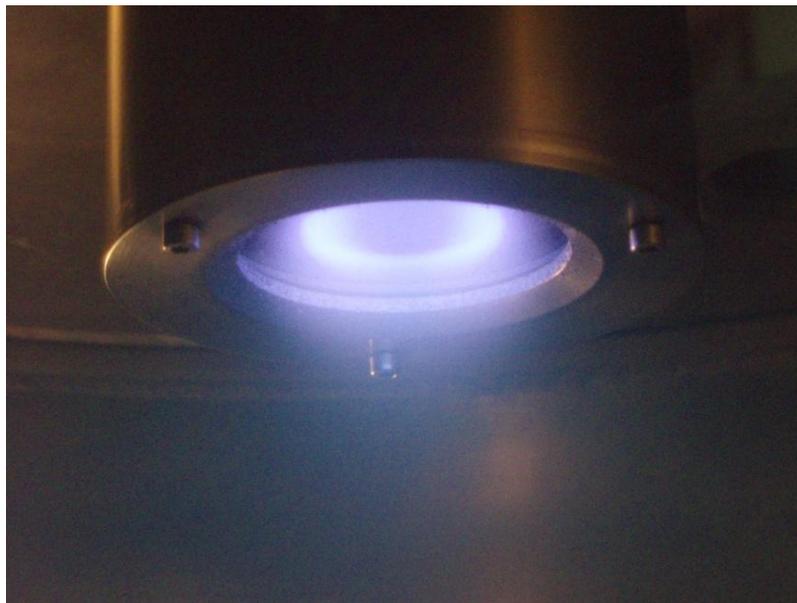


Figura 2.7 – Fotografia do alvo de cromo após várias utilizações em deposição por *rf magnetron sputtering*.

As propriedades do filme depositado podem ser seriamente afetadas pela escolha das condições particulares usadas para deposição. Além dos efeitos do campo magnético e do plasma mencionados acima, existem vários outros parâmetros que controlam a deposição. São exemplos: a quantidade de gás

reativo, a razão entre o gás reativo e o gás inerte, a pressão de deposição na câmara, geometria da câmara, tensão e corrente do *sputtering*, distância entre o alvo e o substrato.

A associação de um sistema para deposição por *magnetron sputtering* com o método 3IP combina as vantagens da deposição de filmes finos com as vantagens do processo 3IP, resultando em significativas modificações da estrutura da camada depositada (SCHOSER *et al.*, 1997). Os primeiros ensaios foram realizados alternando 3IP com deposição por *sputtering* (CONRAD *et al.*, 1990). Neste trabalho, uma amostra de aço inoxidável foi recoberta com titânio e implantada com nitrogênio por 3IP. Neste caso, o filme foi tratado com 3IP gasoso: não foi utilizado um plasma metálico para modificar a superfície. A combinação de *magnetron sputtering* reativo e 3IP foi testada para deposição de nitretos, carbetos e carbonitretos metálicos. O metal do alvo estava presente em toda a câmara por difusão no plasma, permitindo o processo em três dimensões no substrato (NIEH *et al.*, 1992). Este método é também uma variação do IBAD, com a observação de que os íons são principalmente produzidos pela descarga do *magnetron* e são acelerados em direção ao substrato durante os pulsos de alta tensão aplicados ao mesmo (RUSSET *et al.*, 2002). São utilizados alvos metálicos puros como alvo no *magnetron* e, assim como no método de arcos catódicos, filmes de compostos metálicos podem ser formados quando gases reativos (nitrogênio e oxigênio, por exemplo) são utilizados, embora esse tipo de gás possa contaminar o alvo.

De acordo com Ruset *et al.* (2003), sob condições específicas para este método, a descarga pulsada de alta tensão no substrato induz os seguintes efeitos:

- i) No alvo do *magnetron*: os elétrons rápidos produzidos no plasma atingem a área exposta do alvo, reduzindo significativamente os efeitos de contaminação do alvo, que manifesta-se como significativa diminuição da taxa de *sputtering*.

- ii) No plasma: devido às colisões com íons energéticos, o grau de dissociação do gás parece aumentar. O tempo de vida das espécies excitadas é duas vezes maior que a duração do pulso.
- iii) Na interface plasma-substrato: inicialmente, o intenso efeito de *sputtering* no substrato, associado com a re-deposição, implantação iônica e formação da camada leva a um significativo aumento da interface camada-substrato. Em seguida, os íons energéticos e os átomos neutros rápidos que atingem a camada durante sua formação, influenciam fortemente sua estrutura e *stress* interno. A energia de impacto é alta o suficiente para permitir o rearranjo atômico e o relaxamento do *stress* interno. Geralmente, o *stress* interno dos filmes produzidos pela combinação de 3IP e *magnetron sputtering* é de aproximadamente metade quando comparado ao filme depositado sem a implantação dos íons (GRIGORE *et al.*, 2005).

O resultado do método combinado são camadas densas, homogêneas e relativamente espessas de um composto desejado. A direta interação entre os íons de alta energia e os átomos da camada formada é alcançada durante todo o tempo de crescimento da camada. Os íons implantados são uniformemente distribuídos dentro da camada. O aquecimento da superfície devido ao bombardeio, aliado aos processos de *sputtering* e re-deposição, levam a um significativo aumento da interface camada-substrato, o que melhora a adesão. O aumento da mobilidade superficial dos íons/átomos depositados leva a um aumento significativo da densidade da camada, resultando em estruturas caracterizadas por orientações preferenciais de crescimento.

2.5. Materiais utilizados

Como objetivo específico, filmes finos de cromo (alvo) foram produzidos pelo sistema 3IP&D utilizado neste trabalho sobre a superfície de amostras de aço carbono SAE 1070 (substrato), a fim de obter recobrimentos resistentes à corrosão salina.

- a) Substrato: SAE 1070

O ferro é o metal mais utilizado pelo homem. A abundância de seus minérios, o custo relativamente baixo de produção e as múltiplas propriedades físico-químicas que podem ser obtidas com adição de outros elementos de liga são fatores que dão ao metal uma extensa variedade de aplicações. Alguns metais (cobre, por exemplo) podem ser empregados no estado quimicamente quase puro. Entretanto, isso não ocorre com o ferro. No uso prático, está sempre ligado ao carbono e a outros elementos e, assim, no âmbito da ciência dos materiais e também na linguagem do dia-a-dia, a palavra ferro pode ser entendida como uma liga dos elementos químicos ferro, carbono e outros.

Os itens a seguir dão algumas definições básicas.

- Aço: denominação genérica para ligas de ferro-carbono com teores de carbono de 0,008 a 2,11%, contendo outros elementos residuais do processo de produção e podendo conter outros propositalmente adicionados (elementos de liga).
- Aço-carbono: aço sem adição de elementos de liga.
- Aço-liga: aço com adição de elementos de liga.
- Ferro fundido: designação genérica para ligas de ferro-carbono com teores de carbono acima de 2,11%.

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 carbono determina a resistência mecânica e a ductilidade. Quanto maior a concentração de carbono, maior será sua resistência mecânica e menor a sua ductilidade.

De acordo com a classificação de aços, estes podem ser divididos em:

- Baixo carbono (teor de C <0,25%): boa forjabilidade e soldabilidade, baixa resistência mecânica e baixo custo. Aplicações: correntes, tubos, arames, pregos, algumas peças de maquinário.

- Médio carbono (teor de C entre 0,25 e 0,55%): boa tenacidade e ductilidade, resistência mecânica relativamente boa, pode ser endurecido por têmpera. Aplicações: rolos, eixos, parafusos, cilindros, virabrequim, tratamento térmico de peças de máquinas.
- Alto carbono (teor de C >0,55%): Alta resistência mecânica, dureza e resistência ao desgaste, ductilidade moderada. Aplicações: laminação, fios, chave de fenda, martelos, serras de fita, ferramentas em geral.
- Aço carbono ferramenta (teor de C >0,80%): Altíssima resistência mecânica, dureza e resistência ao desgaste, ductilidade e soldabilidade baixas. Aplicações: punções, lâminas de corte, molas, fresas, facas, navalhas.

O Instituto Americano de Ferro e Aço (AISI – do inglês *American Iron and Steel Institute*), juntamente com a Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE – do inglês *Society of Automotive Engineers*) estabeleceram um sistema de designação de quatro dígitos para os aços:

SAE 1XXX: O primeiro dígito – 1 – indica o aço carbono (2-9 são usados para aços-liga); o segundo dígito indica modificações no aço (0 – não modificado; 1 – resulfurado; 2 – resulfurado e refosfatizado; 5 – não-resulfurado, Mn acima de 1,0%); os últimos dois dígitos indicam a concentração de carbono em 0,01% (SUBSTECH, 2010).

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.

b) Alvo: Cromo

Elemento químico de símbolo Cr, número atômico 24 (24 prótons e 24 elétrons) e massa atômica 52 u, é sólido em temperatura ambiente. É um metal

encontrado no grupo 6 (6B) da Classificação Periódica dos Elementos, com ponto de fusão em 1900°C e ponto de ebulição em 2672°C. Seu nome deriva do grego *chroma* (cor) em razão dos compostos coloridos. Inicialmente, o cromo era basicamente usado na forma de compostos para pinturas e aplicações similares. Na atualidade, o metal representa cerca de 85% do uso total em ligas metálicas. Tem aparência de aço, é reluzente e pode ser finamente polido. Tem pouca ductilidade e não é usado como metal estrutural. É resistente à oxidação e não reage com ácido nítrico, mas é atacado pelo ácido clorídrico e, lentamente, pelo ácido sulfúrico. Está sujeito à corrosão intergranular em temperaturas acima de 815°C. A superfície altamente polida não atrai água ou óleo por capilaridade e mancais revestidos de cromo podem rodar sem lubrificação (MSPC, 2010).

Filmes de cromo eletrodepositados têm sido utilizados há vários anos como camada protetora em ferramentas, maquinário e peças automotivas devido à sua alta dureza e excelente resistência à corrosão e ao desgaste. Os revestimentos de cromo são eletrodepositados através da redução do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, proveniente da solução de ácido crômico, na superfície do substrato. Paralelamente à reação de deposição, ocorre liberação de gases como H_2 e O_2 no cátodo e ânodo, respectivamente. Estes gases arrastam consigo os íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ da solução, mais conhecido como cromo hexavalente ou Cr VI, formando uma névoa. A inalação desta névoa, ou do cromo hexavalente presente na névoa, representa a forma mais aguda de contaminação por cromo, já que estudos médicos até o momento indicam que a ação carcinogênica do cromo hexavalente ocorre somente nas vias respiratórias (PELLERIN E BOOKER, 1996). Além disso, uma grande quantidade de efluentes líquidos é gerada durante o processo de eletrodeposição, resultante de banhos de lavagem e soluções esgotadas, e estes necessitam de um tratamento físico-químico adequado antes de seu descarte na natureza, gerando elevados custos para as empresas.

Revestimentos de cromo são utilizados há mais de 70 anos na indústria, onde é comprovada a sua excelente relação custo/benefício. Entretanto, devido aos novos limites para exposição de trabalhadores ao cromo hexavalente que estão em vigor nos países desenvolvidos como os EUA ($0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – ATSDR, 2010) e que estarão futuramente em outros países, os custos para redução das emissões gasosas e de efluentes contendo cromo hexavalente inviabilizaria o processo de eletrodeposição. Por esse motivo, o consumo de peças e equipamentos que contenham revestimentos com Cr VI são proibidos em países desenvolvidos.

A implantação iônica de nitrogênio em revestimentos de cromo eletrodepositado tem se mostrado como uma solução interessante ao aumentar a dureza e resistência ao desgaste do revestimento, aumentando assim sua vida útil e reduzindo o número de re-deposições. Este método reduz a quantidade de rejeitos tóxicos lançados ao meio ambiente, mas não os elimina. Banhos que utilizam compostos de Cr trivalente, ou Cr III, não tóxico, são uma alternativa ao cromo hexavalente decorativo, mas os revestimentos resultantes não apresentam bons resultados em aplicações que exigem resistência ao desgaste (CHEN *et al*, 1996; WALTER *et al.*, 1996; NAM *et al.*, 2004; KWON *et al.*, 2007).

Os alvos de cromo utilizados neste trabalho foram adquiridos da empresa Kurt J. Lesker Company, com certificado de pureza de 99,95%.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O MEV consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de colimação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

A imagem no MEV pode ser formada de duas maneiras:

- Imagem por Elétrons Secundários (ES): são aqueles elétrons ejetados de átomos da amostra devido à interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Por definição, os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários. Na microscopia eletrônica de varredura o sinal que fornece a imagem de maior resolução é a dos elétrons secundários. Isto é resultado da profundidade de onde são originados os sinais, ou seja, do volume de interação. O volume de interação pode ser descrito como tendo a forma de uma pêra (ou de uma gota). Para os sinais provenientes da região mais superficial da amostra a resolução é maior, pois o sinal vem de uma área cuja seção transversal se aproxima do diâmetro do feixe. Portanto, reduzindo o diâmetro do feixe eletrônico, irá resultar num sinal de elétrons secundários com melhor resolução (maiores aumentos), considerando que outros fatores como a relação sinal/ruído não sejam problemas.

- Imagem por Elétrons Retro-Espalhados (ERE): o sinal de elétrons retro-espalhados resulta de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Os elétrons retro-espalhados produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV. O sinal de ERE resultante das interações que ocorreram mais para o interior da amostra, com ERE de baixa energia, é proveniente da região do volume de interação com maior diâmetro do que o diâmetro do feixe primário. Portanto a resolução da imagem gerada por esses elétrons é pior do que a resolução da imagem correspondente dos ES.

A Figura 3.1 apresenta uma foto do Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, utilizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais em São José dos Campos.



Figura 3.1 – Microscópio Eletrônico de Varredura do LAS/INPE.

3.2. Ensaio de Corrosão

Em maior ou menor grau, a maioria dos materiais experimenta algum tipo de interação com um grande número de ambientes diversos. Com frequência, tais interações comprometem a utilidade de um material como resultado da

deterioração de suas propriedades mecânicas, ou de propriedades físicas, ou ainda da aparência (CALLISTER, 2002). A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia. Geralmente, a corrosão metálica, está associada à exposição do metal num meio no qual existe a presença de moléculas de água, juntamente com o gás oxigênio ou íons de hidrogênio, num meio condutor.

Para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente um processo eletroquímico, isto é, uma reação química em que existe uma transferência de elétrons de um componente químico para outro. Os elementos metálicos perdem ou cedem elétrons, no que é chamada reação de oxidação, ou ainda reação anódica. Como exemplo, a reação de oxidação do ferro é dada pela expressão (3.1):



Os elétrons gerados de cada átomo de metal que é oxidado devem ser transferidos para outro componente químico, tornando-se parte integrante dele, no que é chamado de reação de redução, ou reação catódica (CALLISTER, 2002). Usando o mesmo exemplo do ferro, sua reação de redução é dada por (3.2):



Uma reação eletroquímica global deve consistir em pelo menos uma reação de oxidação e uma reação de redução e será a soma de ambas.

Todo material imerso em uma solução iônica, na ausência de reações que interfiram, possui um potencial E. Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial variará e o novo potencial E' dependerá da corrente aplicada. A diferença entre esses dois potenciais é chamada de sobrepotencial. Pode ser

que o potencial inicial seja diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico; isso é comum em corrosão e esse valor é chamado de potencial de corrosão. O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo esta variação chamada de polarização (GENTIL, 1996).

Uma técnica utilizada para avaliar a corrosão eletroquímica é a das curvas de polarização, que são estudadas qualitativamente, quantitativamente ou ambas. Por meio delas procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo (reação de oxidação) que sofre o material e sua resistência à corrosão.

Utilizando-se as curvas de polarização para estudos qualitativos de corrosão, como apresentado esquematicamente na Figura 3.2, podem ocorrer três situações distintas:

- Ligas passiváveis: na obtenção das curvas de polarização, num determinado meio agressivo, o produto de corrosão forma uma película totalmente aderente à superfície metálica (passa a fazer parte do eletrodo de trabalho). Esse material interpõe-se entre o eletrodo e o meio e, como consequência, a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação.
- Ligas pseudo-passiváveis: na obtenção das curvas de polarização, parte do produto de corrosão torna-se semi-aderente à superfície do eletrodo de trabalho e parte desse produto passa para o meio. Como consequência, a velocidade de corrosão é intermediária nessa região.
- Ligas não-passiváveis: na obtenção das curvas de polarização, o produto de corrosão é solúvel, passando totalmente para o meio. Como consequência, há um aumento na velocidade de corrosão.

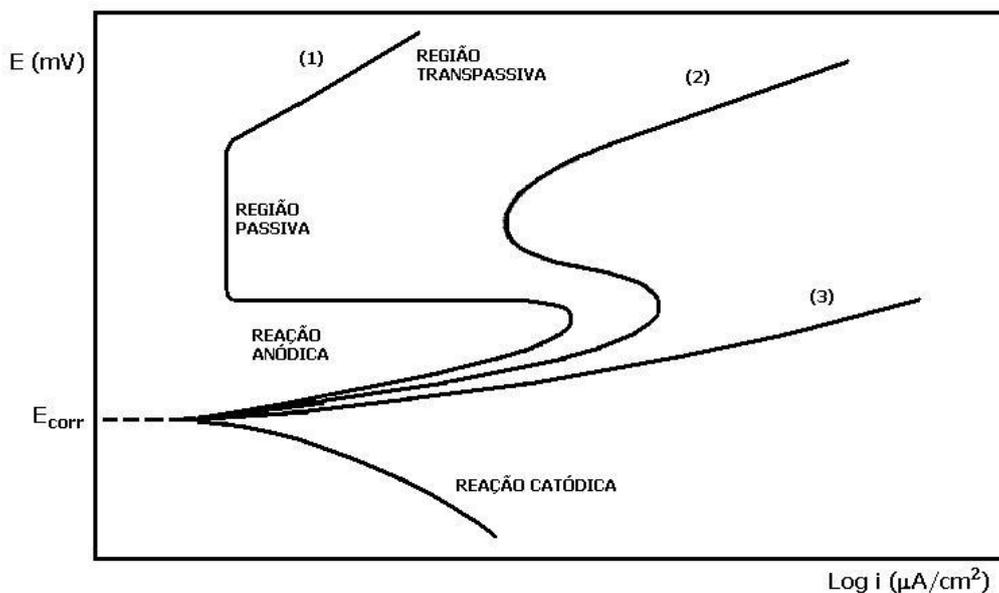


Figura 3.2 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis, (2) pseudo-passiváveis e (3) não-passiváveis.

É importante salientar que uma mesma liga pode ser passivável em um determinado meio agressivo e não-passivável ou pseudo-passivável em outro meio. Portanto, a passividade de uma determinada liga está diretamente ligada à reação que ocorre na superfície com o meio.

Nos processos de corrosão eletroquímica podem ocorrer, simultaneamente, duas ou mais reações sobre um eletrodo, sendo que uma pode polarizar a outra, de maneira que ambas podem assumir um potencial de eletrodo comum (potencial de corrosão – E_{corr}) e nesta situação ambas as reações ocorrem com velocidades iguais (densidade de corrente de corrosão - i_{corr}).

Com base nestas informações, podem-se determinar, pela obtenção das curvas de polarização, os parâmetros citados acima como também a densidade de corrente mínima (i_{min}), a densidade de corrente crítica (i_{crit}) e seus respectivos potenciais, conforme mostra esquematicamente a Figura 3.3.

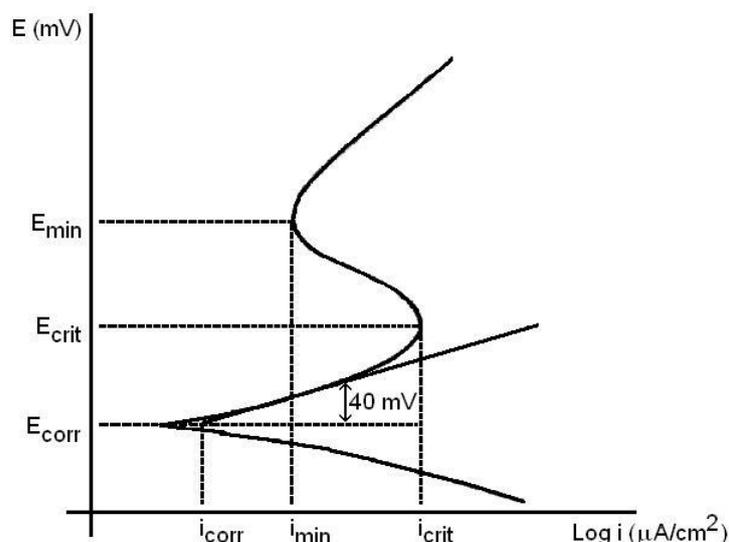


Figura 3.3 – Curva de polarização esquemática.

A densidade de corrente de corrosão é determinada pela lei de Tafel e obtida a partir das curvas de polarização (ASTM, 1999; BARD E FAULKNER, 1980). A taxa de corrosão C_R pode ser representada pela taxa de perda de massa ou taxa de penetração, e a equação (3.3) é um modelo matemático conveniente para determinar a dissolução do metal em termos de penetração por ano em unidades de mm/ano (PEREZ, 2004).

$$C_R = \frac{i_{corr} A_w}{z F \rho} \quad (3.3)$$

Onde, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão em A/cm^2 , A_w é a massa molar em g/mol, z é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday igual a 96485,34 A.s/mol e ρ é a massa específica em g/cm^3 .

Como o aço carbono (material do substrato utilizado neste trabalho) é basicamente ferro, a reação de oxidação envolvida é dada pela expressão (3.1), com $z = 2$, $\rho = 7,87 g/cm^3$ e $A_w = 55,85 g/mol$.

As curvas de polarização foram obtidas para este trabalho por meio de uma célula eletroquímica de três eletrodos e um potenciostato (Microquímica MQPG-1, controlado por computador). O potenciostato é um dispositivo que aplica uma rampa de potencial (ou seja, permite varreduras de potencial com velocidades pré-estabelecidas) e registra a resposta do eletrodo de trabalho em corrente. As curvas de polarização potenciodinâmica (potencial vs. o logaritmo da densidade de corrente) são geradas, permitindo que a densidade de corrente de corrosão seja estimada (ASHWORTH *et al.*, 1980).

A Figura 3.4 mostra a célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos experimentos deste trabalho, composta por um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), um contra-eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de trabalho (amostras) em solução eletrolítica de NaCl 3,5%p, pH ~ 6, meio aerado à temperatura ambiente com potenciostato Microquímica, modelo MQPG-01.

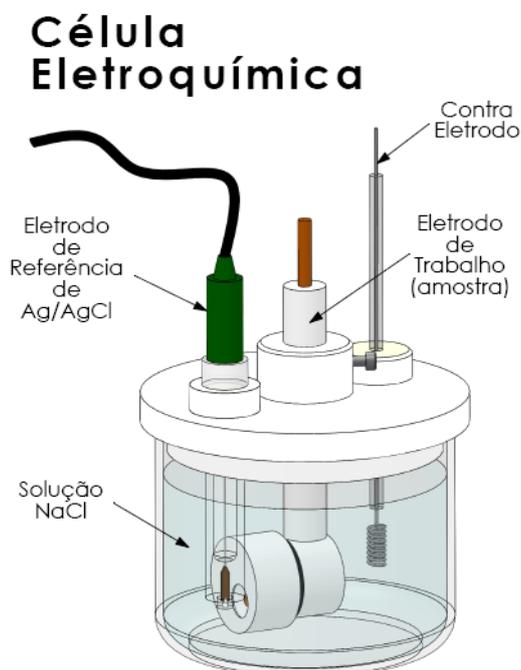


Figura 3.4 – Célula eletroquímica de três eletrodos.

O eletrodo de trabalho é constituído por um dispositivo de teflon utilizado para alocar as amostras (Figura 3.5). A máscara posicionada na face deste dispositivo possui um orifício com 4 mm de diâmetro e deixa exposta uma pequena área da amostra (0,126 cm²). A técnica utilizada para os testes de resistência à corrosão foi a polarização potenciodinâmica.

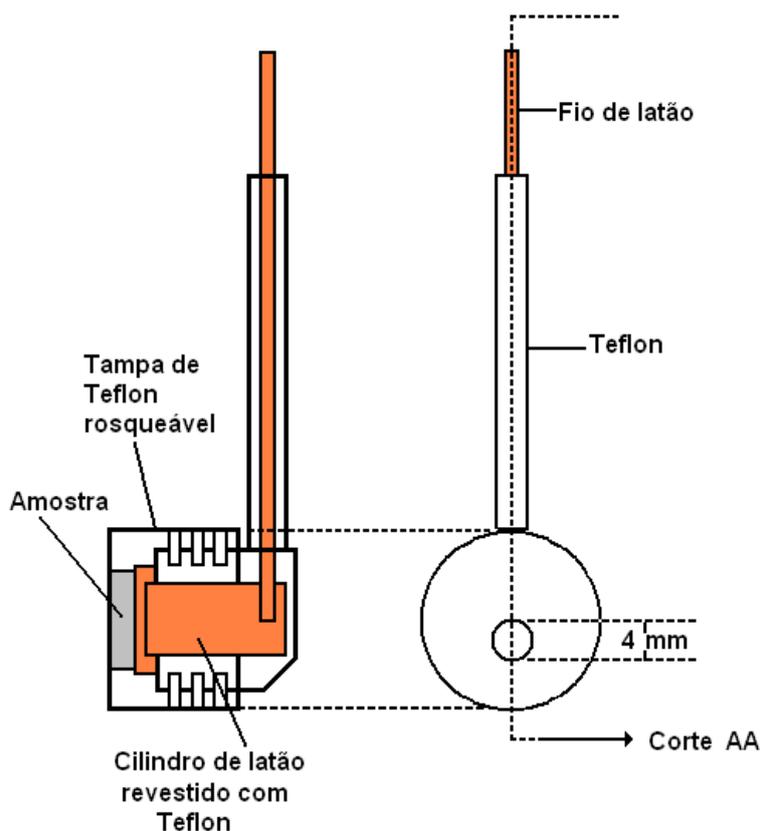


Figura 3.5 – Eletrodo de trabalho utilizado para alocação das amostras durante o ensaio de corrosão.

Os ensaios potenciodinâmicos foram realizados com velocidade de varredura igual a 1,0 mV/s, em faixas de potencial que variaram de -0,6 a 0,2 V. Antes do início destes ensaios, o eletrodo de trabalho ficou em repouso na solução eletrolítica durante 5 segundos.

3.3. Molhabilidade – Medidas de Ângulo de Contato

Num sentido mais amplo, a interação que ocorre entre dois fluidos e um sólido é chamada de molhabilidade. Essa propriedade é o resultado das interações moleculares existentes entre ambos os fluidos (por exemplo, líquido e vapor) e o substrato sólido. Quando líquido e vapor, estão em contato entre si, juntamente com a superfície sólida, observa-se a existência de uma linha comum para as três fases, conhecida como linha de contato. Essa configuração origina a definição do ângulo de contato θ , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha paralela à superfície do sólido, como mostrado na Figura 3.5 (WOLF *et al.*, 2006).

O formato assumido por uma gota de líquido em contato com uma superfície sólida depende do ângulo θ que a gota de líquido faz com a superfície sólida (Figura 3.6). O líquido molhará completamente a superfície quando $\theta = 0$, porque a nova superfície criada possui energia de superfície γ menor do que a superfície original sólido-vapor (isto é, $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$). No outro extremo, a ausência completa de molhamento ocorre quando $\theta = 180^\circ$. O molhamento parcial existe no intervalo de ângulos de contato compreendidos entre $0 < \theta < 90^\circ$.

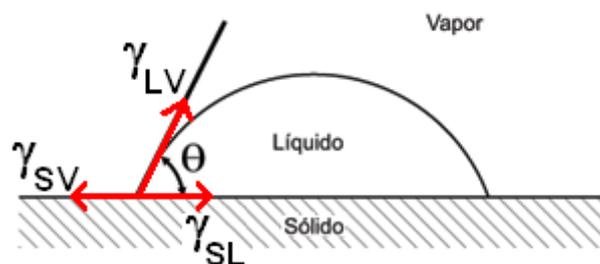


Figura 3.6 – Ilustração do ângulo de contato para uma gota molhante sobre uma superfície sólida.

Fonte: adaptado de Wolf (2006).

A água molha a maioria dos sólidos enquanto o Hg molha muito pouco.

O molhamento de um sólido por um líquido ocorre quando a interação entre as moléculas do líquido com a interface sólida é maior do que a interação das moléculas entre si. Em geral, as energias $\gamma_{\text{sólido-líquido}}$ (SL) são menores do que as correspondentes $\gamma_{\text{sólido-vapor}}$ (SV) e $\gamma_{\text{líquido-vapor}}$ (LV) porque numa interface sólido-líquido (SL) quase todas as ligações atômicas e moleculares são completadas.

Esta compatibilidade existe quando compostos ou ligas são formados na interface. O cobre (Cu) líquido molha o níquel (Ni) sólido porque forma solução sólida com o Cu. O chumbo (Pb) líquido, por outro lado, é imiscível no ferro (Fe) líquido e sólido. A introdução de um terceiro elemento metálico como o estanho (Sn) ou o antimônio (Sb), que forma compostos com o Fe, promove o molhamento (CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2010).

O molhamento (ou não-molhamento) é severamente alterado pela presença de contaminantes adsorvidos na superfície sólida. De fato, uma das maiores dificuldades na medida de ângulo de contato é a obtenção de superfícies limpas e homogêneas. As superfícies sólidas diferem das superfícies líquidas pelo alto grau de heterogeneidade mesmo após os mais cuidadosos procedimentos de polimento. O valor do ângulo também dependerá se o líquido está avançando molhando uma superfície seca ou se está recuando de uma superfície já molhada. O grau de vibração a que é submetido o sistema também afetará a medida do ângulo de contato.

O equipamento utilizado para as medidas do ângulo de contato foi o Goniômetro Rame-Hart 300, usando o método da gota, com solução de NaCl 3,5%p. O volume de cada gota é de 2 μl e o valor médio do ângulo é calculado após 9 medidas. O sistema de medição é composto por uma plataforma para colocação da amostra, uma seringa calibrada para a colocação do líquido, um computador e uma câmera CCD. A Figura 3.7 mostra o sistema utilizado na realização dessas medidas que pertence ao Departamento de Física e Química, da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da UNESP.



Figura 3.7 – Sistema utilizado para medição da molhabilidade dos filmes existente na FEG/UNESP.

3.4. Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy – GDOES*)

A espectroscopia por descarga luminescente resulta em análises rápidas e diretas dos materiais, incluindo análise de perfis de profundidade em superfícies sólidas, como metais, pós, polímeros, vidros e cerâmicas. A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente emprega uma fonte de descarga luminescente e um ou mais espectrômetros (GLOW DISCHARGE DOT COM, 2010).

O princípio de operação é bastante simples. Na descarga luminescente, um *sputtering* catódico é usado para remover material, camada por camada, da superfície da amostra. Uma vez dentro do plasma, os átomos removidos da superfície são excitados por colisões com elétrons e átomos meta-estáveis do gás de arraste. O espectro característico emitido pelos átomos excitados é medido no espectrômetro. Um desenho esquemático é mostrado na Figura 3.8. Este espectrômetro utiliza uma grade côncava no círculo de Rowland, ou

configuração de Paschen-Runge, e tubos fotomultiplicadores para detecção da luz.

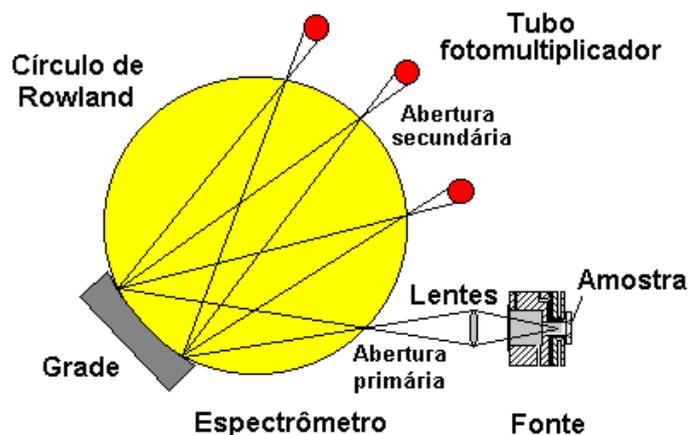


Figura 3.8 – Desenho esquemático de um espectrômetro por descarga luminescente.

Fonte: adaptado de Glow Discharge dot com (2010).

O uso de detectores de estado sólido, câmeras CCD's e um arranjo de fotodiodos tornou-se uma alternativa comum aos tubos fotomultiplicadores. Esses detectores permitem a aquisição de todo o espectro, ou de pelo menos uma grande parte dele, mas são geralmente mais lentos que os tubos fotomultiplicadores e por isso não são indicados para curtos períodos de aquisição de dados utilizados em análises de filmes finos.

Após a calibração, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente pode resultar em um perfil de profundidade quantitativo ou perfil de profundidade composicional dos materiais. O campo de aplicação é bastante abrangente, desde análise volumétrica de metais e suas ligas até análise do perfil composicional de recobrimentos galvanizados, tratamentos de superfície, filmes finos, recobrimentos duros etc.

A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente tem-se mostrado uma ferramenta bastante útil, uma vez que pode analisar a composição elementar de alguns poucos nanômetros até 100 μm da superfície

de materiais sólidos. Materiais condutores podem ser analisados usando uma descarga luminescente de corrente contínua, mas materiais não-condutores requerem plasma gerado por rádio frequência (rf).

Segundo Gauglitz e Vo-Dinh (2003), a elevada sensibilidade da espectrometria de emissão óptica é bastante conhecida. Em análises quantitativas utilizando padrões de calibração, uma precisão em torno de 0,2-1,0% tem sido relatada para camadas finas. Para uma análise mais profunda (no bulk do material) espera-se precisão inferior a 5-10%, também para o caso geral de análise instantânea da profundidade. A simplicidade e velocidade do GDOES fizeram dele uma ferramenta poderosa, rápida e precisa para análise de perfis de profundidade, especialmente para filmes finos de ferro e aço e análises de rotina. Em análises de rotina de um perfil de profundidade calibrado, podem ser obtidos de 40 a 50 elementos em 1 minuto. Usando um tempo de integração de 0,1 s, isto resulta em uma resolução de profundidade de aproximadamente 0,5 nm. A desvantagem do GDOES é a necessidade de padrões de calibração, que não estão disponíveis para todos os elementos e faixas de concentração.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o JY 10000 RF Spectrometer (Jobin-Yvon Horiba, France), com fonte de plasma RF operada em 650 Pa e 40 W, localizado no Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies – Asociación de La Industria Navarra, Pamplona, Espanha.

3.5. Ensaio de Dureza - Nanoindentação

Uma propriedade mecânica importante a se considerar no tratamento de materiais é a dureza, que é uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada, como uma pequena impressão ou um risco.

Os primeiros ensaios de dureza eram baseados em minerais naturais, com uma escala construída unicamente em função da habilidade de um material em riscar outro mais macio. Foi desenvolvido um sistema qualitativo, e um tanto arbitrário, de indexação da dureza conhecido por escala de Mohs, que varia

entre 1, na extremidade mais macia, para o talco, até 10, para o diamante (CALLISTER, 2002).

Técnicas quantitativas para determinação da dureza foram desenvolvidas ao longo dos anos, nas quais um pequeno penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Faz-se a medida da profundidade ou do tamanho da impressão resultante, a qual por sua vez é relacionada a um número índice de dureza; quanto mais macio o material, maior e mais profunda é a impressão e menor é o índice de dureza. As durezas medidas são apenas relativas e deve-se tomar o cuidado ao se comparar valores determinados segundo técnicas diferentes.

O preparo da superfície do material para nanoindentação é o mesmo para todos os ensaios, mas na nanoindentação as amostras merecem um polimento especial. Como as cargas aplicadas neste ensaio são muito pequenas, com valor mínimo de 10 μN , é necessário que a superfície seja uniforme e tenha baixa rugosidade para que o indentador não se posicione em relevos durante a medição, o que pode mascarar os resultados e dificultar a análise dos dados (LEPIENSKI *et al.*, 1998).

No método utilizado nas medições de nanodureza, as grandezas são obtidas a partir de um ciclo de carregamento e descarregamento, ou seja, aplicação e alívio de cargas (LEPIENSKI *et al.*, 1998). Os carregamentos são seqüenciais, com valores crescentes de 0,4 mN, 0,8 mN, 1,6 mN, 3,2 mN, 6,3 mN, 12,5 mN, 25 mN, 50 mN e 100 mN, completando nove carregamentos sucessivos. Cada ciclo de carregamento dura 15 segundos, com tempo de permanência de 10 segundos e 15 segundos para o descarregamento.

O ensaio de nanoindentação é uma técnica aplicada na determinação das propriedades mecânicas de filmes finos, materiais com finas camadas modificadas e de revestimentos. O penetrador mais utilizado é o de ponta de diamante, tipo Berkovich, que possui geometria piramidal de base triangular. As

duas propriedades mecânicas mais frequentemente medidas são o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H).

O equipamento utilizado neste trabalho foi o Nanoindenter XP, Nano Instruments, Inc. – MTS, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e pode ser visto na Figura 3.9.



Figura 3.9 – Nano Indenter XP do Departamento de Física da UFPR.

3.6. Ensaio de Tribologia

A tribologia é o ramo da Ciência dos Materiais que estuda a interação das superfícies em movimento relativo. Esta definição de aparente simplicidade envolve uma grande quantidade de mecanismos complexos da engenharia e da natureza: desde a contribuição da poluição ambiental devido ao desgaste das partes mecânicas dos veículos até as perdas econômicas em energia devido ao contato entre eixos, velas e cilindros de motores, pás de turbinas, contatos elétricos, passando pela vida útil das articulações anatômicas e seus substitutos (FORLERER, 2005).

O conceito de tribologia foi enunciado em 1966 pelo Departamento Britânico de Educação e Ciência (BHUSHAN, 1999). Engloba a ciência e tecnologia

interdisciplinar da interação das superfícies em movimento relativo. Inclui partes da Física, Química, Mecânica dos Sólidos, Mecânica dos Fluidos, Transferência de Calor, Ciência dos Materiais, Reologia dos Lubrificantes. A natureza e consequência das interações na interface dos materiais definem o comportamento da fricção, do desgaste e dos lubrificantes. 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.

3.6.1. Coeficiente de fricção

A fricção é a resistência ao movimento durante o deslizamento ou rolamento, que é vista 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 fricção. Além desta descrição mecânica, a termodinâmica aborda um conceito energético: fricção é dissipação de energia. Esta última definição é universal, vale tanto para nível molecular quanto macroscópico. Também nos permite entender que nem sempre uma alta taxa de desgaste implica em um alto coeficiente de fricção. E às vezes um alto coeficiente de fricção ocorre depois de uma transição devido ao acúmulo de partículas de desgaste ou falhas termoelastoplásticas das superfícies em contato (FORLERER, 2005).

Existem dois tipos principais de fricção: fricção seca e fricção fluida (ou lubrificada). Como o próprio nome sugere a fricção seca, também chamada de fricção coulombiana, descreve a componente tangencial da força de contato que existe quando dois corpos secos se movem um em relação ao outro. A fricção fluida descreve a componente tangencial da força de contato que existe entre superfícies adjacentes imersas em um fluido e que se movem em velocidades relativas diferentes. Esse fluido (lubrificante) pode ser sólido, líquido ou gasoso.

A fricção não é uma propriedade do material, é uma resposta do sistema. O coeficiente de fricção é 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 (tribomêtro) podem apresentar coeficientes de fricção diferentes.

A redução da fricção 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 (RABINOWICZ, 1995).

3.6.2. Desgaste

Desgaste é o dano 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. Na maioria dos casos, o desgaste ocorre através de interações da superfície como as asperezas. 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 (BHUSHAN, 1999). A definição de desgaste é geralmente baseada na perda de material, mas deve-se enfatizar que o dano devido ao deslocamento de material de um dado corpo (observado ao microscópio), com nenhuma mudança da massa ou volume líquido, também constitui desgaste.

O desgaste, assim como a fricção, não é uma propriedade do material, é uma resposta do sistema. As condições de operação afetam a interface de desgaste. Erroneamente, algumas vezes assume-se que altos coeficientes de fricção exibem altas taxas de desgaste. Mas isso não é necessariamente verdadeiro. Por exemplo, interfaces com lubrificantes sólidos e polímeros

exibem relativamente baixo coeficiente de fricção e relativamente alto desgaste. Por outro lado, cerâmicas exibem fricção moderada e desgaste extremamente baixo.

O desgaste 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: 1- adesivo; 2- abrasivo; 3- fadiga; 4- impacto por erosão; 5- químico (ou corrosivo) e 6- desgaste induzido por arco elétrico. Outros tipos de desgaste comumente citados são por vibração e tribocorrosão. Estes não são mecanismos distintos, mas a maioria é combinação das formas adesiva, abrasiva e corrosiva do desgaste. Estima-se que dois terços de todo desgaste encontrado em situações industriais ocorrem por causa dos mecanismos adesivo e abrasivo do desgaste (BHUSHAN, 1999). O desgaste por todos esses mecanismos, exceto pelo mecanismo de fadiga, ocorrem por uma perda gradual do material.

Existem diversos equipamentos e técnicas utilizados no estudo da fricção e do desgaste. O mais popular dos equipamentos, e a técnica utilizada neste trabalho, o *pin-on-disk* consta de um pequeno cilindro de alguns milímetros de diâmetro que apóia sua seção transversal sobre um disco que gira a uma velocidade controlada. Pode-se variar a carga normal e medir a força de fricção. As cargas são menores que 50 N. Os ensaios foram realizados seguindo a norma G99 (ASTM, 2000) em um tribômetro do tipo *pin-on-disk* utilizando uma carga (força normal) de 2 N, velocidade linear de 2,5 cm/s (~100 rpm), raio da pista de desgaste de 2 mm e distância total de 2.500 voltas. O par tribológico é formado pelos discos de aço carbono e uma esfera de alumina de 3 mm de diâmetro. O equipamento fornece o coeficiente de fricção entre os materiais em tempo real e gera um gráfico do coeficiente de fricção em função do tempo total e da distância percorrida (em metros e número de voltas). A Figura 3.10 mostra um esquema simplificado do sistema *pin-on-disk*. O equipamento utilizado nos ensaios tribológicos deste trabalho foi o CSM-

Instruments Pin-on-disk Tribometer, SN 18-313, controlado por computador, ilustrado na Figura 3.11, existente no LAP/INPE.

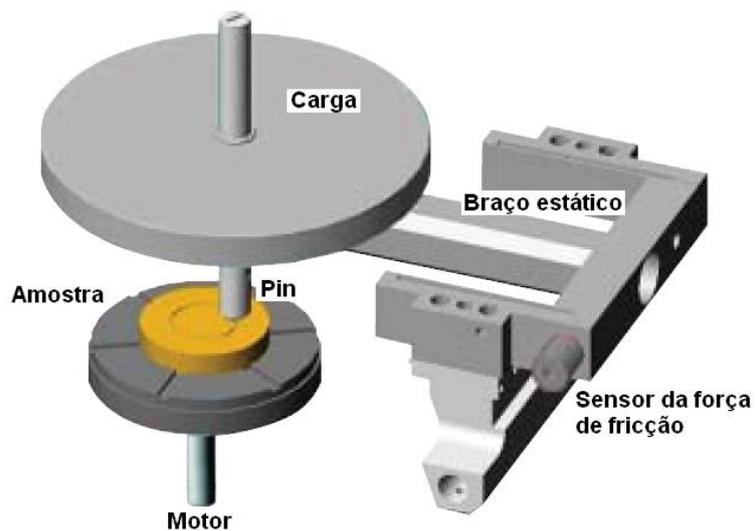


Figura 3.10 – Esquema simplificado do sistema *pin-on-disk*.

Fonte: adaptado de CSM Instruments, 2010.

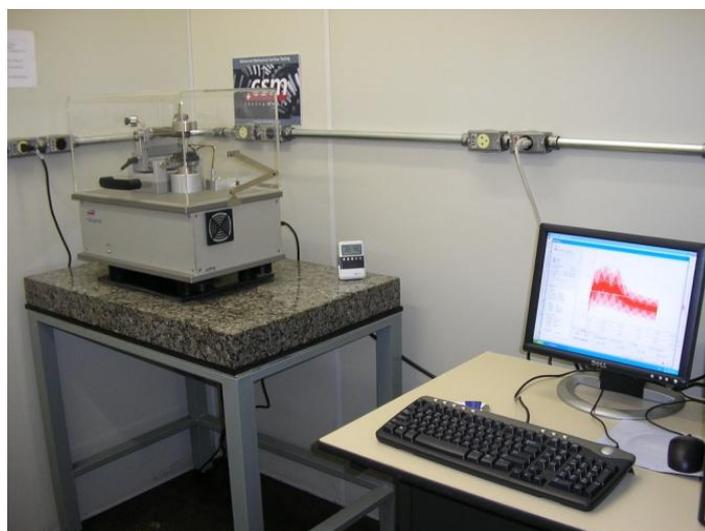


Figura 3.11 – Tribômetro CSM-Instruments Pin-on-disk existente no LAP/INPE.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo contém a descrição da preparação das amostras submetidas aos experimentos de 3IP&D e a descrição do sistema de implantação iônica e deposição dos filmes finos. Contém ainda as condições dos experimentos realizados neste trabalho.

4.1. Preparação das amostras

A preparação da superfície dos materiais a serem tratados deve receber atenção especial. Bons resultados em tratamento de superfícies requerem uma boa preparação das amostras que serão utilizadas no processo. Uma superfície limpa, livre de impurezas orgânicas e inorgânicas garante bons resultados de adesão de 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. As amostras foram então lixadas com lixas d'água de granas 240, 320, 400, 500, 600 e 1200, nesta sequência. Em seguida, foram polidas com pasta de diamante 1 μm até se obter uma superfície espelhada, livre de riscos. Na última etapa, as amostras foram limpas em banho ultrassônico de acetona por 15 minutos.

As amostras foram mantidas em dessecador para evitar a oxidação da superfície enquanto aguardavam o início do experimento. Os filmes foram depositados sobre a superfície polida e algumas amostras foram reservadas polidas, sem filme depositado para referência nas caracterizações.

4.2. O sistema 3IP&D

Tanto a deposição do filme metálico quanto a implantação de íons nos filmes foram realizadas no mesmo sistema, alternando apenas utilização ou não da fonte de plasma para descarga *glow* e de implantação. 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 completo está esquematizado (fora de escala) na Figura 4.1. Este sistema é constituído por uma câmara de aço inox, um conjunto de bombas de vácuo, controladores e injetores de gases, medidor de pressão, uma fonte de tensão dc para formação do plasma por descarga luminescente (*glow*), um filamento de tungstênio, um porta-amostras circular (Figura 4.2), um pulsador de alta tensão negativa e um dispositivo de *magnetron sputtering*. A câmara de aço inoxidável apresenta formato cilíndrico com 450 mm de diâmetro e 300 mm de altura. Ela possui entradas que permitem a formação do vácuo, a injeção de gases, a excitação do plasma, o controle de pressão, acoplamento do *magnetron sputtering*, bem como uma janela de vidro. Uma visão do sistema completo está mostrada na imagem fotográfica da Figura 4.3.

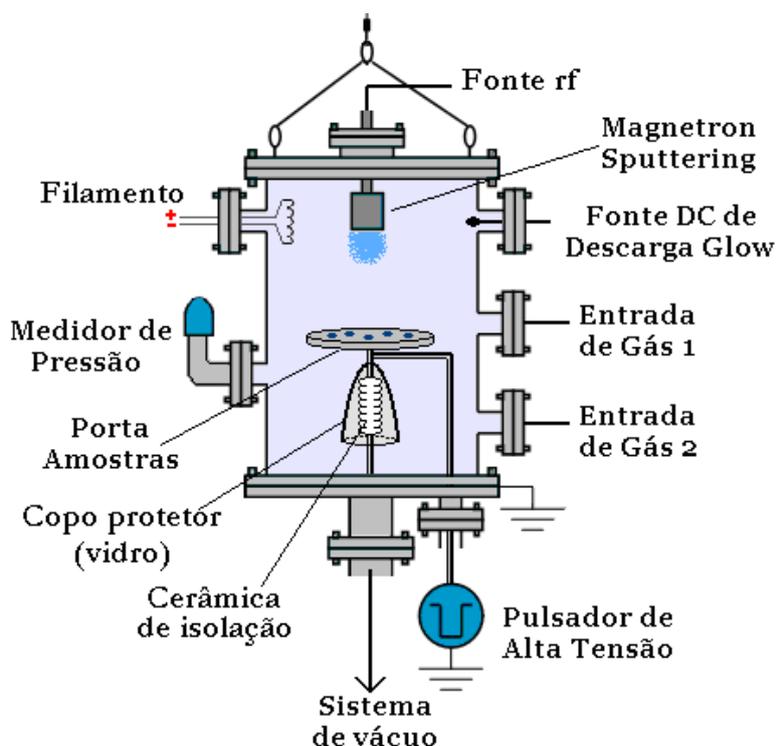


Figura 4.1 – Esquema do sistema de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D).



Figura 4.2 – Fotografia do porta-amostras circular.

As amostras preparadas são dispostas sobre o porta-amostras de modo que apenas uma face fica disponível para deposição/implantação. O sistema de vácuo é composto por duas bombas mecânicas de palhetas rotativas e uma bomba difusora. A bomba mecânica Edwards E2M40 é utilizada para iniciar a redução da pressão interna na câmara desde a pressão atmosférica e pode atingir pressão da ordem de 10^{-1} mbar rapidamente. A bomba mecânica Edwards E2M5 auxilia a bomba difusora Edwards Diffstak 53, que está ligada diretamente à câmara de vácuo e funciona a partir de pressões da ordem de 10^{-1} mbar, atingindo pressões de base próximas a 10^{-5} mbar, após 5 horas de bombeamento. Os gases (se utilizados mais de um), ao serem admitidos na câmara, são controlados por válvulas agulhas de alta precisão Edwards LV10K e a pressão total no sistema é monitorada por medidor do tipo *Wide Range Gauge* da Edwards, modelo WRG-S-NW35, com capacidade de medição de pressão desde a atmosfera até 10^{-9} mbar.



Figura 4.3 – Fotografia do sistema 3IP&D.

O plasma da descarga *glow* que preenche todo o interior da câmara é excitado por tensão dc aplicada em um eletrodo cilíndrico de cobre com ponta de aço inox conectado à fonte de tensão dc estabilizada da Tectrol, com tensão e corrente nominais máximas de 400 V e 5 A, respectivamente. A diferença de potencial entre a câmara (aterrada) e o eletrodo (alimentado com tensão dc) promove a formação do plasma por descarga luminescente. Um filamento de tungstênio, com 145 mm de comprimento, alimentado com tensão ac por meio de um variac, é utilizado para aumentar o número de elétrons no gás antes da formação do plasma. Quando é aplicada a tensão entre o eletrodo (que fica isolado) e a câmara, a descarga luminescente é facilitada pelo excesso de elétrons presente no gás. Isso facilita a “ignição” do plasma. Quando o plasma se forma, os elétrons livres são recolhidos pelo metal da câmara e fluem para

terra, empobrecendo o plasma em termos de carga negativa e causando um aumento no potencial flutuante do porta-amostras. O chuveiro de elétrons vindo do filamento realimenta o plasma com elétrons e faz o potencial baixar. A diminuição do potencial é necessária porque um alto potencial flutuante aumenta a taxa de *sputtering* dos materiais inseridos no plasma.

A deposição metálica é realizada por um *magnetron sputtering* adquirido da Kurt J. Lesker Co. e é composto por uma fonte de rádio frequência R601, um casador de impedância EJAT6, um controlador do casador de impedância EJMC2 e um cátodo Torus MS onde é colocado o material-alvo (em formato de discos de 51 mm de diâmetro e 3 mm de espessura).

Para o processo de implantação iônica por imersão em plasma, os pulsos de alta tensão negativa são aplicados no porta-amostras. A tensão negativa aplicada acelera os elétrons do plasma para longe do porta-amostras enquanto acelera os íons positivos do plasma em direção às amostras, criando uma bainha de plasma de alta tensão ao redor do porta-amostras e implantando os íons. Figura 4.4 mostra o formato típico do pulso de alta tensão e da corrente de implantação, obtidos com osciloscópio, durante um experimento de implantação utilizando o pulsador RUP-4. A Figura 4.5 mostra o pulsador de alta tensão RUP-4. Este equipamento pode atingir tensão máxima de 30 kV, frequência máxima de 1,1 kHz e largura de pulso de 1,0 μ s 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.

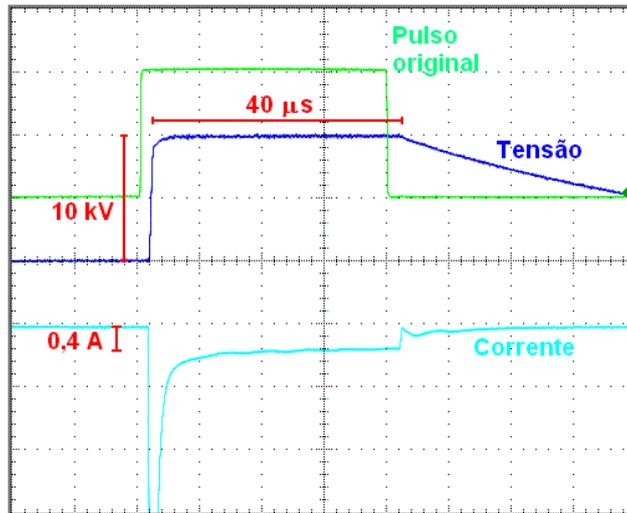


Figura 4.4 – Formato típico do pulso de alta tensão e da corrente de implantação utilizando pulsador RUP-4.



Figura 4.5 – Fotografia do Pulsador de alta tensão negativa RUP-4.

4.3. Parâmetros operacionais

Os filmes finos deste trabalho foram depositados a partir do alvo de cromo metálico, adquirido da Kurt J. Lesker Co. com 99,95% de pureza. Os gases argônio e nitrogênio, com pureza de 99,99%, serviram como fontes de íons.

As variáveis do processo de deposição/implantação são inúmeras e incluem a potência do *magnetron sputtering* (MS), a pressão de trabalho, potência do filamento, potência da descarga *glow* (DG), parâmetros do pulso negativo para a implantação iônica, tempo de processo e distância entre alvo e porta-amostras.

O valor da potência do MS foi escolhido a partir da literatura (GHERIANI *et al.*, 2004, TAN *et al.*, 2010) e fixado como sendo 180 W por manter a descarga do *magnetron sputtering* estável. A distância entre o alvo de cromo e o porta-amostras foi mantida em 6,0 cm. A pressão de trabalho é um fator importante, pois filmes produzidos por MS requerem pressões da ordem 10^{-2} mbar para acender o plasma. Este é o limite superior de operação da bomba difusora existente no sistema 3IP&D e, neste limite, a pressão é bastante instável. A faixa de pressão utilizada para os experimentos deste trabalho é de 3,0 a $6,5 \times 10^{-3}$ mbar, faixa de pressão na qual a bainha de plasma formada é do tipo não-colisional (PELLETIER E ANDERS, 2005). A densidade do plasma nas condições experimentais deste trabalho foi obtida por meio de uma sonda dupla de Langmuir e resultou em valores da ordem de 10^{10} cm⁻³. Estes valores de pressão de trabalho e densidade de plasma estão dentro da faixa de valores tidos como ideais para 3IP (THOMAE, 1998; KUZE *et al.*, 2002).

A potência do filamento foi determinada a partir de medições do potencial flutuante do porta-amostras utilizando um multímetro conectado ao porta-amostras. O valor considerado ideal para a potência do filamento foi aquele que sustentou a descarga *glow* e manteve o potencial flutuante abaixo de 60 V. Para os experimentos utilizando argônio, o valor da potência do filamento foi de 100 W e, para os experimentos utilizando nitrogênio, a potência foi de 120 W.

Foram utilizados pulsos de alta tensão negativa com 10 kV e 14 kV, que resultam em bainhas da ordem de 10 cm, muito menor do que as dimensões da câmara de vácuo. A largura do pulso foi fixada em 40 μ s (muito maior do que $\frac{1}{\omega_{pi}}$) e a taxa de repetição foi fixada em 300 Hz. A corrente de implantação foi medida durante os experimentos. Considerando o valor obtido para a densidade do plasma (10^{10} cm⁻³), a bainha de plasma formada quando os pulsos de alta tensão com amplitude de 10 e 14 kV são aplicados tem entre 7 e 10 cm de espessura (PELLETIER E ANDERS, 2005). A fim de buscar as melhores condições de deposição dos filmes de cromo neste trabalho, foram realizados diversos experimentos, mantendo fixos os valores acima e variando a potência da descarga *glow*, a amplitude dos pulsos de alta tensão negativa e o tempo de deposição e/ou implantação. Em cada experimento, foram utilizadas de quatro a seis amostras, seguindo esta ordem de operação: formação do plasma por DG, deposição por MS e 3IP.

Durante o tempo de execução deste trabalho, foram realizados 36 experimentos, buscando os melhores parâmetros experimentais e melhores resultados. Diversos experimentos resultaram em filmes com *stress* bastante elevado, o que levou à delaminação total do filme. Em outros, a condução elétrica precária entre amostra e porta-amostra resultou em filmes de baixa qualidade e aderência e também delaminaram. Os experimentos que apresentaram resultado satisfatório em relação à estabilidade e aderência do filme (ou seja, que não delaminaram logo após o término do experimento) foram reproduzidos e as caracterizações mostraram que as propriedades também foram reproduzidas. Na Tabela 4.1 estão resumidas as condições experimentais escolhidas para os experimentos reproduzíveis realizados neste trabalho.

4.4. Caracterizações das amostras

Após os experimentos de deposição e implantação, foram realizadas as caracterizações necessárias para verificação do efeito dos filmes sobre a superfície do aço, tais como microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia da superfície do filme, ensaio de corrosão para avaliação da resistência à corrosão do filme, medidas do ângulo de contato entre a solução salina usada nos ensaios de corrosão e a superfície do filme, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) para análise da espessura final dos filmes e composição elementar da superfície, medidas de dureza superficial por nanoindentação e ensaio de tribologia para avaliação do desgaste e coeficiente de fricção do filme contra esfera de alumina.

Tabela 4.1 – Condições experimentais.

	Gases	Descarga <i>Glow</i>	Filamento	MS	Pressão	3IP	Tempo
A	Ar	180 V – 0,7 A	100 W	180 W	$3,0 \times 10^{-3}$ mbar	-	1 h
B	Ar	0 V – 0 A	100 W	180 W	$3,0 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,5 A	1 h
C	Ar	100 V – 0,4 A	100 W	180 W	$3,1 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,5 A	1 h
D	Ar	170 V – 0,6 A	100 W	180 W	$3,0 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,5 A	1 h
E	Ar	250 V – 0,9 A	100 W	180 W	$3,3 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,7 A	1 h
F	Ar	320 V – 1,5 A	100 W	180 W	$3,0 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,6 A	1 h
G	Ar	176 V – 0,6 A	100 W	180 W	$3,0 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,4 A	2 h
H	Ar	180 V – 0,6 A	100 W	180 W	$3,0 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,6 A	1 h
	Ar	180 V – 0,6 A	100 W	180 W	$3,0 \times 10^{-3}$ mbar	-	0,5 h
I	Ar	250 V – 0,9 A	100 W	180 W	$3,3 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,5 A	1 h
	N ₂	200 V – 0,4 A	120 W	-	$6,5 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,7 A	1 h
J	Ar	250 V – 0,9 A	100 W	180 W	$3,3 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,5 A	1 h
	N ₂	200 V – 0,7 A	120 W	-	$6,5 \times 10^{-3}$ mbar	14 kV, 40 μ s, 300 Hz, 1,0 A	1 h
K	Ar	250 V – 0,9 A	100 W	180 W	$3,3 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 0,6 A	1 h
	N ₂	200 V – 0,4 A	120 W	-	$6,5 \times 10^{-3}$ mbar	10 kV, 40 μ s, 300 Hz, 1,0 A	2 h

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A associação de técnicas PVD para deposição de filmes finos e implantação iônica, seja por feixe de íons ou imersão em plasma, vem sendo estudada há vários anos e a utilização conjunta de *magnetron sputtering* e implantação iônica por imersão em plasma tornou-se bastante popular (ENSINGER *et al.*, 1997; LEI *et al.*, 2000; BABA *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2006; ONO *et al.*, 2007, WEI, 2010).

As fontes de plasma usadas para 3IP em sistemas 3IP&D são bastante variadas e neste trabalho, a fonte utilizada foi de descarga *glow* (luminescente). Os experimentos foram realizados variando a potência da descarga luminescente, o tempo de deposição e energia dos pulsos de implantação.

Para que o plasma do MS acendesse na pressão de trabalho utilizada (da ordem de 10^{-3} mbar), a deposição com MS foi realizada em conjunto com a descarga *glow* e o filamento de tungstênio. Como os íons metálicos produzidos por MS são bastante raros, o eletrodo auxiliar para a descarga *glow* ajuda a ionizar alguns átomos metálicos neutros, em um processo similar ao desenvolvido por Rosnagel e Hopwood em 1994, mas não com a mesma quantidade de íons produzidos. Tais íons metálicos são também implantados no substrato quando os pulsos de alta tensão são aplicados. A descarga assim formada no alvo de cromo apresenta coloração azulada e pode ser vista na fotografia da Figura 5.1.

No primeiro experimento, A (deposição com descarga *glow* a 180 V/0,7 A, sem 3IP), realizado nas condições descritas na Tabela 4.1, não foram aplicados os pulsos de alta tensão negativa (3IP), apenas a deposição do filme. Os filmes resultantes apresentam brilho metálico espelhado, mas são pouco aderentes à superfície do aço polido e delaminaram por completo quando depositados sobre amostras de silício (utilizadas como amostras de testemunho – Figura 5.2), assim que foram retirados da câmara de vácuo. As amostras de silício (testemunho) foram utilizadas em diversos experimentos, mas em nenhum

houve sucesso quanto à aderência do filme de cromo devido ao descasamento dos parâmetros de rede do Cr e do Si.

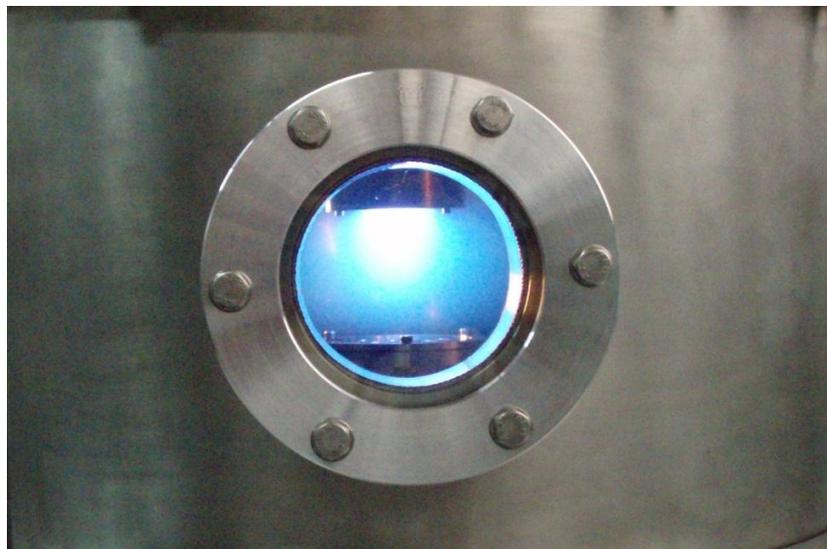


Figura 5.1 – Descarga formada no sistema 3IP&D de um alvo de cromo metálico.



Figura 5.2 – Filmes de cromo depositados sobre silício nas condições do experimento A.

A Figura 5.3 mostra a superfície das amostras de referência (amostra sem filme) e do experimento A (DG 180 V/0,7 A, sem 3IP). A amostra de referência apresenta superfície lisa e polida, apesar da presença de alguns poucos

microporos (Figura 5.3(a)). Pode-se observar, na Figura 5.3(b), que o filme de cromo é bastante liso, sem rugosidade aparente, mas não é aderente ao substrato; o filme formado é frágil, apresenta fraturas na direção do polimento e delamina, resultando em defeitos no filme e expondo o substrato.

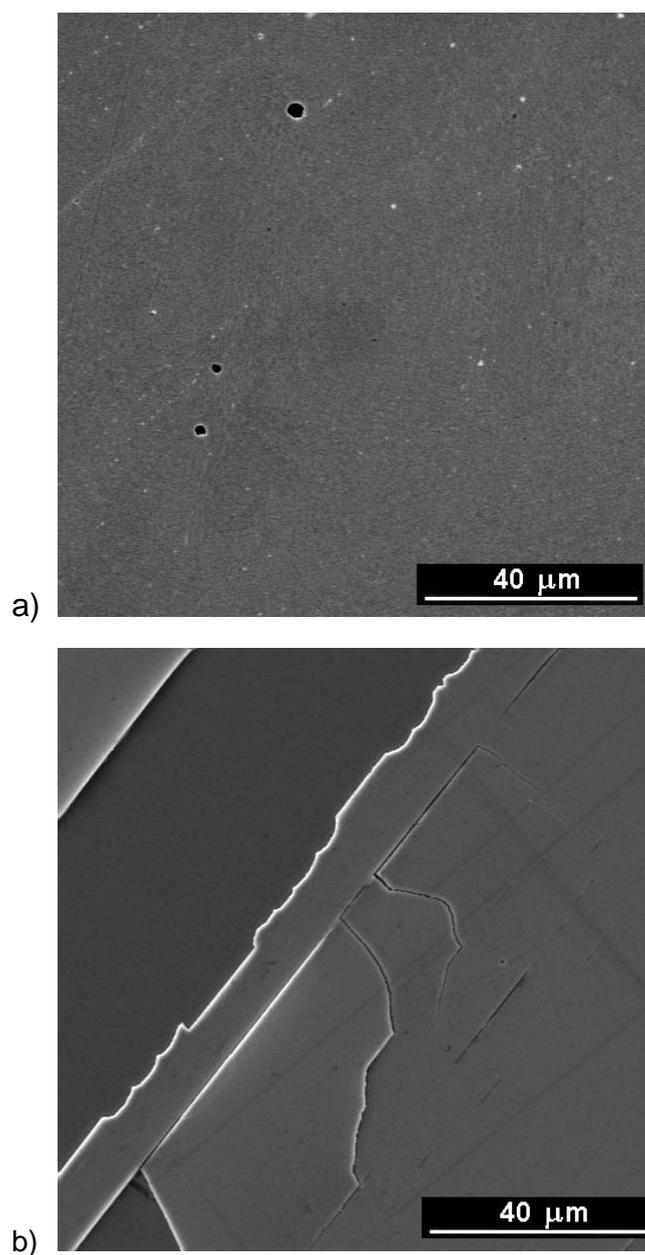


Figura 5.3 – Micrografia MEV da superfície da amostra de referência (a) e do filme de cromo depositado sobre aço carbono polido nas condições do experimento A (b). Ampliação 1000 \times .

Todos os filmes de cromo produzidos por 3IP&D neste trabalho, com a utilização ou não do plasma por descarga *glow*, apresentaram coloração marrom claro brilhante semelhante aos filmes mostrados na fotografia da Figura 5.4(a). O copo de vidro mostrado na Figura 5.4(b) é utilizado para proteger da metalização as cerâmicas que fazem o isolamento do porta-amostras com a câmara durante o processo.

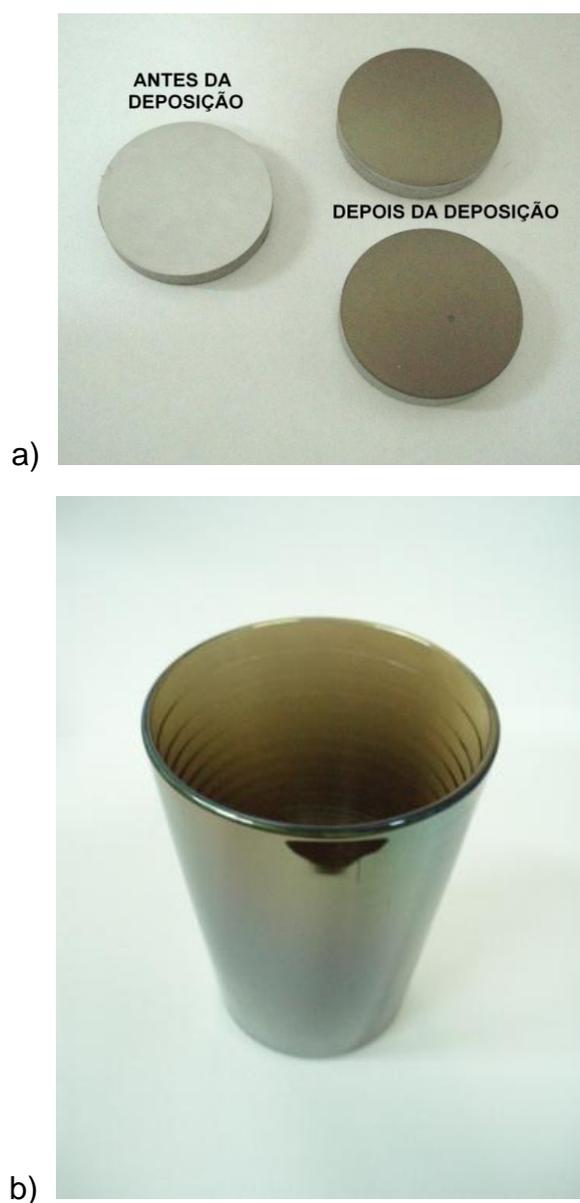


Figura 5.4 – Amostras de aço carbono antes (referência) e depois da deposição do filme de cromo (a) e copo de vidro protetor depois do processo de deposição (b).

O copo protetor começa a ser metalizado nos primeiros minutos do processo e fica totalmente metalizado no final do experimento 3IP&D. Pode-se observar que o filme formado na superfície do copo tem a mesma coloração dos filmes formados na superfície das amostras. A proteção das cerâmicas de isolamento é importante para evitar a formação de arco elétrico dentro do plasma durante o processamento 3IP&D.

A Figura 5.5 mostra a micrografia MEV da superfície dos filmes de cromo produzidos nos experimentos B (DG 0 V/0 A + 3IP), C (DG 100 V/0,4 A + 3IP), D (DG 170 V/0,6 A + 3IP), E (DG 250 V/0,9 A + 3IP), F(DG 320 V/1,5 A + 3IP) e G (DG 176 V/0,6 A + 3IP por 2 h). Pode-se observar que as superfícies dos filmes apresentam certa rugosidade, uma vez que os grãos terminam na superfície com estrutura granular em forma de domo e alguns microporos.

A morfologia da superfície do filme produzido no experimento G (DG 176 V/0,6 A + 3IP por 2 h) também apresenta rugosidade significativa e maior quantidade de microporos do que aquela apresentada pelo filme do experimento D. Os grãos do filme de cromo apresentam crescimento colunar, perpendicular ao substrato e orientados na superfície de acordo com o polimento final (Figura 5.6). O diâmetro das colunas foi medido no MEV é de aproximadamente 100 nm, com pequenas variações, e aumenta com o aumento da potência da descarga *glow*. Estes filmes não apresentam delaminações, o que indica boa aderência ao substrato.

O filme de cromo do experimento H (3IP&D + deposição extra) apresenta morfologia semelhante ao filme do experimento A, com superfície metálica brilhante, mas muito mais aderente à superfície do aço, uma vez que não apresenta delaminações ou fraturas.

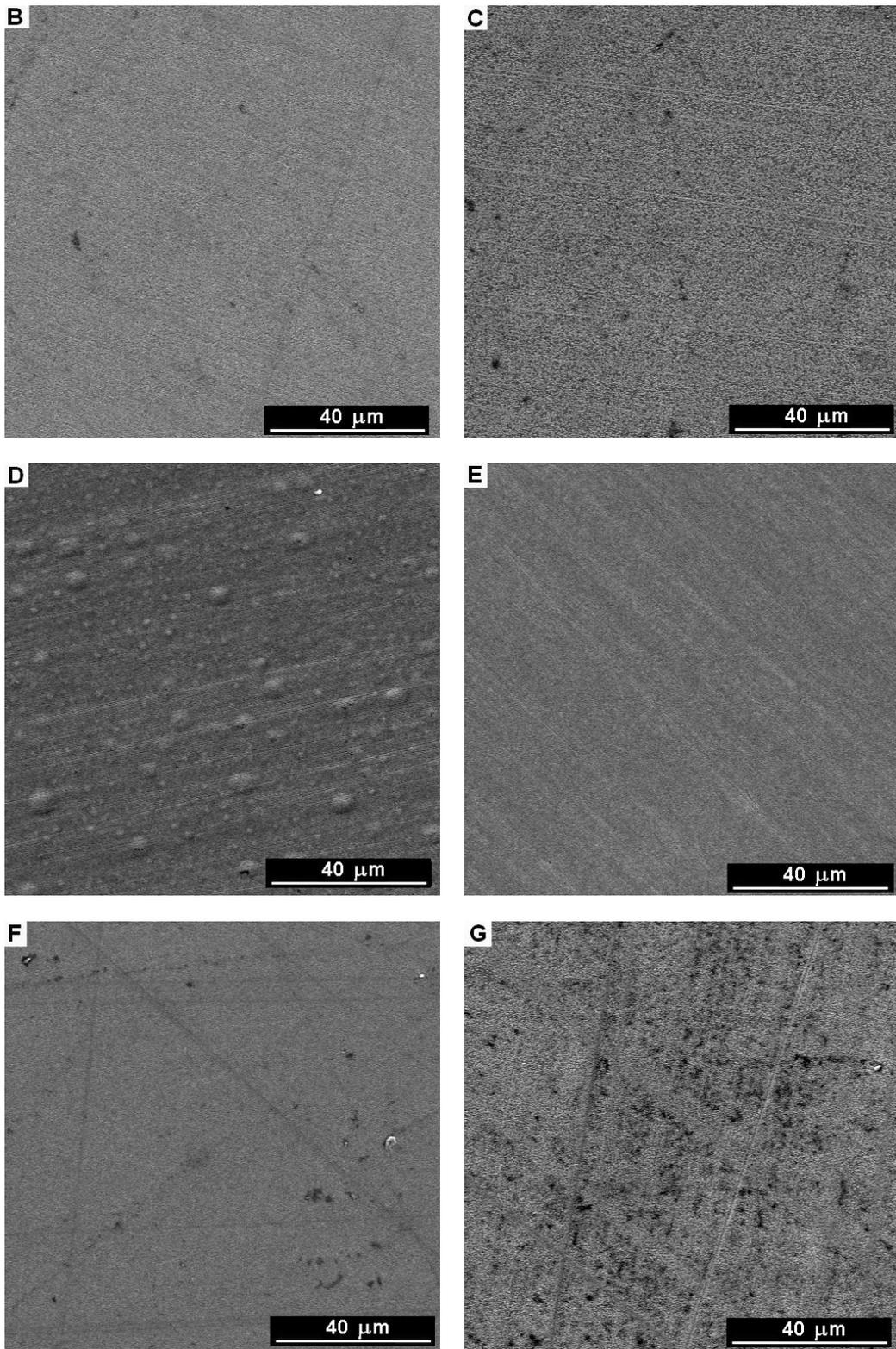


Figura 5.5 – Morfologia dos filmes de cromo dos experimentos B, C, D, E, F e G. Ampliação 1000x.

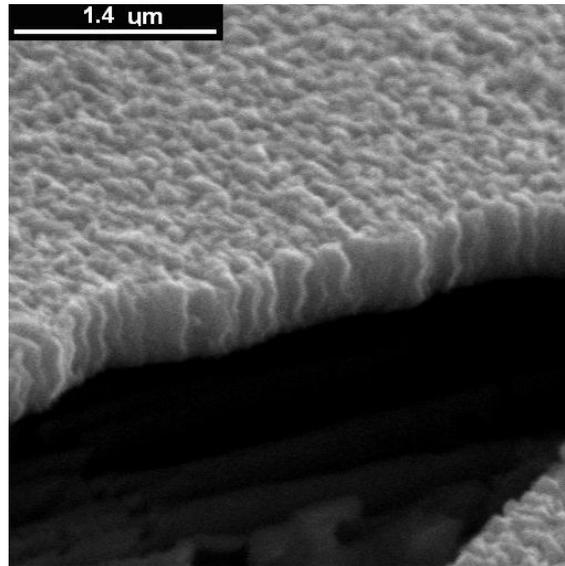


Figura 5.6 – Micrografia da morfologia dos grãos de cromo. Ampliação: 20000 \times .

De modo a comparar a resistência à corrosão dos filmes produzidos por 3IP&D e um filme de cromo produzido por método comercial já estabelecido, foi obtida a curva de polarização de um filme de cromo eletrodepositado (ED) com espessura semelhante aos filmes produzidos por 3IP&D. A eletrodeposição foi realizada na linha de produção da empresa Eaton Ltda. - Divisão de Produtos Automotivos de São José dos Campos-SP.

Em todas as amostras analisadas (Figuras 5.7 a 5.9), o ramo catódico das curvas de polarização (parte inferior das curvas) exibe uma densidade de corrente que diminui com o aumento do potencial aplicado. Segundo Silva *et al.* (2007), as reações catódicas são resultado da redução de hidrogênio e/ou oxigênio presentes na solução aquosa.

A amostra de referência apresentou o menor potencial de corrosão dentre todas as amostras analisadas: -0,49 V. As curvas de polarização das amostras B à F são mostradas na Figura 5.7, e pode-se observar que as curvas de polarização das amostras B, C e F (DG 0 V/0 A + 3IP, 100 V/0,4 A + 3IP e 320 V/1,5 A + 3IP, respectivamente) apresentaram comportamento muito

similar e também valores do potencial de corrosão muito próximos (-0,37 V, -0,36 V e -0,36 V, respectivamente). A amostra E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) apresentou o maior potencial de corrosão (-0,30 V), ou seja, mais positivo e mais nobre, e a amostra D (DG 170 V/0,6 A + 3IP) apresentou valores intermediários para o potencial de corrosão e densidade de corrente, quando comparados com os valores apresentados pelas curvas da demais amostras. O filme de cromo eletrodepositado apresentou potencial de corrosão ligeiramente maior (-0,46 V) que o valor da referência, mas menor se comparado aos filmes produzidos por 3IP&D.

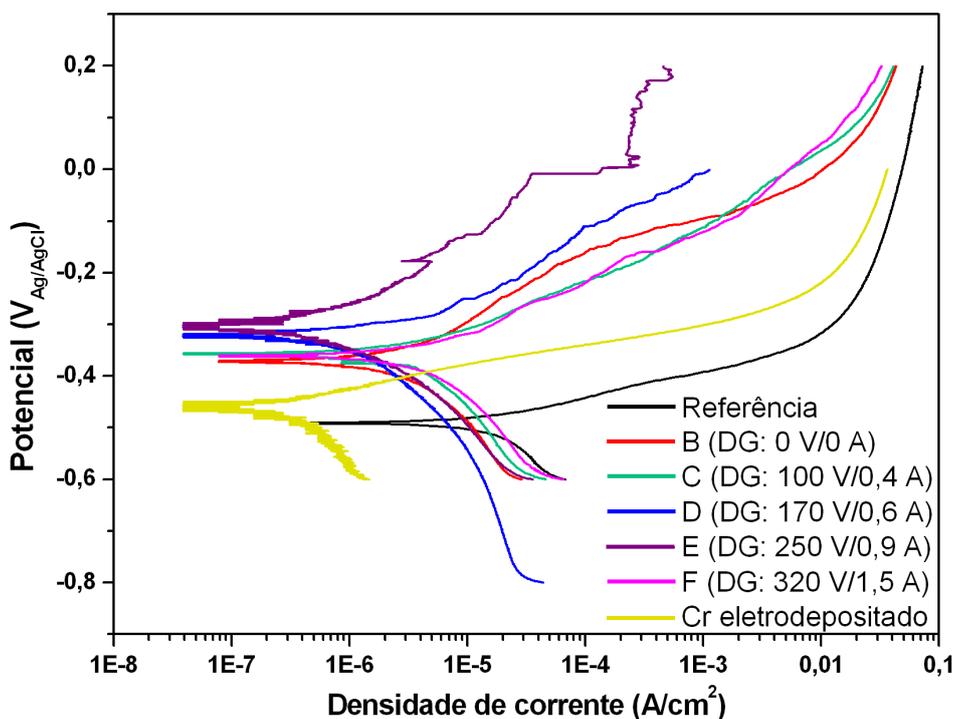


Figura 5.7 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostra de referência, experimentos B-F e Cr eletrodepositado.

A curva da amostra A (DG 180 V/0,7 A, sem 3IP), vista na Figura 5.8, apresentou baixo potencial de corrosão, com valor muito próximo ao da amostra de referência, provavelmente devido à pouca aderência do filme ao

substrato de aço (como visto na imagem da Figura 5.3(b)), mas a densidade de corrente é uma ordem de grandeza menor do que a da referência devido à presença do filme. Como o filme é pouco aderente, a proteção à corrosão ocorre somente enquanto o filme está presente na superfície. Quando a solução salina penetra nos defeitos do filme e atinge o substrato, os produtos da corrosão do aço colaboram com o rompimento e delaminação do filme. Comparado ao filme eletrodepositado (Figura 5.8), que tem valor de potencial de corrosão ligeiramente maior, o filme da amostra A é menos resistente à corrosão por apresentar densidade de corrente duas vezes maior do que a do filme eletrodepositado. O filme da amostra H (3IP&D + deposição extra) apresentou maior potencial de corrosão comparado à referência, ao filme da amostra A e ao filme de Cr eletrodepositado (Figura 5.8), mas como apresentou valor de densidade de corrente intermediário, não é possível dizer que este filme teve o melhor comportamento contra a corrosão.

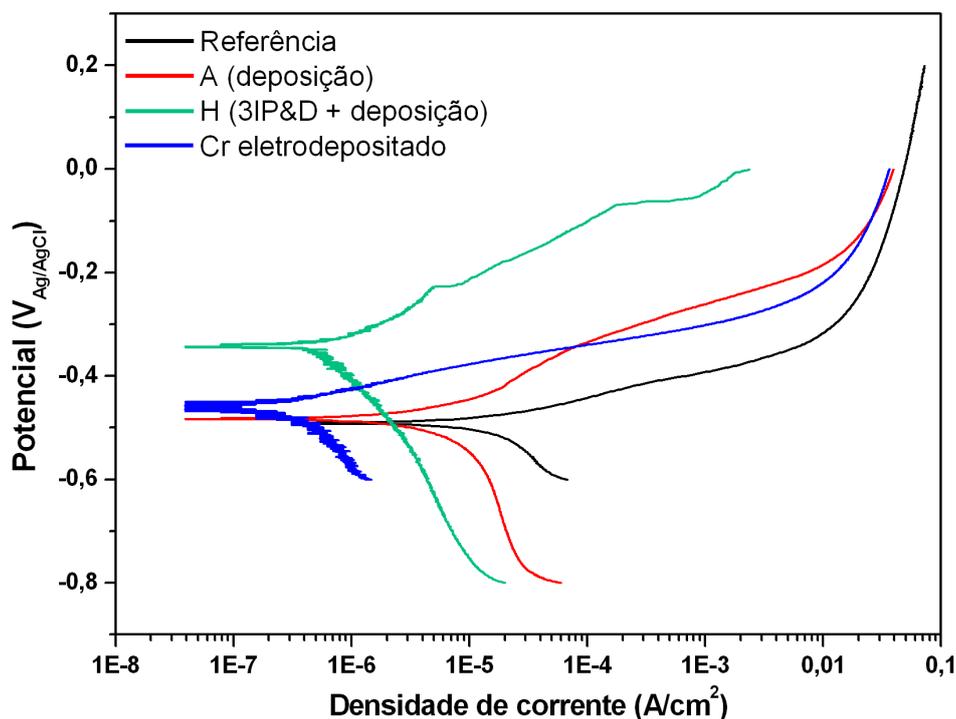


Figura 5.8 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostra de referência, experimentos A, H e Cr eletrodepositado.

A curva de polarização da amostra G (DG 176 V/0,6 A + 3IP por 2 h), observada na Figura 5.9, apresentou uma grande região passiva (~1,2 V), onde a corrente de corrosão se mantém quase constante. Esta região está associada com a formação de um filme passivo protetor de óxido de cromo e as pequenas oscilações na densidade de corrente estão relacionadas com a consecutiva formação, ruptura e repassivação dos microporos vistos na imagem MEV da Figura 5.5. Estes microporos são comumente chamados de pites metaestáveis (ALVES *et al.*, 2004, SILVA *et al.*, 2007).

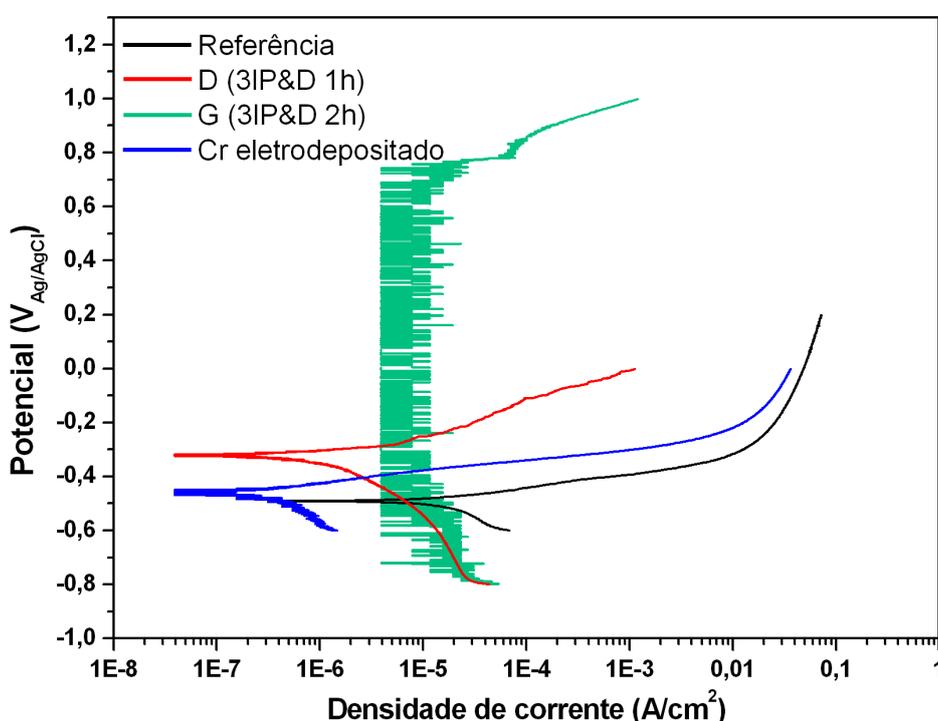


Figura 5.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostra de referência, experimentos D, G e Cr eletrodepositado.

A densidade de corrente de corrosão é determinada pela lei de Tafel e obtida a partir das curvas de polarização. Os valores obtidos de densidade de corrente para as amostras de referência, experimentos A-H e Cr eletrodepositado estão resumidos na Tabela 5.1, assim como o potencial de corrosão correspondente. A amostra de referência apresentou a maior densidade de corrente de corrosão ($8,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) como esperado.

O ramo anódico da curva de polarização da amostra E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) apresentou três regiões passivas entre -0,2 V e 0,2 V, onde a densidade de corrente se mantém constante dentro de pequenas faixas de potencial. A densidade de corrente de corrosão para esta amostra foi de $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (o mesmo valor apresentado pelo filme de Cr eletrodepositado), sendo 43 vezes menor do que o valor da densidade de corrente de corrosão da amostra de referência. As amostras D (DG 170 V/0,6 A + 3IP) e H (3IP&D + deposição extra) também apresentaram pequeno valor de densidade de corrente de corrosão ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e as amostras B, C e F (DG 0 V/0 A + 3IP, 100 V/0,4 A + 3IP, 320 V/1,5 A + 3IP, respectivamente) apresentaram valores similares para a densidade de corrente de corrosão (1,3, 1,6 e $1,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente) e as amostras A e G (DG 180 V/0,7 A sem 3IP e 176 V/0,6 A + 3IP por 2 h) apresentaram valores mais altos, próximos ao da amostra de referência.

A densidade de corrente de corrosão é comumente usada como parâmetro para avaliação da cinética das reações de corrosão e é proporcional à taxa de corrosão do material naquele meio. A taxa de corrosão para as amostras analisadas foi calculada segundo a equação (3.3) e os resultados estão compilados na Tabela 5.1. Pode-se observar que o filme da amostra E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) e o filme de Cr eletrodepositado apresentam as menores taxas de corrosão (0,002 mm/ano), assim como as menores densidades de corrente de corrosão. Como o óxido de cromo se forma naturalmente na superfície do filme, a proteção à corrosão é atribuída ao filme passivo de cromo inerte no meio salino. O processo 3IP&D para produzir filmes finos de cromo desloca as curvas de polarização para potenciais mais nobres e densidades de corrente menores, o que confirma o bom desempenho e a maior resistência à corrosão dos filmes produzidos por 3IP&D. Esta tendência de passivação dos filmes de cromo é altamente desejada do ponto de vista da corrosão e por este motivo, o cromo é usado como o elemento de liga que confere a resistência à corrosão em aços inoxidáveis.

Tabela 5.1 – Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), taxa de corrosão (C_R) e ângulo de contato da solução de NaCl 3,5%p.

	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	C_R (mm/ano)	Ângulo de contato (graus)
Referência	-0,49	8,7	0,101	91,9
A	-0,48	2,6	0,030	-
B	-0,37	1,3	0,015	109,5
C	-0,36	1,6	0,019	107,4
D	-0,32	0,5	0,006	115,3
E	-0,30	0,2	0,002	112,8
F	-0,36	1,7	0,020	102,6
G	-0,50 à -0,73	6,1	0,071	-
H	-0,34	0,5	0,006	-
Cr eletrodepositado	-0,46	0,2	0,002	88,9

A amostra E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) apresentou o melhor comportamento de resistência à corrosão devido às regiões passivas observadas na curva de polarização, apesar de apresentar valores de potencial e densidade de corrente de corrosão próximos aos da amostra D. Por apresentar potencial de corrosão mais nobre, este filme também apresentou melhor comportamento frente à corrosão do que o filme eletrodepositado (que também apresentou o menor valor de densidade de corrente).

A superfície das amostras após o ensaio de corrosão foi observada por MEV e as micrografias podem ser vistas na Figura 5.10 e a ampliação da área corroída pode ser vista na Figura 5.11. A análise da superfície da amostra de referência após o ensaio de corrosão (Figura 5.10(a)) indica que a área exposta foi severamente atacada e revelou a estrutura da perlita do aço carbono SAE 1070 (Figura 5.11(a)). As amostras dos experimentos B (Figura

5.10(b)), C e F (DG 0 V/0 A + 3IP, 100 V/0,4 A + 3IP e 320 V/1,5 A + 3IP, respectivamente) apresentaram morfologias bastante similares após os ensaios de corrosão, com pequenas áreas corroídas localizadas, iniciadas nos poros presentes no filme. Quando o eletrólito (solução salina) penetra nos poros e alcança o substrato, o produto da corrosão (óxido de ferro) fratura o filme e expõe uma grande área do substrato, acelerando o processo de corrosão (Figura 5.11(b)). A excelente resistência à corrosão da amostra E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) pode ser vista na Figura 5.10(c), onde é possível observar que a área exposta ao eletrólito está praticamente intacta, apresentando apenas um ponto de corrosão, indicado pelo círculo. Provavelmente o substrato não tenha sido exposto ao eletrólito durante o ensaio devido à passivação do filme de cromo, evidenciado pelas regiões passivas na curva de polarização da Figura 5.7. A Figura 5.11(c) mostra a ampliação da área demarcada pelo círculo na Figura 5.10(c). A amostra F (DG 320 V/1,5 A + 3IP) não apresentou comportamento melhor do que o das amostras D ou E (DG 170 V/0,6 A + 3IP e DG 250 V/0,9 A + 3IP, respectivamente) provavelmente porque a exposição a um plasma mais denso (maior potência na DG) durante o processo de deposição resultou em maior densidade de defeitos na estrutura do filme, o que facilita a sua degradação pelo eletrólito.

Toda a área do filme de Cr eletrodepositado exposta ao eletrólito foi severamente atacada no ensaio de corrosão e pode ser vista na imagem da Figura 5.10(d). Na imagem ampliada da área exposta, vista na Figura 5.11(d), é possível observar que o ataque corrosivo foi concentrado nos grãos de cromo e este foi bastante severo em determinados pontos, alcançando o substrato em alguns locais. Estes resultados mostram que os filmes de cromo produzidos por 3IP&D podem ser mais efetivos em termos de proteção contra a corrosão do que filmes eletrodepositados.

O ângulo de contato entre a superfície do filme de cromo e gotas da solução de NaCl foram medidos em um goniômetro a fim de correlacioná-lo com a

resistência à corrosão. Os valores do ângulo de contato medido para as amostras de referência, dos experimentos B (DG 0 V/0 A + 3IP), C (DG 100 V/0,4 A + 3IP), D (DG 170 V/0,6 A + 3IP), E (DG 250 V/0,9 A + 3IP), F (DG 320 V/1,5 A + 3IP) e do filme de cromo eletrodepositado estão listados na Tabela 5.1. Pode-se observar que, para os filmes produzidos por 3IP&D, o aumento do ângulo de contato está relacionado à redução na densidade de corrente de corrosão. O melhor comportamento frente à corrosão foi observado para amostra E (DG 250 V/0,9 A + 3IP), que apresentou um alto valor para o ângulo de contato ($112,8^\circ$), assim como a amostra D (DG 170 V/0,6 A + 3IP), que também apresentou baixa densidade de corrente de corrosão e valor elevado para o ângulo de contato ($115,3^\circ$). Isto significa que o caráter hidrofóbico para a solução de NaCl dos filmes produzidos por 3IP&D os torna menos suscetíveis à corrosão salina. Apesar do caráter hidrofílico ($\theta < 90^\circ$) do filme de Cr eletrodepositado, este ainda é resistente à corrosão devido à baixa densidade de corrente de corrosão apresentada nos ensaios. A diferença na estrutura e tamanho dos grãos presente neste filme é responsável pela diferença observada no ângulo de contato. É possível observar, na Figura 5.11, que o filme eletrodepositado possui grãos maiores ($\sim 10 \mu$) do que aqueles apresentados pelo filme produzido por 3IP&D (~ 100 nm) e foram severamente atacados pela solução salina, demonstrando que o caráter hidrofílico dessa superfície em relação à solução. A tendência do aumento do ângulo de contato com a diminuição da densidade de corrente de corrosão pode ser vista na Figura 5.12.

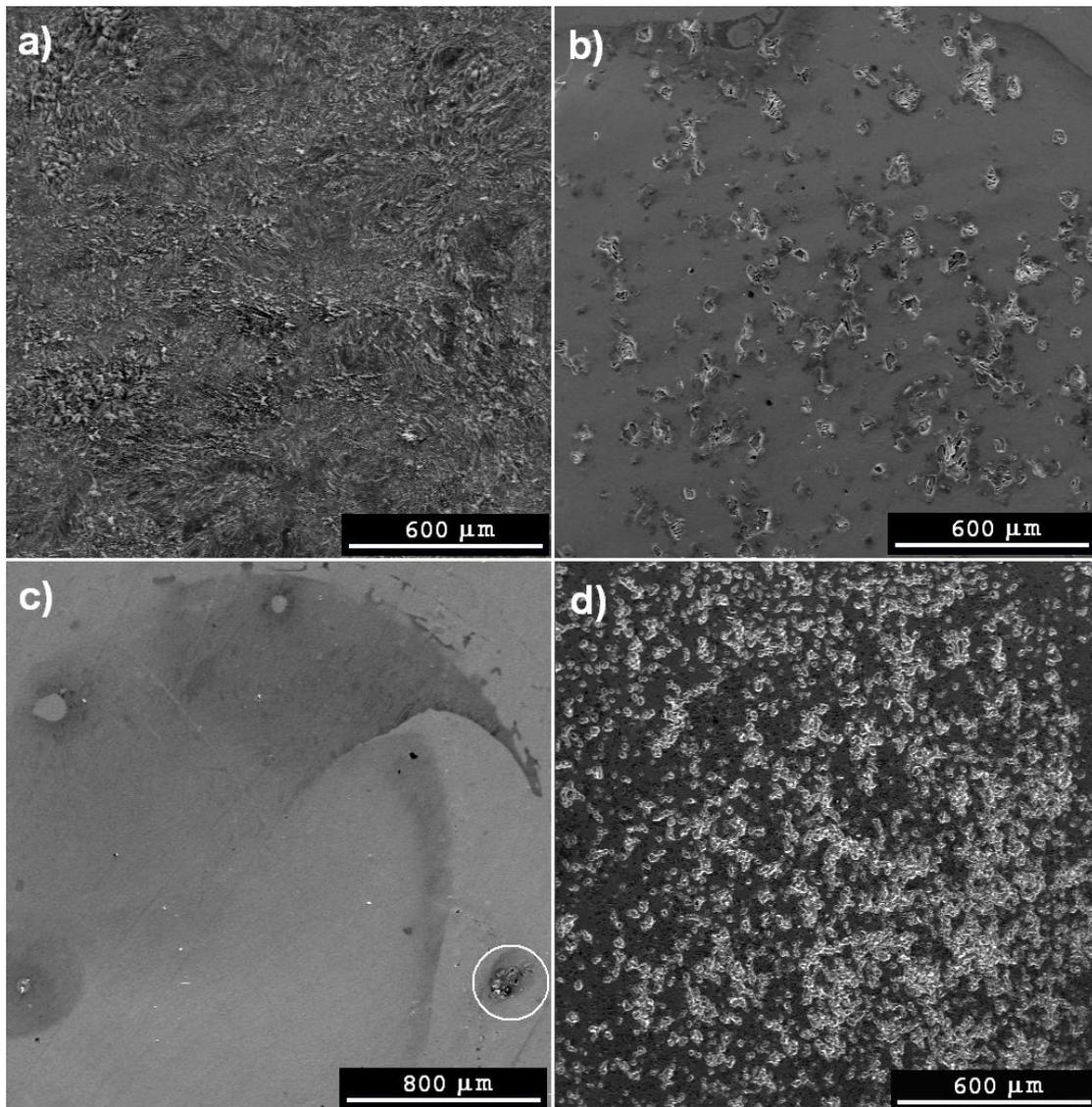


Figura 5.10 – Imagens da superfície das amostras de aço carbono SAE 1070 sem e com filme de cromo. (a) Referência, (b) B (DG 0 V/0 A + 3IP), (c) E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) e (d) Cr eletrodepositado. Ampliação: 35× e 50×.

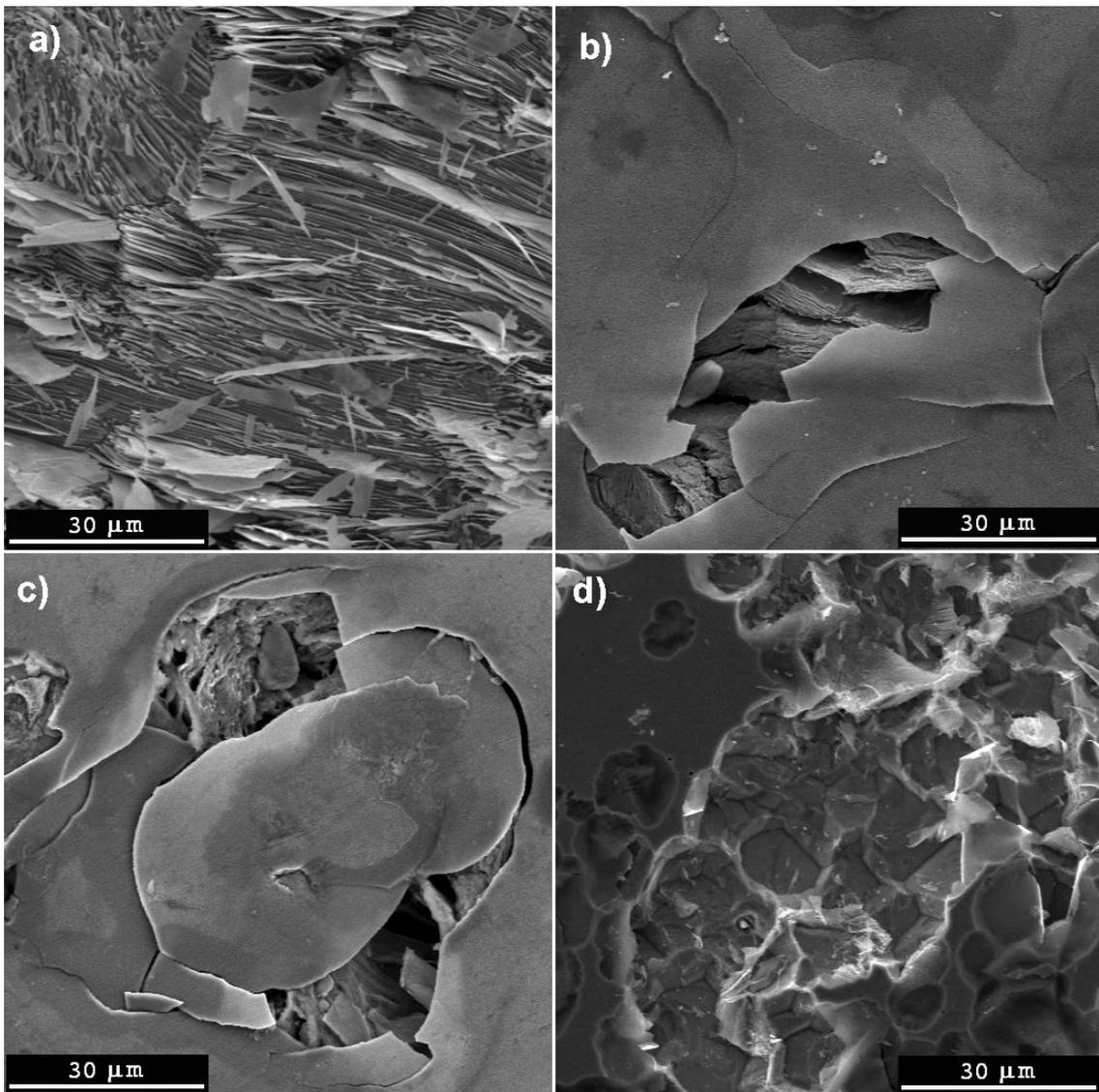


Figura 5.11 – Imagens da superfície das amostras de aço carbono SAE 1070 sem e com filme de cromo. (a) Referência, (b) B (DG 0 V/0 A + 3IP), (c) E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) e (d) Cr eletrodepositado. Ampliação: 1000x.

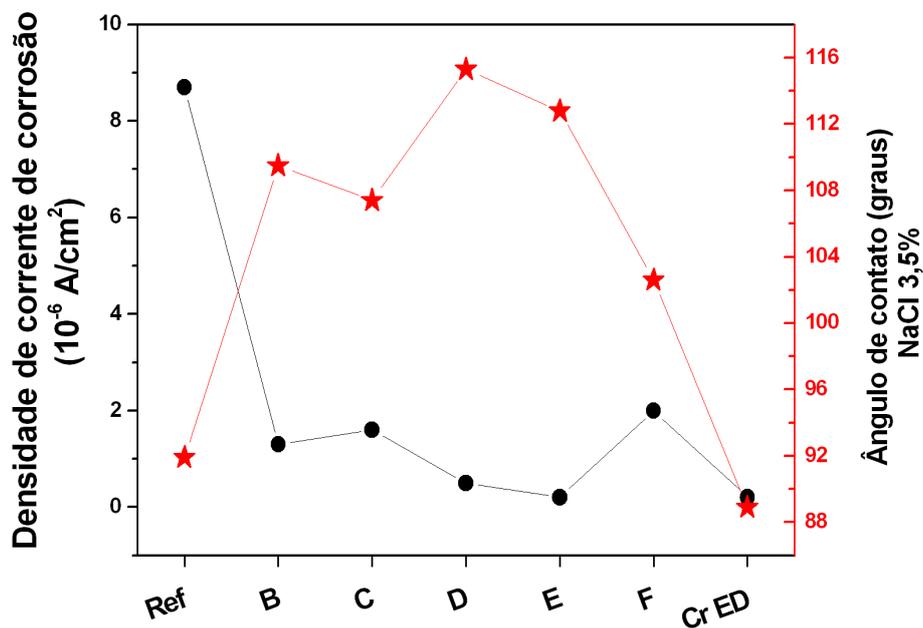


Figura 5.12 – Relação entre densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato.

O perfil de concentração dos elementos do aço carbono em função da profundidade após os experimentos de deposição e implantação foram obtidos por espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* – GDOES). O filme mais espesso foi obtido para o experimento G (DG 176 V/0,6 A + 3IP por 2 h), com espessura de aproximadamente 1,0 μm (Figura 5.13), apresentando uma camada de mistura de átomos de Cr e Fe na interface entre filme e substrato de aproximadamente 0,5 μm . Em seguida, os experimentos que apresentaram maiores espessuras do filme foram os experimentos A (DG 180 V/0,7 A sem 3IP), com aproximadamente 0,9 μm (Figura 5.14) e H (3IP&D + deposição extra), com aproximadamente 0,8 μm (Figura 5.15), sendo que este último apresentou uma camada de mistura na interface de aproximadamente 0,3 μm . Este experimento foi realizado em duas etapas e o sistema de vácuo foi desligado entre as etapas. Como a câmara de vácuo não está totalmente livre de vazamentos, o oxigênio do ar que penetrou na câmara causou a oxidação do filme produzido

por 3IP&D e levou à formação do pico de oxigênio dentro do filme, visto na Figura 5.15. Na Figura 5.14, do perfil elementar do experimento A, o perfil de profundidade deveria se apresentar como os demais, mas com uma interface bem definida. A grande quantidade de Fe que aparece dentro do filme de cromo é devido à área analisada pelo GDOES, que incluiu um defeito de delaminação do filme, e o substrato foi lido como se fosse parte do filme. Este defeito foi observado por microscopia óptica na cratera resultante da análise. Devido ao tamanho das amostras, não havia mais área disponível para repetir a análise. O resultado real do perfil de cromo deveria ser aproximadamente 100%.

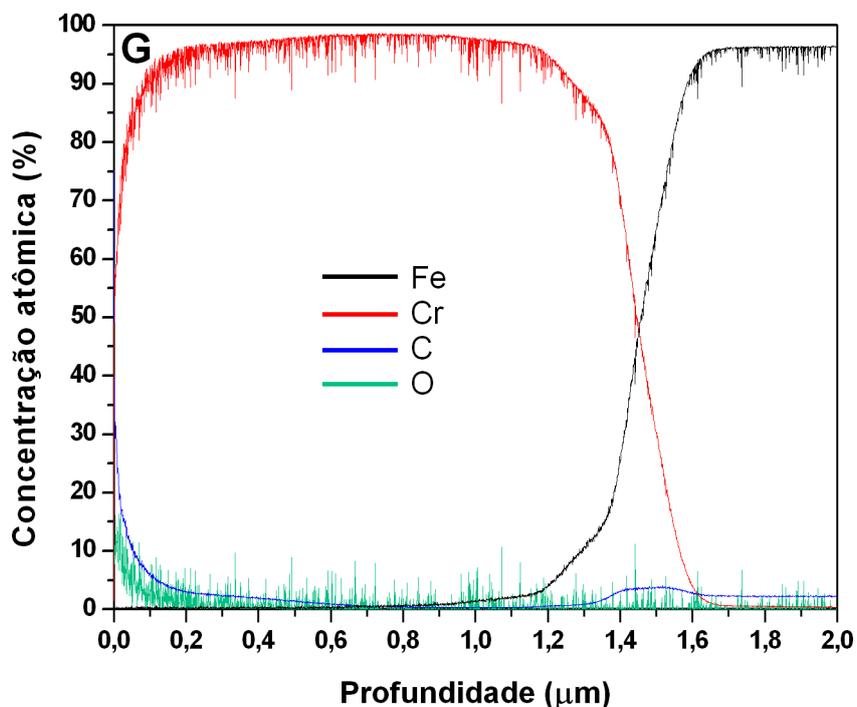


Figura 5.13 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento G.

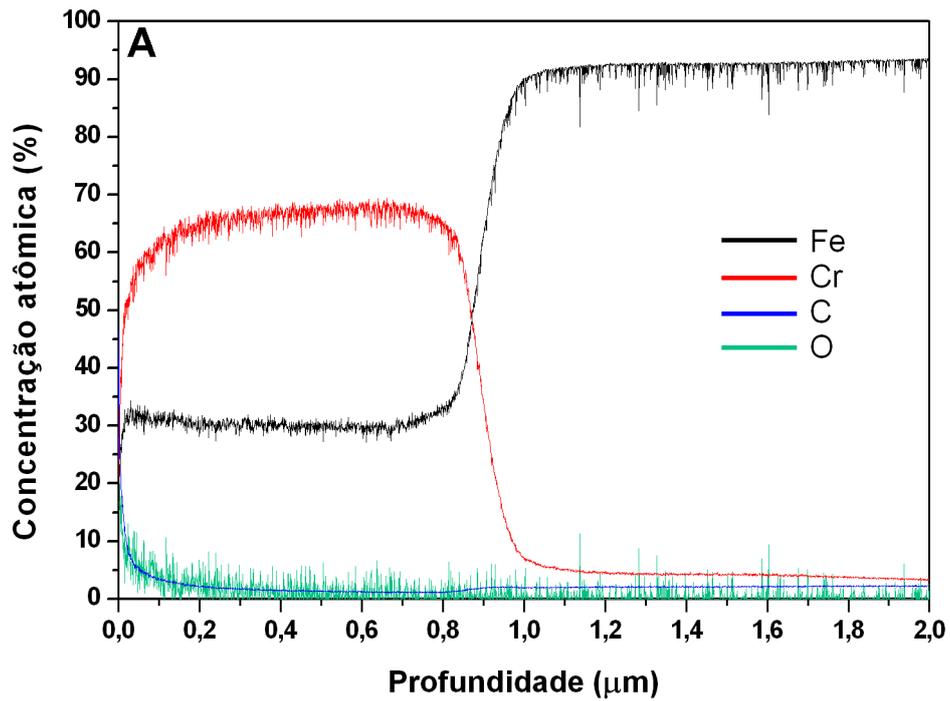


Figura 5.14 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento A.

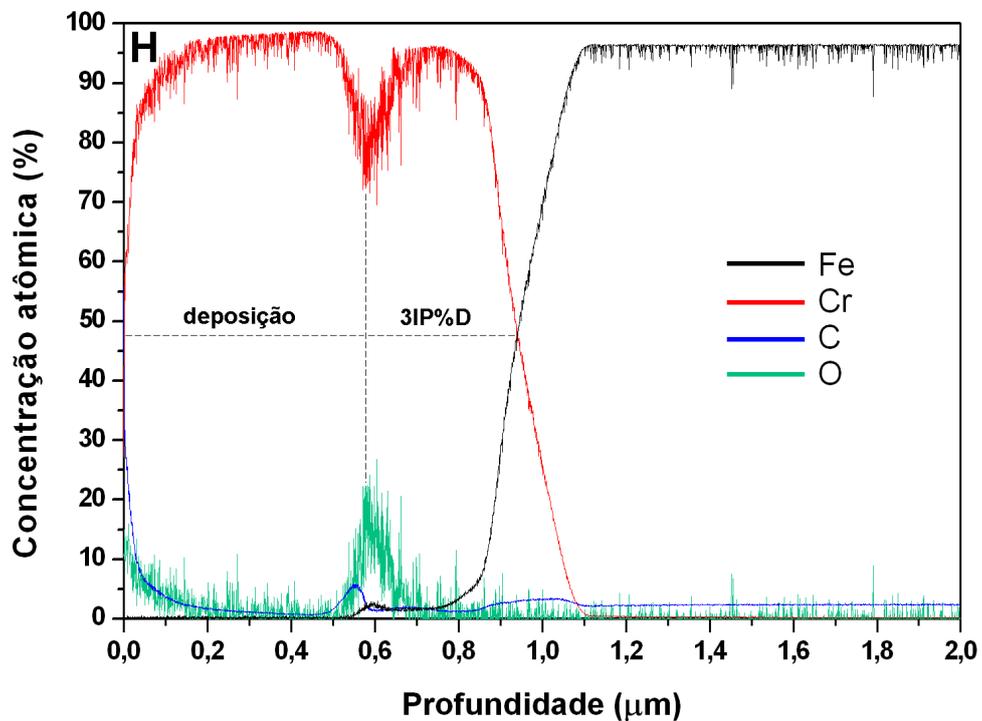


Figura 5.15 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento H.

As Figuras 5.16, 5.17, 5.218, 5.19 e 5.20 mostram o perfil de concentração dos elementos em função da profundidade para os experimentos B (DG 0 V/0 A + 3IP), C (DG 100 V/0,4 A + 3IP), D (DG 170 V/0,6 A + 3IP), E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) e F (DG 320 V/1,5 A + 3IP), respectivamente. É possível observar que o filme mais espesso, neste grupo de experimentos, foi obtido para o experimento F (aproximadamente 1,0 μm incluindo a camada de mistura), em que foi utilizada maior potência na DG. Pode-se observar um ligeiro aumento da espessura da interface de mistura com o aumento da potência da DG ($\sim 0,2 \mu\text{m}$ para B, $\sim 0,2 \mu\text{m}$ para C, $\sim 0,2 \mu\text{m}$ para D, $\sim 0,25 \mu\text{m}$ para E e $\sim 0,3 \mu\text{m}$ para F), o que pode indicar um aumento na quantidade de íons metálicos presentes no plasma devido à descarga *glow*. A camada de mistura na interface é a principal responsável pela aderência dos filmes ao substrato de aço (MANOVA, 2010).

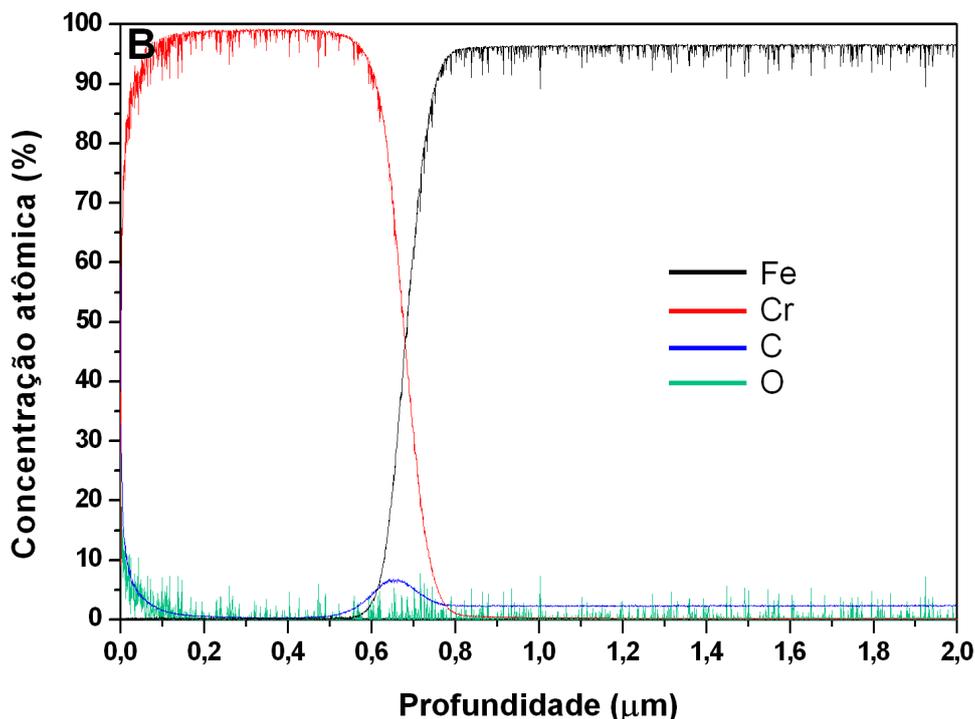


Figura 5.16 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento B.

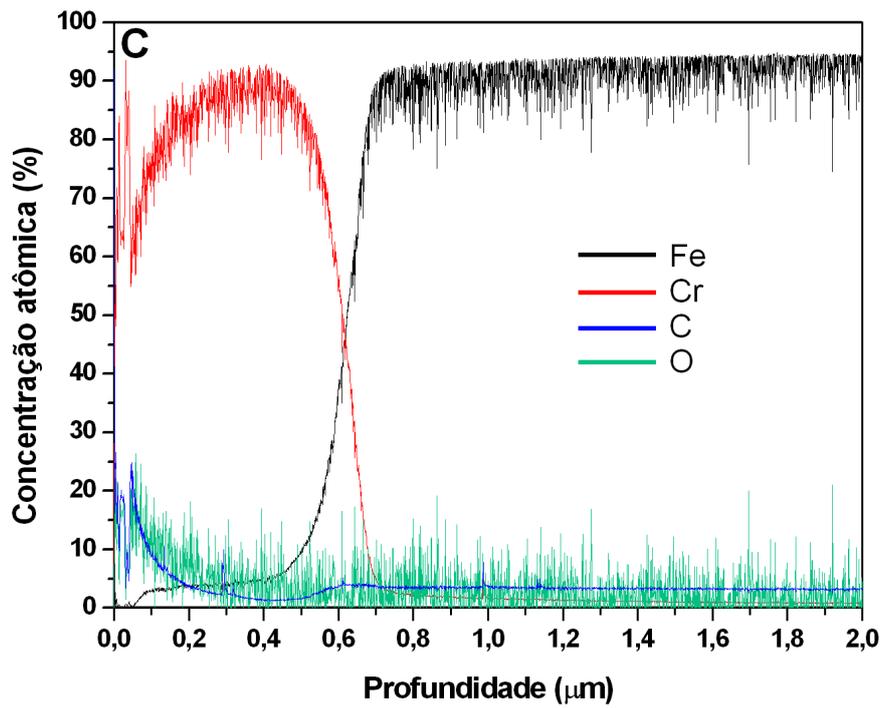


Figura 5.17 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento C.

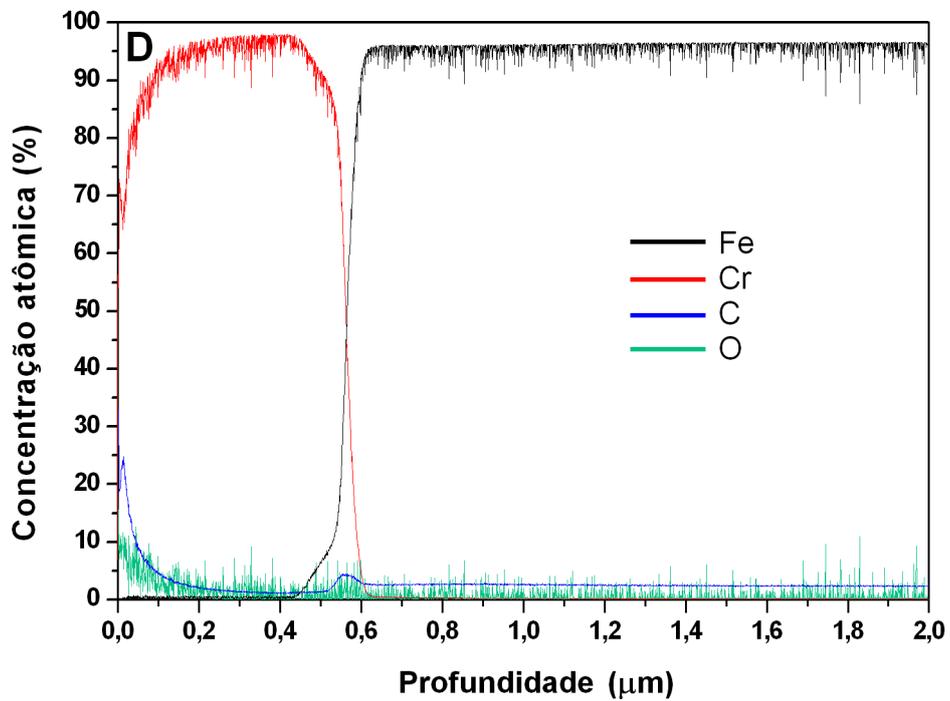


Figura 5.18 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento D.

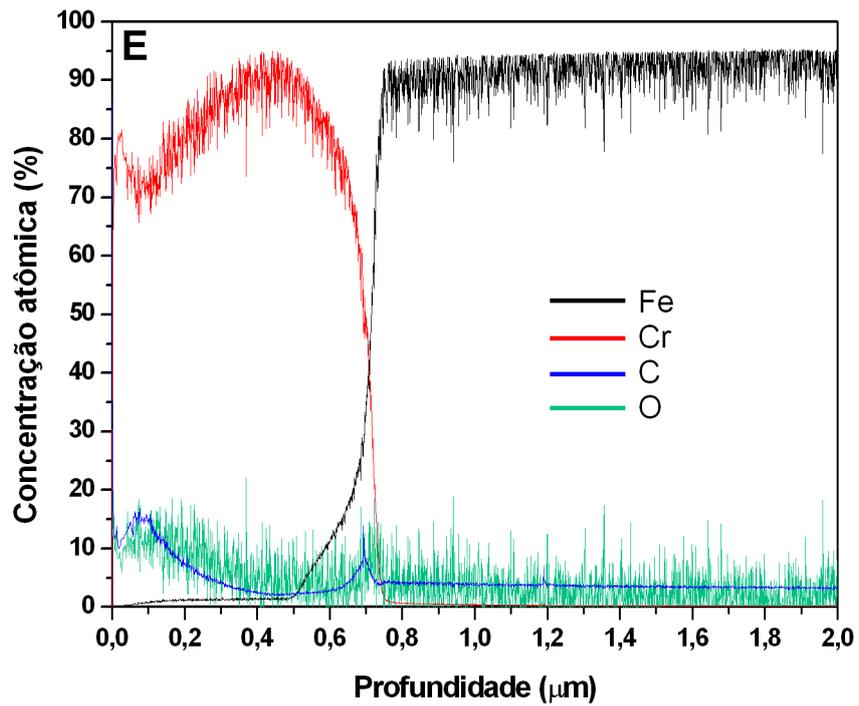


Figura 5.19 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento E.

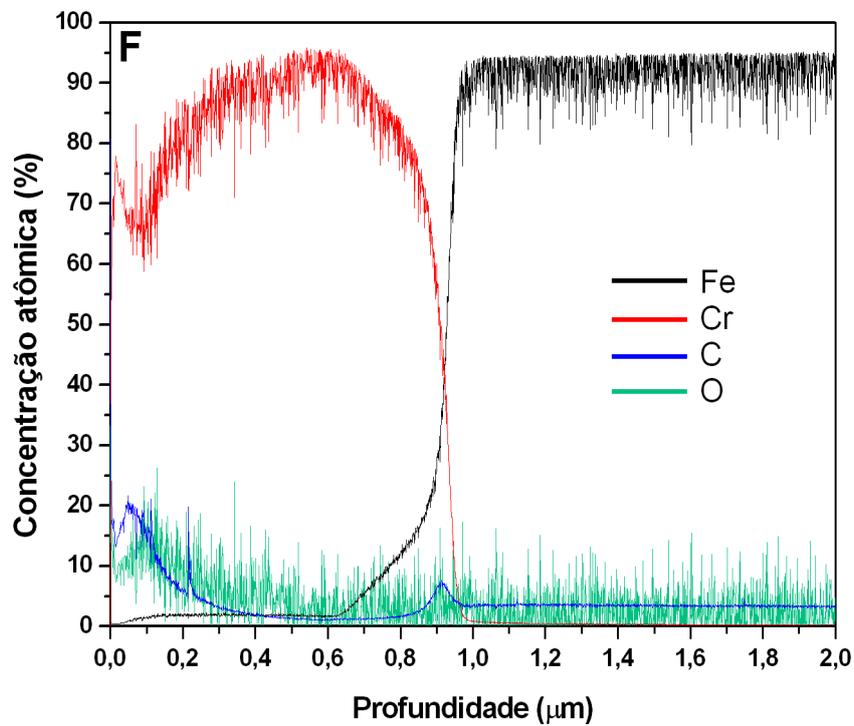


Figura 5.20 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento F.

A concentração de Fe presente no filme de cromo e de O presente na matriz do aço das amostras dos experimentos C, E e F pode ser resultado de contaminação durante a análise GDOES. As amostras de aço pertencem todas ao mesmo lote de fabricação e deveriam apresentar a mesma composição.

A alta concentração de oxigênio na superfície dos filmes (20% em média) é atribuída à oxidação natural do metal assim como incorporação durante o processo 3IP&D. O gás residual presente na câmara devido à relativamente alta pressão de base ($\sim 10^{-5}$ mbar) é responsável pelo oxigênio presente em todo o filme. A espessura da camada superficial de óxido é similar para todos os filmes produzidos por 3IP&D e este óxido natural previne o ataque corrosivo. O oxigênio presente no processo 3IP&D é um contaminante originário da umidade do ar. Esta água está adsorvida em toda superfície interna das paredes da câmara de vácuo e contamina o sistema. A umidade do ar se torna um grande problema porque o laboratório 3IP do LAP está localizado numa região de alta umidade relativa do ar e sua eliminação é dificultada pelos vazamentos na câmara de vácuo e pela pressão de base relativamente alta. Uma maneira de diminuir a contaminação de oxigênio presente na câmara é fazer limpeza prévia do interior da câmara com plasma de descarga *glow* de argônio por algumas horas, ou envolver a câmara externamente com manta aquecedora (uma vez que a maior parte do oxigênio presente é devido à umidade do ar).

A alta concentração de carbono na superfície (de 10 a 20%) é resultado da contaminação pelo vapor de óleo proveniente da bomba difusora do sistema de vácuo. Este vapor de óleo está presente durante todo o processo, então o carbono é depositado no filme em crescimento e também é co-implantado. Após os experimentos, o sistema é resfriado sob vácuo e a alta concentração de carbono ainda permanece no sistema. As condições atmosféricas e a temperatura do óleo podem influenciar no nível de vapor liberado para dentro da câmara e este fator é difícil de controlar.

A espessura do filme de cromo eletrodepositado foi medida com auxílio da microscopia eletrônica de varredura em corte transversal da amostra e resultou em valor aproximado de 0,5 μm .

A resistência ao desgaste e o coeficiente de fricção dos filmes produzidos por 3IP&D foram avaliados após ensaios de tribologia.

Os coeficientes de fricção médio obtidos das amostras dos experimentos A-H e do filme de Cr eletrodepositado (ED) podem ser vistos na Figura 5.21. Pode-se observar que, comparado à amostra de referência, o coeficiente de fricção aumentou para todas as amostras analisadas devido ao aumento da rugosidade superficial e da estrutura dos grãos do filme de cromo.

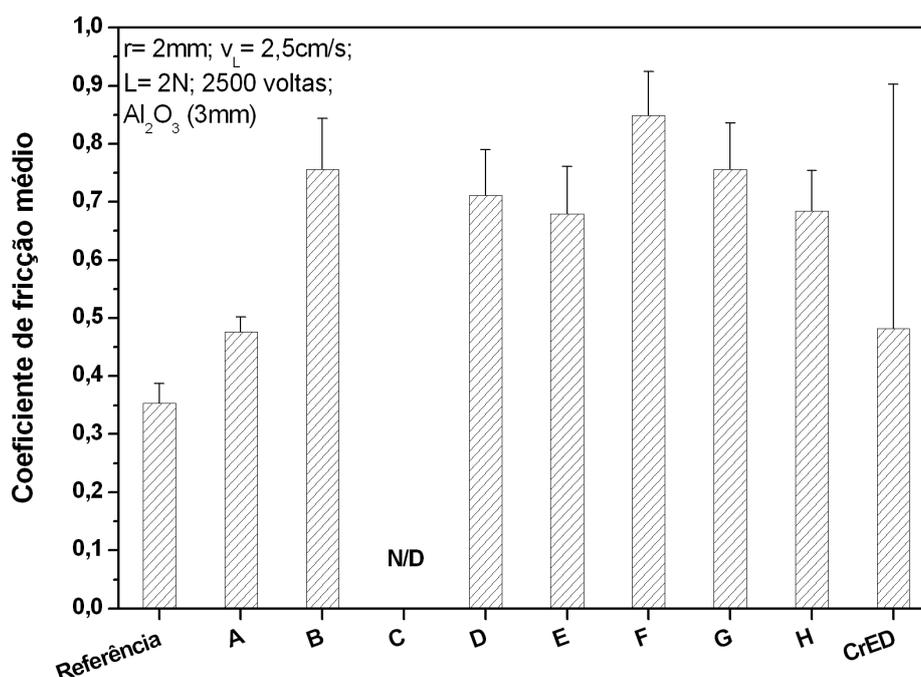


Figura 5.21 – Coeficiente de fricção médio para as amostras dos experimentos A-H e Cr ED.

A Figura 5.22(a) mostra a micrografia MEV da pista de desgaste da amostra de referência e pode-se observar que o mecanismo de desgaste é

predominantemente abrasivo, com formação de cavidade no canal e remoção do material desgastado (Figura 5.22(b)). Como o filme resultante do experimento A (DG 180 V/0,7 A sem 3IP) é bastante frágil, partículas do filme (*debris*) tornam-se um terceiro corpo dentro do canal durante o triboteste, o que aumenta o coeficiente de fricção entre o par em contato e também o desgaste da superfície. A micrografia da pista de desgaste do experimento A é mostrada na Figura 5.23(a) e é possível observar que o filme foi totalmente removido, mas que ainda restam alguns *debris* dentro da pista e o perfil da pista de desgaste pode ser visto na Figura 5.23(b).

As amostras dos experimentos B (DG 0 V/0 A + 3IP), D (DG 170 V/0,6 A + 3IP) e G (DG 176 V/0,6 A + 3IP por 2 h) apresentaram valores de coeficiente de desgaste bastante similares. As amostras dos experimentos E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) e H (3IP&D + deposição extra) apresentaram valores semelhantes para o coeficiente de fricção, sendo que o maior valor foi apresentado pela amostra do experimento F (DG 320 V/1,5 A + 3IP). A rugosidade na superfície do filme é responsável pelo aumento do coeficiente de fricção entre os pares tribológicos. Nas micrografias MEV da Figura 5.24 pode-se observar que o filme é bastante danificado, mas não é totalmente removido da superfície do substrato (o que foi comprovado por EDS), caracterizando o desgaste adesivo e revelando a alta aderência dos filmes produzidos por 3IP&D.

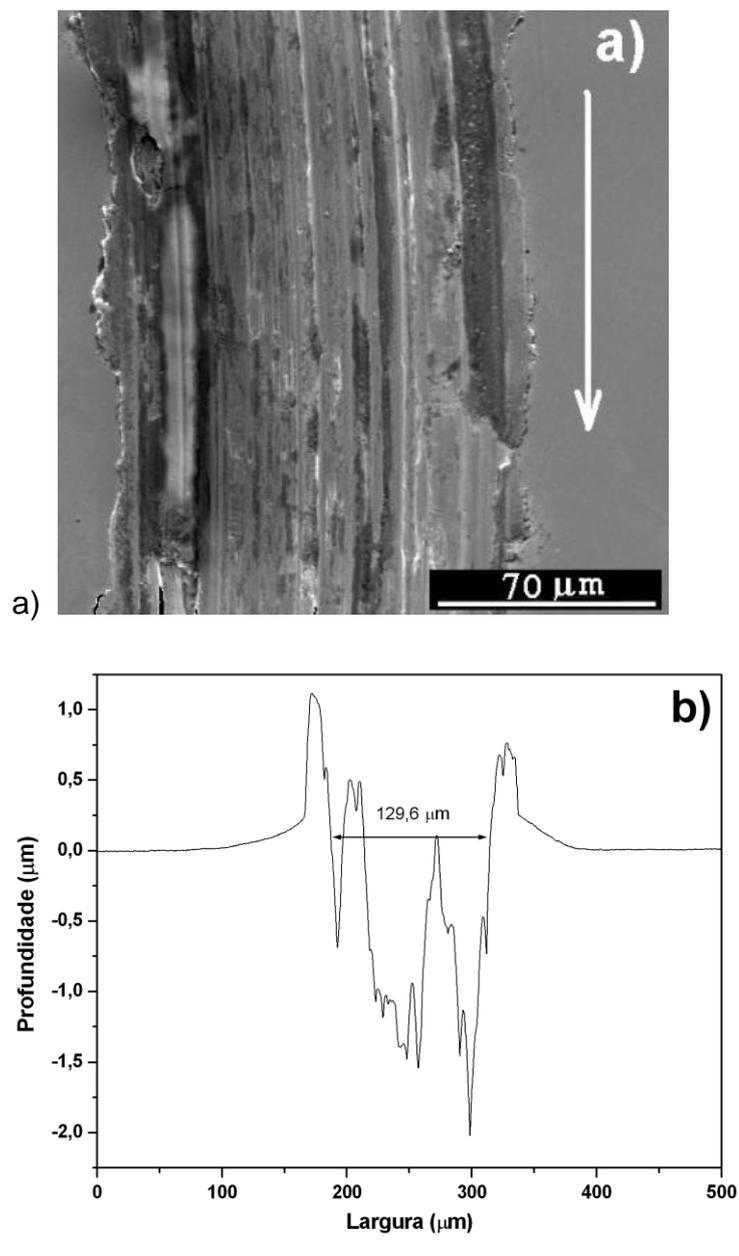


Figura 5.22 – Micrografia da pista de desgaste (a) e perfil da pista de desgaste (b) para a amostra de referência. Ampliação: 500×. A seta indica a direção do movimento.

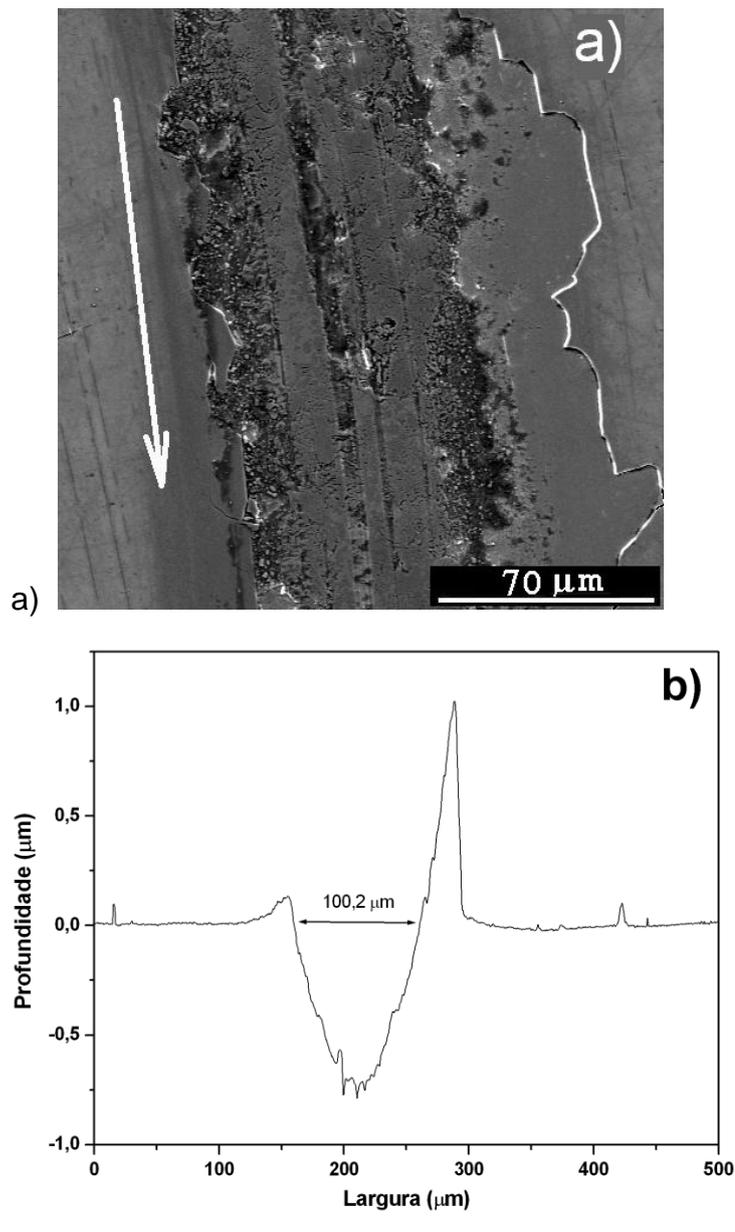


Figura 5.23 – Micrografia da pista de desgaste (a) e perfil da pista de desgaste (b) para a amostra do experimento A. Ampliação: 500×. A seta indica a direção do movimento.

As medidas de nanoindentação mostraram que a deposição dos filmes de cromo elevaram a dureza superficial das amostras. A Tabela 5.2 mostra os valores de dureza obtidos para alguns dos experimentos realizados neste trabalho. Pode-se observar que o filme depositado nas condições dos experimentos A (DG 180 V/0,7 A sem 3IP) e H (3IP&D + deposição extra)

apresentaram o maior aumento de dureza superficial, 11,2 GPa (203%) e 11,8 GPa (219%), respectivamente, em relação à amostra de referência sem filme (3,7 GPa), mostrando que o filme de cromo depositado por MS (sem 3IP) é bastante duro. As amostras dos experimentos B (DG 0 V/0 A + 3IP) e G (DG 176 V/0,6 A + 3IP por 2 h) mostraram um aumento para a dureza de aproximadamente 40% (5,2 GPa e 5,3 GPa, respectivamente) em relação à amostra de referência. As amostras dos experimentos D (DG 170 V/0,6 A + 3IP) e F (DG 320 V/1,5 A + 3IP) apresentaram um aumento de aproximadamente 100% (7,5 GPa) e o experimento E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) resultou em um aumento de 70% (6,3 GPa) em relação à amostra de referência.

No processo de *magnetron sputtering* reativo, gases reativos podem ser adicionados ao processo e filmes de compostos, como nitretos, carbetos e óxidos, podem ser depositados. Isto também torna o processo 3IP&D bastante versátil, pois a mistura de argônio e outro gás reativo possibilita a deposição de filmes compostos bem aderidos à superfície do substrato. Os trabalhos de Ruset *et al.* (2002; 2003) são exemplos da versatilidade deste processo. Outra opção é realizar o tratamento posterior do filme utilizando 3IP de nitrogênio após a deposição. Em Mello (2007), filmes finos de cromo foram depositados sobre a superfície de aço carbono utilizando deposição por feixe de elétrons e estes filmes foram tratados com 3IP de nitrogênio. Neste caso, a deposição foi realizada em uma câmara e a implantação em outra.

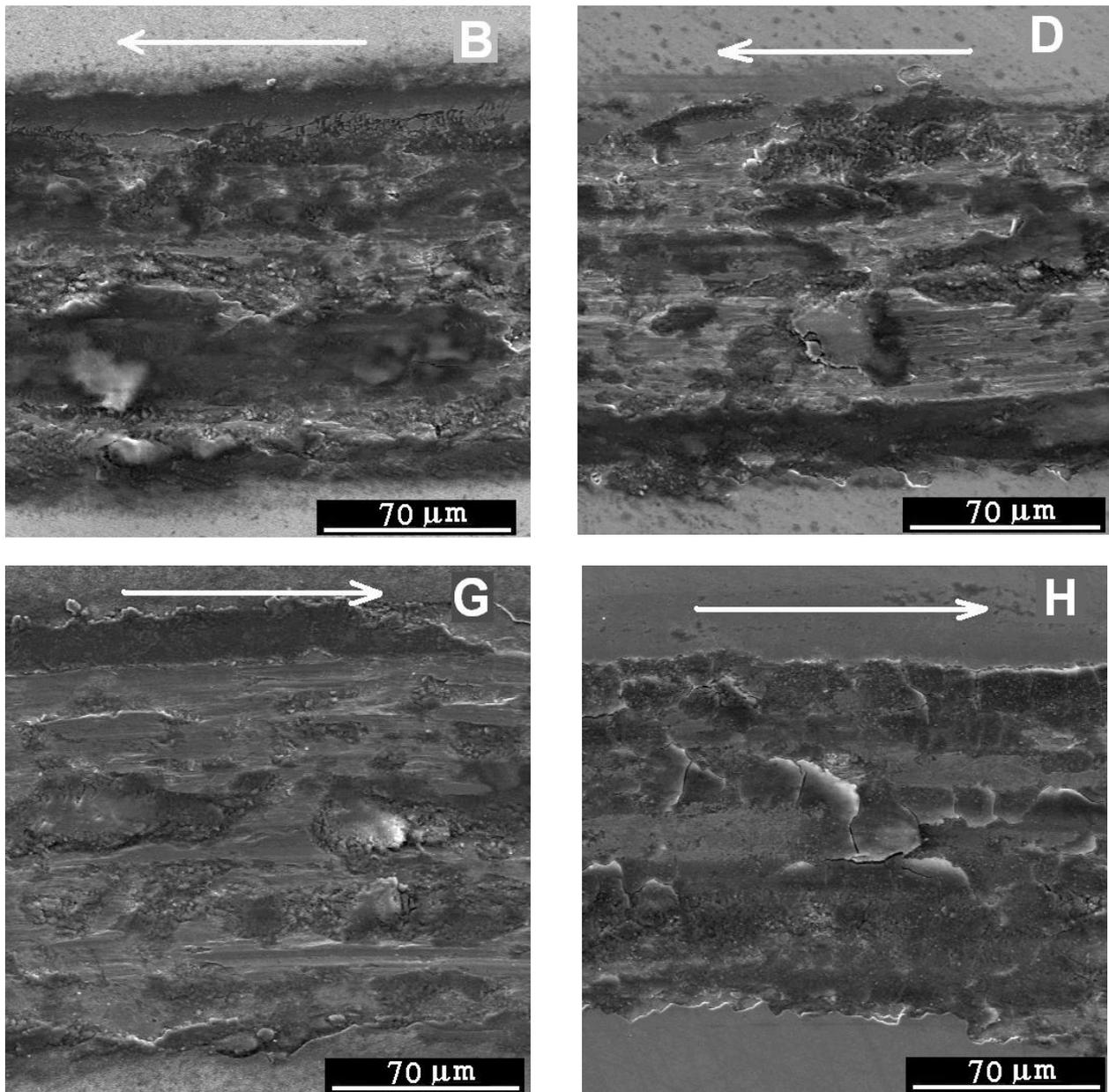


Figura 5.24 – Micrografia da pista de desgaste para as amostras dos experimentos B, D, G e H. Ampliação: 500×. A seta indica a direção do movimento.

Tabela 5.2 – Dureza superficial medida por nanoindentação.

Dureza (GPa)	
Referência	3,7
A	11,2
B	5,2
C	-
D	7,5
E	6,3
F	7,5
G	5,3
H	11,8

O sistema 3IP&D desenvolvido para este trabalho permite que os processos de deposição e implantação sejam realizados em duas etapas, mas no mesmo equipamento, sem a necessidade de quebrar o vácuo. De modo a demonstrar esta variação do processo 3IP&D, foram realizados três experimentos com implantação de nitrogênio posterior à deposição, utilizando as condições do experimento E (DG 250 V/0,9 A + 3IP) para a deposição dos filmes. As condições experimentais dos experimentos I, J e K estão descritas na Tabela 4.1.

A análise por difração de raios x não mostrou nenhum pico diferente daqueles do Fe- α (matriz do substrato). Os picos de cromo metálico (quase) coincidem com os picos do Fe- α , segundo as fichas 06-0696 – ferrita e 89-4055 – cromo da JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), e não é possível distingui-los no difratograma. A Figura 5.25 mostra o difratograma da amostra de referência e da amostra do experimento I (3IP&D + 3IP N₂ por 1 h). A ausência de picos diferentes daqueles apresentados na Figura 5.25 não significa que não houve formação de compostos (nitretos ou óxidos), mas significa que ou os compostos formados são amorfos ou a intensidade do sinal de difração ficou abaixo dos limites de detecção do equipamento.

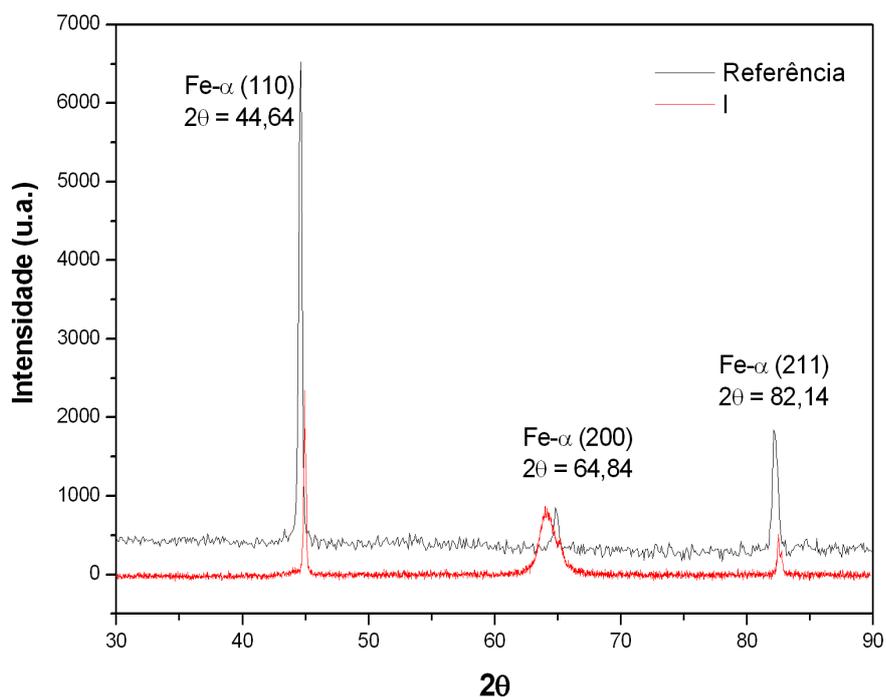


Figura 5.25 – Difratoograma das amostras de referência e do experimento I.

A análise das curvas de polarização das amostras dos experimentos I (3IP&D + 3IP N₂ por 1 h), J ((3IP&D + 3IP N₂ com 14 kV) e K (3IP&D + 3IP N₂ por 2 h) da Figura 5.26, mostrou que os tratamentos 3IP de nitrogênio posterior à deposição não tornaram os filmes mais resistentes à corrosão salina quando comparados ao filme sem tratamento (E – DG 250 V/0,9 A + 3IP). A densidade de corrente de corrosão obtida para os três experimentos tem valores próximos ao do filme sem tratamento posterior (E), sendo 0,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para I, 0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para J e 0,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para K, assim como o potencial de corrosão também apresentou valores próximos ao do experimento E (-0,30 V), com pequenas variações: -0,32 V para I, -0,33 V para J e -0,36 V para K. Comparando os três experimentos, o que apresentou melhor comportamento em relação à resistência à corrosão foi o experimento I (3IP&D + 3IP N₂ por 1 h), com menor densidade de corrente e potencial de corrosão mais positivo, embora seu comportamento não tenha sido melhor do que o do filme de cromo sem o tratamento 3IP posterior.

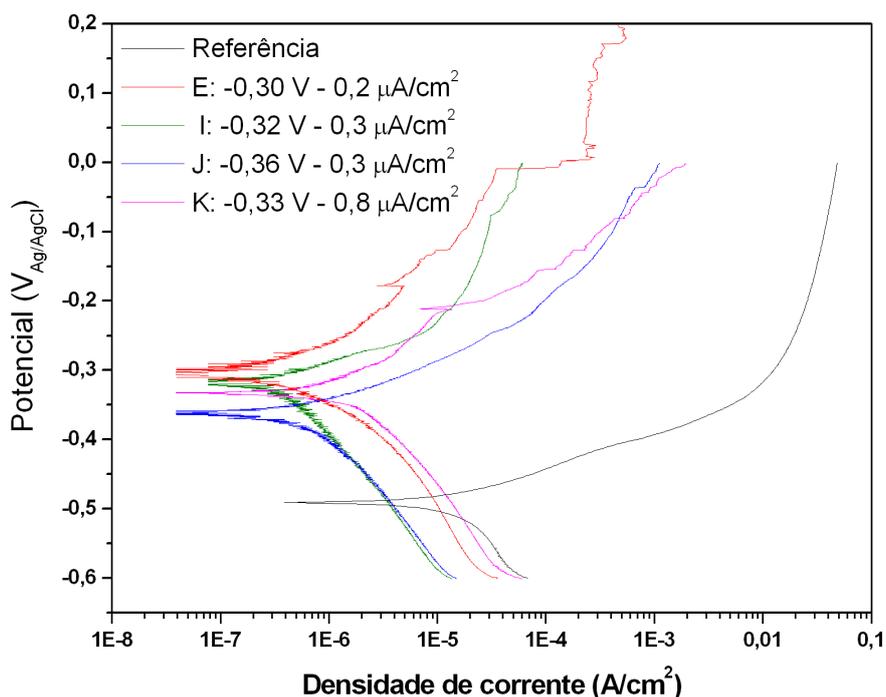


Figura 5.26 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para amostra de referência e experimentos E, I, J e K.

As Figuras 5.27, 5.28 e 5.29 apresentam o perfil dos elementos da superfície das amostras deste grupo de experimentos, em função da profundidade, e mostram que os filmes depositados na primeira etapa (3IP&D) tem aproximadamente $0,75 \mu\text{m}$ de espessura e apresentam interface de mistura com espessuras que variam de $\sim 0,25 \mu\text{m}$, para o experimento J, e $\sim 0,35 \mu\text{m}$, para o experimento K. A maior camada de mistura apresentada por este último experimento é provavelmente devido ao aquecimento das amostras causado pelo impacto dos íons durante a implantação por tempo superior aos demais. Este aquecimento favorece a interdifusão do cromo no ferro, e *vice-versa*, aumentando a espessura da camada de mistura atômica.

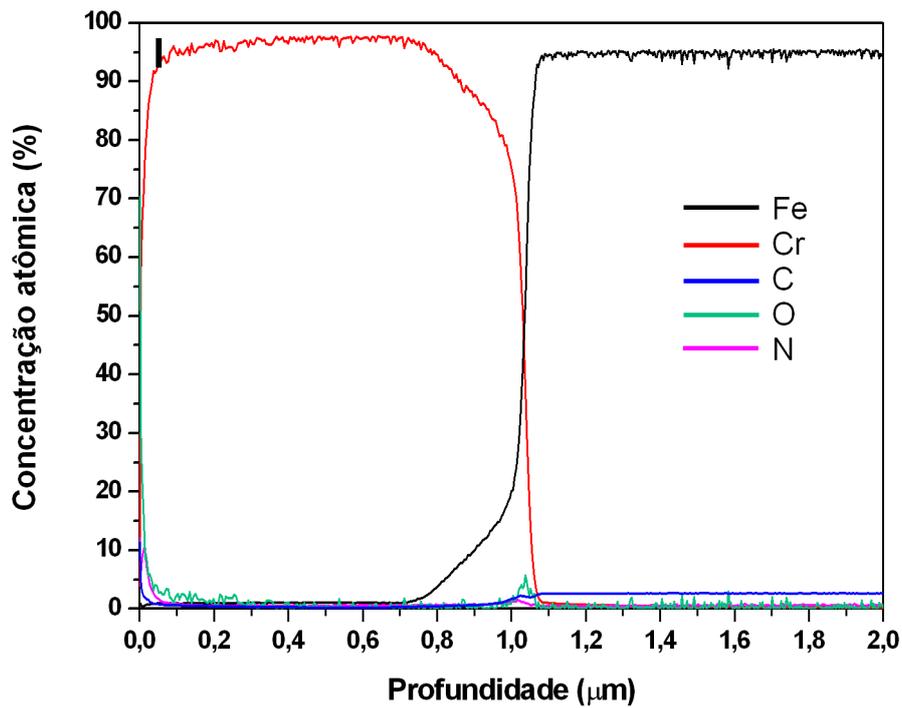


Figura 5.27 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento I.

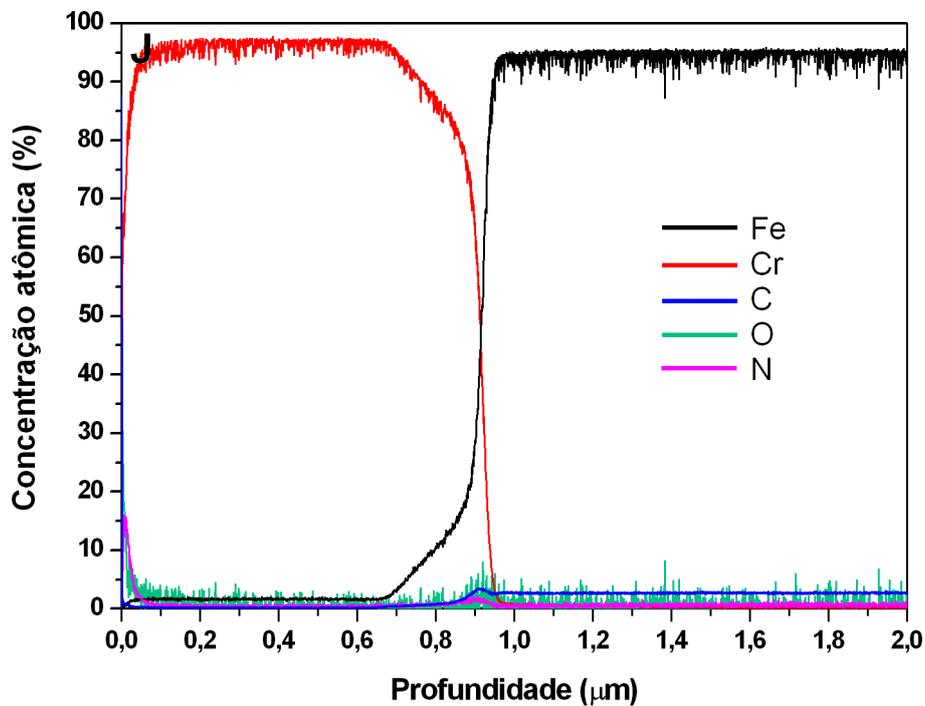


Figura 5.28 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento J.

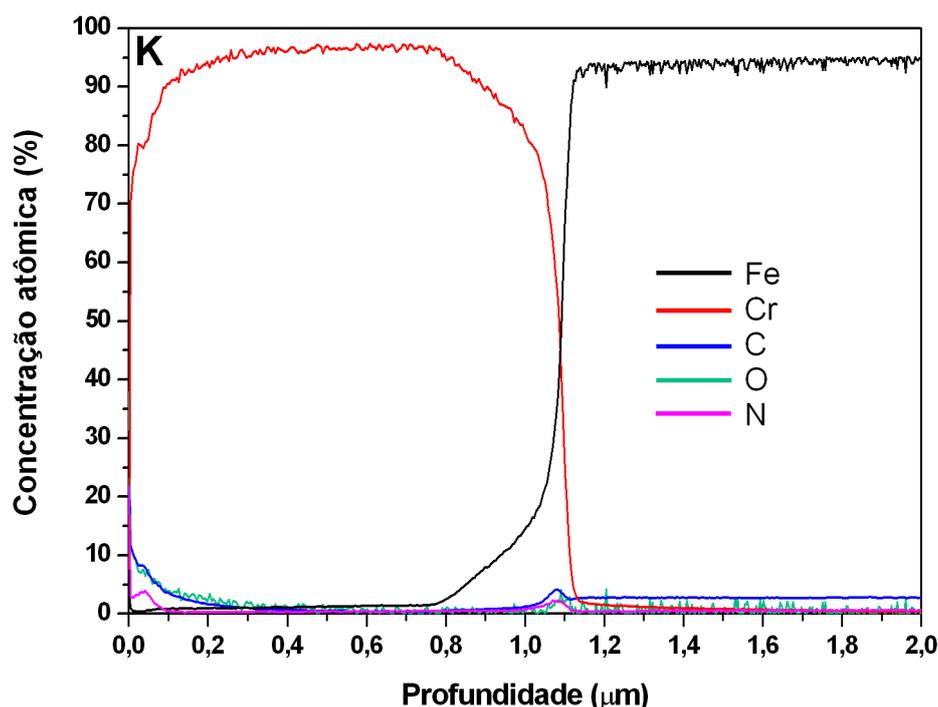


Figura 5.29 – Perfil de concentração dos elementos da superfície, em função da profundidade, para o experimento K.

Nas Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 é possível observar a profundidade alcançada pelos íons de nitrogênio após a implantação iônica. O pico de concentração do nitrogênio para as amostras dos experimentos I (3IP&D + 3IP N₂ por 1 h) e J (3IP&D + 3IP N₂ com 14 kV) foi de 10% e 15%, respectivamente e ambos apresentaram a mesma profundidade alcançada pelo nitrogênio, de 60 nm. O perfil de distribuição do nitrogênio nestas amostras é típico dos perfis de implantação iônica em que o processo de difusão não tem atuação expressiva. O pico de concentração é observado a alguns nanômetros de profundidade, diferentemente do perfil de concentração do nitrogênio apresentado pela amostra do experimento K (3IP&D + 3IP N₂ por 2 h), em que o pico é observado na superfície e o perfil é característico de perfis de difusão. O bombardeio iônico eleva a temperatura do substrato e favorece a difusão de nitrogênio na superfície. Neste experimento, o pico de concentração do nitrogênio foi de 20%, com profundidade de aproximadamente 70 nm. A

temperatura do porta-amostras em todos os experimentos ficou abaixo de 250°C.

Assim como nos ensaios de corrosão, o tratamento 3IP de nitrogênio posterior à deposição dos filmes de cromo por 3IP&D não resultou em melhores propriedades tribológicas para as amostras deste grupo de experimentos. Os filmes produzidos nas condições dos experimentos I (3IP&D + 3IP N₂ por 1 h) e J (3IP&D + 3IP N₂ com 14 kV) apresentaram valores de coeficiente de fricção muito semelhantes ao do filme sem 3IP posterior e podem ser vistos na Figura 5.33. O experimento K (3IP&D + 3IP N₂ por 2 h) foi o que apresentou resultado mais satisfatório. Até aproximadamente 600 voltas, o coeficiente de fricção foi baixo, próximo ao valor da referência. A partir de 600 voltas, pode-se observar grandes oscilações do coeficiente de fricção, resultado de fratura e rompimento do filme com formação de terceiro corpo na trilha, até aumentar e atingir valores próximos ao do filme sem tratamento 3IP posterior.

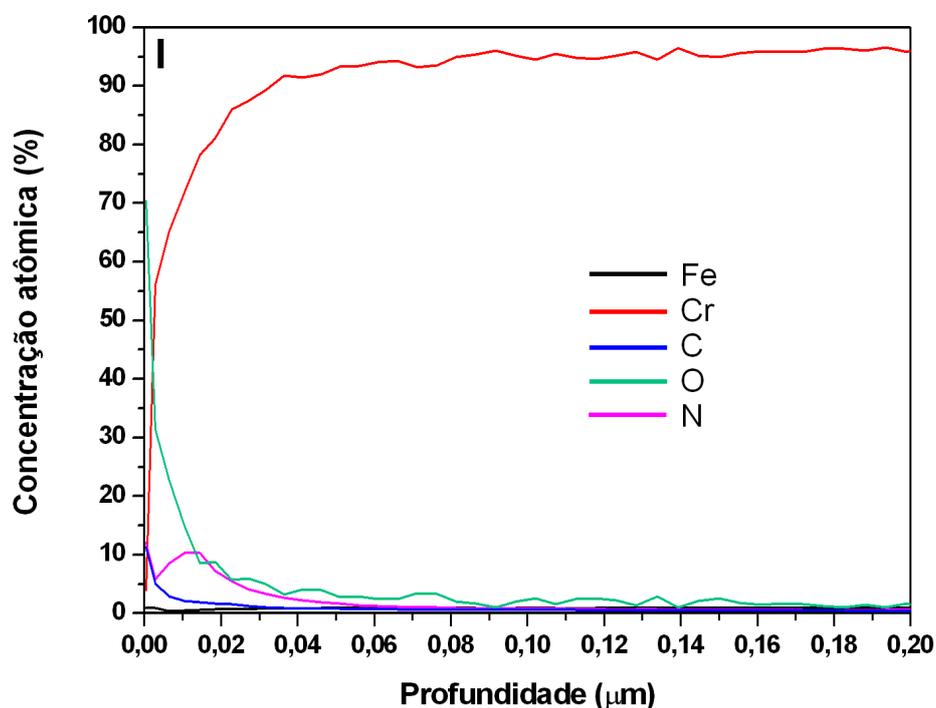


Figura 5.30 – Perfil de concentração dos elementos do filme, em função da profundidade, para o experimento I.

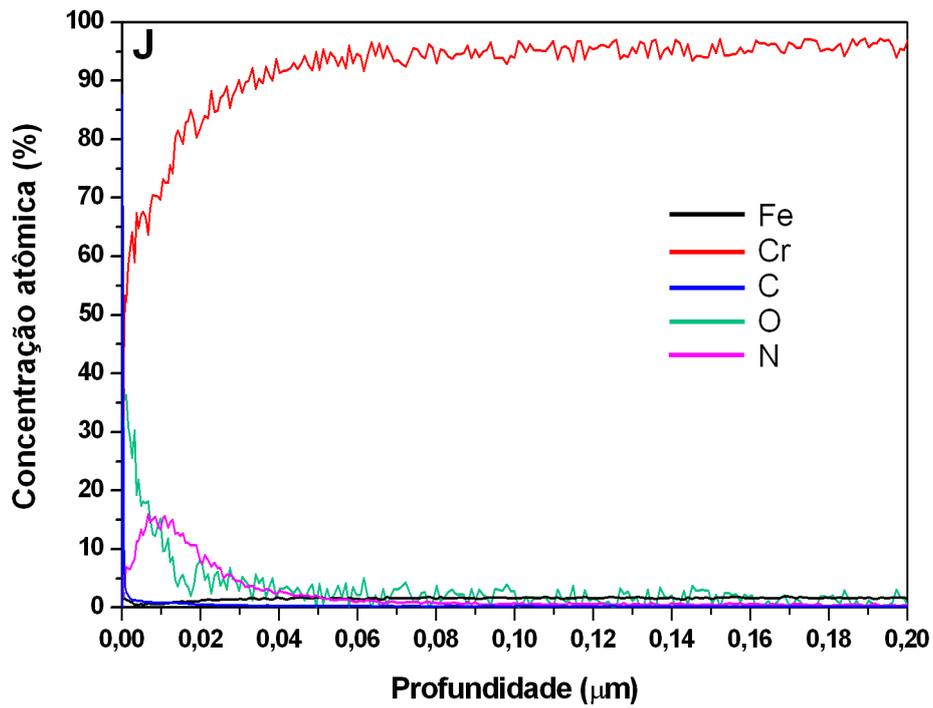


Figura 5.31 – Perfil de concentração dos elementos do filme, em função da profundidade, para o experimento J.

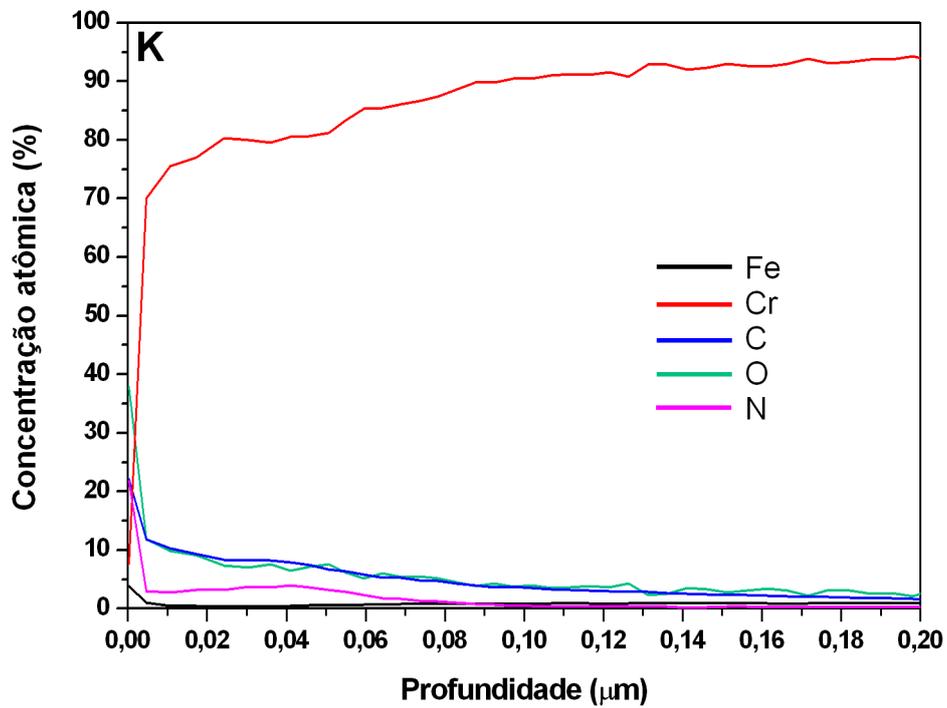


Figura 5.32 – Perfil de concentração dos elementos do filme, em função da profundidade, para o experimento K.

Medidas de dureza por nanoindentação foram realizadas apenas no filme tratado no experimento K (3IP&D + 3IP N₂ por 2 h) e mostraram que a dureza aumentou em 43% (9,0 GPa) em relação ao filme sem tratamento 3IP posterior (E – 6,3 GPa). Este aumento na dureza superficial pode ser responsável pela resistência ao desgaste apresentada pelo filme no início do ensaio tribológico. Sendo assim, dentre os três experimentos deste grupo, o experimento K (3IP&D + 3IP N₂ por 2 h) é considerado o melhor resultado em relação às propriedades tribológicas. Embora o tratamento 3IP posterior à deposição por 3IP&D não tenha melhorado as propriedades do filme, também não foi prejudicial. Como o filme com tratamento posterior (K) indicou ser mais resistente ao desgaste, este filme pode apresentar bom desempenho em aplicações que requerem contato em movimento relativo em meio salino corrosivo.

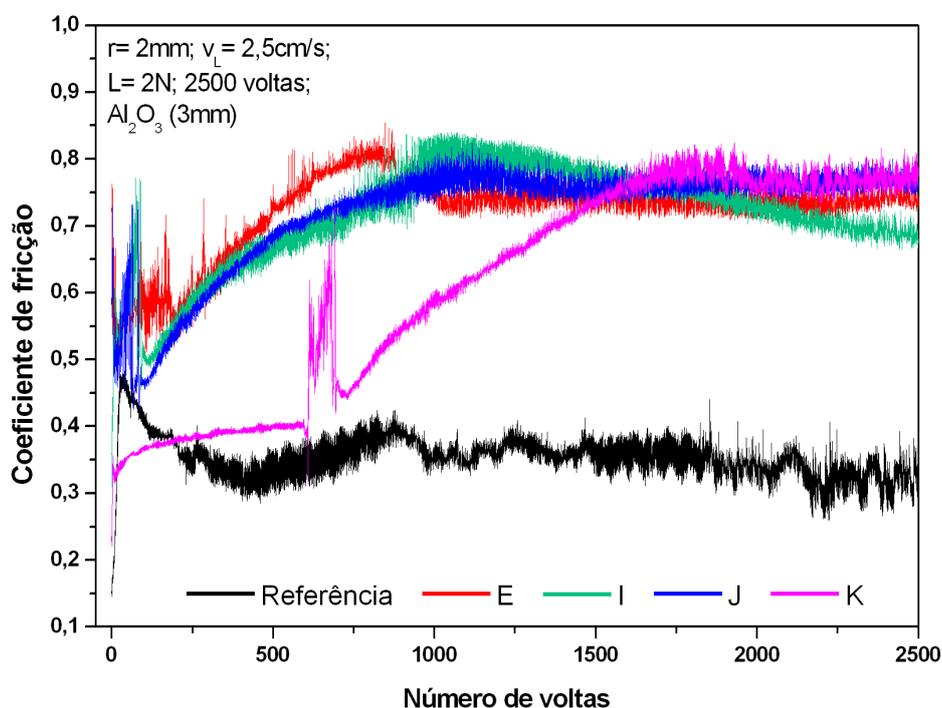
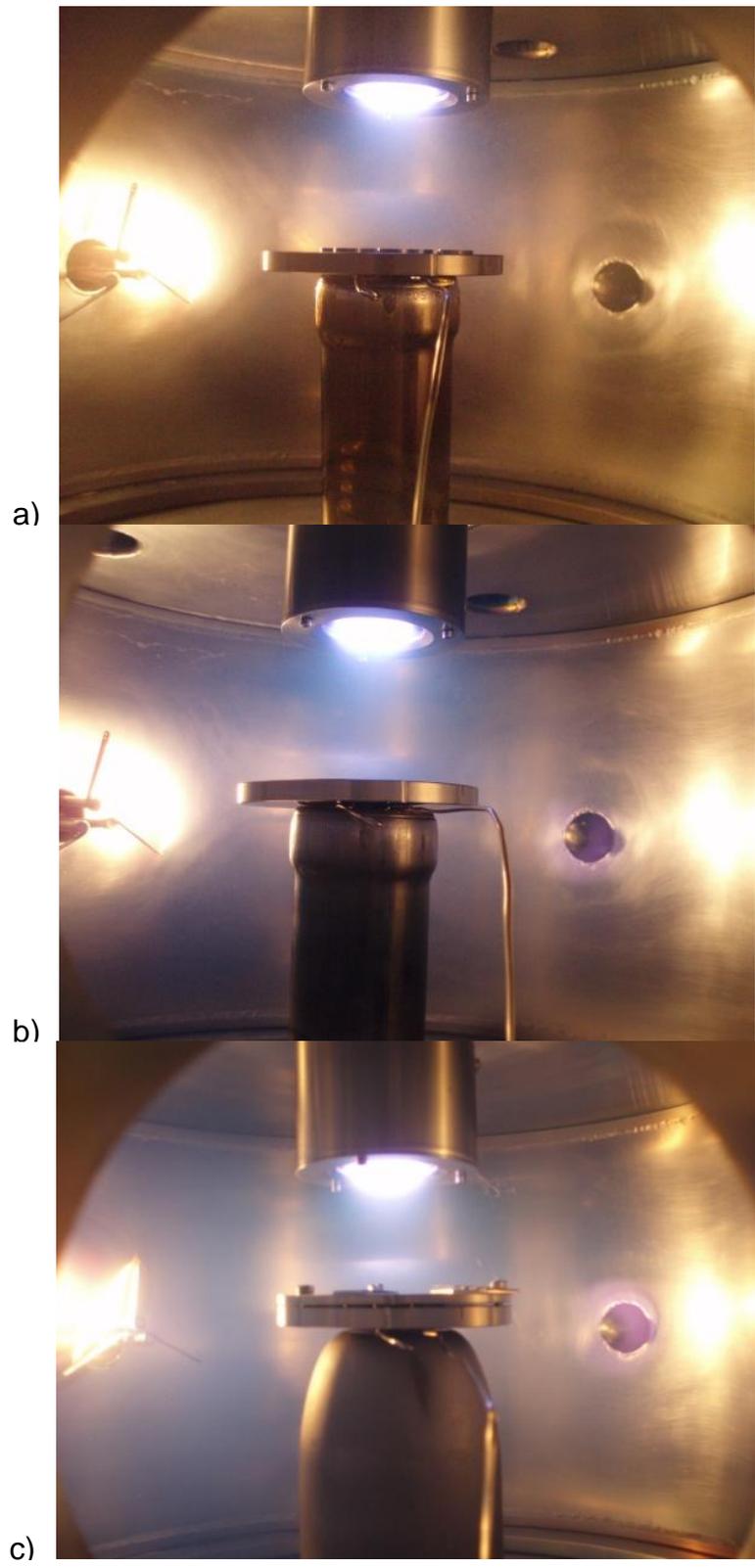


Figura 5.33 – Coeficiente de fricção, em função do número de voltas, para a amostra de referência e experimentos E, I, J e K.

Os experimentos realizados para este trabalho sugerem a possibilidade de deposição de filmes finos em três dimensões. Embora a emissão luminosa do filamento atrapalhe a visualização, durante os experimentos foi possível notar que o plasma produzido por descarga *glow* espalha a nuvem metálica (azul) produzida pelo *magnetron sputtering*, preenchendo a câmara com uma mistura de plasma de argônio e átomos metálicos. Na Figura 5.34 pode-se observar que a nuvem azul devido à emissão dos átomos de cromo se espalha mais na câmara com o aumento da potência da descarga *glow*.

Para comprovar este espalhamento, amostras de silício foram distribuídas em alguns pontos do interior da câmara, como as paredes laterais, o topo e o fundo da câmara e embaixo do porta-amostras, durante o experimento E. A Figura 5.35 mostra a fotografia destas amostras após o experimento. As amostras da parte superior da fotografia foram distribuídas pelas paredes da câmara e as amostras da parte inferior da fotografia foram dispostas sob o porta-amostras. Pode-se observar que houve deposição nas amostras das paredes da câmara de forma bastante homogênea, embora a deposição nas amostras sob o porta-amostras parece não ter sido homogênea e uniforme. A análise por EDS mostrou que o cromo está presente apenas na região escura das amostras, assim como o oxigênio (Figura 5.36). Na região mais clara, o EDS identificou apenas silício e oxigênio, além do carbono, contaminação presente na câmara de vácuo devido ao vapor de óleo da bomba difusora.

O processo de espalhamento da nuvem metálica no plasma ainda não foi estudado em detalhes. Vários ajustes e modificações devem ser feitos na câmara para obter deposições mais homogêneas e fornecer evidências reais.



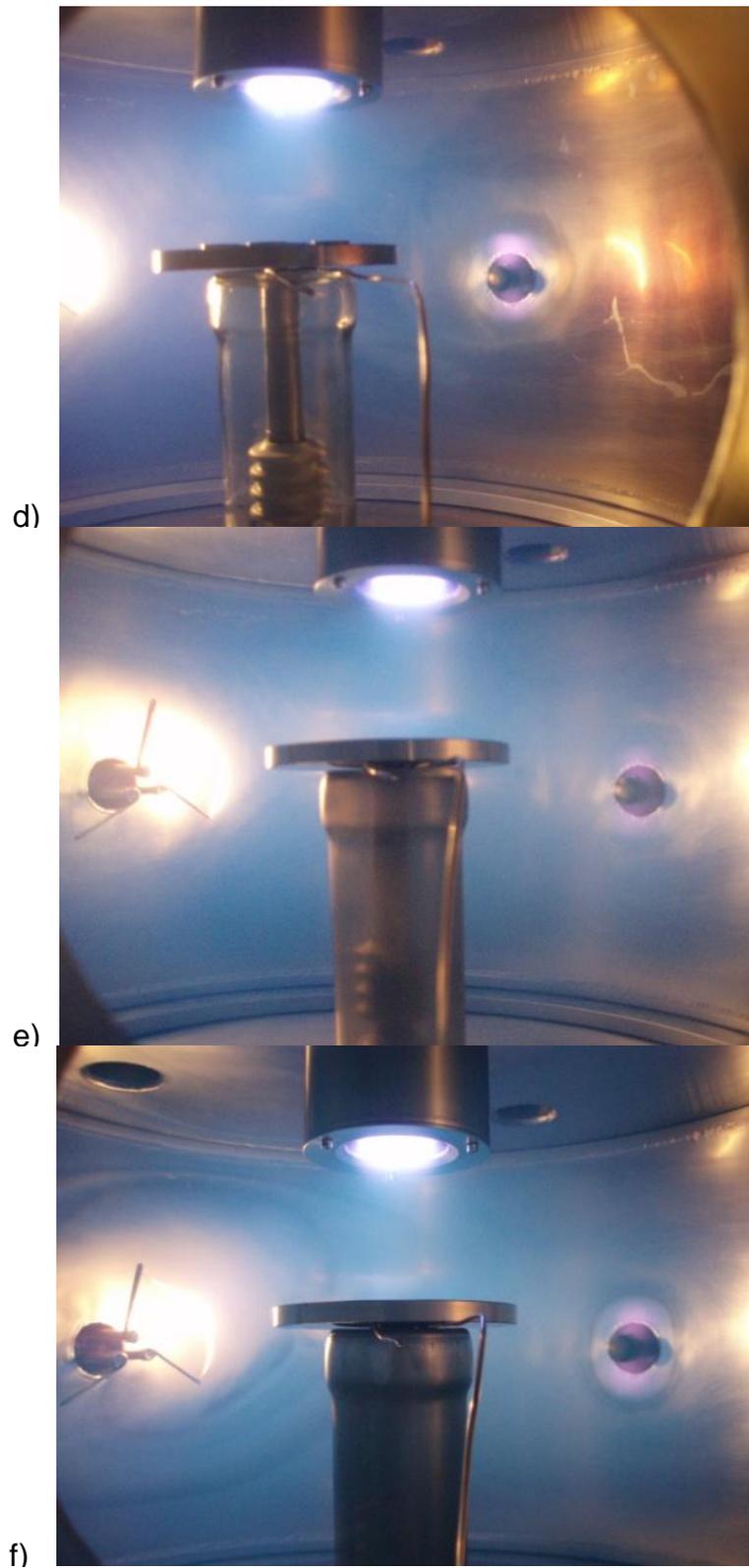


Figura 5.34 – Fotografias do espalhamento da nuvem metálica com o aumento da potência da descarga *glow*: a) 0 V/0 A, b) 100 V/0,4 A, c) 170 V/0,6 A, d) 200 V/0,75 A, e) 250 V/0,9 A, f) 320 V/1,5 A.

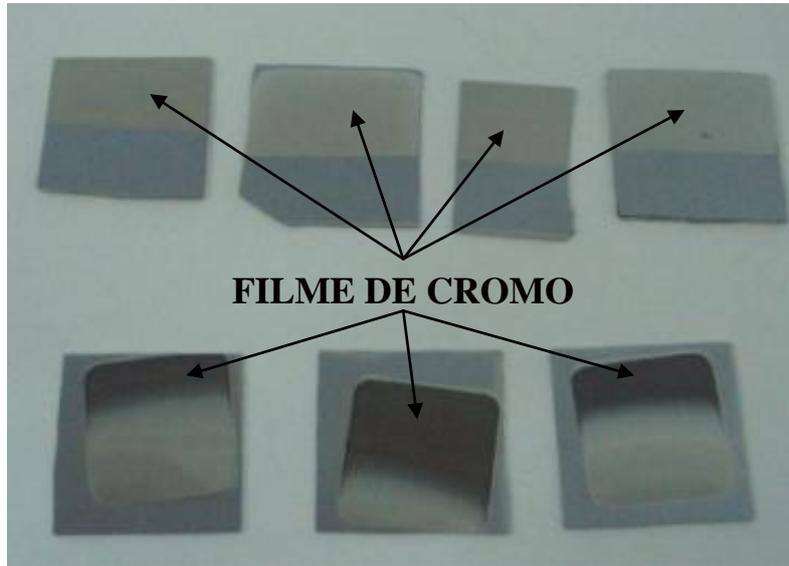


Figura 5.35 – Amostras de silício distribuídas pelo interior da câmara de vácuo.

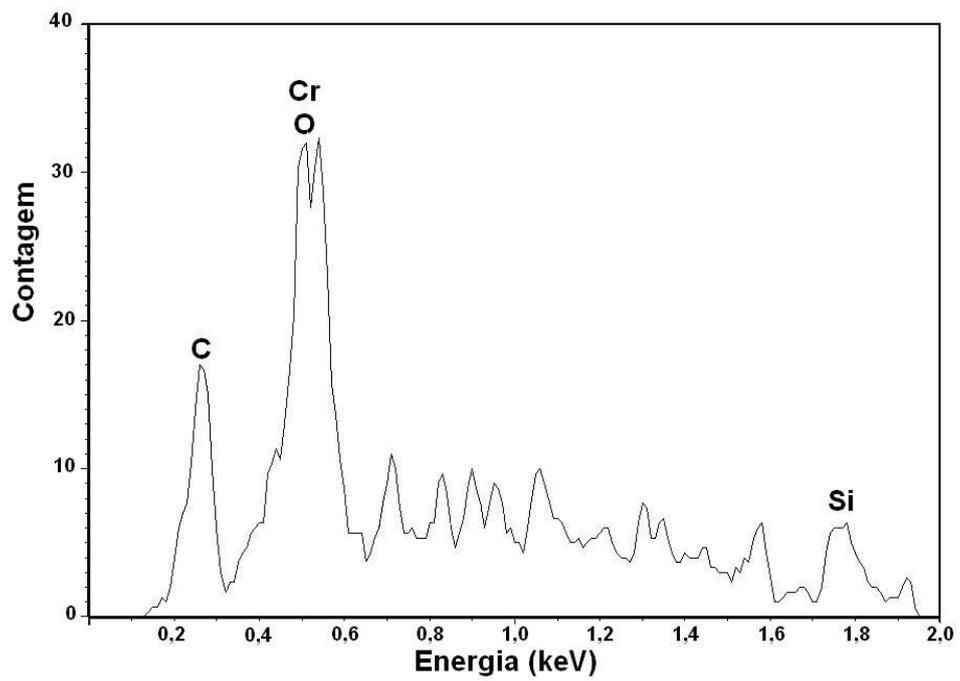


Figura 5.36 – Elementos presentes nas amostras de silício sob o porta-amostras.

6 CONCLUSÃO

O processo 3IP&D desenvolvido neste trabalho foi utilizado para produzir filmes finos de cromo em amostras de aço carbono SAE 1070 a fim de melhorar sua resistência à corrosão salina. A associação da implantação iônica por imersão em plasma produzido por descarga *glow* e a deposição por *magnetron sputtering* mostrou-se um método limpo e efetivo para deposição de filmes de cromo.

Os ensaios de corrosão mostraram que os filmes de cromo produzidos por 3IP&D resultaram em potenciais de corrosão mais nobres e menores densidades de corrente, melhorando a resistência à corrosão do aço carbono. O caráter hidrofóbico observado para os filmes produzidos por 3IP&D tornou a superfície das amostras menos suscetíveis à corrosão salina. Em termos de resistência à corrosão, os filmes produzidos por 3IP&D podem ser utilizados como substitutos de filmes de cromo produzidos por eletrodeposição, pois é um processo limpo e sem geração de resíduos tóxicos. Os resultados dos ensaios tribológicos mostraram um aumento do coeficiente de fricção e do desgaste e sugerem que estes filmes não apresentam desempenho satisfatório em aplicações que requerem contato em movimento relativo. Como os filmes não são totalmente removidos da pista de desgaste, um estudo sobre o comportamento do filme sob desgaste corrosivo pode ser desenvolvido. O perfil de concentração obtido por GDOES mostrou que o processo 3IP&D resulta em filmes bem aderidos à superfície do substrato devido à espessa camada de mistura na interface e que a difusão térmica ajuda a aumentar a espessura dessa camada. A espessura do filme pode ser aumentada com tempos de deposição/implantação mais longos ou com deposição extra somente com o *magnetron sputtering* após deposição/implantação do filme com maior adesão. O processo 3IP&D pode se tornar mais versátil se gases reativos forem misturados ao argônio.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

São apresentadas as seguintes sugestões para prosseguimento dos trabalhos, em face aos resultados já obtidos:

- Estudar o processo de difusão da nuvem metálica do MS no plasma de descarga *glow*;
- Quantificar os íons metálicos presentes na descarga produzida pelo sistema 3IP&D desenvolvido para este trabalho (utilizando espectroscopia óptica);
- Aplicar o método com diferentes materiais do alvo do MS e substratos;
- Aplicar o método utilizando gases reativos concomitantes com a deposição e utilizando aquecimento auxiliar no substrato;
- Expandir os estudos de implantação e deposição no desenvolvimento de um sistema HiPIMS/HiPPMS (*high power impulse/pulsed magnetron sputtering*), uma vez que todos os componentes necessários para desenvolver este sistema já existem no laboratório 3IP do LAP/INPE.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, A. P. R.; SANTANA, F. A.; ROSA, L. A. A.; CURSINO, S. A.; CODARO, E. N. A study on corrosion resistance of the Ti–10Mo experimental alloy after different processing methods, **Materials Science and Engineering C**, v. 24, n. 5, p. 693-696, 2004.
- ANDERS, A. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 9, p. 158-167, 1997.
- ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.
- ANDERS, A. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 156, p. 3-12, 2002.
- ANDERS, A. High power impulse magnetron sputtering and related discharges: Scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, n. 18-19, p. 2864-2868, 2010.
- ASHWORTH, V.; PROCTER, R. P. M.; GRANT, W. A. The Application of Ion Implantation to Aqueous Corrosion. In: HIRVONEN, J. K. (Ed.). **Treatise on Materials Science and Technology**. New York: Academic Press, 1980. v. 18, cap. 6, p. 189-190.
- ASTM Standards. **G 3 – standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing**, 1999.
- ASTM Standards. **G 99 – standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus**, 2000.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY (ATSDR). **ToxFAQs™ for Chromium**. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=61&tid=17>>. Acesso em 04 jan. 2011.
- BABA, K.; HATADA, R. Preparation and properties of metal-containing diamond-like carbon films by magnetron plasma source ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 196, p. 207-210, 2005.
- BAGLIN, J. E. E. Thin film bonding using ion beam techniques – a review. **IBM Journal of Research Developments**, v. 38, p. 413-422, 1994.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**, 1 ed. New York: John Wiley and Sons Inc. 1980. 856 p.

BERRY, R. W.; HALL, P. M.; HARRIS, M. T. **Thin film technology**. Princeton: Van Nostrand, 1968. 706 p.

BHUSHAN, B. **Principles and applications of tribology**, 2. Ed. New York: John Wiley and Sons Inc., 1999. 1020 p.

BOXMAN, R. L.; SANDERS, D. M.; MARTIN, P. J. **Handbook of Vacuum Arc science and Technology**. Park Ridge-N.J: Eds. Noyes, 1995.

BROWN, I. G.; MACGILL, R. A.; GALVIN, J. E. Apparatus for coating a surface with metal utilizing plasma source. U.S. patent 5,013,578, Berkeley: University of California, 1989.

BROWN, I. G.; GODECHOT, X.; YU, K. M. Novel metal ion surface modification technique. **Applied Physics Letters**, v. 58, p. 1392-1394, 1991.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: a ciência central**. 9. ed. São Paulo: Editora Prentice-Hall, 2005.

CABO, A. **Tratamientos termoquímicos asistidos por plasma**. In: *Processamiento de materiales por plasma*. Buenos Aires: CNEA, 2005. p. 141-157.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002. 589 p.

CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge process: sputtering and plasma etching**, New York: Wiley, 1980. 406 p.

CHEN, A.; QIU, X.; SRIDHARAN, K.; HORNE, W. G.; DODD, R. A.; HAMDÍ, A. H.; ELMOURSI, A. A.; MALACZYNSKI, G. W.; CONRAD, J. R. Chromium plating pollution source reduction by plasma source ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, p. 305-310, 1996.

CHEN, X.; RIETH, L.; MILLER, M. S.; SOLZBACHER, F. Pulsed laser deposited Y-doped BaZrO₃ thin films for high temperature humidity sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 142, n. 1, p. 166-174, 2009.

CHU, P. K. Recent applications of plasma-based ion implantation and deposition to microelectronic, nano-structured, and biomedical materials. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18-19, p. 2853-2863, 2010.

CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Capítulo 12 - propriedades das superfícies**. Disponível em

<<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=17&top=173>>
. Acesso em 18 ago. 2010.

CONRAD, J. R. Plasma source ion implantation: A new approach to ion beam modification of materials, **Materials Science and Engineering A**, v. 116, p. 197-203, 1989.

CONRAD, J. R.; DODD, R. A.; HAN, S.; MADAPURA, M.; SCHEUER, J.; SRIDHARAN, K.; WORZALA, F. J. Ion beam assisted coating and surface modification with plasma source ion implantation. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 8, p. 3146-3151, 1990.

CSM INSTRUMENTS, The tribology principle. Disponível em: <http://www.csm-instruments.com/en/Tribometer>. Acesso em 16 mar 2010.

DAVIS, J. R. Surface engineering of stainless steels. In: COTELL et al. (ed.). **ASM handbook, surface engineering**. C.A: ASM International, 1994. , v. 5, p. 741-761.

DEARNALEY, G. Practical applications of ion implantation in Ions Implantation Metallurgy. In: THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME CONFERENCE, 1979, New York, USA. **Proceedings...** New York: Metallurgical Society of AIME, 1979. p. 1-20. C.M. Preece and J.K. Hirvonen (eds.).

ENSINGER, W.; KLEIN, J.; USEDOM, P.; RAUSCHENBACH, B. Characteristic features of an apparatus for plasma immersion ion implantation and physical vapour deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 93, p. 175-180, 1997.

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).

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 1168 p.

GENTIL, V. **Corrosão**, 3. ed, Rio de Janeiro: LTC Editora, 1996. 345 p.

GHERIANI, R.; HALIMI, R.; BENSABA, R. Effect of substrate surface ion bombardment etching on reaction between chromium thin films and steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 49-52, 2004.

GLOW Discharge dot com. **Glow discharges**. Disponível em <<http://www.glow-discharge.com/>>. Acesso em 26 ago. 2010.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. Scanning electron microscopy and x-ray

microanalysis. 3 Ed., New York: Springer Science + Business Media, Inc., 2003. 689 p.

GRIGORE, E.; RUSSET, C.; SHORT, K.; HOEFT, D.; DONG, H.; LI, X. Y.; BELL, T. In situ investigation of the internal stress within the nc-Ti₂N/nc-TiN nanocomposites coatings produced by a combined magnetron sputtering and ion implantation method. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 744-747, 2005.

KAWAHARA, Y.; SASAKI, T.; FUJITA, S. Improvement of the conversion efficiency of the concentrator photovoltaic with the wavelength selective transmission thin film. **Current Applied Physics**, nov. 2010. Aceito.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, p. 159-172, 2000.

KIYOTAKA, W.; HAYAKAWA, S. **Handbook of sputtering deposition technology**: principles, technology and applications. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1992.

KUZE, E.; TERAMOTO, T.; YUKIMURA, K.; MARUYAMA, T. Contact angle of water on chromium nitride thin film prepared on three-dimensional materials by chromium plasma-based ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 158-159, p. 577-581, 2002.

KWON, S. C.; LEE, H. J.; KIM, J. K.; BYON, E.; COLLINS, G.; SHORT, K. Plasma processing for surface modification of trivalent chromium as alternative to hexavalent chromium layer. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 6601-6605, 2007.

LEI, M. K.; CHEN, J. D.; WANG, Y.; ZHANG, Z. L. Plasma source low-energy ion-enhanced deposition of thin films. **Vacuum**, v. 57, p. 327-338, 2000.

LEPIENSKI, C. M.; ODO, G. Y.; KUROMOTO, N. K. Introdução às modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies. In: BROTZEN, F.; PHARR, G.; LEPIENSKI, C. M. (Orgs.) **Propriedades nanométricas de superfícies, filmes finos e revestimentos**. (Apostila de curso proferido no 13º CBECIMAT – VI CEMEL – Curitiba – PR – 7 a 9 de dezembro, 1998).

LI, W. L.; FEI, W. D.; HANABUSA, T. Effect of deposition condition on residual stress of iron nitride thin films prepared by magnetron sputtering and ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 2847-2852, 2006.

MANIER, C. A.; THEILER, G.; SPALTMANN, D.; WOYDT, M.; ZIEGELE, H. Benchmark of thin film coatings for lubricated slip-rolling contacts. **Wear**, v. 268, n. 11-12, p. 1442-1454, 2010.

MANOVA, D.; GERLACH, J. W.; MÄNDL, S. Thin film deposition using energetic ions. **Materials**, v. 3, p. 4109-4141, 2010.

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/mtc-m17@80/2007/04.04.12.25>>. Acesso em: 02 mar. 2011.

METH, S.; SAVCHENKO, N.; KOLTYPIN, M.; STAROSVETSKY, D.; VIVA, F. A.; GROYSMAN, A.; SUKENIK, C. N. Corrosion studies of stainless steel protected by a TiO₂ thin film deposited on a sulfonate-functionalized self-assembled monolayer. **Corrosion Science**, v. 52, n. 1, p. 125-129, 2010.

MSPC. **Cromo.** Disponível em <http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_024.asp>. Acesso em 11 mar. 2010.

NAM, K. S.; LEE, K. H.; KWON, S. C.; LEE, D. Y.; SONG, Y. S. Improved wear and corrosion resistance of chromium(III) plating by oxynitrocarburising and steam oxidation. **Materials Letters**, v. 58, p. 3540-3544, 2004.

NIEH, S. K.; MATOSSIAN, J. N.; KRAJENBRINK, F. G. Plasma-enhanced magnetron sputtered deposition of materials. Los Angeles, CA: Hughes Aircraft Company, 1992. (U.S. patent 5,346,600).

OHRING, M. **Materials science of thin films**, 2 ed., San Diego: Academic Press, 2001. 794 p.

ONO, T.; UEMURA, M.; YATSUZUKA, M. Adhesion improvement of TiN film on tool steel by a hybrid process of unbalanced magnetron sputtering and plasma-based ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 257, p. 786-789, 2007.

PELLERIN, C.; BOOKER, S.M. Reflections on hexavalent chromium: health hazards of an industrial heavyweight. **Environmental Health Perspectives**, v.108, n. 9, p. A402-A407, 1996.

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.

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. 362 p.

POATE, J. M. Implantation Metallurgy – Metastable alloy formation. In: HERMAN, H. (ED.). **Treatise on Materials Science and Technology**. [S.l.]: Academic Press Inc., 1980. v. 18 p. 85-133.

RABINOWICZ, E. **The friction and wear of materials**, 2. ed, New York: J. Wiley & Sons Inc., 1995. 336 p.

ROSSNAGEL, S. M.; HOPWOOD, J. Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 12, n. 1, p. 449-453, 1994.

RUSET, C.; GRIGORE, E. The influence of ion implantation on the properties of titanium nitride layer deposited by magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 156, p. 159-161, 2002.

RUSET, C.; GRIGORE, E.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T.; ROSSI, F.; GIBSON, N.; DONG, H.; BELL, T. Characteristics of the Ti₂N layer produced by an ion assisted deposition method, **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, p. 698-703, 2003.

SCHOSER, S.; FORGET, J.; KOHLHOF, K. PIII-assisted thin film deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 93, p. 339-342, 1997.

SHIH, G. H.; ALLEN, C. G.; POTTER Jr, B. G. RF-sputtered Ge-ITO nanocomposite thin films for photovoltaic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 5, p. 797-802, 2010.

SILVA, L. L. G., UEDA, M., SILVA, M. M., CODARO, E. N., Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy treated by plasma immersion ion implantation process. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 8136-8139, 2007.

SMITH, D. L. **Thin film deposition: principle and practice**, 1 ed. New York: McGraw Hill, 1995. 616 p.

SOBAHAN, K. M. A.; PARK, Y. J.; KIM, J. J.; HWANGBO, C. K. Nanostructured porous SiO₂ films for antireflection coatings. **Optics Communications**, v. 284, n. 3, p. 873-876, 2011.

STREHLE S.; BARTHA, J. W.; WETZIG, K. Electrical properties of electroplated Cu(Ag) thin films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 11, p. 3320-3325, 2009.

SUBSTECH – Substances & Technologies. **Carbon steels**. Disponível em <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=carbon_steels&DokuWiki=a78e715ca31cc15ddb0a3d2665efe5b2>. Acesso em 04 jan. 2011.

TAN, S.; ZHANG, X.; WU, X.; FANG, F.; JIANG, J. Comparison of chromium nitride coatings deposited by DC and RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, out. 2010. Aceito.

THOMAE, R. W. Plasma-immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 139, p. 37-42, 1998.

TIAN, X. B.; CHU, P. K.; FU, R.; YANG, S. Q. Hybrid processes based on plasma immersion ion implantation: a brief review. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, p. 190-195, 2004.

UEDA, M.; MELLO, C. B.; BELOTO, A. F.; ROSSI, J. O.; REUTHER, H. Enhancement of surface properties of SAE 1020 by chromium plasma immersion recoil implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 257, p. 710-713, 2007.

WALTER, K. C.; SCHEUER, J. T.; MCINTYRE, P. C. ; KODALI, P.; YU, N.; NASTASI, M. Increased wear resistance of electrodeposited chromium through applications of plasma source ion implantation techniques. **Surface and Coatings Technology**, v. 85, n. 1, p. 1-6, 1996.

WEI, R. Development of new technologies and practical applications of plasma immersion ion deposition (PIID). **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18-19, p. 2869-2874, 2010.

WOLF, F. G.; SANTOS, L. O. E.; PHILIPPI, P. C. Formação e Dinâmica da Interface Líquido-Vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 2, p. 167-175, 2006.

YANG, Z.; HUANG, Y.; CHEN, G.; GUO, Z.; CHENG, S.; HUANG, S. Ethanol gas sensor based on Al-doped ZnO nanomaterial with many gas diffusing channels. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 140, n. 2, p. 549-556, 2009.

YE, Y.; CHEN, J; ZHOU, H. An investigation of friction and wear performances of bonded molybdenum disulfide solid film lubricants in fretting conditions. **Wear**, v. 266, n. 7-8, p. 859-864, 2009.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante o período do doutorado, de março de 2007 a fevereiro de 2011, foram publicados 14 artigos completos em periódicos e 37 trabalhos em anais de eventos, participação na organização de um evento internacional e realização do estágio de docência exigido pela CAPES.

A.1 Artigos completos publicados em periódicos

MELLO, C. B.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M.; GARCIA, J. A. Corrosion effects of plasma immersion ion implantation-enhanced Cr deposition on SAE 1070 carbon steel. *Surface & Coatings Technology*, 2011. Aceito.

OLIVEIRA, R. M.; **MELLO, C. B.**; SILVA, G.; GONÇALVES, J. A. N.; UEDA, M.; PICHON, L. Improved properties of Ti6Al4V by means of nitrogen high temperature plasma based ion implantation. *Surface & Coatings Technology*, 2011. Aceito.

FERNANDES, B. B.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.**; FERNANDES, P. B.; REUTHER, H.; RAMOS, A. S. Modification of Surface Properties of Ti-16Si-4B Powder Alloy by Plasma Immersion Ion Implantation. *Intermetallics*, v. 19, n. 5, p. 693-697, 2011.

MARCIANO, F.R.; BONETTI, L.F.; LIMA-OLIVEIRA, D.A.; **MELLO, C. B.**; UEDA, M.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Characterization of crystalline diamond incorporated diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, v. 19, p. 1139-1143, 2010.

MELLO, C.B.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R.M.; LEPIENSKI, C.M.; GARCIA, J.A. Surface modification of SAE 1070 by chromium using plasma immersion ion implantation and deposition. *Surface & Coatings Technology*, v. 204, n. 18-19, p. 2971-2975, 2010.

SILVA, G.; UEDA, M.; OTANI, C; **MELLO, C. B.**; LEPIENSKI, C.M. Improvements of the surface properties of Ti6Al4V by plasma based ion implantation at high temperatures. *Surface & Coatings Technology*, v. 204, p. 3018-3021, 2010.

VASCONCELOS, G.; COSTA, G. N.P.; CHAGAS, D. C.; **MELLO, C. B.**; ANTUNES, E. F. Covering Steel Surface with Carbon Black by CO₂ Laser. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 249-252, 2010.

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. Citações: Web of Science – 1; Scopus – 3.

ROSSI, J. O.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.**; MARCONDES, A. R.; TOTH, A.; SILVA, G. Short Repetitive Pulses of 50-75 kV Applied to Plasma Immersion Implantation of Aerospace Materials. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 37, p. 204-210, 2009. Citações: Web of Science – 2; Scopus – 2.

MELLO, C. B.; UEDA, M.; LEPIENSKI, C. M.; REUTHER, H. Tribological changes on SS304 stainless steel induced by nitrogen plasma immersion ion implantation with and without auxiliary heating. *Applied Surface Science*, v. 256, p. 1461-1465, 2009.

UEDA, M.; GERALDO, A. S.; **MELLO, C. B.**; LEPIENSKI, C. M. Plasma immersion ion implantation with auxiliary heating: application to SS304 stainless steel. *Physica Status Solidi. C, Conferences and Critical Reviews*, v. 5, p. 977-980, 2008. Citações: Scopus – 1.

SILVA, L. L. G.; UEDA, M.; CODARO, E. N.; **MELLO, C. B.**; LEPIENSKI, C. M. Effects of the high temperature plasma immersion ion implantation (PIII) of nitrogen in AISI H13 steel. *Journal of Materials Science*, v. 43, p. 5989-5997, 2008. Citações: Web of Science – 3; Scopus – 4.

UEDA, M.; **MELLO, C. B.**; BELOTO, A. F.; ROSSI, J. O.; REUTHER, H. Enhancement of surface properties of SAE 1020 by chromium plasma immersion recoil implantation. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms (Print)*, v. 257, p. 710-713, 2007. Citações: Web of Science – 1; Scopus – 1.

OLIVEIRA, R. M.; UEDA, M.; TAN, I. H.; HOSHIDA, L.; **MELLO, C. B.** Enhanced Mechanical and Tribological Properties of AISI 304 Stainless Steel by Using a Hybrid Nitriding Process. *Plasma Processes and Polymers*, v. 4, p. 655-659, 2007. Citações: Web of Science – 2; Scopus – 2.

BONOTTO, D. M.; **MELLO, C. B.** A combined method for evaluating radon and progeny in waters and its use at Guarani aquifer, São Paulo State, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 86, p. 337-353, 2006. Citações: Web of Science – 3; Scopus – 3.

MELLO, C. B.; UEDA, M.; BELOTO, A. F.; ROSSI, J. O.; MORENO, B. L. D. Estudo da implantação de cromo por recoil em silício por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25(4), p. 219-222, 2006.

SILVA, G.; UEDA, M.; ROSSI, J. O.; **MELLO, C. B.** Influência da implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio nas propriedades superficiais do aço inoxidável 304. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25(4), p. 223-225, 2006.

A.2 Trabalhos publicados em anais de eventos

CAMARGO, E. N.; SILVA, M. M.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.**; OTUBO, J.; RIGO, O. D.; REUTHER, H. Surface modification of Ni-Ti SMA by nitrogen plasma immersion ion implantation - tribological preliminary results. In: IX Encontro da SBPMat, Ouro Preto, 2010.

***MELLO, C. B.**; UEDA, M. Avaliação da corrosão da superfície de SAE 1070 após implantação iônica por imersão em plasma e deposição de cromo. In: I Workshop em Engenharia e Tecnologias Espaciais, São José dos Campos, 2010.

***MELLO, C. B.**; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M.; GARCIA, J. A. Corrosion effects of Plasma immersion ion implantation-enhanced Cr deposition on SAE 1070 carbon steel. In: 12th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, 2010.

***MELLO, C. B.**; UEDA, M.; GARCIA, J. A. Plasma immersion ion implantation-enhanced deposition: a novel method for Cr coatings. In: IX Encontro da SBPMat, Ouro Preto, 2010.

OLIVEIRA, R. M.; **MELLO, C. B.**; SILVA, G.; GONÇALVES, J. A. N.; UEDA, M. Improved properties of Ti6Al4V by means of nitrogen-hydrogen high temperature plasma based ion implantation. In: 12th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, 2010.

SILVA, G.; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M.; **MELLO, C. B.**; OTANI, C. Comparative study of tribological properties of the Ti6Al4V alloy treated by different plasma immersion ion implantation heating methods. In: IX Encontro da SBPMat, Ouro Preto, 2010.

UEDA, M.; SILVA Jr., A. R.; **MELLO, C. B.**; SILVA, G.; OLIVEIRA, V. S. Influence of residual oxygen in plasma immersion ion implantation processing of materials. In: 10th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology, Atenas, 2010.

UEDA, M.; SILVA Jr., A. R.; OLIVEIRA, V. S.; **MELLO, C. B.**; SILVA, G.; OLIVEIRA, R. M. Sub-atmospheric and low pressure air plasma immersion ion implantation applied to SS304, AL7075, Ti6Al4V and Si. In: 10th European

Conference on Accelerators in Applied Research and Technology, Atenas, 2010.

*UEDA, M.; SILVA Jr., A. R.; OLIVEIRA, V. S.; **MELLO, C. B.**; SILVA, G.; OLIVEIRA, R. M.; ROSSI, J. O. Subatmospheric and low pressure nitrogen plasma immersion ion implantation applied to SS304, Al7075, Ti6Al4V and Si. In: IX Encontro da SBPMat, Ouro Preto, 2010.

ANTUNES, E. F.; VASCONCELOS, G.; **MELLO, C. B.**; CORAT, E. J.; MASSI, M. Lubricant coatings from carbon nanotubes powder. In: VIII Encontro sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos de Carbono e Materiais Relacionados, Aracaju, 2009.

ANTUNES, E. F.; VASCONCELOS, G.; **MELLO, C. B.**; CORAT, E. J.; MASSI, M. Produção de Revestimentos lubrificantes sobre aços a partir de nanoestruturas de carbono e ferro por tratamentos a laser de CO₂. In: IX Workshop Anual de Pesquisa e Desenvolvimento do IEAv, São José dos Campos, 2009.

ARAGAO, E. C. B. B.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.** Formation of nanocrystals in a-Si/SiO₂ layer by plasma immersion ion implantation. In: XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBRAVIC), Campos do Jordão, 2009.

ARAGÃO, E.C.B.B.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.** Nanocrystalline Silicon Structures Obtained by Plasma Immersion Ion Implantation/Recoil Method. In: Latin Display, São Paulo, 2009.

BALDISSERA, S. C.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.**; LEPIENSKI, C. M. Corrosion resistance of CoCrMo alloy by plasma immersion ion implantation technique. In: 10th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation & Deposition, São José dos Campos, 2009.

COSTA, G. N. P.; VASCONCELOS, G.; **MELLO, C. B.**; ANTUNES, E. F. Propriedades tribológicas de revestimentos de negro de fumo aplicados com laser de CO₂. In: XI Workshop Anual de atividades do IEAV, São José dos Campos, 2009.

***MELLO, C. B.**; UEDA, M.; OLIVEIRA, R. M.; LEPIENSKI, C. M.; GARCIA, J. A. Enhancement of Surface Properties of SAE 1070 by Chromium Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. In: 10th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation & Deposition, São José dos Campos, 2009.

SILVA, G.; UEDA, M.; OTANI, C.; **MELLO, C. B.** Improvement of the surface properties of titanium by plasma based ion implantation in high temperatures. In: 10th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation & Deposition, São José dos Campos, 2009.

VASCONCELOS, G.; COSTA, G. N.P.; CHAGAS, D. C.; **MELLO, C. B.**; ANTUNES, E. F. Covering steel surface with carbon black by CO₂ laser. In: Seventh International Latin-American Conference on Powder Technology, Atibaia, 2009.

*HOSHIDA, L.; **MELLO, C. B.**; OLIVEIRA, R. M.; UEDA, M.; MASSI, M. Tribological properties of DLC deposited by magnetron sputtering and plasma immersion ion implantation and deposition. In: VII Encontro da SBPMat, Guarujá, 2008.

PILLACA, E. J. D. M.; MARCONDES, A. R.; OLIVEIRA, R. M.; UEDA, M.; KOSTOV, K. G.; **MELLO, C. B.**; SILVA Jr., A. R. Formação e caracterização de filme DLC mediante implantação iônica por imersão em plasma. In: XXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Joinville, 2008.

MARCONDES, A. R.; SILVA Jr., A. R.; **MELLO, C. B.**; PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M. Influência da largura de pulso e distância da tela na formação de DLC em PEUAPM tratado por 3IP. In: XXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Joinville, 2008.

MELLO, C. B.; MARCONDES, A. R.; SILVA Jr., A. R.; PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M. Formação de nanocristais de Si por implantação iônica por imersão em plasma de energia moderada. In: XXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Joinville, 2008.

***MELLO, C. B.**; UEDA, M.; GERALDO, A. S.; NASCIMENTO, D. P.; LEPIENSKI, C. M.; REUTHER, H. Tribological Effects of Plasma Immersion Ion Implantation Heating Treatments on SS 304 Stainless Steel. In: VII Encontro da SBPMat, Guarujá, 2008.

***MELLO, C. B.**; UEDA, M.; ROSSI, J. O.; OLIVEIRA, R. M. Implantação iônica por imersão em plasma (3IP): tecnologia de plasma aplicada ao tratamento de materiais. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, 2008.

SILVA, G.; OTANI, C.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.** Reduction of the friction coefficient of titanium alloy by nitrogen plasma immersion ion implantation. In: VII Encontro da SBPMat, Guarujá, 2008.

SILVA Jr., A. R.; MARCONDES, A. R.; **MELLO, C. B.**; PILLACA, E. J. D. M.; UEDA, M. Efeitos da variação de massa e área do alvo de aço inox na implantação iônica por imersão em plasma (3IP) de nitrogênio. In: XXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Joinville, 2008.

SILVA, M. M.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.** Pin-on-disk test of Ti-6Al-4V alloy treated by Plasma Immersion Ion Implantation at high temperature. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, 2008.

MARCONDES, A. R.; UEDA, M.; VILELA, W. A.; **MELLO, C. B.**; TOTH, A. Structural Modification of Ultra High Molecular Weight Polyethylene by Plasma Immersion Ion Implantation using Blumlein High Energy Pulser. In: 9th Brazilian Meeting on Plasma Physics, São Pedro, 2007.

MELLO, C. B.; UEDA, M.; BELOTO, A. F.; MENGUI, U. A. Formation of Si Nanocrystals into SiO₂-Si Interface by Plasma Immersion Ion Implantation. In: 9th International Workshop Plasma-Based Ion Implantation & Deposition, Leipzig, 2007.

***MELLO, C. B.**; UEDA, M.; BELOTO, A. F.; ROSSI, J. O. Implantação de cromo por recoil em matriz de aço SAE 1020 utilizando implantação iônica por imersão em plasma. In: XXVIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Natal, 2007.

NASCIMENTO, D. P.; UEDA, M.; SILVA, G.; **MELLO, C. B.**; LEPIENSKI, C. M. Parameters Variation Effects in PIII Implantation on the Surface Properties of the Stainless Steel. In: 9th Brazilian Meeting on Plasma Physics, São Pedro, 2007.

ROSSI, J. O.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.**; SILVA, G. Short repetitive pulses of 50-75kV applied to plasma immersion implantation of aerospace materials. In: 2007 IEEE Pulsed Power and Plasma Science Conference, Albuquerque, 2007.

SILVA, L. L. G.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.**; CODARO, E. N.. Effects of High Temperature Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) of Nitrogen in AISI H13 Steel. In: VI Encontro da SBPMat, Natal, 2007.

SILVA, L. L. G.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.**; LEPIENSKI, C. M. Effects of the Process Temperature of Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) of Nitrogen on Microstructure, Hardness and Wear Resistance of AISI H13 Steel. In: 9th Brazilian Meeting on Plasma Physics, São Pedro, 2007.

SILVA, M. M.; UEDA, M.; **MELLO, C. B.** Wear Resistance Study of Ti-6Al-4V Treated by Plasma Immersion Ion Implantation at Low and High Temperatures. In: VI Encontro da SBPMat, Natal, 2007.

UEDA, M.; GERALDO, A. S.; **MELLO, C. B.**; LEPIENSKI, C. M. Plasma immersion ion implantation with auxiliary heating: application to SS304 stainless steel. In: 9th International Workshop Plasma-Based Ion Implantation & Deposition, Leipzig, 2007.

UEDA, M.; SILVA, L. L. G.; GERALDO, A. S.; **MELLO, C. B.**; SILVA, M. M.; LEPIENSKI, C. M. Plasma Immersion Ion Implantation with Auxiliary Heating: Applications to SS304 and H13 Steels and Ti6Al4V. In: 9th Brazilian Meeting on Plasma Physics, São Pedro, 2007.

(Os trabalhos assinalados com * foram apresentados pela doutoranda.)

A.3 Organização de evento

UEDA, M.; BARROSO, J. J.; MELLO, C. B. 10th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation & Deposition. 2009. (Congresso).

A.4 Estágio de docência

Estágio de Docência cumprido conforme estabelecido pela Capes (120 horas) no Instituto Tecnológico de Aeronáutica, sob tutoria da Prof^a Dr^a Maria Margareth da Silva, nas disciplinas:

- MTM-17: Ciência e Engenharia de Materiais I, do Curso de Graduação em Engenharia Mecânica-Aeronáutica - 3º ano
- MTM-27: Ciência e Engenharia de Materiais II, do Curso de Graduação em Engenharia Mecânica-Aeronáutica - 3º ano
- MTM-15: Engenharia de Materiais I, do Curso de Graduação em Engenharia Aeronáutica - 3º ano.