



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

José Antonio Bernardino de Oliveira.

**Desenvolvimento de um sistema de
nitretação por plasma em fonte pulsada e
sua influencia sobre a nitretação do titânio**

Dissertação de Mestrado

Dissertação n° 65/PPGCEM

Agosto de 2010
Natal-RN

José Antonio Bernardino de Oliveira.

Desenvolvimento de um sistema de nitretação por plasma em fonte pulsada e sua influencia sobre a nitretação do titânio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Agosto de 2010
Natal-RN

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Oliveira, José Antônio Bernardino de.

Desenvolvimento de um sistema de nitretação por plasma em fonte pulsada e sua influência sobre a nitretação do titânio / José Antônio Bernardino de Oliveira. - Natal, 2010.

80 f. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Nitretação - Dissertação. 2. Nitretação por plasma - Dissertação. 3. Plasma - Dissertação. 4. Fonte pulsada - Dissertação. I. Alves Júnior, Clodomiro II. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 621.785.53



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
SISTEMA INTEGRADO DE GESTÃO DE ATIVIDADES ACADÊMICAS

EMITIDO EM 11/08/2010 14:38



DECLARAÇÃO

Declaramos, para os devidos fins, que o aluno **JOSE ANTONIO BERNARDINO DE OLIVEIRA** foi aprovado(a) na QUALIFICAÇÃO de DISSERTAÇÃO em PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS do Curso de MESTRADO, no dia 11/08/2010, no(a) sala de reuniões do CCET, UFRN, cuja banca examinadora fora constituída pelos professores:

Doutor (a) CLODOMIRO ALVES JUNIOR
(Presidente)

Doutor (a) CUSTODIO LEOPOLDINO DE BRITO GUERRA NETO
(Externo ao Programa)

Doutor (a) DANILO ALVES PINTO NAGEM
(Externo ao Programa)

A sua DISSERTAÇÃO intitulou-se:

Desenvolvimento de um sistema de nitretação por plasma em fonte pulsada e investigação da nitretação do Ti

Esta declaração não exclui o aluno de efetuar as mudanças sugeridas pela banca nem vale como outorga de grau de MESTRADO, de acordo com o definido na Resolução 072/2004-CONSEPE.

Natal, 11 de Agosto de 2010.


Wilson Acchar
Mat. Siapo: 011495642
Coordenador do PPGCEM

WILSON ACCHAR
COORDENADOR(A) PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SIGAA | Copyright © 2006-2010 - Superintendência de Informática - UFRN - (84) 3215-3148 - sistemas1b.info.ufrn.br

“Voltei-me, e vi debaixo do sol que não é dos ligeiros a carreira, nem dos valentes a peleja, nem tampouco dos sábios o pão, nem ainda dos prudentes a riqueza, nem dos entendidos o favor, mas que o tempo e a sorte pertencem a todos.”

Eclesiastes 9:11.

Agradecimentos

- ❖ A Deus que me capacitou, e ajudou e ajuda nesta longa jornada e a Jesus Cristo e ao Espírito Santo a quem devo tudo.
- ❖ A todos os familiares, principalmente a Pedro Pinheiro de Oliveira (pai), Cláudia Bernardino de Oliveira (mãe), que mais investiram em meu conhecimento e a minha estada aqui em Natal nos períodos em que mais precisei Daladier Bernardino de Oliveira e Claudio Eduardo Bernardino de Oliveira (irmãos), Maria Ana da Conceição Neta e Aleli Torres de Oliveira (cunhadas) por me receberem com muito carinho.
- ❖ Ao Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior pela orientação, confiança, incentivo, paciência e amizade, que foram qualidades cruciais para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.
- ❖ A minha noiva Dilcéia Maria da Cunha e a meus futuros sogros Daniel Francisco da Cunha e Maria Dantas da Cunha, e seus familiares que me receberam com carinho em sua família.
- ❖ Aos Professores Dr. Francisco Odolberto de Araújo, Dr. José Alzamir Pereira da Costa, Dr. Ortiz Salazar pela valorosa contribuição no meu desenvolvimento pessoal e profissional. Além disso, pelo bom relacionamento e sólida amizade que foi refletida em bons momentos de descontração.
- ❖ Ao professor Dr. Carlos Augusto de Azevedo do departamento de física da UERJ, que foi meu orientador em iniciação científica em física de Plasma Espacial, Professor Hélio Salim de Amorim do departamento de física da UFRN que foi o meu orientador no trabalho final do curso de licenciatura com o trabalho montagem de um laboratório geomagnético para fins didáticos,

Também aos professores, funcionários e amigos que apesar de não serem citados nominalmente não estão isentos do meu agradecimento.

- ❖ Aos Funcionários e Colegas da UFRN em que me ajudaram na realização deste trabalho. São eles: Mestre Vidraceiro Willians Pereira de Castro, e aos amigos e colegas que me ajudaram na conclusão do presente trabalho, meus sinceros agradecimentos.
- ❖ Aos professores do PPGCEM da UFRN que me transmitiram os conhecimentos necessários para adaptação de uma nova área.
- ❖ Aos secretários(as) desse programa que incansavelmente trabalhavam para manter a ordem e bom funcionamento do mesmo ao nosso favor.
- ❖ A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho com idéias, sugestões e críticas. Meu reconhecimento por isso.
- ❖ Ao CNPq e CAPES pelo investimento na minha capacidade.

RESUMO

A nitretação por plasma pulsado é uma solução utilizada atualmente na indústria metalúrgica para resolver problemas existentes anteriormente durante tratamento de peças usando plasma de tensão contínua. Esses problemas consistiam, principalmente, em efeito de bordas e abertura de arcos causados devido a não uniformidade de campos elétricos em superfície irregular. Através da variação da largura do pulso é possível reduzir estes efeitos. Entretanto, as variações de largura de pulso podem afetar drasticamente a população de espécies do plasma e, conseqüentemente, a microestrutura da camada nitretada final. Na literatura, pouco se sabe sobre o efeito dos parâmetros do processo nas propriedades das espécies do plasma e, conseqüentemente, nas propriedades superficiais. Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de nitretação com fonte pulsada com período fixo de 800 μ s e largura de pulso variável. Analisou a variação desses parâmetros sobre as propriedades da superfície nitretada quando se mantêm constantes a temperatura, composição do gás, fluxo, pressão e potência. Verificou-se que os valores da largura e tempo de repetição do pulso influem fortemente nas intensidades das espécies presentes no plasma. Além disto, foi observada a existência do efeito de borda para alguns valores de larguras de pulso, bem como variação na rugosidade e dureza superficiais.

Palavras-chave: nitretação, plasma, fonte pulsada.

ABSTRACT

The pulsed plasma nitriding is a solution currently used in the metallurgical industry to resolve problems earlier in the processing of parts by using plasma DC voltage. These problems consisted mainly of edge effect and opening arches caused due to non-uniformity of electric fields on uneven surfaces. By varying the pulse width can reduce these effects. However, variations in pulse width can drastically affect the population of the plasma species and hence the final microstructure of the nitrided layer. In literature, little is known about the effect of process parameters on the properties of the plasma species and, consequently, the surface properties. We have developed a system of nitriding with pulsed source with fixed period of 800 μ pulse width is variable. Examined the variation of these parameters on the properties of nitrided surface when keeping constant temperature, gas composition, flow, pressure and power. It was found that the values of width and pulse repetition time of considerable influence in the intensities of the species present in plasma. Moreover, we observed the existence of the edge effect for some values of pulse widths, as well as changes in surface roughness and hardness.

Keywords: nitriding, plasma source pulsed.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Plasma	22
2.2 Bainha Catódica	29
2.3 Região do Cátodo	33
2.4. Interação Íon-Superfície	34
2.5 Sputtering da Superfície	35
2.6. Descarga com Tensão Pulsada	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1. Câmara de nitretação	45
3.2. Sistema de vácuo	48
3.3. Fonte de tensão	49
3.4. Sistema de alimentação	50
3.5. Sistema EEO	51
3.6. Análise de Microdureza	52
3.7. Observação por microscopia de força atômica	53
Características	53
3.8. Estudo da nitretação	54
3.9. DRX	54
3.10. Preparação de amostras	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5. CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS	70
APÊNDICES	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – CURVA CARACTERÍSTICA DE CORRENTE ELÉTRICA VERSUS TENSÃO ENTRE DOIS ELETRODOS, NUMA DESCARGA ELÉTRICA EM GASES NA IGNIÇÃO DO PLASMA (C.ALVES, 2001).....	24
FIGURA 2.2 – (A) PERFIL VISUAL DO PLASMA DURANTE A DESCARGA LUMINESCENTE ANÔMALA; (B) INTENSIDADE LUMINOSA; (C) PERFIL POTENCIAL; (D) PERFIL DO CAMPO ELÉTRICO LONGITUDINAL; (E) PERFIL DA DENSIDADE DE CARGA ESPACIAL; (F) DENSIDADE DE CORRENTE DE ÍONS II E ELÉTRONS IE (C.ALVES, 2001; RIBEIRO, 2007).	26
FIGURA 2.3. ESPECTRO DE ENERGIA DE ÍONS INCIDENTES, GÁS N ₂ EM 37 PA E 500 V. (BERG, 1999).	30
FIGURA 2.4 - PRODUÇÃO DE ÍONS NA BAINHA CATÓDICA.(C.ALVES,1995). ...	31
FIGURA 2.5 - TROCA DE CARGA NA BAINHA CATÓDICA (C.ALVES,1995).	31
FIGURA 2.6- MECANISMO DE ELIMINAÇÃO DE ARCO CATÓDICO DEVIDO A PRESENÇA DE UM.....	38
PLASMA PULSADO (C. ALVES, 1995).	38
FIGURA 2.7 – CURVA DO CRESCIMENTO E DECAIMENTO POPULACIONAL DE DUAS ESPÉCIES FICTÍCIAS NO PLASMA QUANDO EXCITADO POR PULSO DE TENSÃO.	39
FIGURA 2.8 - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DA LINHA ESPECTRAL, CORRESPONDENTE AO N ₂ (C) B (337,1NM), COM A POTÊNCIA DE DESCARGA, PARA DIFERENTES TEMPOS APÓS A DESCARGA SER DESLIGADA (C. ALVES, 1995).	40

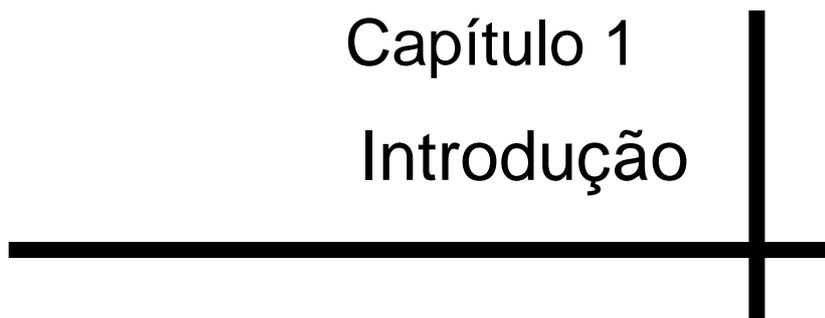
FIGURA 2.9 - DISTRIBUIÇÃO POPULACIONAL DOS NÍVEIS ENERGÉTICOS DO NITROGÊNIO, EM DIFERENTES TEMPOS DE REPETIÇÃO (T_{RP}) (C. ALVES, 1995).....	41
FIGURA.3.1 AMOSTRA SENDO NITRETADA (FOTO LABPLASMA).....	45
FIGURA 3.2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE NITRETAÇÃO IÔNICA COM FONTE PULSADA.....	46
FIGURA 3.3. FOTOGRAFIA DO REATOR DE NITRETAÇÃO A PLASMA (FOTO LABPLASMA).....	47
FIGURA 3.4. VISTA EXPLODIDA DO REATOR DE NITRETAÇÃO.....	48
FIGURA 3.4.1 FORMA NO OSCILOSCÓPIO DO PULSO TON EM 0,7 MS.....	49
FIGURA 3.5 FONTE DE TENSÃO PULSADA (FOTO LABPLASMA).....	50
FIGURA 3.6 – FOTOGRAFIA DO ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO QUE INCLUI O MONOCROMADOR, O SENSOR ÓPTICO, O SPECTRAHUB E O PC (FOTO LABPLASMA).....	51
FIGURA 3.7 – FOTOGRAFIA DE PARTE DO SISTEMA QUE APRESENTA A JANELA DO REATOR E A PONTA DA FIBRA ÓPTICA PRESA A UM SUPORTE (FOTO LABPLASMA).	52
FIGURA 3.8 – MICRODURÔMETRO (FOTO LABPLASMA).....	52
FIGURA 3.9. FOTO DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA “AFM”(CATALOGO DA SHIMADZU).	54
FIGURA 3.10. FOTO DE UM DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X (XRD-6000)	55
FIGURA 4.1. ESPÉCTRO OBTIDO POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA (OES), PARA PLASMA PULSADO EM DIFERENTES PERÍODOS DE PULSAÇÃO T_{ON} (LABPLASMA).	58

FIGURA 4.2 – INTENSIDADE DAS ESPÉCIES PARA OS DIFERENTES LARGURAS DE PULSO DE TENSÃO (LABPLASMA).....	59
FIGURA.4.3.FOTOGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS APÓS NITRETAÇÃO EM DESCARGA C.C E PULSADA (LABPLASMA).....	60
FIGURA 4.4 – (A) ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS –X COM INCIDÊNCIA RASANTE IGUAL A 5° PARA TODAS AS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO, (B) DETALHE DA REGIÃO TRACEJADA (LABPLASMA).....	61
FIGURA 4.5. MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS MEDIDAS NO CENTRO COM PULSOS TON DE A) 0,1 MS; B) 0,3 MS; C) 0,5 MS; D) 0,7 MS; E) D.C.(CORRENTE CONTÍNUA) E F) SEM TRATAMENTO (LABPLASMA).	62
FIG.4.6. GRÁFICO DAS MÉDIAS DAS MICRODUREZAS COM RELAÇÃO A LARGURA DE PULSO TON (LABPLASMA).....	64
FIG.4.7. MICROGRAFIA DA AMOSTRA EMBUTIDA DE TITÂNIO D.C. VISTA LATERALMENTE, OBSERVA-SE A ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA (LABPLASMA).	64

Lista de abreviaturas e símbolos

DC	Corrente contínua
A/V	Razão entre a área e o volume
W	Símbolo do titânio
T_{on}	Tempo de pulso de tensão ligada
T_{off}	Tempo de pulso de tensão desligada
T_{on} + T_{off}	Período total, pulso ligado e pulso desligado
e⁻	Representa o elétron
G	Partícula neutra de um gás
G⁺	Íon da mesma espécie acima
I (A)	Corrente medida em Ampère
V_p	Tensão ou Potencial de ruptura
V_{min}	Tensão ou Potencial mínimo
V (V)	Tensão ou Potencial
ms	milisegundos
mbar	Milibar (Pressão)
°C	Grau centígrados (Temperatura)
Y	Taxa de Sputtering
α	Constante de Proporcionalidade
M_i	Massa de Íon incidente
M_t	Massa do átomo do alvo
E	Energia do Íon incidente
U₀	Energia de ligação dos átomos da superfície
t_{rp}	Tempo de repetição entre os pulsos da fonte
(u.a)	Unidades arbitrárias (intensidade do equipamento OES)

Capítulo 1
Introdução



1 INTRODUÇÃO

Dentre os vários processos no qual o plasma é utilizado como fonte energética para modificação superficial, encontra-se a nitretação iônica. Essa técnica, patenteada por J.J.Egan em 1931 nos E. U. A. e por Berghaus em 1932 na Suíça, teve seu uso comercial iniciado apenas nos anos 60, com grande avanço na década de 70. Na literatura internacional, essa técnica recebe denominações como nitretação iônica (ion nitriding, nitriding ionic, ionitriding), nitretação em descarga luminescente (glow discharge nitriding) ou nitretação por plasma (plasma nitriding, nitriding in plasma). No passado, o seu uso industrial teve pouca aceitação no mercado pelo seu alto custo e dificuldades técnicas do equipamento. Essas dificuldades consistiam basicamente em aberturas de arcos elétricos e superaquecimento de partes das peças durante o tratamento. Com o advento da eletrônica de potência e da microeletrônica esses problemas foram quase que completamente resolvidos através do uso de fonte de potência pulsada. Atualmente os equipamentos de nitretação iônica são construídos com sistemas de aquecimento auxiliar e fonte de tensão pulsada controlados via microcomputadores (C. ALVES . 1995).

Com as fontes de tensão pulsada, é possível variar a temperatura do processo apenas com a alteração do intervalo entre pulsos, deixando constantes os demais parâmetros, como a tensão (média) e pressão. Pode-se ainda controlar o surgimento de arcos ou superaquecimentos variando-se a largura e/ou o tempo de repetição do pulso. Esses últimos processos são ajustados, na indústria, dentro de uma larga faixa de valores. Pode-se variar a razão entre a largura do pulso (t_{on}) e

tempo de repetição do pulso (t_{off}) mantendo constante o tempo total ($t_{on}+t_{off}$). Também é possível fixar a razão e variar o tempo total. Na prática o processo é controlado por microprocessadores que, ao identificar um arco ou superaquecimento de partes da peça, reajusta o pulso para novos valores de modo a manter constantes os demais parâmetros. Acontece que esse reajuste pode ocasionar modificações nas espécies do plasma os quais são responsáveis pela nitretação. Na indústria essa possibilidade não é considerada (C.ALVES,1995). O presente trabalho pretende mostrar que a variação do pulso tem conseqüências importantes sobre as espécies presentes no plasma e, conseqüentemente, sobre as propriedades da superfície nitretada.

Embora a maioria dos novos equipamentos de nitretação iônica possua fonte de tensão pulsante, pouco se pesquisou sobre a influência de duração e de repetição do pulso sobre as características da camada nitretada (K.T. RIE, 1991).

Existem divergências quanto às espécies ativas do plasma responsáveis pelo processo de nitretação iônica (K.T. RIE , 1989). Por isso vários modelos foram criados para explicar a cinética do processo (G.G. TIBBETS, 1974).

Nos últimos anos, varias pesquisas relacionadas com o diagnostico de plasma, durante a nitretação iônica, foram realizadas. Elas confirmam a importância das espécies neutras excitadas para o processo da nitretação iônica, como também a grande modificação populacional das mesmas durante a extinção do plasma (afterglow). Quando um plasma e extinto (afterglow), todas as linhas de emissão das espécies decrescem exponencialmente com o tempo. Algumas delas, especialmente as espécies excitadas, permanecem observáveis por vários milisegundos após a extinção do plasma (L. PETITJEAN, 1991), outras decaem em tempos bem

inferiores como é o caso das espécies N_2^+ , existindo em 100 μs da sua população inicial (R. HUGON ,1993).

Baseado nessa possibilidade surgiu a motivação deste trabalho. Ele pretende contribuir no conhecimento para a utilização de fontes DC (corrente contínua) pulsadas, referentes à aplicação da largura de pulso T_{on} que promove a variação na deposição dos produtos formados na atmosfera de plasma e que implicação tem essas variáveis sobre as características da camada nitretada. Utilizou-se como material de partida, para o estudo da influencia do pulso sobre a camada nitretada, discos de Titânio devido à dificuldade de se encontrar trabalhos relacionados à nitretação iônica em peças desse elemento utilizando-se fontes DC pulsada e porque é grande a importância industrial do Ti.

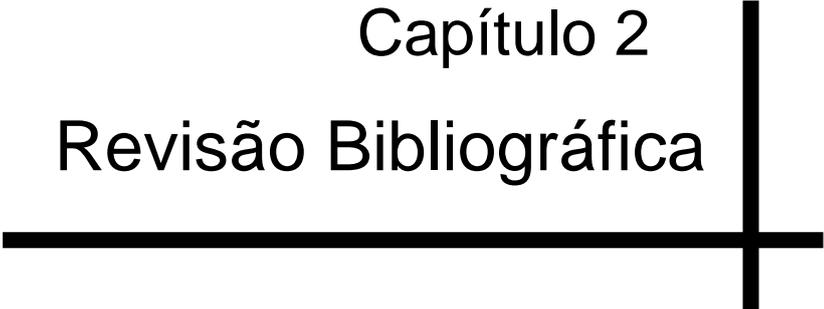
Assim, os objetivos deste trabalho são:

- ✓ Desenvolver uma fonte (corrente contínua) DC pulsada para o sistema de nitretação do laboratório.
- ✓ Fazer um estudo sistemático da nitretação em disco de titânio usando a fonte pulsada, com um T_{on} de 100 μs , 300 μs , 500 μs , 700 μs e comparar com o disco no estado virgem e no estado nitretado em (corrente contínua) DC.

Para tanto uma revisão bibliográfica sobre o tratamento de nitretação a plasma pulsado é realizado no capítulo 2. Em seguida é aprofundada a metodologia utilizada bem como detalhes da fonte de tensão construída, esquema no Apêndice A. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos tratamentos com amostras de titânio e as observações quanto o comportamento da deposição do plasma como na quantidade e na melhor deposição nas amostras e no capítulo 5 apresentadas as conclusões do mesmo para a confirmação dos resultados obtidos com o tratamento das amostras, e finalmente, têm-se um apêndice que direciona

uma série de trabalhos com a aplicação de tratamentos e suas adaptações, para obtenções em titânio melhorando e aperfeiçoando e aplicando em materiais com diversas finalidades desde implantes até microeletrônica.

Capítulo 2
Revisão Bibliográfica



2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plasma

O termo *plasma* é usado para descrever uma grande variedade de substâncias macroscopicamente indefinidas contendo muitas interações entre elétrons livres, átomos, radicais e moléculas, neutras e ionizadas, que exibe comportamento coletivo motivadas, principalmente, pelas forças de Coulomb. Nem todo o volume de plasma contém partículas carregadas, mas de qualquer modo, pode ser classificado como plasmas. Para se ter uma coleção de interação cargas e partículas neutras para exibir o comportamento do plasma, será necessário satisfazer certas condições, ou critérios, para a existência do plasma (HOWATSON,A.M.,1976).

A palavra plasma vem do grego e significa algo moldado. Foi aplicado pela primeira vez por Tonks e Langmuir, em 1929, para descrever a região do interior de um gás ionizado e brilhante produzido por uma descarga elétrica em um tubo, o gás ionizado como todo restante é eletricamente neutro. O plasma é o 4º estado da matéria, caracterizado por ser uma mistura de átomos, moléculas, íons atômicos e moleculares e ainda elétrons livres. Na média, um plasma é eletricamente neutro, sendo que qualquer desbalanceamento de carga resultará em forças elétricas que movem os portadores de modo a restabelecer o equilíbrio. Como resultado, a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos devem ser iguais à densidade de íons positivos. A quantidade de espécies neutras originais que se tornam íons quando o plasma está ativo é representado pelo parâmetro *grau de ionização*. Na escala própria, se esse plasma é caracterizado por um grau de ionização muito menor que a unidade, o mesmo é denominado *plasma frio*. Em geral as características do plasma diferem-se dependendo dos átomos e moléculas

constituintes, densidade, energia e grau de ionização. Definido assim, o estado de plasma representa 99,99% da matéria visível do universo (C.ALVES, 2001).

Num processo artificial, o plasma é formado quando um gás neutro entre eletrodos (cátodo e ânodo) é submetido a uma diferença de potencial que gera um campo elétrico, provocando a aceleração de elétrons livres. Esses elétrons ganham energia cinética e colidem com partículas neutras que cruzam o seu caminho transferindo sua energia. Esse impacto provoca a liberação um ou mais elétrons, que novamente são influenciados pelo campo elétrico e por sua vez colidem com outras partículas, ocasionando a ionização do gás. Esse efeito é bem representado pela equação:



onde “G” é a partícula neutra do gás, “G⁺” o íon da mesma e o símbolo “e⁻” representa o elétron. O efeito avalanche que aumenta o número de elétrons livres no ambiente gasoso provoca consequentemente o aumento da corrente elétrica. É possível estabelecer uma relação entre a corrente elétrica devido às colisões e a diferença de potencial entre os dois eletrodos no interior da câmara, como mostra a Figura 2.1 (C. ALVES, 2001).

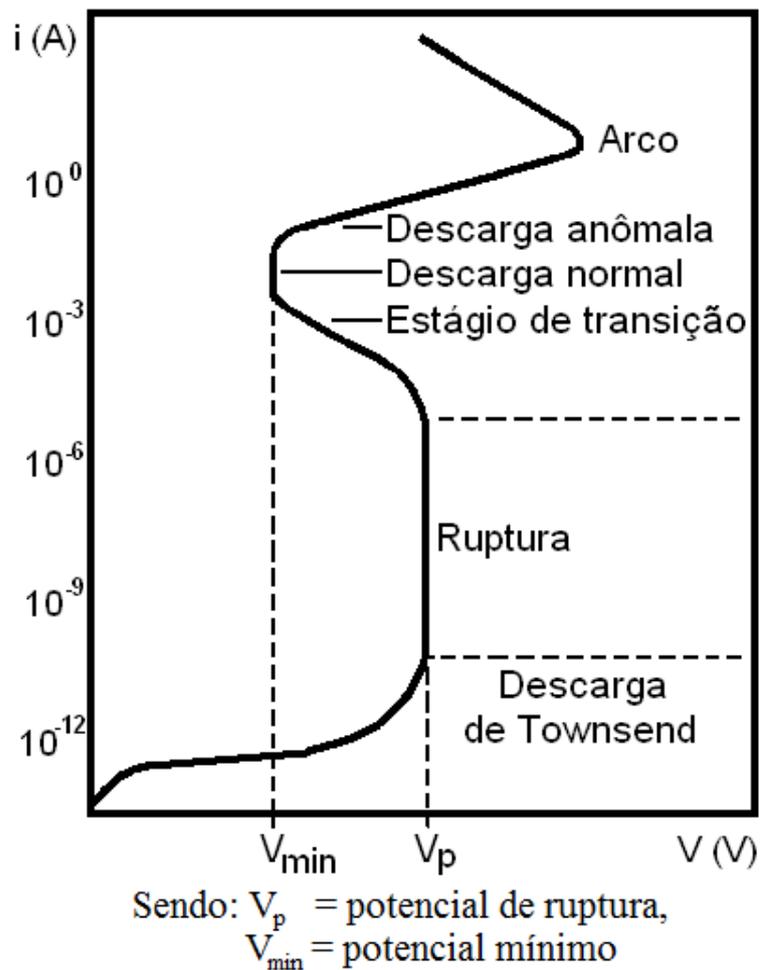


Figura 2.1 – Curva característica de corrente elétrica versus tensão entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases na ignição do Plasma (C.ALVES, 2001).

Esta curva possui três regiões distintas: na primeira a corrente é baixa porque é proporcional a velocidade com que os íons podem mover-se para os eletrodos. Nestas condições o gás comporta-se como mal condutor. A medida que a tensão aumenta, também aumentará a velocidade dos íons e elétrons, que serão neutralizados nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, decresce a taxa de aumento da corrente com a tensão. Se a diferença de potencial entre os eletrodos continua aumentando, a corrente experimentará um novo aumento devido à produção de elétrons adicionais, provocando uma avalanche de

cargas que corresponde a um potencial de ruptura V_p como resposta do circuito externo. Continuando-se a aumentar a tensão entre os eletrodos, a corrente aumentará porque elétrons adicionais são produzidos. Devido a esses elétrons adicionais uma avalanche de cargas é produzida um potencial de ruptura V_p que surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura, é denominada de descarga de “Townsend” (SOUSA, 2005).

Nestas condições íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o cátodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga auto-sustentada. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados para o cátodo e produzem novos elétrons secundários. Este processo continua até que uma descarga se torne auto sustentada. O gás se tornará brilhante e haverá uma queda de tensão até um patamar mínimo. Essa região é denominada de descarga normal. A corrente nessa descarga aumenta abruptamente para satisfazer ao circuito externo (C.ALVES,2001).

Quando a tensão é aumentada ainda mais, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da tensão para uma pressão constante. Esta região usada em processos de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e, portanto maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme, é denominada de região “anômala” (C.ALVES, 2001). Na descarga anômala, existe uma série de espaços escuros e luminosos que podem ser distinguidos pela distribuição de potencial, densidade de cargas e corrente, conforme mostrado na Figura 2.2.

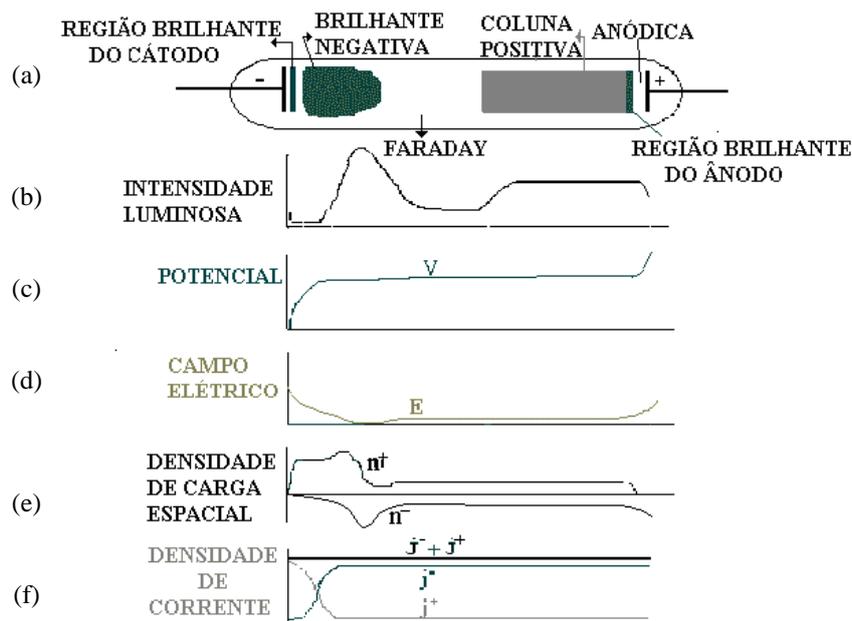


Figura 2.2 – (a) Perfil visual do plasma durante a descarga luminescente anômala; (b) intensidade luminosa; (c) Perfil potencial; (d) Perfil do campo elétrico longitudinal; (e) Perfil da densidade de carga espacial; (f) densidade de corrente de íons Li^+ e elétrons e^- (C.ALVES, 2001; RIBEIRO, 2007).

A região luminosa próxima ao cátodo é chamada de luminescência catódica. A cor da luminescência é característica do material do cátodo. Ela surge devida à excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. Entre o início dessa luminescência e o cátodo existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade, denominada de luminescência negativa. A luminescência negativa juntamente com a região catódica (cátodo e bainha) é responsável pela quase totalidade da queda de tensão aplicada entre os eletrodos, sendo aí onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações e excitações e produção de elétrons secundários. Num meio nitretante (mistura N_2/H), as reações mais frequentes na luminescência negativa são àquelas determinadas pelas colisões elétrons-moléculas, podendo ser assim classificados (PETITJEAN,1984):

Ionização - Os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons:



Para essas espécies, tem-se que o potencial de ionização é aproximadamente de 10eV. Os dois elétrons formados no processo podem ser acelerados, adquirindo energia suficiente para causarem novas ionizações (multiplicação de elétrons), ajudando na manutenção da descarga.

Excitação - Se a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização, poderá haver as seguintes excitações



onde * representa estados excitados.

Relaxação ou emissão - Após a excitação das espécies, haverá o decaimento dos elétrons para níveis menos energéticos, resultando na emissão de fótons :



Através da análise dessa luz emitida pela descarga é possível fazer um diagnóstico do plasma.

Dissociação - Outra importante reação que ocorre no plasma pela colisão de moléculas com elétrons energéticos é a dissociação. Dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de átomos neutros, excitados ou ionizados, para o caso particular do nitrogênio, tem-se:



Recombinação - Quando espécies ionizadas chocam-se com uma superfície, elétrons desta superfície são liberados, neutralizando as espécies pelos seguintes processos de recombinação :



2.2 Bainha Catódica

Na região da bainha concentra-se praticamente todo gradiente de potencial elétrico da descarga anômala. Os íons ao chegarem à interface plasma/bainha são acelerados pelo forte campo elétrico em direção à superfície, podendo sofrer colisões com as moléculas do gás neutro, durante o percurso bainha/cátodo. Os íons podem colidir trocando carga, resultando em íons térmicos lentos e espécies neutras energéticas. A distribuição de energia dos íons, nesta região, depende da pressão do gás. Para pressões muito baixas, o livre caminho médio das partículas é muito grande, permitindo que a maior parte dos íons colida com a superfície sem sofrer colisões durante o percurso bainha/cátodo (KERSTEN, 2001). Para a nitretação a plasma, em que a pressão de trabalho varia entre 0,5 e 10 mbar, poucos íons escapam dos choques com outras partículas e atingem o cátodo com máxima energia. BERG et al obtiveram o espectro dos íons incidentes em um plasma de N_2 (500 V e 0,37 mbar), como mostrado na Figura 2.3. O espectro reflete o efeito de uma grande secção de choques para colisões com troca de carga e também que a intensidade dos íons N_2^+ diminui para maiores energias enquanto a intensidade dos íons N^+ se mantém praticamente constante. Para energias próximas ao máximo valor da tensão aplicada, um pico bem definido é observado, característico de íons que entram na bainha sem experimentar colisões.

Adicionalmente, pode ser dito que os processos de colisões na bainha resultam em um alargamento da função de distribuição de energia na parte correspondente à menor energia, devido à diminuição da energia média dos íons (SOUSA, 2005).

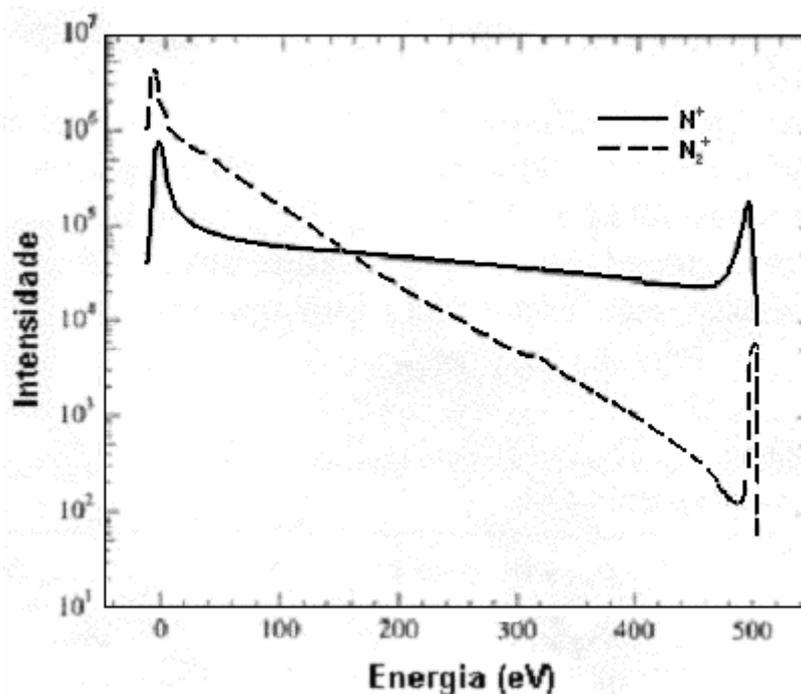


Figura 2.3. Espectro de energia de íons incidentes, gás N₂ em 37 Pa e 500 V. (BERG, 1999).

Como comentado anteriormente, na descarga anômala os íons na região catódica são acelerados contra o cátodo tendo como uma das consequências a ejeção de elétrons secundários da superfície. Estes elétrons secundários são acelerados para a luminescência negativa pela ação da queda de potencial existente na bainha catódica. Na bainha catódica, em razão do forte campo elétrico, os elétrons secundários adquirem grande energia cinética, podendo chegar ao limite correspondente à tensão máxima aplicada ao cátodo. Devido a essa grande energia, a seção de choque elétrons-molécula é pequena e ocorrem poucas colisões de ionização e excitação. É por isso que a bainha catódica é escura comparada com as regiões luminescentes. No entanto, os elétrons energéticos provenientes da bainha catódica, por colisões elásticas com os elétrons primários da região de luminescência negativa, transferem energia para estes, proporcionando as reações de ionização responsáveis pela manutenção da descarga, bem como as reações de excitação descritas no item anterior. Outros elétrons podem produzir colisões

ionizantes com as espécies neutras do gás antes de chegar na luminescência negativa. A Figura 2.4 ilustra estes eventos.

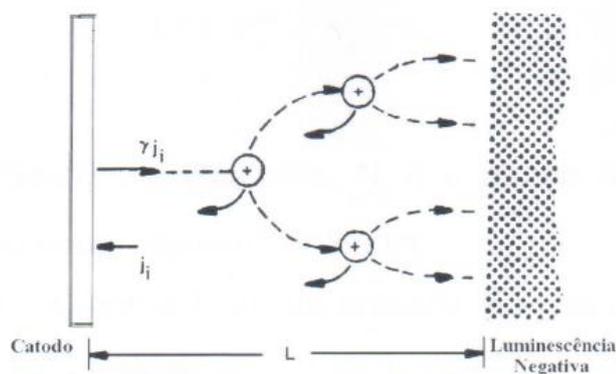


Figura 2.4 - Produção de íons na bainha catódica.(C.ALVES,1995).

Outro evento que pode ocorrer na bainha catódica é a troca de carga. Um íon, da luminescência negativa, chega à interface com a bainha catódica possuindo uma energia cinética desprezível quando comparada com a queda de tensão da bainha. Com a ausência de colisões, o íon é acelerado através da bainha e colide com uma energia equivalente à queda de tensão da bainha catódica. Entretanto, normalmente os íons colidem antes de chegarem ao cátodo. Quando essa colisão se dá entre um íon e um átomo ou uma molécula neutra, pode ocorrer transferência de carga, muitas vezes simétrica, deixando o íon neutralizado e a espécie neutra ionizada, como mostra a Figura 2.5 . Como consequência fundamental, o íon rápido tornou-se um átomo (ou molécula) rápido e o átomo (ou molécula) lento torna-se um íon lento.

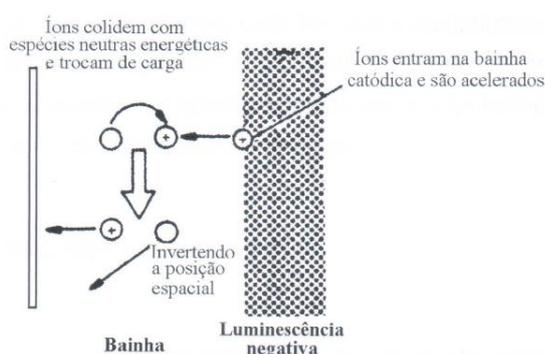


Figura 2.5 - Troca de carga na bainha catódica (C.ALVES,1995).

Para uma atmosfera de nitrogênio, as reações possíveis são as seguintes:



onde N^+ é um íon atômico de nitrogênio, N^* é o átomo de nitrogênio no estado excitado e N é o átomo neutro de nitrogênio (C. ALVES. 1995).

Por exemplo, para uma descarga em N_2 sob 2,1 mbar de pressão, tem-se um livre caminho médio para reação de troca de carga da ordem de 0,05 cm para a reação e 0,008 cm para a reação , para uma bainha catódica de 0,1 cm de espessura . Neste caso, o livre caminho médio do íon é menor que a espessura da bainha catódica e a possibilidade de formação de múltiplas trocas de cargas não podem ser desprezadas, pois a maior parte dos íons não é capaz de alcançar o cátodo sem ter realizado pelo menos uma colisão deste tipo (C.ALVES,1995).

Os íons são acelerados através da bainha catódica por uma curta distância antes de serem neutralizados. Os novos íons, gerados pela colisão, serão acelerados em direção ao catodo para promover o sputtering do mesmo. Este efeito é importante no processo de nitretação iônica porque modifica a distribuição de energia das partículas que bombardeiam o substrato. A distribuição de energia dos íons é influenciada não somente pela transferência de cargas, mas também por outras colisões elásticas e inelásticas (C. ALVES, 1995).

Para uma descarga auto sustentar, cada íon que é neutralizado no catodo deve ser substituído por outro, gerado numa colisão ionizante com os elétrons secundários. Caso tal evento não ocorra, o catodo drenará os íons da luminescência negativa, neutralizando-os, extinguindo a descarga (C. ALVES, 1995).

2.3 Região do Cátodo

O cátodo é a região mais importante no estudo de processos a plasma porque é nele onde se desenvolve a maioria dos eventos responsáveis pelas características da camada nitretada (C. ALVES,1995). Dentre estes eventos, destaca-se a emissão de elétrons secundários, o sputtering da superfície, a dissipação de calor pelo bombardeio das partículas, criação de defeitos na rede cristalina do cátodo (peça), deposição de nitretos, adsorção e a difusão de nitrogênio, quando um íon energético colide com a superfície do catodo, ele produzirá, além de elétrons secundários, sputtering dos átomos contaminantes ou da superfície do catodo. Ele pode também ser refletido pela superfície como íon de alta energia (colisão elástica) ou como uma partícula neutra. Quando uma partícula incide sobre uma superfície, um dos eventos possíveis é a ejeção de um elétron originalmente ligado a um átomo da superfície (C. ALVES,2001). O número de elétrons ejetados por partícula incidente é chamado de coeficiente de elétron secundário. A emissão de elétrons secundários é consequência do bombardeamento por íons, elétrons, fótons e espécies neutras. Para o bombardeio por elétrons, além dos elétrons secundários emitidos, os elétrons primários são muitas vezes espalhados elasticamente ou inelasticamente . A emissão dos elétrons secundários é fortemente dependente da presença de contaminantes ou de filmes depositados na superfície. Quando o bombardeio é realizado por íons, a taxa de emissão depende muito da condição da superfície. Carlston et al mostraram que para o bombardeamento com átomos de Ar (argônio) com planos cristalográficos (111), (100) e (110) em superfícies de Ni (níquel), Al (alumínio), Ag (prata) e Mo (molibdênio) há variação na taxa de emissão para as diferentes orientações cristalográficas (CARLSTON,1965). Hagstrum mostrou que a

taxa de emissão devido ao bombardeamento por íons de argônio em superfícies limpas de W é mais que o dobro da taxa de emissão em superfícies de W quando esta é coberta com uma monocamada de nitrogênio (HAGSTRUM,1961).

Se uma partícula neutra possui energia suficientemente alta, devido a choques com íons energéticos, ela pode causar a emissão de elétrons secundários durante o bombardeamento da superfície. Medned mostrou que a taxa de emissão de elétrons secundários devido a átomos neutros de argônio é significativa apenas para valores de energias superiores a 700 eV (MEDNED,1995).

A ejeção de elétrons devido ao bombardeamento com fótons é conhecida como fotoemissão. Para metais puros, a taxa de emissão depende da função trabalho do metal, isto é, da energia de ligação dos elétrons livres com o metal. Essa taxa é da ordem de 10^{-4} a 10^{-3} elétrons por fóton para frequências do visível até o ultravioleta. Como se vê, elétrons secundários podem ser emitidos de superfícies sólidas devido ao bombardeamento de elétrons primários, íons, partículas neutras e fótons. O somatório das diferentes taxas de emissão das partículas incidentes dará a taxa total de emissão de elétrons secundários (C.ALVES,1995).

2.4 Interação Íon-Superfície

Os eventos que ocorrem durante a interação do íon com as superfícies catódicas, expostas ao plasma, têm um efeito significativo nos resultados do tratamento. A importância de cada tipo de evento, na propriedade final da peça tratada, depende dos parâmetros utilizados no plasma. Na Figura 2 são mostrados esquematicamente os diversos fenômenos que podem ocorrer durante a interação íon-superfície (C. ALVES, 2001).

2.5 Sputtering da Superfície

O sputtering é definido como um processo de desarranjo e ejeção de átomos da superfície de um sólido devido a troca de momentum associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas (HUDIS,1972). Para haver sputtering na superfície de um material, é necessário que a espécie incidente possua uma energia maior ou igual a energia de ligação do átomo na superfície (energia de sublimação).

O número de átomos ejetados por íon incidente é definido como a taxa de sputtering, Y . Várias tentativas foram feitas no sentido de prever a taxa de sputtering teoricamente mas, devido a grande dependência da mesma com o estado em que se encontra a superfície bombardeada (orientação cristalográfica, contaminação, topografia, etc), torna-se difícil tal previsão. O modelo de Sigmund é hoje o que mais se ajusta aos dados experimentais para superfícies monoelementares, livre de contaminação e com incidência normal das espécies incidentes. De acordo com Sigmund, a taxa de sputtering para íons com energias inferiores a 1 keV é dada por (AHMED,1987) :

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \frac{E}{U_0} \quad (2.20)$$

onde M_i é massa do íon incidente; M_t é a massa do átomo do alvo; E , a energia do íon incidente; U_0 é a energia de ligação dos átomos da superfície e α uma constante de proporcionalidade.

Esta expressão para Y mostra que a taxa de sputtering aumenta linearmente com a energia do íon incidente. Na prática, a taxa de sputtering depende das massas relativas dos átomos dos projéteis e do alvo (catodo), da energia das partículas incidentes, da estrutura e orientação cristalográfica do alvo, do material do alvo, do ângulo de incidência das partículas, da morfologia da superfície e da pressão do gás.

Para bombardeamento entre sólidos multielementares e não-metais e/ou bombardeamento com íons que reagem quimicamente com os átomos da superfície bombardeada, o sputtering é influenciado por vários processos (BETZ,1983).

O estudo do sputtering de alvos multielementares é de grande importância em todos os processos de deposição por plasma, uma vez que é através dele que se pode obter um filme uniforme ou mesmo selecionar alguns materiais de interesse durante a deposição (C.ALVES,1995).

Geralmente a remoção de átomos de uma superfície por sputtering não ocorre uniformemente sob a área bombardeada. Assim, durante o sputtering, a superfície desenvolverá uma topografia que é totalmente diferente daquela do estado original (C.ALVES,1995).

Numa superfície lisa monocristalina, pequenos traços de impurezas ou defeitos da superfície podem causar diferenças locais na taxa de erosão. Para uma superfície policristalina, as diferentes taxas de sputtering devidas aos componentes e orientações cristalográficas dos grãos fazem com que a topografia original da superfície também seja modificada (BEHRISCH, 1983).

2.6 Descarga com Tensão Pulsada

Devido aos problemas relacionados com abertura de arco, várias soluções foram propostas. Uma delas se baseia na detecção do arco e sua interrupção o mais rápido possível. A detecção seria efetuada através da medida da variação da corrente com o tempo (C. ALVES, 1995).

Uma abrupta variação da corrente com o tempo significa a presença de arco e, num tempo muito curto, a corrente seria cortada, evitando assim a sua continuidade. Esta solução não foi muito boa porque mesmo este curto tempo não seria suficiente para evitar danos no material quando a potência utilizada era alta (JONES, 1973). Uma outra solução foi a utilização de fonte de tensão retificada, com uma frequência de 120 Hz, a qual tinha como objetivo evitar o arco em vez de extinguir como no experimento anterior. Esta solução também não foi a melhor por causa do tempo em que o pulso retificado levava para atingir a tensão de ruptura para restabelecer a descarga. Finalmente foi utilizado na geração de potência um sistema de chaveamento transistorizado com frequências entre 1KHz e 10KHz (VERMA, 1985).

Com uma frequência como a utilizada nestes equipamentos, praticamente nenhum arco pode se desenvolver, se as seguintes condições forem preenchidas:

- A forma do pulso deve ser quadrado, de forma a permitir um salto na tensão de zero para a tensão de descarga;
- O tempo de duração do pulso ou largura do pulso deve ser menor que o tempo de desenvolvimento do arco, por exemplo, menor que 0,1 ms. Desta maneira toda a carga na região de plasma confinado será dispersa, restaurando o equilíbrio de cargas, Figura 2.6;
- O tempo de repetição do pulso ou pausa do pulso deve ser pequeno o suficiente para permitir uma fácil ignição da descarga para o próximo pulso;

- A razão entre a largura e a pausa do pulso deve ser variável, de forma a controlar a potência de entrada e assim controlar a temperatura da peça. Para maior pausa, menor a potência média fornecida e conseqüentemente menor a temperatura;
- Se necessário, o corte na corrente deve ser possível durante cada pulso;

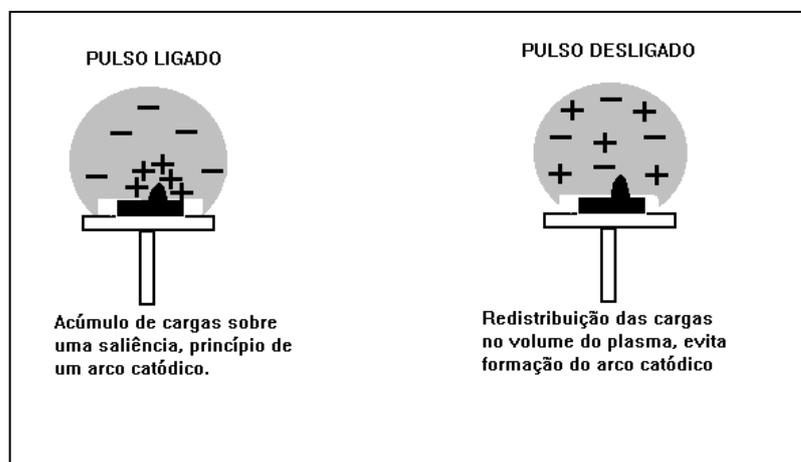


Figura 2.6- Mecanismo de eliminação de arco catódico devido a presença de um plasma pulsado (C. ALVES, 1995).

Quando uma fonte de tensão pulsada usada para geração de plasma é ligada, a população de todas as espécies começa a crescer numa forma exponencial. Quando o pulso é desligado, as espécies do plasma começam a decair para seus estados fundamentais. As diferentes espécies do plasma possuem diferentes taxas de decaimentos. Imaginamos agora uma repetição de todo o pulso, isto é, em um período completo. Se existem duas espécies atuando no plasma com um comportamento de crescimento e decaimento populacional diferente como ilustrado na Figura 2.7, podemos observar a relação entre os tempos de pulso ligado e pulso desligado de tal forma que apenas uma das espécies exista em maior quantidade (C.ALVES,1995).

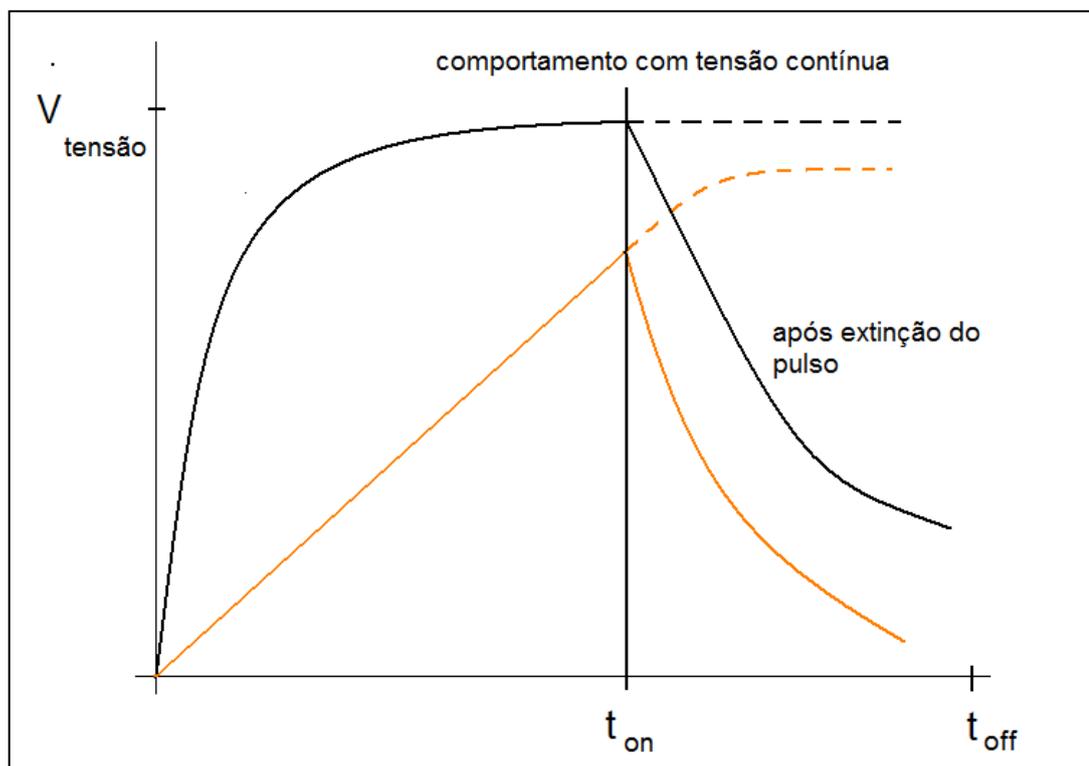


Figura 2.7 – Curva do crescimento e decaimento populacional de duas espécies fictícias no plasma quando excitado por pulso de tensão.

Como mostrado na Figura 2.7, selecionou-se um tempo de pulso ligado (t_{on}) de modo que a espécie 1 tivesse o máximo populacional e a espécie 2 estivesse ainda em crescimento. E o tempo de repetição de pulso foi tal que as espécies decaíram integralmente (C. ALVES, 1995).

Toda região temporal após o desligamento da fonte, isto é, após a extinção da descarga, é conhecida como “afterglow”. Já existem alguns estudos em regime de afterglow. Hugon et al estudaram a variação da intensidade da linha espectral do N_2^+ , em diferentes potências de plasma, para diversos tempos de afterglow. Eles observaram um aumento na intensidade da linha quando se aumentava a potência até 150 W, a partir da qual há uma saturação e as intensidades permanecem constantes para potências maiores. A Figura 2.8 ilustra este comportamento.

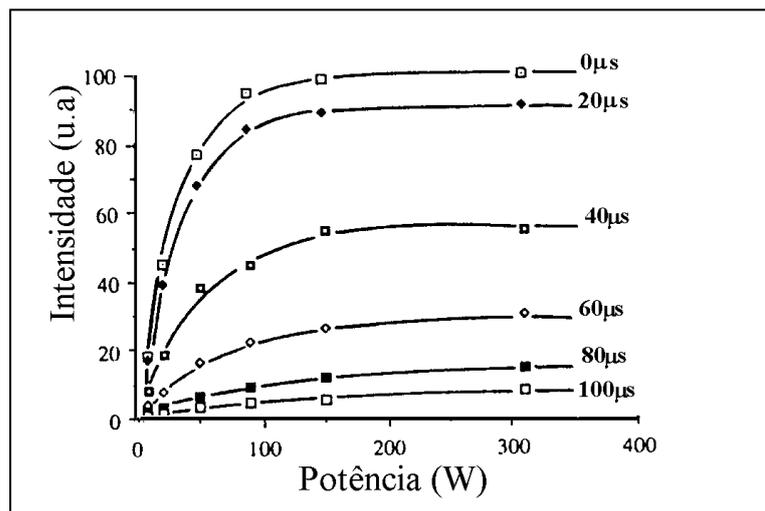


Figura 2.8 - Variação da intensidade da linha espectral, correspondente ao $N_2(C) \rightarrow B$ (337,1nm), com a potência de descarga, para diferentes tempos após a descarga ser desligada (C. ALVES, 1995).

Observa-se que a intensidade da linha espectral do N_2^+ para uma descarga afterglow de 100 μs é de aproximadamente 5% da intensidade para um plasma d.c.(corrente contínua). Este resultado está coerente com os resultados encontrados por Rie & Schnatbau. Eles diagnosticaram um plasma pulsado produzido com dois tempos de repetição de pulsos de 0,2 e 2 ms e observaram que tanto a linha do N_2 como a linha do N_2^+ tiveram um decaimento da mesma ordem daquele determinado por Hugon et al. Estes resultados mostram que nos primeiros 0,1 ms, após o desligamento da descarga, há um pronunciado decaimento de espécies, seguindo um comportamento aproximadamente exponencial. Para tempos maiores, Bol'shakova et al estudaram a distribuição das espécies num plasma de nitrogênio puro a uma pressão de dezenas de torr e uma tensão dc (corrente contínua) sustentando a descarga. Para observação das espécies ionizadas, eles utilizaram um sistema de contagem de fótons e um detector multicanal. O instrumento espectral foi um monocromador com uma rede de difração de 2400 linhas/mm e uma distância focal de 700 mm. Para observação das espécies excitadas, eles adicionaram pequenas quantidades de CO no nitrogênio e, observando as

modificações nas intensidades das linhas de emissão dos radicais CN no meio ativo de um laser de CO, eles determinaram a distribuição vibracional do nitrogênio, baseados no fato de que os estados ionizados dos radicais CN são formados pela transferência de moléculas de N₂ vibracionalmente excitadas. Eles observaram que, para tempos de afterglow em torno de 3 ms, há um máximo populacional para as espécies excitadas e ionizadas do plasma. Eles explicaram este efeito como sendo devido a distribuição vibracional das moléculas de nitrogênio que não relaxa monotonicamente porque ocorre uma rápida queda na temperatura do gás enquanto existe uma queda mais lenta na temperatura vibracional e, assim, os níveis menores possuem uma distribuição de Treanor - Gordiets (C. ALVES, 1995). A Figura 2.9 ilustra os principais resultados desse estudo.

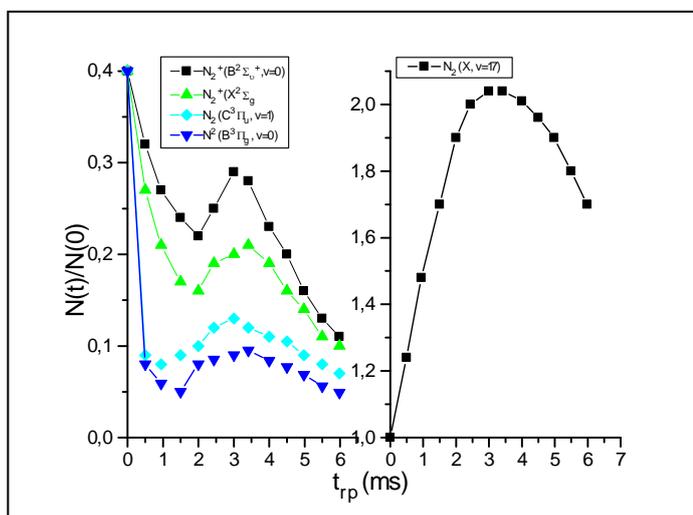


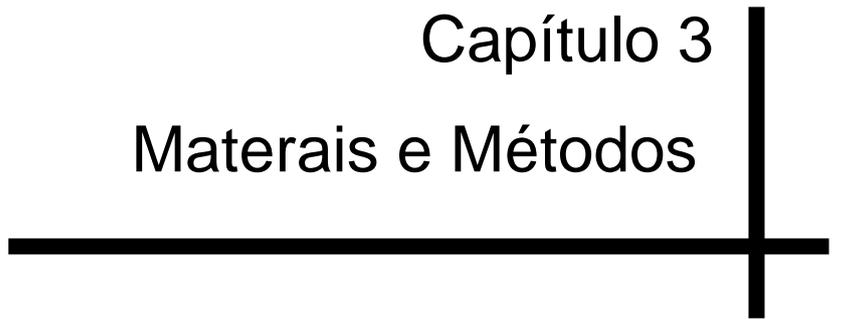
Figura 2.9 - Distribuição populacional dos níveis energéticos do nitrogênio, em diferentes tempos de repetição (T_{rp}) (C. ALVES, 1995).

Processos com essa configuração são utilizados normalmente para se evitar alguns problemas existentes na configuração com tensão contínua como o superaquecimento de partes da peça produzidos por efeito de cátodo oco ou efeito de bordas e aberturas de arcos. Com equipamentos adaptados com essa configuração existe maior versatilidade que na tensão contínua devido a

flexibilidade da variação da tensão e pulso, para uma mesma temperatura (C. ALVES, 1995).

Com uma fonte pulsada, estes efeitos de superaquecimento por catodo oco e pela razão A/V (Área superficial/Volume), podem ser evitados. Durante a aplicação do pulso de tensão, o sistema funciona semelhante ao plasma d.c, isto é, o plasma é confinado em regiões sensíveis ao efeito de catodo oco e regiões que possuam pontos emissores de elétrons como micro projeções, contaminantes adsorvidos, etc.(SCHWIRZKE, 1991). Após o pulso, as cargas nas regiões de plasma confinado serão dispersas, de forma a restabelecer o equilíbrio do plasma. Assim, será evitado o arco e o superaquecimento das peças (C. ALVES, 2001).

Capítulo 3
Materiais e Métodos



3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse trabalho é dividido em duas etapas: Primeiramente foi montada uma fonte de tensão pulsada experimental (Apêndice A) para o estudo sobre o efeito do período T_{on} sobre a amostra para obter a melhor condição de nitretação e as melhores propriedades mecânicas obtidas em amostras de escala laboratorial. A segunda etapa foi a nitretação do titânio e a investigação dos parâmetros como a deposição da camada nitretada sobre a amostra, para tal investigação, utilizaram-se discos de titânio comercialmente puro grau II. A amostra foi tratada da seguinte maneira: a princípio foi feito um pré sputtering em cada amostra num tempo de 30 min. Com uma temperatura de aproximadamente 200 °C a uma pressão de 1,26 mbar, com 5 sccm (centímetros cúbicos por minuto) de argônio (Ar) e 5 sccm (centímetros cúbicos por minuto) de Hidrogênio (H_2), para o rearranjo das partículas pós nitretação. A seguir a realização do processo que foi realizado num tempo de 4 horas, a uma temperatura de aproximadamente 450°C a uma pressão de 2,5 mbar (milibar), com 12 sccm (centímetros cúbicos por minuto) de Hidrogênio (H_2) e 3 sccm (centímetros cúbicos por minuto) de Nitrogênio (N_2), a duração dos pulsos teve o período (T_{on}) de 0,1 ms, 0,3 ms, 0,5 ms, 0,7 ms e em d.c. (corrente contínua) como ilustrado na Figura 3.4.1, a medida de 0,7 ms, isto é, pulso ligado (T_{on}). E em paralelo a este experimento fizemos medidas em OES (Espectroscopia de Emissão Óptica) obtendo-se três medidas em cada experimento com seu determinado T_{on} . As amostras foram analisadas por DRX (Difração de raio X ângulo rasante de 2° e 5°), micrografias, Molhabilidade, Microdureza, Microscopia de Força Atômica, para ser avaliado o desempenho da camada depositada.

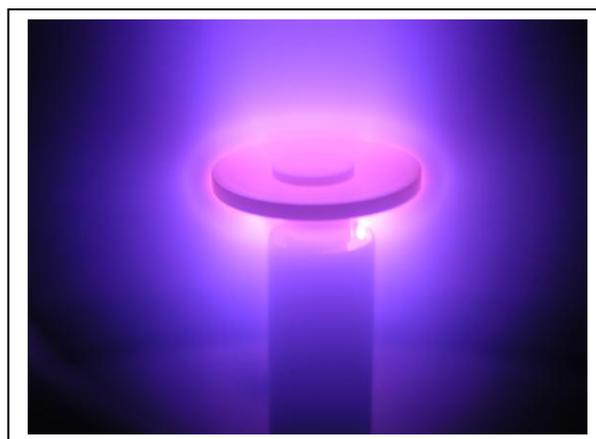


Figura.3.1 Amostra sendo nitretada (foto LabPlasma).

3.1 Câmara de nitretação

O estudo do plasma foi realizado em um sistema desenvolvido no próprio laboratório de processamento de materiais por plasma – LabPlasma/UFRN. O equipamento consiste em uma câmara de vácuo, sistema de exaustão, sistema de alimentação de gases, fonte de tensão pulsada e sensores eletrônicos. A Figura 3.2 ilustra esquematicamente o sistema de nitretação desenvolvido e montado no laboratório.

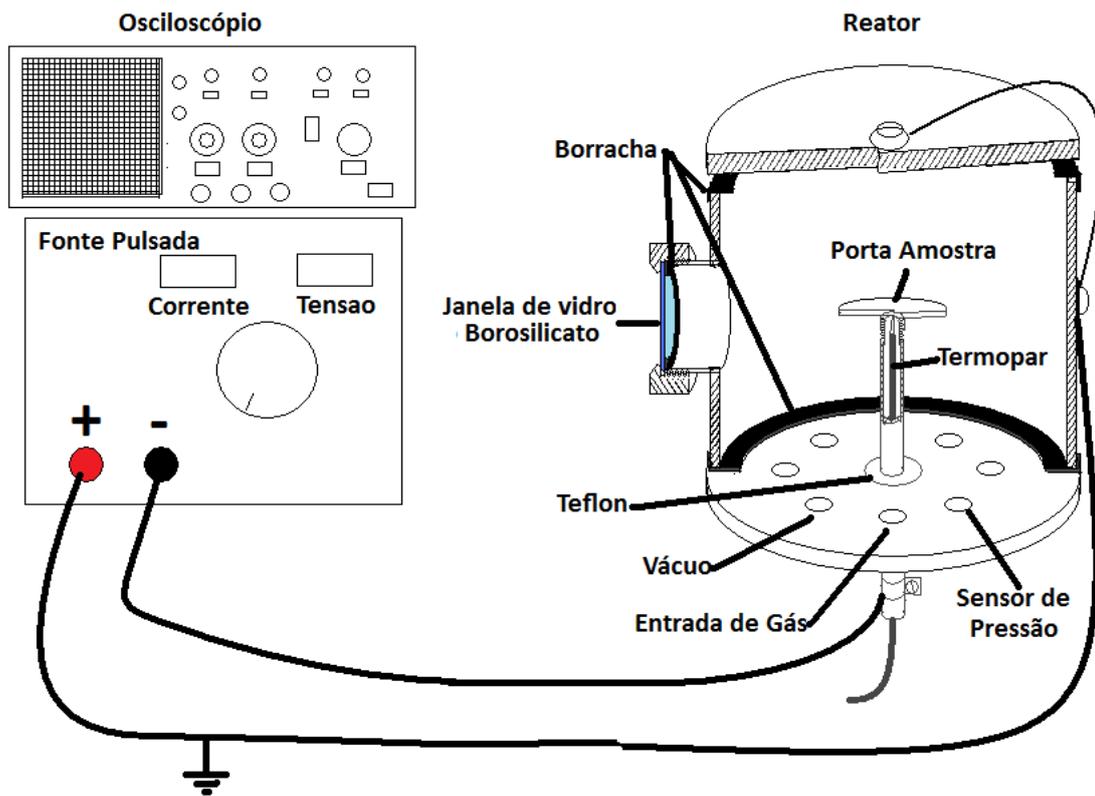


Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema de nitretação iônica com fonte Pulsada.

A câmara de vácuo consiste em um reator tubular de aço inoxidável com diâmetro de 300 mm e 400 mm de altura, resultando em um volume útil de $0,12 \text{ m}^3$. As extremidades desse tubo são fechadas por flanges de aço inoxidável, vedadas por gaxetas de viton em perfil "L". O flange inferior dispõe de conexões para o sensor de pressão, entrada de gás e para mangueira da bomba de vácuo. O porta amostras, que também é o eletrodo potencialmente negativo tem inserido no seu centro um termopar cromel-alumel para monitoramento da temperatura. Essa leitura é feita através de um voltímetro cuja sensibilidade é de 0,1 mV que corresponde a 2 °C. Toda carcaça do reator está conectada ao terminal positivo da fonte de tensão

devidamente aterrado. Todo o processo pode ser observado por meio de uma janela lateral, como mostrado na Figura 3.3.



Figura 3.3. fotografia do Reator de Nitretação a Plasma (Foto LabPlasma).

Uma visão explodida do reator é mostrada na Figura 3.4 para ilustrar melhor o funcionamento interno e dar uma idéia do tratamento realizado. A amostra será disposta sobre o porta amostra e este está localizado dentro do reator, sendo que o processo pode ser acompanhado com a fibra óptica pela janela de quartzo e obtido os picos no analisador de espectro OES (Espectroscopia de Emissão Óptica, especificado no item 3.5).

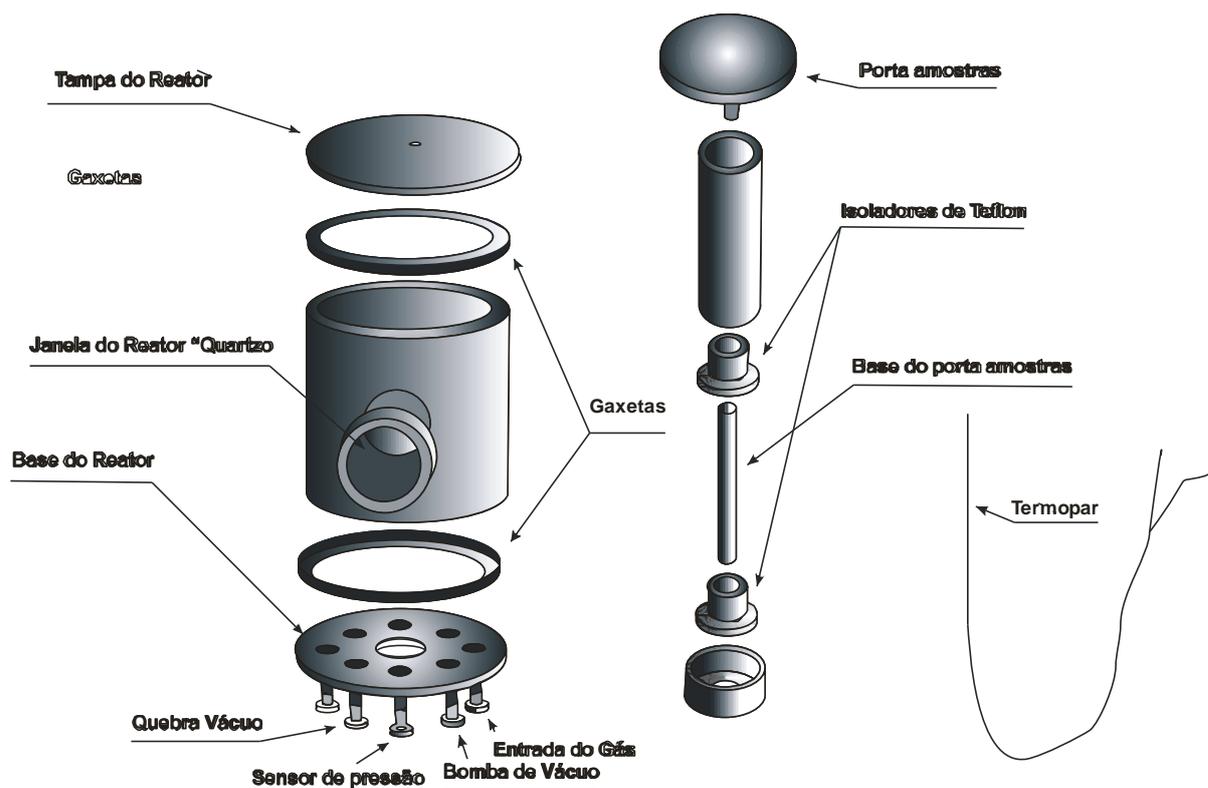


Figura 3.4. Vista Explodida do Reator de Nitretação.

3.2 Sistema de vácuo

A pressão de trabalho é obtida por uma bomba mecânica rotativa Edwards (modelo E2M5), com capacidade mínima de pressão no reator do laboratório de até 0,2 mbar. O monitoramento da pressão de trabalho é feito por um sensor de membrana capacitiva Edwards, modelo barocel W600 3281. O acompanhamento da pressão é feito por um leitor multicanal Active Gauge Controller da marca Edwards.

3.3. Fonte de tensão

A potência necessária para formação da descarga luminescente é fornecida por uma fonte de tensão Figura 3.5. Ela consiste em um sistema de retificação que converte a tensão da rede elétrica (corrente alternada, 220 V) em corrente contínua (0–1200 V). Para a obtenção da fonte pulsada foi desenvolvido um aparato a partir de uma fonte DC, do LabPlasma, montou-se um sistema PWM (pulso com modulação) com o CI CA3140, e para a amplificação do sinal foi utilizado o módulo SKHI 10 da SEMIKRON, acoplado a um IGBT SKM 50GB 123D ligado na saída do terminal positivo da fonte conforme o esquema no Apêndice A. A obtenção da medida foi feita com um osciloscópio 2020GN 20MHz Peak Tech, dados de leitura com o osciloscópio 5V DC, TIME/DIV 0.5 ms Essa fonte também é capaz de gerar, em condições normais, corrente elétrica de até aproximadamente 1,5 A (Amperes) ou mais. O período foi de 800 ms devido ao fato que este foi o valor obtido que está entre os valores de 1KHz e 10 KHz, e porque é uma faixa que podemos ter um controle da frequência obtendo pouco ruído (interferência) da rede elétrica, abertura de arcos, e super aquecimento das amostras.

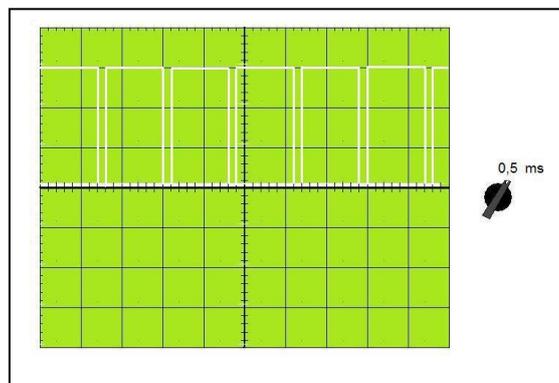


Figura 3.4.1 Forma no osciloscópio do pulso Ton em 0,7 ms.



Figura 3.5 Fonte de Tensão Pulsada (Foto LabPlasma).

3.4 Sistema de alimentação de gases

Para estabelecer uma vazão de gás de trabalho para o reator foi utilizado um controlador de fluxo de volume digital MKS (modelo 247). Os gases são inseridos na câmara individualmente por meio de fluxímetros 1179A. Os gases são misturados no encontro das mangueiras antes de chegarem à câmara de vácuo.

3.5 Sistema OES (Espectroscopia de Emissão Óptica)

Para diagnóstico das espécies do plasma, medidas de espectroscopia óptica foram realizadas por um sistema composto por um espectrômetro de emissão Acton Spectrapro 2500i com comprimento focal de 500 mm, resolução espectral mínima de 0.05 nm. A Figura 3.6 mostra o aspecto visual do equipamento.

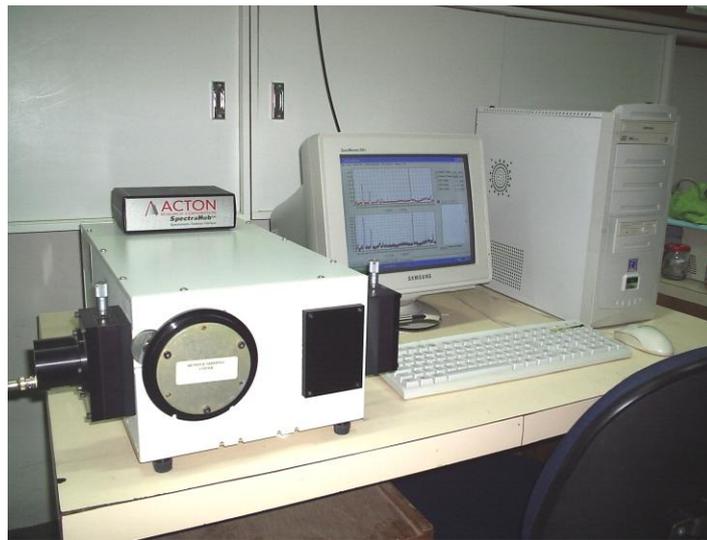


Figura 3.6 – Fotografia do espectrômetro de emissão que inclui o monocromador, o sensor óptico, o spectrahub e o PC (Foto LabPlasma).

Este dispositivo possui três redes de difração com respostas espectrais (blaze) diferentes. Neste trabalho foi utilizada a rede de 1200 g/mm e uma fibra óptica de 5 m de comprimento que interliga a luz proveniente do plasma ao monocromador. Como detector, um fotodiodo de silício de 10 mm de diâmetro com resposta óptica entre 200-1100 nm.

A fibra óptica foi posicionada na janela da câmara, apontando diretamente para descarga luminescente, como mostra a Figura 3.7.



Figura 3.7 – Fotografia de parte do sistema que apresenta a janela do reator e a ponta da fibra óptica presa a um suporte (foto LabPlasma).

3.6 Análise de Microdureza

Os ensaios de dureza foram realizados em um microdurômetro fabricado pela PANAMBRA marca PANTEC modelo HVS-1000, com carga de 10 g. Os valores obtidos são uma média de 3 medidas tomadas em cada região das camadas analisadas.



Figura 3.8 – Microdurômetro (Foto LabPlasma).

3.7 Observação por microscopia de força atômica

Um AFM é composto basicamente por uma ponta ou sonda, que varre a superfície da amostra em estudo. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície e, utilizando recursos computacionais, os resultados são transformados em imagens da amostra.

Essas forças são de vários tipos, mas fundamentalmente resumem-se a forças atrativas de van der Waals – de origem química – que agem a distâncias entre 100 e algumas unidades de nanômetros (1 nanômetro = 10^{-9} metros) e forças repulsivas que provêm do princípio de exclusão de Pauli e que agem quando a ponta aproxima-se muito da superfície e os átomos da sonda e da amostra estão tão próximos que começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa a medida que a distância diminui e acaba anulando-a quando a distância entre átomos é da ordem de alguns ângstroms (da ordem da distância característica de uma ligação química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

O AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem, em parte, da natureza da amostra e da ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira, e de qualquer contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Características

- observações de alta ampliação no ar atmosférico;
- observação direta dos não-condutores;
- medições precisas de altura;
- medições localizadas das propriedades físicas da amostra.

Todas as amostras foram analisadas por AFM, que buscou caracterizar a topografia das mesmas e identificar as mudanças que pudessem ser atribuídas ao tratamento a plasma.

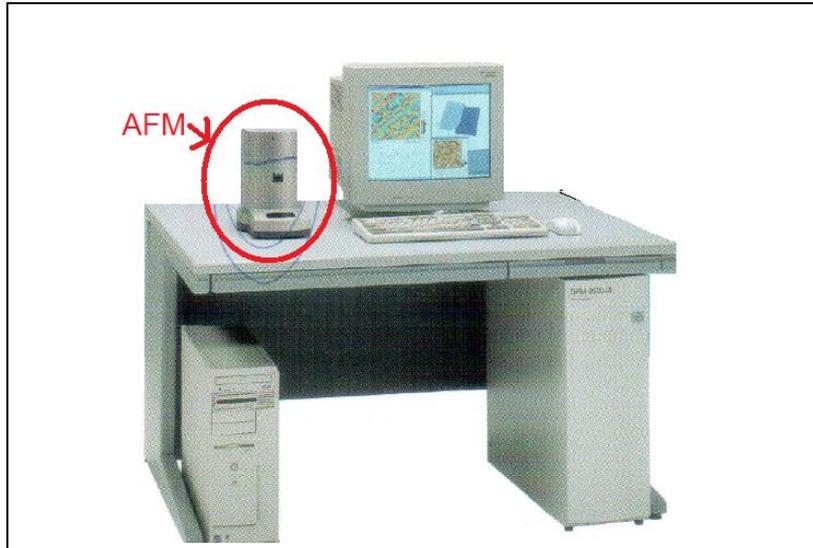


Figura 3.9. Foto de um Microscópio de Força Atômica "AFM" (Catalogo da Shimadzu).

Para um bom funcionamento, também devem ser levados em conta os fatores externos ao aparelho: os ambientais, como umidade e temperatura, e vibrações provenientes do entorno onde está localizado o aparelho, que podem vir a causar interferências.

3.8 DRX

Para análise das fases foi utilizado um difratômetro de raios-X, *Shimadzu* modelo *XRD-6000* (Figura 3.10), localizado no Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural da UFRN. As amostras foram analisadas utilizando os feixes com dois tipos De ângulo de incidência a ângulo rasante, primeira série de medida foi realizada com o ângulo de 2° Graus e a segunda com o ângulo de 5° graus configurações, a

primeira com ângulo rasante com incidência do feixe de dois graus e a segunda com ângulo rasante com incidência do feixe de cinco graus. Ambos utilizaram radiação $\text{CuK } \alpha$ e ângulos de varredura de 20° a 90° , passos de $0,02^\circ$ e tempo de 0,6 segundos por passo, numa velocidade de $2^\circ/\text{min}$. A identificação das fases foi realizada com auxílio do programa PMGR do pacote de programas da *Shimadzu*.
Figura 3.10.



Figura 3.10. Foto de um difratômetro de raio-X (XRD-6000)

3.9 Nitretação das amostras

Após a limpeza, iniciou-se o processo de nitretação propriamente dito. Foram fixados os parâmetros:

- Fluxo (3 sccm para N_2 (Nitrogênio) e 12 sccm para H_2 (Hidrogênio));
- Pressão (2,5 mbar) e
- Temperatura (450°C).

Variou-se a largura do pulso (t_{on}) mantendo constante o período ($t_{\text{on}} + t_{\text{off}} = 800\text{ms}$).

Assim foram utilizados as seguintes condições para t_{on} : 100 ms, 300 ms, 500 ms, 700 ms e 800 ms(d.c.).

Em paralelo com o experimento foi feita medidas de espectroscopia óptica foram realizadas para cada tempo de pulso. A varredura do espectro tem faixa para alcance de 300 a 900 nm, utilizando o passo de 1 nm.

3.10 Preparação de amostras

Para este trabalho, o maior interesse é analisar e acompanhar o comportamento do plasma em diferentes condições de períodos. No entanto, certas medidas exigem a presença de amostras para comparar resultados e justificar suas diferenças com base nos espectros. Nesse caso, todos os tratamentos foram realizados com amostras de Titânio comercialmente puro grau II que possui estrutura hexagonal. As amostras foram usinadas em forma de cilindros de 8 mm de diâmetro e 1 mm de altura. Após usinadas foram recozidas, lixadas com lixas de 200, 220, 360, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 e polidas em disco de feltro com alumina.

Depois a amostra é colocada no porta amostra do reator com as seguintes dimensões ; diâmetro 35mm , altura 3mm.

Na execução do trabalho, foi aplicado 30 min. de pré sputtering, para um aquecimento , retirada de elementos óxidos e de outros contaminantes com 5 sccm (centímetros cúbicos por minuto) de Ar (argônio) e 5 sccm (centímetros cúbicos por minuto) de H_2 com a temperatura de $200^0 C$ e a uma tensão pulsada de 0,1 ms; 0,3 ms; 0,5 ms , 0,7 ms (milisegundos) e a ultima em DC.(corrente contínua).

Capítulo 4
Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4.1 são apresentados os espectros OES obtidos durante a nitreção das amostras para as diferentes razões t_{on}/t_{off} . Utilizou-se um período, $t_{on}+t_{off}$, constante e igual a $800 \mu s$.

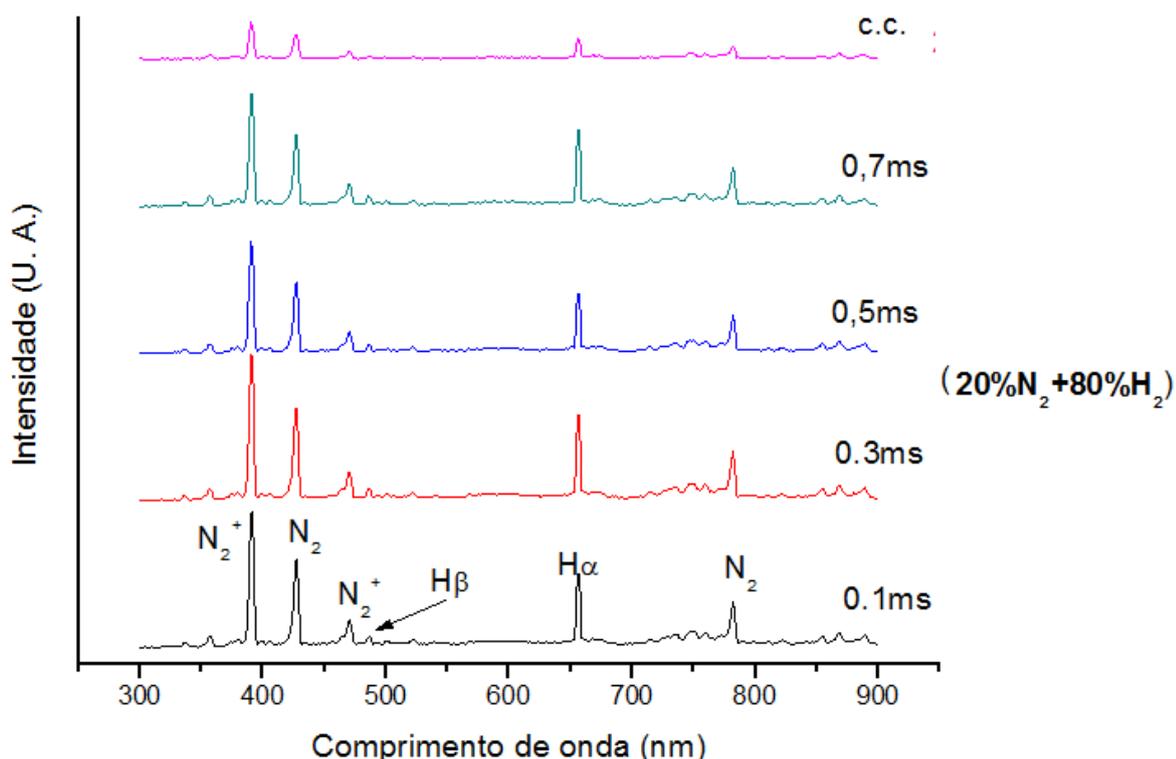


Figura 4.1. Espéctro obtido por Espectroscopia de Emissão Ótica (OES), para plasma pulsado em diferentes períodos de pulsação T_{on} (LabPlasma).

Observa-se picos relativos das espécies encontrada na atmosfera de plasma durante o processo de nitreção. De um modo geral as intensidades dos picos diminuíram para maiores larguras de pulsos. Ou seja, embora a energia média fornecida aos elétrons tenha sido a mesma, pela necessidade de manter a mesma temperatura da amostra para todas as condições, a densidade média de partículas excitadas foi diferente. Isso acontece porque o tempo de decaimento da população

de cada espécie é maior que da energia fornecida, implicando em maior densidade de espécies para a condição com maior concentração de energia. Na Figura 4.2 é apresentado um gráfico da intensidade das espécies em função da largura do pulso.

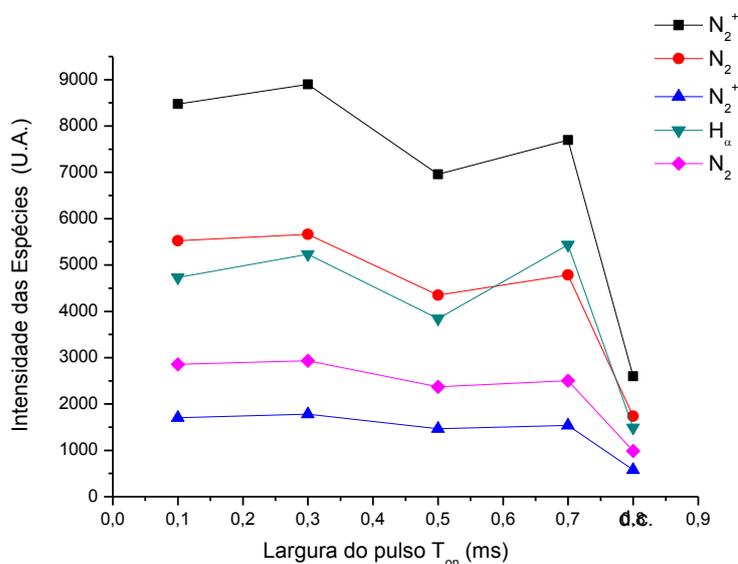


Figura 4.2 – Intensidade das espécies para os diferentes larguras de pulso de tensão (LabPlasma).

Verifica-se que as espécies N_2^+ possuem uma tendência de decréscimo com o aumento da largura do pulso, tendo valor mínimo para a tensão d.C. Porém, para valores de 0,3 e 0,7 ms, as intensidades aumentam, relativamente àquelas de largura de pulso imediatamente inferior. Esse aumento foi explicado por I.Bol'shakova et al, como sendo devido a distribuição vibracional das moléculas de nitrogênio que não relaxa mono tonicamente porque ocorre uma rápida queda na temperatura do gás enquanto existe uma queda mais lenta na temperatura vibracional e, assim, os níveis menores possuem uma distribuição de Treanor - Gordiets.

Uma vez que a interação plasma-superfície depende exclusivamente das espécies presentes no plasma e estas são fortemente modificadas pela largura do

pulso, espera-se que as propriedades decorrentes dessa interação também sejam alteradas.

Após a nitretação, verificou-se que as superfícies apresentavam diferenças de coloração e de uniformidade (Figura 4.3). Observa-se que para amostras tratadas com tensão d.c e d.c. pulsada ($t_{on}= 0,7$ ms), existe um halo ou anel de restrição que acontece devido ao efeito de borda. Esse resultado é justificado pelo fato de que esse efeito está associado à distribuição de cargas em pontas e essas duas condições possuem maior saturação elétrica.

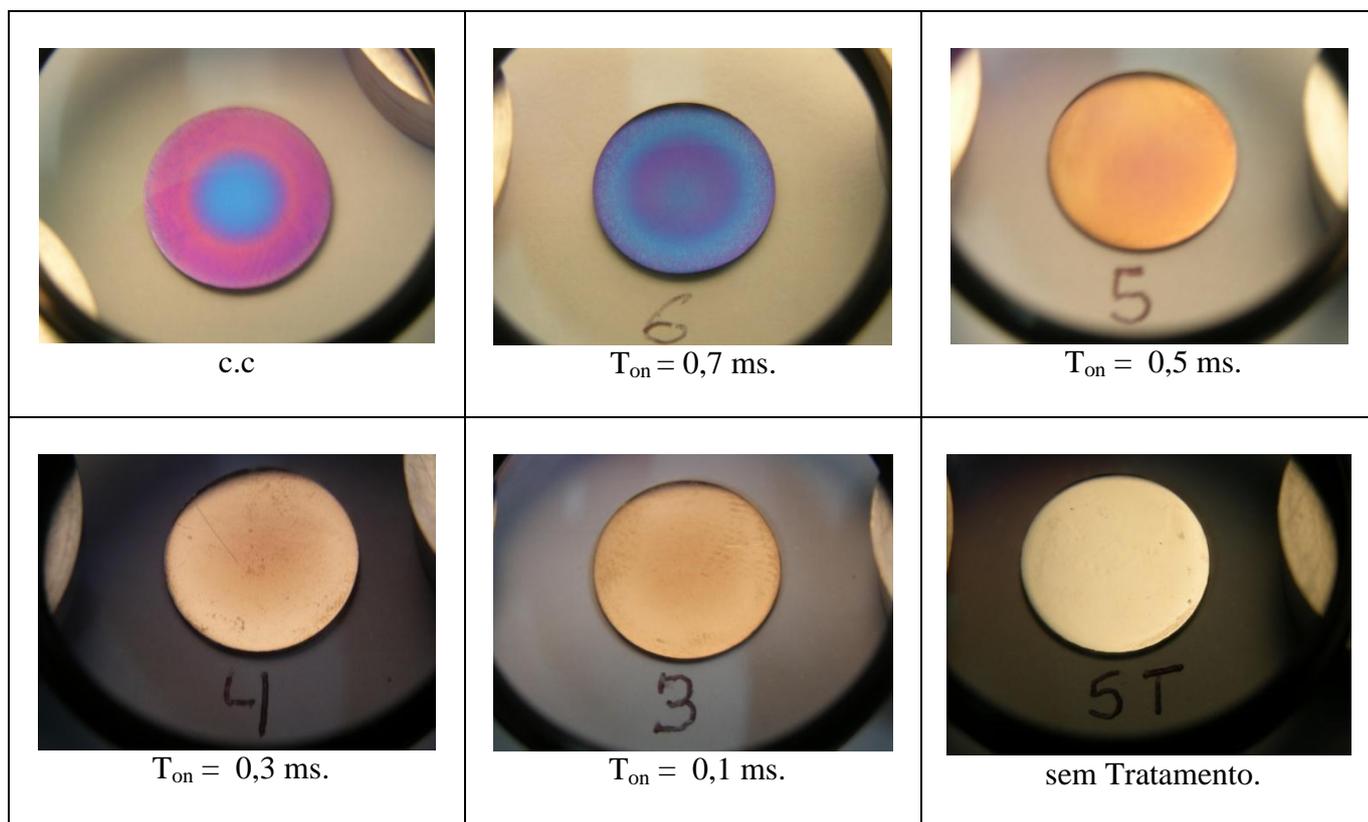


Figura.4.3. Fotografias das superfícies das amostras após nitretação em descarga c.c e pulsada (LabPlasma).

Essas amostras também possuem cores diferentes que podem estar relacionados com a fase ou espessura da camada nitretada. Observa-se que elas apresentam uma coloração azul, para descarga d.c, passando à coloração dourada,

para menores larguras de pulso. No Gráfico 4.4 são apresentados os espectros de difração de raios – X obtido por incidência rasante (GI-DRX), usando ângulo de incidência de 5° .

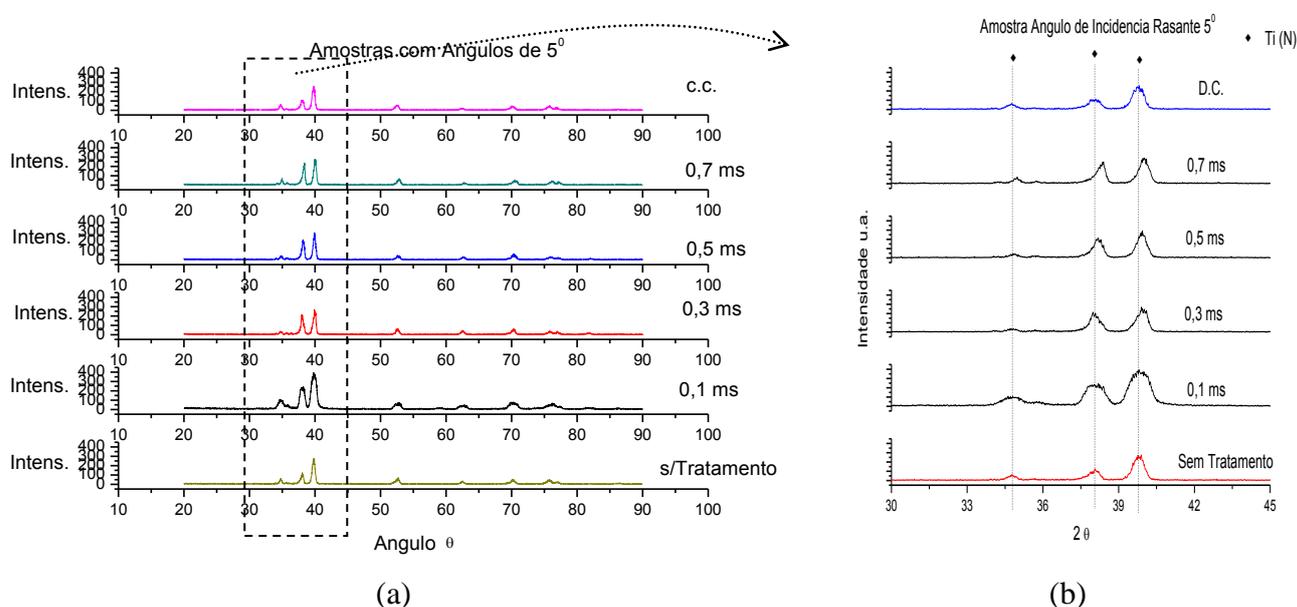


Figura 4.4 – (a) Espectro de difração de raios –X com incidência rasante igual a 5° para todas as condições de tratamento, (b) Detalhe da região tracejada (LabPlasma).

Aparentemente todos os espectros apresentam as mesmas fases da amostra sem tratamento, ou seja, titânio alfa. Uma análise mais detalhada dos principais picos (Figura 4.4b), entretanto, indica diferenças na posição, largura e intensidade dos picos. Observa-se, por exemplo, que os picos principais referentes às amostras nitretadas em 0,3 ms, 0,5 ms e 0,7 ms, possuem um deslocamento para direita quando comparado com a amostra sem tratamento. Pela lei de Bragg, esse deslocamento pode ser interpretado por uma diminuição da distância interplanar, a qual é causada por inserção de átomos na rede do titânio ou tensões residuais.

Também merece destaque a largura do pico relativo à amostra nitretada em 0,1 ms. Para essa condição todos os picos apresentam larguras superiores às demais condições, aparentando um somatório de picos convoluídos.

Com relação à morfologia da superfície, análises por AFM (Microscopia de Força Atômica) indicam que o processo aumentou em aproximadamente 10 vezes o parâmetro de rugosidade Ra comparativamente à superfície sem tratamento. Observa-se também que o valor desse parâmetro possui uma correlação com as intensidades das espécies do plasma, principalmente para valores de t_{on} menores que 0,7 ms. Para estas condições, maior intensidade de espécies ionizadas produz maior rugosidade Ra nas superfícies. Uma vez que a rugosidade é produzida por diferentes efeitos como o sputtering, erosão ou deposição, sua explicação para essa correlação não deve ser óbvia. Sabe-se que a presença de íons pesados como nitrogênio produz maior taxa de sputtering que íons leves como o de hidrogênio. Íons de hidrogênio podem produzir maior erosão através da redução de óxidos existentes na superfície. Além disso, a combinação desses dois elementos conduzirá à estabilidade de nitretos na superfície. Como todas essas espécies variam coletivamente, é possível que a rugosidade seja resultante de um efeito sinérgico.

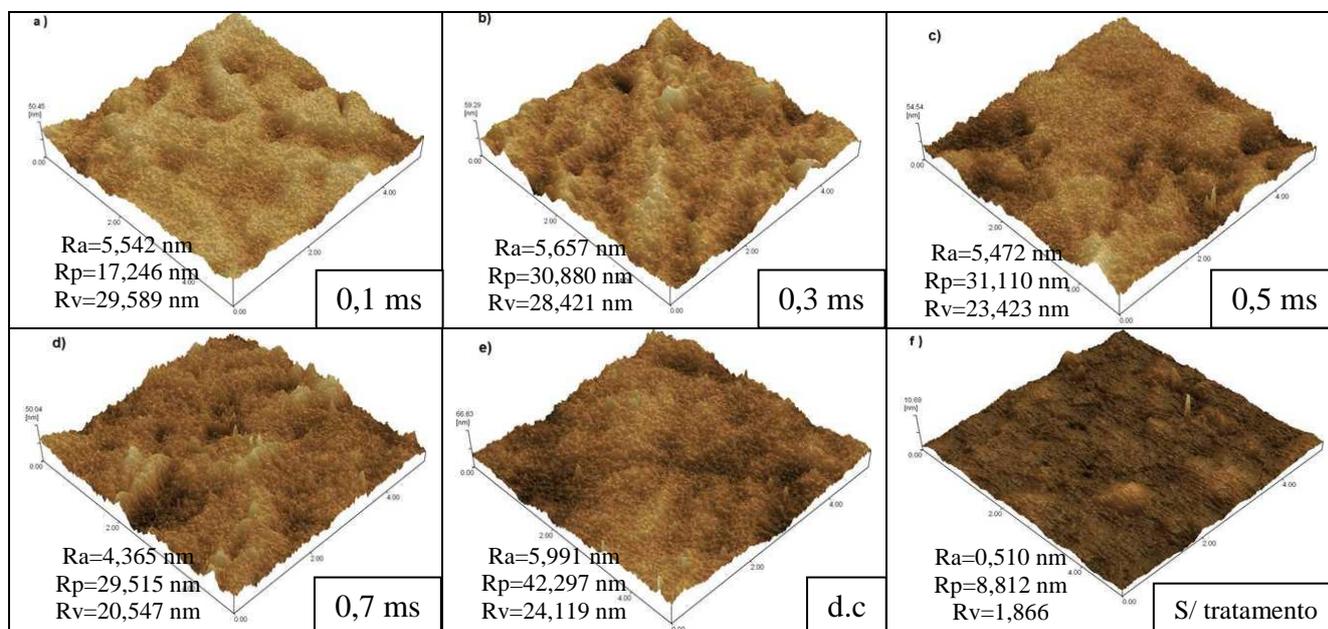


Figura 4.5. Morfologia das amostras medidas no centro com Pulsos ton de a) 0,1 ms; b) 0,3 ms; c) 0,5 ms; d) 0,7 ms; e) d.C.(corrente contínua) e f) sem tratamento

(LabPlasma).

Uma observação dos valores das rugosidades dos picos (R_p) e rugosidades dos vales (R_v) nos informa sobre o modo de erosão/deposição da superfície. Verifica-se que à medida que se aumenta a largura do pulso (t_{on}) há diminuição de R_v , indicando uma maior deposição dos vales. Esta tendência não acontecendo apenas para descarga c.c onde o R_v é maior que para 0,7 ms. Isto pode ser explicado pelo fato de que na tensão d.c., como observado na Figura 4.5, as espécies presentes possuem baixa energia, o que diminui a taxa de sputtering. Como o modo de crescimento da camada é uma combinação da taxa de deposição com a taxa de sputtering/erosão, justifica-se o maior R_v pela diminuição da taxa de sputtering. Verificando que, de um modo geral, a superfície apresentou maior R_p (Rugosidade de Pico) e menor R_v (Rugosidade de Vale) para largura de pulso crescente, espera-se que o efeito resultante desta variação de rugosidade seja maior espessura de camada para maiores larguras de pulso.

Medidas de microdureza da superfície foram realizadas com uma carga de 10 g em todas as amostras (Figura 4.6). Observam-se valores crescentes de dureza quando se aumenta a largura do pulso. Uma vez que a dureza é proporcional à espessura da camada (para camadas finas), esse resultado colabora com a hipótese de que a espessura da camada aumenta com a largura do pulso, o erro nas medidas não foi obtido, por que as medidas deram muito próximas, fato devido a camada obtida ser muito pequena, na ordem de 4,2 μm , e com esta espessura o melhor seria que a microdureza ser feita com cargas menores.

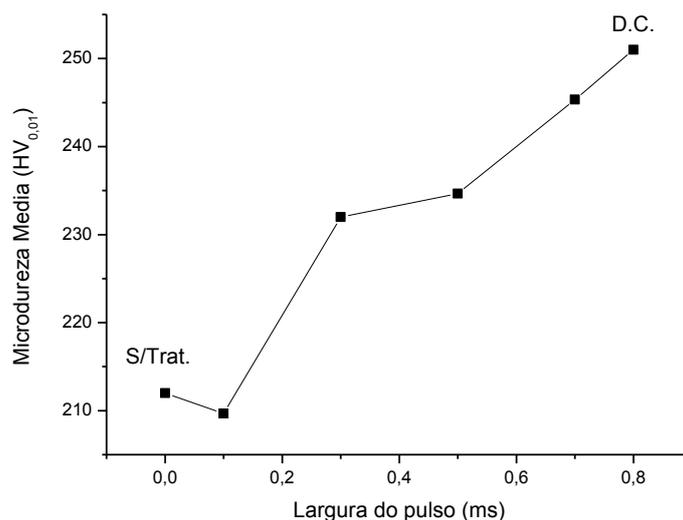


Fig.4.6. Gráfico das médias das microdurezas com relação a largura de pulso Ton (LabPlasma).

Foi obtida a micrografia da amostra d.C. para observar o grau de deposição na amostra de Titânio, isto serve de base para a verificação na microdureza, Foi utilizado a amostra de d.C. (corrente contínua) devido ao fato que nesta amostra a microdureza foi bem maior que as anteriores.

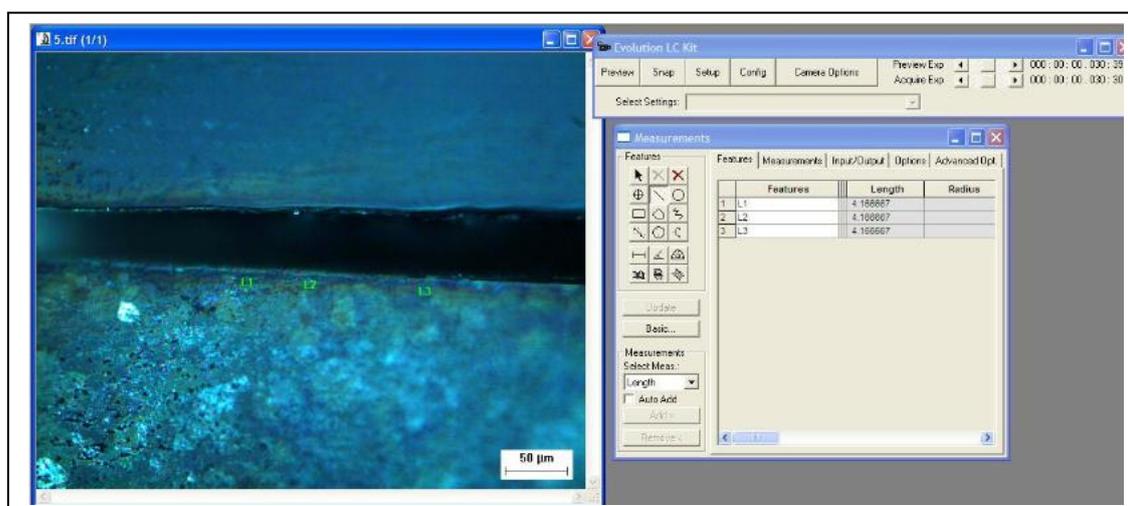
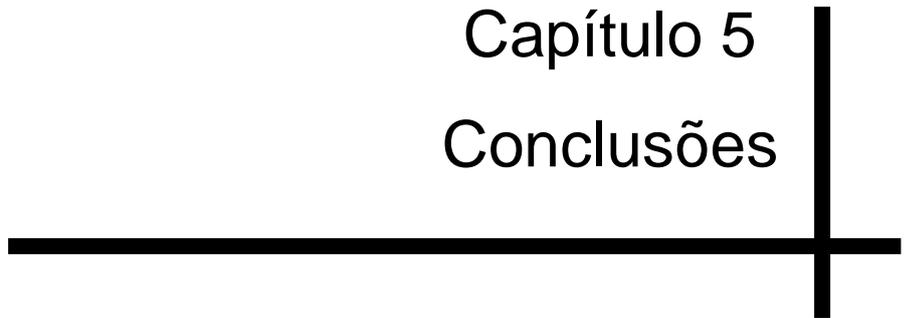


Fig.4.7. Micrografia da amostra embutida de Titânio d.C. vista lateralmente, observa-se a espessura da camada nitretada (LabPlasma).

Como mostra a Figura 4.7, a espessura da camada nitretada com descarga d.C. (corrente contínua) foi de aproximadamente 4,2 μm . As demais amostras apresentaram espessuras inferiores e sua visualização tornou-se difícil de ser documentada. Observando os baixos valores de dureza, pode-se justificá-las pelo fato do penetrador atingir o substrato, causando uma variação na medida da dureza.

Capítulo 5
Conclusões



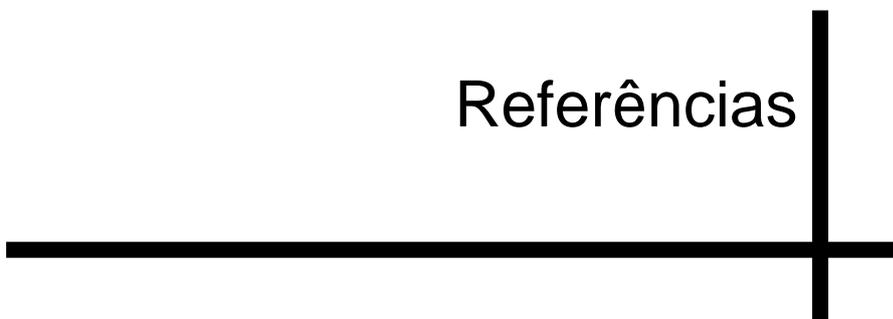
5 CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados e as discussões apresentadas conclui-se que:

- Com o aumento da largura de pulso, ocorre um decréscimo nas espécies N_2^+ .
- Nos Valores de 0,3 e 0,7 ms ocorre acréscimo na intensidade verificada através dos gráficos obtido pelo OES.
- Nota-se uma diferença de coloração das amostras, após a nitretação sendo também observado anéis de restrição, devido ao efeito de borda, sendo que mais visível em 0,7 e em DC ou CC, isto é devido ao período de T_{on} , que quanto mais próximo estiver de uma tensão DC mais ocorrerá variação de coloração como o aumento dos anéis de restrições, fato devido
- Vistas através do gráfico do DRX, vemos um fato também observado nas colorações das amostras, foi a variação de largura, intensidade e posição (deslocamento mais para direita) dos picos nas amostras de 0,3 ms 0,5 ms e 0,7 ms , fato devido a inserção de átomos na rede do titânio ou a tensões residuais.
- Nas análises por AFM, foi visto que o processo de área erodida, fato devido a maior intensidade de espécies ionizadas produz maior rugosidade R_a nas superfícies, foi bem maior que nas de DC ou CC, o que se sabe é que a presença de íons pesados como nitrogênio produz maior taxa de sputtering que íons leves como o de hidrogênio. Íons de hidrogênio podem produzir maior erosão através da redução de óxidos existentes na superfície.

- Foi observado na microdureza valores crescentes de dureza a medida em que aumenta a largura de pulso, pois a dureza é proporcional a espessura da camada, logo concluímos que a espessura da camada aumenta com a largura do pulso.

Referências



6 REFERÊNCIAS

AHMED, N. A. G., Ion Plating Technology. New York, Wiley 1987

TONKS, LEWIS ; LANGMUIR, IRVING. **A General Theory of the Plasma of an arc.** PHYSICAL REVIEW, VOL.34, SETEMBRO 15, 1929.

C. ALVES, **NITRETAÇÃO EM PLASMA PULSADO:** EQUIPAMENTO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS NITRETADAS, TESE DE DOUTORADO. SÃO CARLOS-SP, 1995.

C. ALVES, C., **Nitretação a plasma – Fundamentos e aplicações.** EDUFURN, 2001.

C. ALVES, C., CASTELETTI, L. C. e RODRIGUES, J. A. **Avaliação da nitretação por plasma em peças com pequenos furos.** CONGRESSO ANUAL DA ABM, 48, Rio de Janeiro, 1993. Anais. São Paulo, ABM, 1993. Pg. 49-57.

C. ALVES, C., CASTELETTI, L. C. e RODRIGUES, J. A. **Nitretação por plasma em duas etapas do aço ABNT 316.** INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING/ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, 7, São Paulo, 1992. **Anais.** São Paulo, ABTS, 1992. V.2, Pg. 779-86.

C. ALVES, C., FONSÊCA, T. L. e SANTOS, C. A. **Nitretação iônica de aços carbono.** ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 11, Caxambú, 1988.

C. ALVES., C., OLIVEIRA J. and SANTOS, C. A. **Study of ion nitrided carbon steels.** LATIN AMERICAN CONFERENCE ON THE APPLICATION OF MÖSSBAUER EFFECT, Rio de Janeiro, 1988.

C. ALVES., C. e RODRIGUES, J. A. **Nitreção iônica de aços em duas etapas.** ENCONTRO LATINO AMERICANO SOBRE PLASMAS FRIOS, 1, Campinas,1992. **Resumos de trabalhos.** Campinas, SBV, 1992. Pg. 53.

AHMED, N.AG. **Ion plating technology.** New York, Wiley, 1987.(Nadir A. G. Ahmed) 171p.

AUCIELLO, O. and FLAMM, D. L., eds., **Plasma diagnostic techniques.** New York: Academic Press, 1989.

BETZ, G.; WEHNER, K. **Sputtering of multicomponent Materials.** In. BEHRISCH, R, ed. Sputtering by bombardment II. Berlin, Springer Verlag, 1983,

BERG, M.; BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; REITZ, H. SCHWEITZ, K. O.; CHEVALLEIER, J.; KRINGHOJ, P.; BOTTIGER, J. On plasma nitriding of steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 124, n. 1,p. 25-31, 2000.

BORGES, J. N., BELMONTE, T., JAOUJ, C. and MALISKA, A. **Study of the transition from oxidation to nitriding in a single N₂-H₂-O₂ post-discharge.** Surf. Coat. Technol. 193 (2005) 132-136.

CARLSTON ,C.E., MAGNUSON, G.D.MAHADEVAN,P.**Electron Ejection from Single Crystals Due to 1 to 10 Kev noble-Gas Ion Bombardment**,Physical Review.139 (1965).

EDENHOFER, B. **Physical and metallurgical aspects of ion nitriding**. Heat Treatment of Metals, v.1, part. 1, p.23-8, 1974.

FANTZ, U., et al. **Spectroscopy – a powerful diagnostic tool in source development**. Nucl. Fusion 46 (2006) S297 – S306.

GRIL, A. **Cold plasma in materials fabrication**. New York: IEEE Press, 1994.

G.G. Tibbetts, J. Appl. Phys. 45 (1974) 5072.

HAGSTRUM, H.D., **Reflection of Noble Gas Ions at Solid Surfaces**. Physical Review. 123 (1961).

HIROHATA Y., TSUCHIYA N. and HINO T., **Effect of mixing of hydrogen into nitrogen plasma**. Appl Surf Sci 169-170 (2001).

HOWATSON,A.M., **An Introduction to gas discharges 2d ed. 1976**

HUDIS,M. **Study of ion-nitriding**, General Eletric Company, New York. 1972.

HUDDLESTONE, R. H. and LEONARD, S. L., eds. **Plasma diagnostic techniques**. New York: Academic Press, 1965.

HUGON, R., HENRION, G. and FABRY, M. **Diagnostics of a DC pulsed-plasma-assisted nitriding process**. Surf. Coat. Technol. 59 (1993) 82-85.

HUTCHINSON, I. H. **Principles of plasma diagnostics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1987.

JONES, C.K. et al. **Ion Nitriding**. In: CONFERENCE 'ON HEAT TREATMENT' 73, London, 1973. Proceedings. London, The Metals Society, 1975. p.71-7.

JEONG, B. Y. and KIM, M. H. **Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels**. Surf. Coat. Technol. 141 (2001) 182-186.

RIE, K.-T Current status of plasma diffusion treatment technique and trends in new application In : INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING /CARBURIZING, 2, Cincinnati, 1989. **Proceedings**. Materials Park, ASM International, 1989

KARAKAN, M., ALSARAN, A., and ÇELIK, A. **Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel**. Mater. Charact. 49 (2003) 241-246.

KERSTEN H., DEUTSCH, H., STEFFEN, H., KROESEN, G.M.W. and HIPLER, R. **The energy balance at substrate surfaces during plasma processing**, Vacuum, 63 (2001), 385-431.

PETITJEAN, L.; RICARD, A. Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.17, p.919-29, 1984.

PIZZOLATTI, J. e ELBERN, A. W. **Nitreção de aços em plasma**. Tratamento de Superfície ,v. 9, n 39, Pg. 32, 35-8, maio/jun, 1989.

SANTOS, C. A., C. ALVES., C. e OLIVEIRA, J. **Desenvolvimento de um sistema para nitreção iônica**. SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS RESISTENTES AO DESGASTE, 1, São Paulo, 1989. **Trabalhos técnicos**. São Paulo, ABM, 1989. 253 pgs.

SANTOS, C. A. **Nitreção Iônica**. Natal, Cooperativa Cultural / UFRN, 1989. 92 pgs.

SHARMA, M. K., SAIKIA, B. K., PHUKAN, A. and GANGULI, B. **Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N₂ and N₂-H₂ DC pulsed discharge**. Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2407-2413.

SOUSA, R. R. M. DE. **Nitreção iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica**. Natal, 2006. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SOUSA, R. R. M. DE, ARAÚJO, F. O., BARBOSA, J. C. P., RIBEIRO, K. J. B., COSTA, J. A. P. DA and C. ALVES., C. **Nitriding using cathodic cage technique of austenitic stainless steel aisi 316 with addition of CH₄**. Mater Sci Eng, A. 2007. No prelo.

SOUSA, R. S. DE. **Influência da geometria de peças e parâmetros do processo sobre as características da camada nitretada por plasma**. Natal, 2005. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SCHWIRZKE, F.R. **Transactions on Plasma Science**, Vacuum breakdown on metal surfaces IEEE, v.19, n 5, p.690-6, 1991.

VENDRAMIN, J. C. Comunicação pessoal, São Paulo, BRASIMET, 1994.

VENUGOPALAN, M., ed. **Reactions under plasma conditions**. Vol. 1. New York: Wiley-Interscience, 1971.

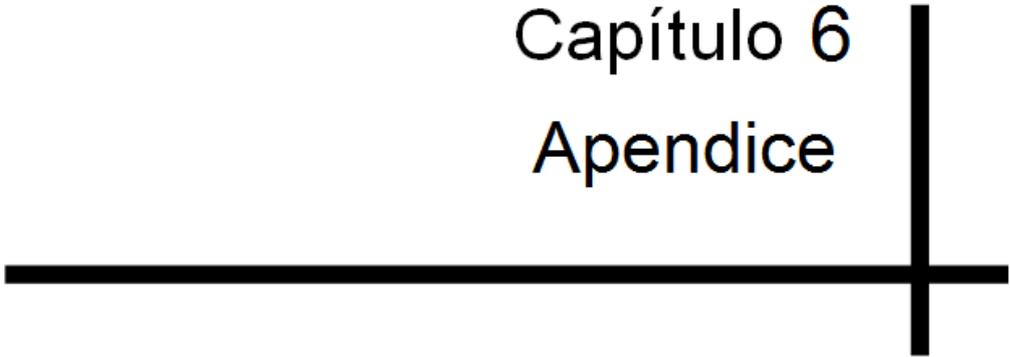
VERMA, R. **Plasma nitriding : State-of-the-art Industrial Heating**, p.14-8, Sept. 1985.

WALKOWICZ, J., SUPIOT, P., SMOLIK, J. and GRUSHIN, M. **The influence of the N₂-H₂ mixture composition on the spectroscopic and temporal behavior of glow discharge characteristics in pulsed-supplied nitriding processes**. Surf. Coat. Technol. 180-181 (2004) 407-412.

ZHANG, J. L., DENG, X. L., WANG, P. S. and MA, T. C. **Emission spectrum diagnostics of argon DC discharge**. Vacuum, 59 (2000), 80-87.

ZHAO, C., LI, C. X., DONG, H., BELL, T. **Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism**. Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2320-2325.

Capítulo 6
Apendice



SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor aperfeiçoamento da técnica empregada neste trabalho devem ser considerados os seguintes pontos:

1. Modificar o potenciômetro da fonte por um potenciômetro varivoltas, para obter medidas mais precisas.
2. Variar o período do pulso, na fonte pulsada, obtendo a variação da largura do pulso T_{on} , em cada caso, isto é, cada vez que aumentar o período terá mais variações de largura de pulso, por ex: período igual a 0,8 ms, teremos pulsos de T_{on} de 0,1 ms; 0,3 ms; 0,5 ms; 0,7 ms; aumentando o período para 1,6 ms; teremos pulsos de T_{on} de 0,1;0,3;0,5;0,7;0,9... sucessivamente observando, através das técnicas, como OES (Espectroscopia de Emissão Óptica), DRX (Difração de Raio X), AFM (Microscopia de Força Atômica), microdureza, molhabilidade, observando o grau de difusão nas amostras.
3. Fazendo a variação do pulso em AM (Amplitude Modulada).
4. Adaptando uma grade, dentro do reator, entre o cátodo e o anodo, variando a tensão sobre a grade, pois tal adaptação fará uma regulação das espécies iônicas sobre as amostras, diminuindo efeitos de bordas, assim sendo diminuindo os anéis de restrições na amostra e aumentando a camada depositada, pois com uma grade energizada dentro do reator sobre a amostra pode-se controlar a quantidade de espécies sobre a amostra.
5. Variando a distância da grade entre o cátodo e o anodo.

COMO CONVERTER A FONTE DE PULSADA PARA (AM).

O circuito da fonte que é um integrado que funciona como PWM (Pulse With Modulation), este é um CA3140, o sinal gerado por este circuito será amplificado por um circuito Smart Driver SKHI 10, este circuito foi projetado para aceitar dois níveis lógicos de tensão. O nível padrão +15V (ajustado pelo fabricante) o qual iremos utilizar pois é indicado para ambientes ruidosos ou quando são usadas longas conexões. E o de +5V que pode ser selecionado através de solda em J1, no circuito. A partir daí é a amplificação do sinal propriamente dita, é utilizado um IGBT SKHM 50 GB 123D cujas características são frequência máxima de 15 kHz(quilohertz), tensão inversa de 500V(Volts) e corrente média de 2 A(Amperes).

No circuito da fonte, o integrado que funciona como PWM, substituímos por um circuito que gera pulsos em AM.

A idéia aqui é explicar como pode ser trabalhado a fonte, não será aprofundado as explicações pois irá fugir do foco da áreas de Ciência de Materiais.