TRATAMENTO DE MATERIAIS METÁLICOS VIA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO EM AMBIENTE COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO

A.R. Silva Jr.^{1,2}; M. Ueda^{2*}; G.S. Savonov^{2,3} ¹ INPE-LAS, 12.245-970, São José dos Campos, SP ² INPE-LAP, 12.201-970, São José dos Campos, SP ³ ITA-LPP, 12.228-900, São José dos Campos, SP

Palavras-chave: implantação iônica, óxido, oxigênio residual.

RESUMO

Neste trabalho foram investigados os efeitos dos elementos contaminantes presentes na câmara de vácuo do sistema 3IP, em particular do oxigênio residual que forma compostos óxidos na superfície, e, portanto responsável pela necessidade de alta energia de implantação dos íons para se obter camadas tratadas de espessuras razoáveis. Foi utilizado um espectrômetro de massa (RGA) de filtro quadrupolar para se verificar a composição residual do vácuo e pressões relativas dos elementos presentes na câmara. Uma grande proporção de oxigênio residual foi detectada para um vácuo com uma pressão de 1×10^{-3} Pa. Minimizando a presença de oxigênio residual em cerca de 80%, através de limpezas eficazes das paredes da câmara e alimentação de gás mais apurada, atenuou-se a formação de óxidos durante o tratamento 3IP. Com isso foi possível realizar um processamento 3IP extremamente eficiente, atingindo camadas implantadas de aproximadamente 50 nm, mesmo em casos como em ligas de alumínio, que normalmente apresentam dificuldades para implantação de nitrogênio em baixas energias. O tratamento 3IP de nitrogênio foi operado com pulsos de apenas 3 kV e $15x10^{-6}$ s de duração, numa frequência de 1 kHz e uma pressão de operação de 1 Pa.

ABSTRACT

In this work, was investigated the effects of the contaminants present in the vacuum chamber of the PI3 system, in particular, the residual oxygen, which results in the formation of the oxide compounds on the surface and hence is responsible for the high implantation energies required to achieve reasonably thick treated layers. A mass spectrometer (RGA) a quadrupole filter was used with to verify the composition of the residual vacuum and pressure of the elements present in the chamber. Initially was founded a high proportion of residual oxygen in a vacuum with a pressure of $1x10^{-3}$ Pa. Minimizing the residual oxygen percentage in about 80%, by efficient cleaning of the chamber walls and improving the gas feeding process, mitigating the formation of oxides during PI3 process. Therefore a highly efficient PI3 processing was formed obtaining implanted layers reaching about 50 nm, even in cases such as aluminum alloy, which is very difficult to nitrogen implant at low energies. Nitrogen PI3 treatments was performed with pulses of only 3 kV and $15x10^{-6}$ s at 1 kHz with an operating pressure of 1Pa.

1. INTRODUÇÃO

Trabalhos anteriores demonstram que o processamento 3IP (implantação iônica por imersão em plasma) é bastante adequado no tratamento de materiais para o melhoramento de suas propriedades mecânicas, físicas ou químicas, apenas superficialmente. Ele pode ser efetivamente empregado em aplicações espaciais, aeronáuticas e industriais em geral. Uma das suas características favoráveis para aplicações industriais é de se poder realizar o processo em peças tridimensionais com formas irregulares, sem a necessidade de manipulação delas no vácuo [1]. O processo é realizado através da formação de plasma, que deve ser em baixa pressão, geração de íons com gás de elemento que se deseja implantar e aplicação de pulsos de alta tensão negativa (geralmente), na peça de trabalho, resultando na implantação dos íons desejados [2].

O plasma pode ser gerado por uma variedade de fontes tais como: rádio frequência, ressonância de elétron ciclotrônico, magnetron, entre outros [1]. Neste trabalho, o plasma foi gerado através de descarga luminescente. A técnica não libera resíduo ou gases considerados nocivos a saúde, sendo portanto um processo limpo. Entretanto, existem barreiras como à necessidade de um sistema de vácuo e de um pulsador de alta tensão, que encarece e dificulta o avanço da técnica para uma escala industrial [3].

A execução do processo com pulsos acima de 30 kV gera uma maior eficiência na implantação, porém alguns problemas de segurança para os operadores como emissão de raios X e a própria aplicação de alta tensão e maiores custos ao processo também são gerados. Em alguns tipos de materiais é possível realizar 31P com uma energia de implantação dos íons mais baixa do que a habitual. Em outros, como ligas de alumínio, isso se torna quase impossível devido a condições de estruturas atômicas, baixa temperatura de fusão e barreiras de óxidos superficiais [4]. Eliminar ou amenizar estes fatores que dificultam a implantação no processo 31P com baixa energia é o objeto deste estudo. O objetivo foi à redução de impurezas, em especial o oxigênio residual, como

^{*} ueda@las.inpe.br

forma eficiente de amenizar os fatores que reduzem a penetração dos íons durante o processo, minimizando a formação de compostos óxidos.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Na Figura 1 está ilustrado o esquema do sistema 3IP utilizado neste trabalho.



Figura 1 - Esquema do sistema de vácuo e equipamentos utilizados para implantação iônica por imersão em plasma.

Na Figura 2 está apresentado um esquema de um espectrômetro de massa com filtro quadrupolar, usado nas pesquisas para monitoramento dos gases residuais presentes na câmara de vácuo utilizada e a relação entre o gás a ser implantado e as impurezas presentes, em especial a água residual que propicia formações de óxidos.



Figura 2 - Esquema de um Espectrômetro de Massa com interface computadorizada [5].

O gás N₂ com pureza de 99,996%, foi utilizado no processo de implantação e Ar com pureza de 99,999%, para limpeza do sistema, ambos fornecidos pela White Martins Praxair Inc. O 3IP é operado habitualmente com pulsos acima de 15 kV, mas com a melhora no sistema de injeção de gás e limpeza da câmara de vácuo por plasma de argônio, reduziu-se a presença da água residual em 80% (Figura 3), e dessa maneira obtendo bons resultados, mesmo usando pulsos de apenas 3 kV, ou seja, conseguimos realizar 3IP de baixa energia usando um pulsador compacto [3].

Um espectrômetro de massa, marca Accu Quad 100 do fabricante Kurt J. Lesker Company, foi empregado para monitorar a quantidade de gás residual e a permeabilidade de tubulações de injeção de gases que contaminava o vácuo. Foi verificado que seria necessária a substituição dos tubos Poly-Flo (de plástico) por tubos de cobre ou aço inox, para reduzir substancialmente a injeção de água por este canal.



Um ponto de vazão é aberto na câmara de vácuo para coleta contínua dos gases presentes no vácuo. A pressão máxima operacional de um espectrômetro de massa RGA, fica em geral abaixo de $2x10^{-2}$ Pa, necessitando de um sistema adicional de vácuo para manter abaixo da pressão de trabalho, no espectrômetro. Uma vez coletadas, as amostras de gases são ionizadas e, através da relação massa/carga direcionamos os íons por campos eletromagnéticos em um percurso percorrido apenas por aqueles que atendem a determinada relação, e identificamos os átomos/moléculas presentes e a relação entre eles. Para manter o vácuo operacional estável, diante da diferença de pressão com o espectrômetro de massa, um sistema de vácuo foi ligado diretamente ao espectrômetro, que recebe amostra continua dos gases presentes na câmara de vácuo, através de redutores de pressão instalados na conexão câmara/coletor do espectrômetro (Figura 4).

Neste experimento também foi reduzida a extensão do sistema de injeção de gás para diminuir o trajeto de possível contaminação. Os conectores do sistema também foram substituídos para evitar vazamentos na linha de gás. Após um longo período de bombeamento, foi injetado gás argônio e realizado descarga luminescente para limpeza das paredes da câmara, removendo materiais superficiais por impacto de íons energéticos, reduzindo-se assim impurezas e a água residual presente (Figura 3).

Um dispositivo foi desenvolvido para proteção das amostras, que esconde a face antes exposta na máscara do suporte de amostras, evitando-se a contaminação das mesmas durante a limpeza por plasma de argônio. O dispositivo é removido como passador móvel, sem a necessidade de se quebrar o vácuo, pouco antes de se iniciar o tratamento via 3IP (Figura 5).



Figura 4 – Redutores de fluxo para estabilizar diferença entre pressões na câmara de vácuo e no coletor do espectrômetro de massa.



Figura 5 – Esquema de um protetor removível para amostras.

O 3IP de nitrogênio em amostras de Al7075 e SS304 para uma comparação bem acentuada, uma vez que ligas de alumínio apresentam grandes dificuldades na implantação de íons com baixa energia e o aço inox ser mais favorável ao processo. A pressão de trabalho e tensão na fonte de plasma foi ajustada para se evitar os arcos e manter a relação esperada de oxigênio residual no vácuo (Tabela 1).

Para a análise da resistência à corrosão, foram feitos ensaios de polarização potenciodinâmica. Utilizou-se solução de NaCl em uma célula eletrolítica convencional de três eletrodos. Como referência, foi usado eletrodo de prata / cloreto de prata, e as medidas foram feitas em temperatura ambiente. A aquisição dos dados foi obtida através do potenciostato / galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302. Foram realizadas varreduras potenciodinâmicas em uma faixa de potenciais que variou de -0.5 até 0.5 V para o aço inoxidável e uma faixa entre -1.2 até -0.3 V para a liga de alumínio Al7075. A velocidade da varredura dos potenciais foi de 1 mV/s para o aço e 5 mV/s para o alumínio.

A caracterização dos materiais foi feita através de difração de raios X e espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS). Os espectros de difração de raios X foram analisados de 30° a 90° e obtidos no difratômetro PHILIPS modelo PW1830 generator. A espectroscopia foi feita no microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-S310.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Foram feitos testes para avaliar a implantação de nitrogênio realizada em condições habituais, intermediárias e reduzidas de oxigênio. As concentrações de oxigênio residual medidas representam aproximadamente 30%, 10% e 5% respectivamente.

Fabela 1 -	 Condiçõe 	s de operação
------------	------------------------------	---------------

Pressão (Pa)	Fonte de plasma (V)	Pulsos (kV)	Duração (min)	Oxigênio (%)
6,7x10 ⁻¹	200	3	60	30
6,7x10 ⁻¹	146	3	60	10
2,1	300	3	60	5

O plasma foi gerado por descarga luminescente, os pulsos possuem largura de 5 μ s e frequência de 1 kHz.

Análises de difração de raios X e de espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) foram realizadas para confirmar a presença do nitrogênio implantado nas amostras de alumínio e de aço inox sob condição de baixa impureza, ou seja, baixa concentração de água residual no vácuo. Os resultados nos mostram grande melhora no processamento, se realizado o 3IP em ambiente com concentração de oxigênio residual reduzida, para o aço inox e a liga de alumínio. Análises em aço inox revelam a presença de novas fasescomo nitretos de ferro com ligação FeN e Fe₂N (Figura 6). Tais formações em geral não são facilmente detectadas, devido sua pequena quantidade [6-8].



Figura 6 - Formação de nitretos revelada por difração de raios X em implantação de baixa energia.

Na liga de alumínio, aparecem picos adicionais, possivelmente nitretos, somente para o caso em que o oxigênio residual está mínimo, em 5% (Figura 7). Essa formação melhora as características superficiais da liga como sua resistência mecânica e resistência à corrosão. Neste caso, resultados de nanoindentação apresentaram variações imensuráveis, dentro da margem de erro, pois a camada com concentração significativa de nitretos é muito fina.

A partir destes bons resultados, as amostras foram submetidas a testes de corrosão em ambiente corrosivo agressivo. Através da análise das curvas de polarização obtidas para o aco inox 304, um melhor comportamento deste material tratado foi observado. Verificou-se nestes resultados de resistência à corrosão (Figura 8) uma redução em cerca de uma ordem de grandeza no valor da densidade da corrente passiva para as amostras tratadas em ambiente contendo 10 e 30% de oxigênio residual. Antes da implantação de nitrogênio, o valor da densidade de corrente de corrosão era da ordem de 10⁻⁸ A/cm² e depois do 3IP este valor passou para 10⁻⁹ A/cm². O melhor resultado foi obtido quando o aço inox 304 foi tratado na câmara com teor de 10% de oxigênio residual. Este comportamento superior é devido também ao aumento do potencial de corrosão (E_{corr}) e do potencial de ruptura do filme passivo ou potencial de pite (E_p). Valores de potenciais mais positivos, ou seja, mais nobres indicam menor tendência ao processo corrosivo.



Figura 7 - Difratograma de raios X, nitrogênio implantado no alumínio em condição de operação em baixa energia.



Figura 8 - Polarização potenciodinâmica do SS304 antes e depois dos tratamentos.

A amostra não implantada apresentou E_{corr} igual a -120 mV e E_p de 320 mV, e depois do tratamento 31P estes valores fi-

caram mais positivos, -3 mV e 446 mV. Este comportamento mais nobre do aço inoxidável pode ser atribuído aos compostos presentes na superfície tratada por 3IP de nitrogênio. Nesta condição intermediária provavelmente a combinação entre os íons de nitrogênio e uma camada superfícial de oxido, ajudaram a proteger mais a superfície contra a corrosão.

No caso da liga de alumínio Al7075, observou-se que após o tratamento, o comportamento das superfícies nos ensaios de resistência à corrosão manteve-se praticamente o mesmo da liga não tratada, independente do conteúdo de oxigênio na câmara durante a implantação de nitrogênio. Contudo, a liga de alumínio apresentou uma melhora discreta da resistência à corrosão, para o caso do tratamento com conteúdo intermediário de oxigênio (Figura 9), devido ao deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos do que o valor apresentou potencial de corrosão de -625 mV e depois da implantação de nitrogênio com 10% de oxigênio, o potencial apresentado foi de -584 mV.



Figura 9 - Polarização potenciodinâmica do Al7075 antes e depois dos tratamentos.

Espera-se um melhor desempenho das superfícies nos testes de corrosão depois do tratamento 3IP de nitrogênio, com o decréscimo da concentração de oxigênio, em ambos os materiais. Entretanto, verificou-se que no tratamento com menor teor de oxigênio (5%) a superfície do aço inox 304 não apresentou redução da densidade da corrente passiva, como ocorreu depois dos outros dois tratamentos. Este tipo de comportamento pode ser devido ao sputtering que ocorre durante o tratamento 3IP. O sputtering pode causar danos na superfície onde provavelmente se iniciou o processo corrosivo na superfície do material.

4. CONCLUSÕES

Um melhor controle do gás residual no vácuo permite um processo 3IP altamente eficaz com íons de baixa energia. Tratamentos com baixas energias evitam um aquecimento excessivo do material e permite o tratamento de materiais com baixo ponto de fusão. Efeitos de radiação, tal como formação de AlN e inclusão de nitrogênio gasoso no óxido, ocorrem após uma reação do Al₂O₃ com N²⁺ em uma implantação de baixa energia [9]. Uma condição necessária para um processo eficiente é a transmissão dos íons implantados através de uma camada de óxido superficial, que resulta de um equilíbrio de sputtering de íons e re-oxidação com o gás residual [4]. Com a redução da pressão de oxigênio residual, um tratamento 3IP mais eficaz é obtido. As análises realizadas de EDS e de difração de raios X nos confirmam o sucesso de implantação de nitrogênio, mesmo em baixa energia. Testes de impedância potenciodinâmica mostraram melhora na resistência à corrosão do SS304 e da liga Al 7075, em especial para a concentração residual de oxigênio em 10%. As amostras submetidas a testes de dureza mostraram resultados sem alterações significativas na resistência mecânica, devido à fina espessura da camada tratada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao MCT, INPE, CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- ANDERS, A., Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, Wiley-Interscience, New York, 2000.
- SILVA, G.; UEDA, M.; ROSSI, J.O.; MELLO, C.B., Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo 25 (1006) 223-225.
- ROSSI, J.O.; UEDA, M.; MELLO, C.B.; MARCONDES, A.R.; TÓTH, A.; SILVA, G., *IEEE, Transactions on Plasma Science* 37 (2008) 204-210.
- MÖLLER, W.; PARASCANDOLA, S.; TELBIZOVA, T.; GÜNZEL, R.; RICHTER, E.: Surface Coatings Technology 136 (2001) 73-79.
- BUSTILLOS, O.V.; SASSINE, A.; MARCH, R. A espectrometria de massa quadrupolar, Scortecci, São Paulo, 2003.
- PAVLOV, P.V.; ZORIN, E.I.; TETELBAUM, D.I.; LESNIKOV, V.P.; RYZHKOV, G.M.; PAVLOV, A.V., *Physica Status Solidi A* 19 (1973) 373-378.
- MA, E.; LIU, B.X.; CHEN, X.; LI, H.D., *Thin Solid Films* 147 (1987) 49-55.
- GAUTIER, M.; DURAUD, J.P.; LE GRESSUS, C., Journal of Applied Physics 61 (1987) 574-580.
- SIMSON, S.; REIER, T.; SCHULTZE, J.W.; BUCHAL, C., Surface Coatings Technology 83 (1996) 49-54.