

Implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio no interior de tubo

Nitrogen plasma immersion ion implantation inside a tube

Michel Felipe Lima de Araújo¹, Celso Israel Fornari², Mário Ueda¹, Rogério de Moraes Oliveira¹, Matheus Novaes Ferreira da Silva¹

RESUMO

Este trabalho consistiu em estudar as alterações superficiais ocorridas no interior de um tubo de aço inoxidável (AISI 304) tratado por meio da técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) de nitrogênio. Com o objetivo de investigar as mudanças nas propriedades físicas e químicas nas paredes internas do tubo, foram utilizadas as técnicas de: Microscopia de força atômica (AFM), para evidenciar as diferenças superficiais e aumento da rugosidade da superfície interna do tubo após tratamento; Difração de raios-X (DRX), para investigar a formação de novas fases, como, por exemplo, a austenita expandida; Difração de raios-X de alta resolução (DRX-AR) para averiguar implantação de nitrogênio no silício por meio de medidas "rocking curve"; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva), para identificar e quantificar, em escala microscópica, a porcentagem de nitrogênio implantado em função da profundidade; e, por fim, a tribologia, ensaio bola-sobre-disco, para realização de testes de desgaste. Os resultados obtidos evidenciaram aumento de rugosidade na superfície interna do tubo e a presença de uma nova fase (austenita expandida) comprovando uma implantação significativa de nitrogênio no interior do tubo com profundidade de até um micrometro.

Palavras-chave: Plasma; Implantação iônica por plasma; Tratamento de superfícies; Tubo.

ABSTRACT

This work consisted of studying the surface changes that occurred inside a tube of stainless steel (AISI 304) treated by means of nitrogen Plasma immersion Ion Implantation (PIII). In order to investigate the changes in physical and chemical properties, the following techniques were used: atomic force microscopy (AFM), to show surface differences and increased internal surface roughness of the pipe after treatment; X-ray diffraction (DRX), to investigate the formation of new phases, as for example, the expanded austenite and measures of "rocking curve" using a high-resolution X-ray diffractometer (HRXRD) to verify implantation of nitrogen in silicon; Scanning electron microscope (MEV) with Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), to identify and quantify, on a microscopic scale, the percentage of nitrogen implanted in certain depth; and finally the Tribology, ball-on-disk, for wear-testing. The obtained results showed increase of roughness on the inner surface of the tube and the presence of a new phase (expanded austenite), proving the implantation of nitrogen inside the tube with up to one micrometer in depth.

Keywords: Plasma; Plasma Ion Implantation; Surface Treatment; Tube.

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Laboratório Associado de Plasma – São José dos Campos (SP) – Brasil.

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Laboratório Associado de Sensores e Materiais – São José dos Campos (SP) – Brasil.

Autor correspondente: Michel Lima Felipe Lima de Araújo – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/Laboratório Associado de Plasma – Avenida dos Astronautas, 1758 – Jardim da Ganja – CEP: 12.227-010 – São José dos Campos (SP) – Brasil
E-mail: michelfisico@gmail.com

Recebido: 19/11/2014 **Aprovado:** 10/04/2015

INTRODUÇÃO

Os materiais em contato com o ambiente externo, seja ele agressivo ou não, têm a sua superfície como região mais vulnerável aos fatores de degradação como, por exemplo, a corrosão e o desgaste⁽¹⁾. A opção por uma tecnologia de modificação de superfície mais adequada depende de alguns fatores, tais como: o tipo de aplicação ao qual o material se destina; tempo e temperatura de processamento; pressão do gás de trabalho; custos, dentre outros.

De um modo geral, os tratamentos não se limitam apenas à região próxima à superfície, mas podem afetar também o substrato, como ocorre quando há formação de novas fases devido às sucessivas mudanças de temperatura a qual o material é submetido⁽²⁾.

O processo de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) é uma técnica de modificação de superfície que possibilita o tratamento de peças com superfícies irregulares, uma vez que o tratamento ocorre com o substrato imerso no plasma e o tratamento segue de forma rápida, limpa e sem a produção de resíduos tóxicos⁽¹⁾. Diferentemente de algumas outras técnicas, o 3IP não exige a manipulação do substrato durante o tratamento, tornando o sistema mais simples de operar e, por consequência, diminuindo os custos do tratamento, que são fatores atrativos para o setor industrial^(3,4).

Além da sua vasta potencialidade e possibilidade de tratamento de peças com superfícies irregulares que exigem um alto desempenho em suas diversas áreas de aplicação, podemos citar também a exigência cada vez maior por parte das indústrias alimentícias, petrolíferas, hidráulicas, químicas, aeronáuticas, de gasoduto, entre outras, por componentes tubulares cilíndricos que tenham superfícies internas mais resistentes⁽⁵⁾.

Este trabalho consistiu em estudar as alterações superficiais ocorridas no interior de um tubo de aço inoxidável (AISI 304) tratado por meio da técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) de nitrogênio.

PARTE EXPERIMENTAL

Antecedendo o experimento, foram realizadas limpezas das superfícies dos materiais a serem utilizados, para salvaguardar a qualidade das mesmas. As amostras de aço inoxidável 304 foram preparadas no formato de pastilhas com 3 mm de espessura por 15 mm de diâmetro. Foram utilizadas também como corpo de prova, 2 lâminas de silício do tipo p, com orientação cristalina (100), clivadas no tamanho de 15x15 mm².

A preparação metalográfica das amostras de aço inox foi realizada com a politriz Labopol-2 da Struers®, incluindo lixamento

com lixas de granulometria: 320, 400, 600, 1200 e no polimento delas foi utilizada alumina de 1 µm. Após o polimento, as amostras foram imersas em acetona para limpeza e banho ultrassônico por 10 min e colocadas no interior do tubo como consta na Fig. 1, onde foram adaptados dois porta amostras, um para amostras de silício e outro para as de aço. As amostras de aço foram alocadas da seguinte forma: duas nas extremidades do tubo e uma no centro. Após montar o aparato experimental, foi realizada a limpeza das superfícies das amostras durante 10 min, com plasma de argônio para a retirada de possíveis camadas de óxido das superfícies, a uma pressão de $3,3 \times 10^{-2}$ mbar. As análises a seguir foram realizadas com a amostra de número 2, já que a caracterização realizada com o EDS indicou uma maior concentração atômica de nitrogênio implantado nesta amostra. O tempo de tratamento foi de 1h, o gás utilizado foi o nitrogênio e os parâmetros para o procedimento de implantação estão listados na Tabela 1.

Os parâmetros que constam na Tabela 1 foram escolhidos a partir de investigações prévias nos testes de fontes de plasmas e do pulsador de alta tensão situados no Laboratório Associado de Plasma (LAP) do INPE⁽⁶⁾. Antes de contemplar a fase de implantação, foram testados alguns outros parâmetros como: corrente no primário do pulsador e pressão de trabalho, com o objetivo de obter uma janela de operação que favorecesse maiores valores de tensão do pulso, corrente de implantação de íons e uma pressão que mantivesse o plasma aceso e estável.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da análise feita por DRX (Fig. 2) nas amostras 1, 2 e 3, observou-se a formação da austenita expandida (γ_N), evidenciada pela presença de picos alargados e deslocados para a esquerda do pico de Fe_γ (111)⁽⁴⁾, como resultado da distorção da rede cristalina provocada pela supersaturação com nitrogênio. A diferença da intensidade dos picos está diretamente relacionada à posição das amostras no interior

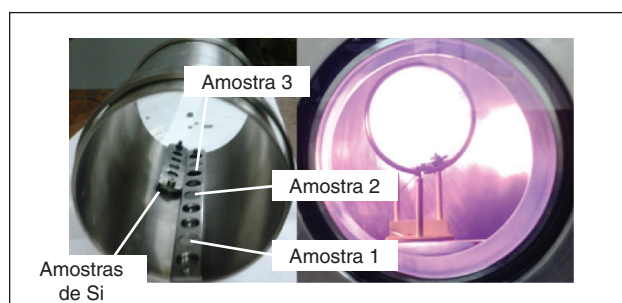


Figura 1: Localização das amostras no interior do tubo de aço inox com 11 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento (à esquerda) e a formação de plasma de nitrogênio no interior do tubo (à direita).

Tabela 1: Condições experimentais.

Corrente no primário do pulsador	Largura de pulso	Frequência	Pressão de trabalho	Tensão e corrente de implantação	Temperatura no porta-amostras
70 A	30 µs	1 kHz	$4,4 \times 10^{-2}$ mbar	3 kV – 5 A	350 °C

do tubo. As amostras que foram alocadas nas extremidades apresentaram picos de γ_N menos intensos em relação à amostra que foi colocada ao centro, como pode ser visto na Fig. 2. Ainda nesse sentido, a partir das medidas de EDS, foi evidenciado, em % atômica, que a quantidade de nitrogênio implantado em uma profundidade de até 1 μm , variou de acordo com a configuração das amostras no interior do tubo. A amostra que foi colocada no centro obteve maior concentração atômica de nitrogênio implantado, em relação às amostras das extremidades, como pode ser visto na Tabela 2. O critério de escolha para a realização do ensaio de desgaste foi a quantidade de nitrogênio implantado, neste caso a amostra 2 foi a escolhida. Vale frisar que o EDS faz uma análise qualitativa sobre a composição química do material, enquanto outras técnicas, por exemplo, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy – GDOES*, que possui maior precisão que a Energy dispersive x-ray detector (EDS) nesse tipo de medida, faz uma análise quantitativa dos elementos presentes no material, o que daria maior confiabilidade ao resultado obtido.

O aumento na rugosidade (Fig. 3) no interior do tubo, obtido por AFM, variou de $R_a = 3,66 \text{ nm}$, na amostra sem tratamento, para $R_{a1} = 6,87 \text{ nm}$, $R_{a2} = 9,60 \text{ nm}$, $R_{a3} = 7,60 \text{ nm}$ nas amostras tratadas, respectivamente. Podemos ver que o processo de *Sputtering*, que é o arrancamento de parte da superfície do material pelos íons a serem implantados, ocorre em magnitudes diferentes em relação a posição das amostras no interior do tubo. Este fato justifica os diferentes valores e rugosidades obtidos nas nossas amostras.

A partir da análise da Fig. 4, podemos observar que houve uma redução no valor do coeficiente de atrito da amostra tratada. É visto também que o valor do coeficiente de atrito manteve-se em um valor menor, em relação à amostra padrão, por todo tempo de ensaio.

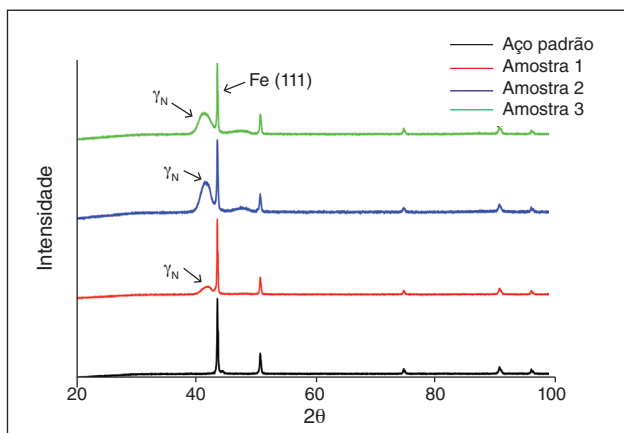


Figura 2: Espectros de Difração de Raios-X, das amostras tratadas e não tratada.

Tabela 2: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.

Amostras	% atômico de Nitrogênio	Erro \pm %
Sem tratamento	0	0
1	18,57	1,44
2	26,53	1,76
3	25,69	1,77

Os valores da taxa de desgaste calculados, conforme a norma ASTM G99, para as amostras padrão e tratada estão representados graficamente na Fig. 5.

A partir do gráfico da Fig. 5, podemos ver que houve uma redução de 46,34 % no volume de desgaste da amostra tratada em relação à amostra padrão. Os perfis das trilhas de desgaste das amostras de aço referência/tratado são mostrados nas Figs. 6 e 7.

A partir dos cálculos das taxas de desgaste, podemos concluir que a formação da fase austenita expandida, na amostra tratada, tem como consequência a redução da taxa de desgaste da mesma,

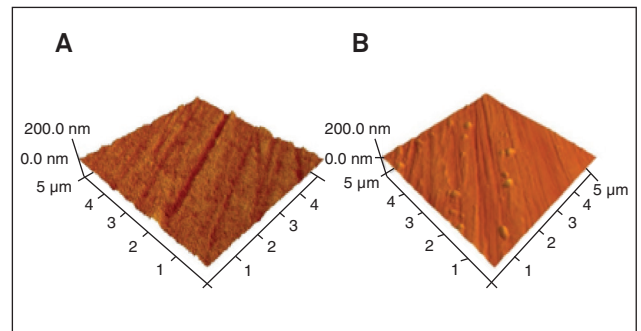


Figura 3: Rugosidades nas superfícies das amostras; (A) Após tratamento (amostra 2) e (B) Sem tratamento.

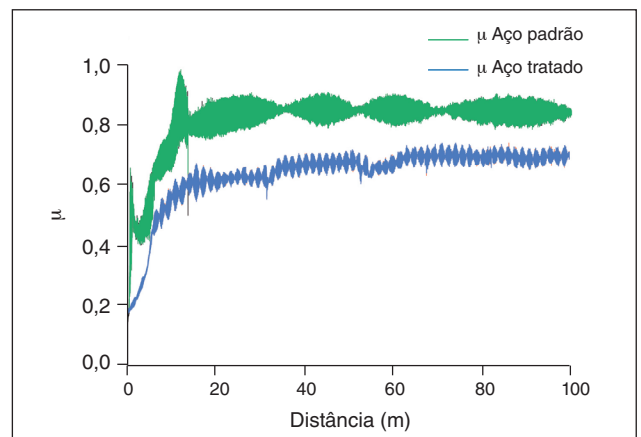


Figura 4: Coeficientes de atrito para amostra padrão/tratada, parâmetros: 5 cm/s, 5 Hz, 5.000 Voltas, 1N, raio de contato 3 mm, esfera de alumina

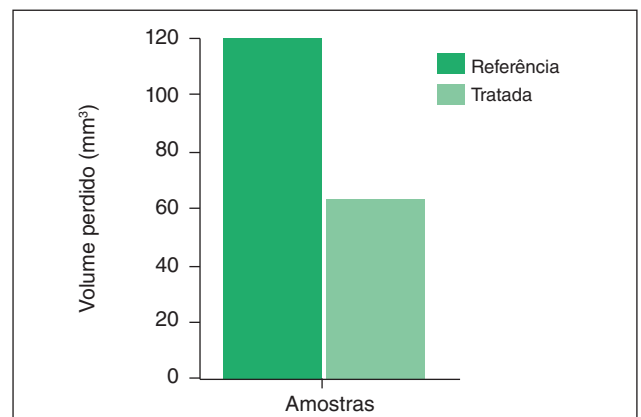


Figura 5: Volume perdido x amostra padrão/tratada.

cujo valor foi de $0,68 \text{ mm}^3/\text{N.m}$, enquanto na amostra padrão obtivemos um valor de $1,26 \text{ mm}^3/\text{N.m}$ de taxa de desgaste.

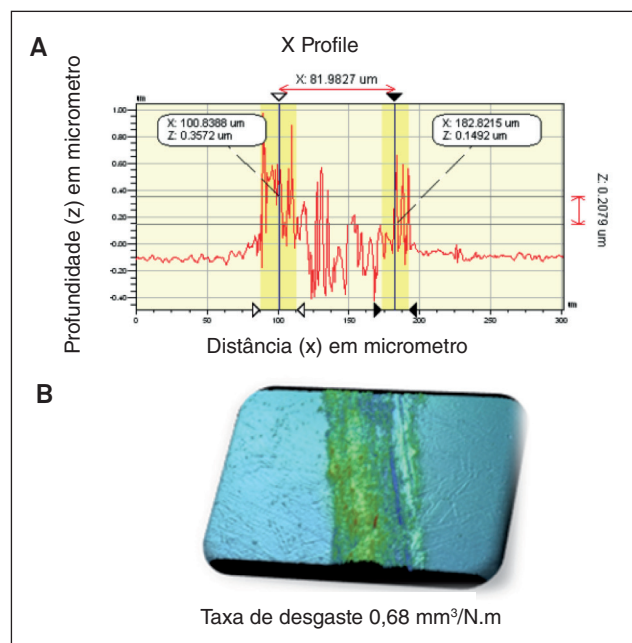


Figura 6: (A) Perfil de desgaste da amostra tratada; (B) Imagem 3D da trilha de desgaste

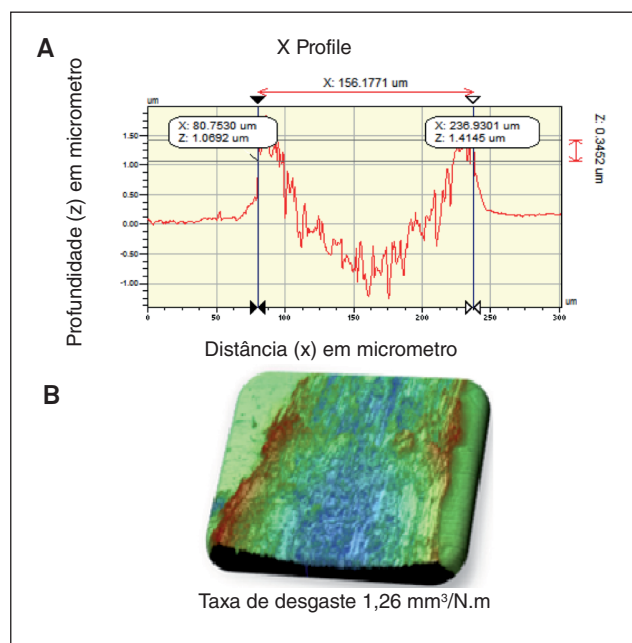


Figura 7: (A) Perfil de desgaste da amostra referência; (B) Imagem 3D da trilha de desgaste.

CONCLUSÃO

A partir das análises de DRX foi possível ver, através da intensidade dos picos da austenita expandida, que ocorre implantações de nitrogênio em todos os pontos dentro do tubo. A

formação do γ_N ocorre de maneira não uniforme no interior do tubo, nestas condições, embora o mínimo de implantação observado talvez seja o suficiente para algumas modificações superficiais desejadas. As medidas de EDS mostraram uma maior concentração de nitrogênio implantado no centro do tubo, em relação às suas extremidades. Corroborando também com estes resultados, o AFM evidenciou, através de diferentes valores de rugosidade, um processo de “sputtering” mais intenso no centro e menor nas extremidades. Menores valores de coeficiente de atrito, volume perdido e de taxa de desgaste, também foram obtidos para uma das amostras da extremidade do tubo, em relação à amostra padrão. O processo 3IP no interior do tubo não ocorre de maneira uniforme em toda a sua extensão. A presença da fase austenita expandida decorre de uma grande concentração de nitrogênio implantada no aço inox, aumentando assim a dureza da superfície e a sua resistência a corrosão⁽⁴⁾. Todos esses efeitos mecânicos e tribológicos positivos no interior de tubos evidenciam os efeitos benéficos da técnica de 3IP para o tratamento e modificação de superfícies.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela bolsa; aos professores, colegas e funcionários do INPE que contribuíram na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ANDERS, A. Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.
- BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- REJ, D. J. Handbook of Thin Film Process Technology. IOP Publishing, Bristol, 1996.
- M. Ueda; G.F. Gomes.; E. Abramof.; H. Reuther.; Grazing incidence X-ray diffraction of SS304 steel surfaces modified by high- and low-pressure ion nitriding processes. Surface and Coatings Technology, v. 186, p. 291-294, 2004.
- MARIANO, S.F.M., Estudo dos Efeitos do Campo Magnético nas Propriedades do Aço Inoxidável 304 Modificado por 3IP e 3IP&D para Aplicação no Interior de Tubos. Dissertação de Mestrado (2013). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos (SP).
- ARAUJO, M.F.L, Otimização de um Sistema de Implantação Iônica por Plasma de Grande Volume e Alta Potência. Dissertação de Mestrado (2015). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos (SP).