



Instituto Federal de Santa Catarina – IF-SC
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Aspectos básicos sobre plasmas DC fracamente ionizados

*Apostila compilada por Henrique Cezar Pavanati
Revisão Técnica: Rodrigo Perito Cardoso*

Florianópolis, agosto de 2009

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Fundamentos de plasma DC pouco ionizados	2
2.1	Introdução	2
2.2	Plasmas quentes e plasmas frios	3
2.3	Descargas elétricas	4
2.4	Colisões no plasma	5
2.5	Descarga DC	8
2.6	Reações no plasma	13
2.7	Interação plasma-superfície	16
3	Tratamentos e processamento de materiais em Plasma DC.....	32
3.1	Limpeza de superfícies e remoção de ligantes orgânicos	32
3.2	Endurecimento superficial utilizando descarga DC	34
3.3	Sinterização em descarga luminescente anormal	37
3.4	Enriquecimento superficial por plasma DC	39
4	Bibliografia Consultada	42

1 Introdução

Esta apostila tem como público-alvo, estudantes de engenharia que iniciam seu contato com processamentos e tratamentos que envolvam plasma DC em baixa pressão. Neste documento é feita uma compilação de conceitos básicos sobre descarga DC e seu potencial para aplicações em processamentos e tratamentos por plasma.

O objetivo principal desta apostila é trazer ao leitor uma fundamentação mínima para introduzir o estudante no universo de descargas DC. Cabe ressaltar que toda síntese traz consigo muitas simplificações, algumas perigosamente exageradas e sem grande rigor físico. Estas simplificações são válidas para tornar o assunto o mais didático possível, fornecendo ao leitor uma base para se concentrar nos aspectos macro do processo como um todo e para quando posteriormente “ambientalizado” à técnica, poder buscar em literatura mais específica e completa sobre o assunto.

O documento é dividido basicamente em dois blocos. Num primeiro momento serão apresentados tópicos e conceitos fundamentais sobre plasma DC e posteriormente serão apresentados alguns tratamentos e processamentos em descarga DC para a ilustrar as potencialidades da técnica.

2 Fundamentos de plasma DC pouco ionizados

Veremos aqui uma breve fundamentação das principais características das descargas elétricas fracamente ionizadas, popularmente conhecidas como plasma frio obtidos em descargas elétricas de corrente contínua (Plasma DC). Serão tratados, também, aspectos relacionados às reações que ocorrem na descarga, principalmente, próximo ao cátodo e ânodo da descarga. Um enfoque especial será dado à energia de bombardeamento iônico, bem como dos efeitos de sua interação com a superfície sólida.

2.1 Introdução

O termo *plasma* foi primeiramente introduzido por Irving Langmuir em 1923 para descrever o comportamento “gelatinoso” de descargas elétricas luminescentes.

Existem muitos tipos de plasmas, mas os mais conhecidos (e geralmente não associados a plasma) são as lâmpadas fluorescentes, os relâmpagos e as estrelas. Estes plasmas são eletricamente induzidos e por isso chamados de *descargas elétricas*. Estas são facilmente produzidas principalmente na forma de relâmpagos, faíscas ou arcos voltaicos. As descargas elétricas são fenômenos observados quando um gás torna-se eletricamente condutor. Sob estas condições observa-se a presença de cargas elétricas que podem se mover através do gás, usualmente sob influência de um campo elétrico. Pode-se dizer então que este gás está no estado ionizado.

Plasma nada mais é do que um gás ionizado. Existem muitas formas de se produzir a ionização de um gás e por isso dizemos que existem muitos tipos de plasma. Os plasmas podem ser classificados pela forma como são produzidos ou pela energia associada ao mesmo (grau de ionização).

Em geral os plasmas podem ser obtidos eletricamente ou termicamente. Pode-se aquecer um gás até que os átomos ou moléculas que o compõem tenham energia suficiente para que um elétron do mesmo seja removido, caracterizando a ionização do gás (formação do plasma). Em geral, para que isto ocorra, devem-se atingir temperaturas muito elevadas, da ordem de dezenas de milhares de graus Celsius. Podemos ainda obter o plasma eletricamente de várias maneiras. Uma delas é aplicar uma diferença de potencial suficiente (ddp) entre dois eletrodos para que haja a ionização do gás.

2.2 Plasmas quentes e plasmas frios

Um plasma é constituído de átomos neutros ou moléculas neutras (ambos podem ser simplesmente chamados de neutros^a), íons e elétrons. Um plasma quente possui grande quantidade de íons, e elétrons. O mesmo pode ser obtido aquecendo-se um gás em temperaturas elevadas suficientes ou induzido eletricamente para que grande parte ou a totalidade dos átomos (ou moléculas) sejam ionizadas. Desta forma, todas as espécies estão em equilíbrio térmico.

$$T_i \cong T_e \cong T_g$$

Onde, T_i é a temperatura dos íons, T_e é a temperatura dos elétrons e T_g é a temperatura dos átomos/moléculas neutras do gás^b.

A quantidade de íons e elétrons (ou densidade, n_e e n_i , respectivamente) é comparável com a quantidade de átomos/moléculas neutras (densidade de átomos/moléculas neutras n_g), podendo até mesmo exceder este valor. Assim sendo, temos um gás altamente ionizado, onde a quantidade de íons, elétrons e neutros é semelhante. Isso torna este gás altamente reativo, com muitos “transportadores” de carga elétrica num meio gasoso (íons e elétrons). Além disso, estas espécies possuem uma velocidade de vibração e translação muito alta (o que pode ser entendido como temperatura). Como temos muitas destas partículas o gás como um todo é caracterizado como tendo elevada temperatura. Um arco elétrico é um gás altamente ionizado, assim como nas estrelas, temos plasma quente (altamente ionizado). A diferença é que no arco elétrico o plasma quente é eletricamente induzido, e nas estrelas o plasma quente é termicamente induzido. Se colocarmos um objeto dentro de um plasma quente o mesmo tenderá a adquirir a temperatura do plasma, que é próximo da temperatura dos íons e elétrons (geralmente muito alta, por ex.: 20.000 °C).

A idéia de plasma frio é colocada como sendo a de um gás parcialmente ionizado consistindo de um número igual de cargas positivas e negativas, e um diferente número de átomos ou moléculas neutras. Neste plasmas, a quantidade de elétrons e íons (n_e e n_i) é muito menor que a quantidade de átomos/moléculas neutras (n_g). Estes plasmas frios possuem um grau de ionização (η) de 10^{-4} a 10^{-5} , isto é, 1 íon para cerca de 10 a 100 mil átomos ou moléculas neutras.

$$\eta = \frac{n_i}{n_i + n_g}$$

^a No texto estes átomos ou moléculas neutras serão frequentemente chamados de “neutros”. Atenção especial deve ser dada para não confundir estas espécies com os nêutrons que são partículas do núcleo de um átomo.

^b Em física de plasmas, é comum representar a temperatura de partículas em elétron-volts, ou seja, se um elétron possui temperatura de $T_e=1$ eV o mesmo possui energia igual a 1 eV, que é equivalente a 11.600 K.

No plasma frio os elétrons têm temperaturas semelhantes às aquelas observadas nos plasmas quentes. Os íons têm temperatura menor do que nos plasmas quentes. No entanto, os neutros, em maior quantidade, possuem temperatura muito menor. Podemos dizer que o plasma não está em equilíbrio térmico, pois existem partículas com temperatura muito maiores que outras no mesmo gás.

$$T_e \gg T_g \quad e \quad T_e > T_i > T_g$$

Onde, T_i é a temperatura dos íons, T_e é a temperatura dos elétrons e T_g é a temperatura dos átomos/moléculas neutras do gás.

Se ponderarmos a temperatura dos elétrons, íons e neutros, com a quantidade relativa dos mesmos teremos uma temperatura média do plasma bem mais próxima à temperatura dos átomos/moléculas neutras. Isto faz com que tenhamos um plasma com temperatura bem mais baixa do que os plasmas altamente ionizados. A temperatura do plasma frio é geralmente maior que a temperatura ambiente, pois poucos íons e elétrons com elevada temperatura fazem com que a temperatura média do gás fique tipicamente entre 50 e 1.000 °C.

A tabela 1 resume a idéia básica de plasmas quentes e plasmas frios.

Tabela 1 – Comparação entre plasma quente e plasma frio. Os índices denotam quantidades de íons (i), elétrons (e) e gás (g).

	Plasma quente	Plasma Frio
Temperatura	$T_i \cong T_e \cong T_g$ 4.000 a 20.000 K	$T_e \gg T_g$ e $T_e > T_i > T_g$ $T_e \cong 1-10$ V (10^4-10^5 K)
Densidade	$n_i \cong n_e$	$n_i \cong n_e \ll n_g$
Taxa de ionização	Aprox. = 1	$10^{-4}-10^{-5}$
Equilíbrio térmico	Sim	Não
Exemplos típicos	Estrelas, arcos elétricos, relâmpagos	Lâmpadas fluorescentes, neons, plasmas do LabMat

2.3 Descargas elétricas

As descargas elétricas podem ser obtidas, dentre outras maneiras, através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos num sistema com gás sob baixa pressão, produzindo conseqüente ionização do gás deste sistema. Estas descargas comportam-se distintamente em função dos parâmetros do processo, podendo ser classificadas em diferentes regimes, esquematizado na Figura 1.

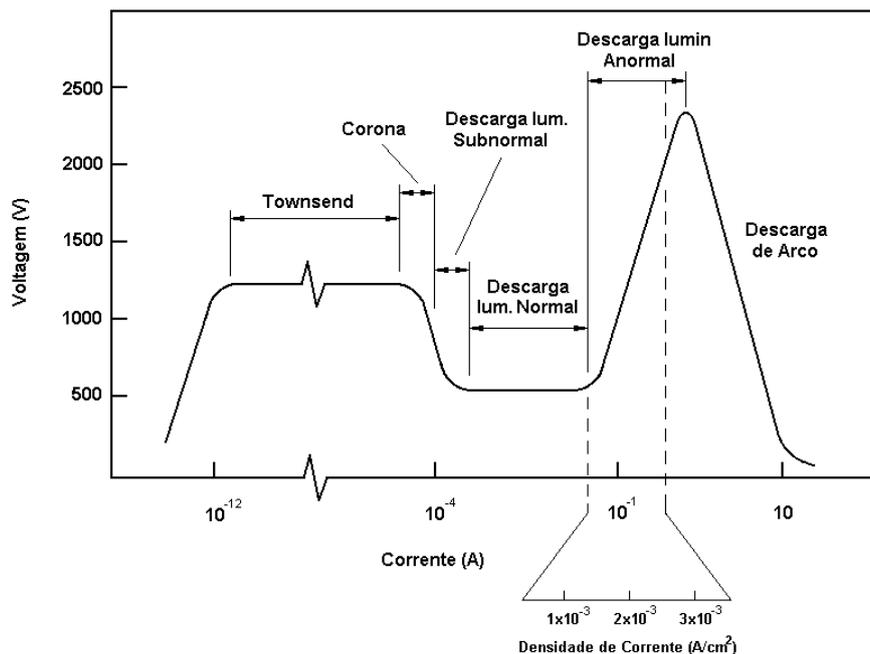


Figura 1 – Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica.

- Descargas Townsend, Corona e Subnormal: possuem corrente muito baixas, a maioria são descargas escuras e, geralmente, não são aplicadas para processamento de materiais;

- Descarga Luminescente Normal, apresenta aumento de corrente sem variação de tensão. A descarga possui a característica de não envolver totalmente o cátodo. Um aumento de corrente implica num acréscimo de área recoberta pela descarga. Esta característica, na maioria dos casos, inviabiliza processamentos de materiais devido a não uniformidade do plasma;

- Descarga Luminescente Anormal, é a mais indicada para processamento de materiais, pois, neste regime, a tensão e a corrente crescem seguindo certo grau de proporcionalidade, possibilitando o controle da descarga. Além disso, o cátodo é completamente envolvido pelo plasma fazendo com que o processamento seja uniforme;

- Descarga de Arco, apresenta baixa tensão e elevada corrente, produzindo grande quantidade de calor. Esta descarga por ter relativa instabilidade é de pouco interesse para os processamentos descritos neste trabalho. São principalmente utilizadas no processamento de materiais que necessitam produzir fusão, como por exemplo: fundição (forno a arco voltaico) e soldagem (solda eletrodo revestido, MIG, TIG, entre outros).

2.4 Colisões no plasma

As colisões entre as partículas no plasma têm fundamental importância. Nas descargas elétricas, o efeito colisional entre elétrons, íons e neutros gera uma

série de efeitos importantes. O maior destes efeitos é a manutenção da descarga elétrica. Mas, de onde vêm estas colisões?

As colisões ocorrem, pois as partículas que compõe o gás estão em movimento. Simplificando bastante a discussão, podemos entender que as partículas têm basicamente três tipos de movimentos, translação, vibração e rotação. Num gás composto somente de partículas eletricamente neutras, o movimento mais importante é o de translação. A translação das partículas causa impactos entre as partículas que transmitindo movimento às demais partículas (socializa energia entre as partículas). Estes movimentos definem a temperatura do gás. Da mesma forma, tais movimentos juntamente com a densidade de partículas definem a pressão do gás.

Imagine um monte de átomos dentro de uma câmara fechada, vibrando e chocando-se entre si. A parede da câmara irá “sentir” que um certo número de partículas se chocam contra a mesma produzindo, assim, uma pressão. Se aumentarmos a temperatura do mesmo, a velocidade das partículas aumentará e conseqüentemente a “força” com que as partículas se chocam contra a parede será maior, logo a parede “sentirá” uma maior pressão. Se aumentarmos a quantidade de gás e mantivermos a temperatura, as partículas se chocarão com a mesma “força”, mas um número maior de partículas estarão se chocando, assim, a parede irá “sentir” uma pressão maior, pois há mais partículas se chocando contra a mesma.

Em gases que possuem partículas eletricamente carregadas (tipo o plasma), as mesmas podem se comportar de maneira distinta na presença de um campo elétrico, por exemplo. Numa região de campo elétrico nulo, pode-se considerar que as partículas carregadas se comportam aproximadamente iguais às partículas neutras. Quando estas partículas carregadas estiverem dentro de um campo elétrico, as mesmas serão aceleradas e irão adquirir velocidade translacional. As partículas neutras terão velocidade translacional muito mais baixa que as partículas carregadas. Logo, pode-se esperar que haja colisões importantes (energéticas).

Estas colisões ocorrem segundo uma probabilidade. Quanto se trabalha com plasma é comum correlacionar alguns parâmetros do plasma com outro parâmetro relacionado com a chance de uma colisão ocorrer. Este parâmetro é conhecido como seção de choque. Simplificando bem a discussão, podemos compreender o que é a seção de choque se correlacionarmos o tamanho relativo das partículas envolvidas numa colisão e a velocidade relativa das mesmas. Vamos refletir sobre um exemplo didático:

Imagine duas vias rodoviárias que se cruzam. Numa delas há um carro (qualquer um, por exemplo, uma Lamborghini Gallardo) viajando a 80 km/h. No cruzamento não há sinalização nem semáforo, logo outro veículo pode atravessar a pista sem parar. Então, há uma chance de ocorrer colisão. Vamos imaginar que possam cruzar dois tipos de veículos: um fusca e uma jamanta. A princípio poderíamos imaginar que a probabilidade de ocorrer colisão seria maior com a jamanta, pois a mesma tem um comprimento maior. No entanto, neste exemplo, não foi informado a velocidade do veículo que iria passar o cruzamento. Se a jamanta passar a 200 km/h e o fusca passar a 5 km/h, poderíamos admitir, nesta situação, que a probabilidade de colisão seja maior com o fusca, pois o “tempo

de interação” entre os dois veículos seria maior. Se a jamanta e o fusca cruzassem na mesma velocidade a probabilidade de colisão com a jamanta seria maior.

Assim sendo, a seção de choque é muito importante, pois correlaciona a forma como as partículas irão interagir (ou colidir). A seção de choque de um elétron tende a ser muito menor que a de um íon, pois o elétron além de ser muito menor que um íon tende a ser acelerado com maior facilidade, e por consequência, espera-se maior velocidade de translação. Assim sendo, o elétron possui seção de choque menor que a de um íon. Desta forma, pode-se supor que a colisão entre 2 elétrons seja menos provável que a colisão entre um elétron e um íon.

A Figura 2 apresenta a seção de choque de algumas partículas presentes num plasma DC.

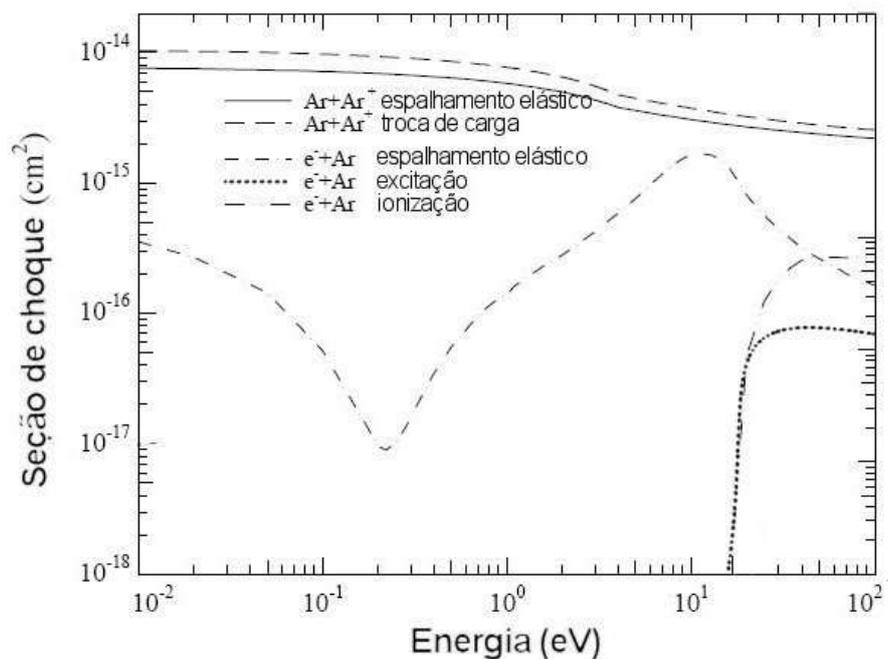


Figura 2 – Seção de choque de algumas partículas e seus efeitos num plasma DC de argônio.

Se observarmos a Figura 2, podemos notar que para energias acima de 20 eV temos que a colisão de um elétron com um átomo de argônio, causando ionização, é possível. Abaixo deste valor a seção de choque para que ocorra a ionização ($e^- + Ar = 2e^- + Ar^+$) é pequena. Podemos notar que para esta energia (que está relacionada com a velocidade de translação dos elétrons) a seção de choque é aproximadamente uma ordem de grandeza menor que a seção de choque para a colisão entre um átomo de argônio e um íon de argônio (com troca de carga). Neste caso a seção de choque para ionização é $2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ enquanto que para a troca de carga ($Ar + Ar^+ = Ar^+ + Ar$) a seção de choque é $5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. Na literatura, a seção de choque é comumente referenciada com a letra “ q ” ou com “ σ ”.

As colisões que ocorrem no plasma DC são essenciais em muitos aspectos. Sem colisões não poderia existir o plasma. Um aspecto muito importante relacionado às colisões é a reatividade do plasma. Esta reatividade é consequência da grande quantidade de espécies ativas. Estas espécies ativas são formadas através de colisões entre partículas. Estas colisões ocorrem, pois existem partículas carregadas eletricamente, e estas se encontram num meio com um campo elétrico. Este campo elétrico acelera tais partículas carregadas, possibilitando, movimentos de translação e inevitavelmente a colisão entre partículas.

No entanto, antes de se falar sobre as principais reações causadas por colisões é conveniente entender como é a distribuição de potencial num plasma DC, ou seja, como é o campo elétrico dentro do plasma.

2.5 Descarga DC

Descargas elétricas DC em regime anormal (conhecidas popularmente como plasma DC) podem ser criadas entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) num gás geralmente sob baixa pressão.

Vamos considerar duas placas paralelas colocadas a uma distância (L) uma da outra. Estas placas são posicionadas numa câmara hermeticamente fechada onde o ar é evacuado e posteriormente preenchido com um gás (argônio, por exemplo) a uma pressão (p), geralmente abaixo da pressão atmosférica. Entre estes dois eletrodos é aplicada uma diferença de potencial (V_0). Esta diferença de potencial (ddp) é obtida geralmente aplicando-se uma tensão negativa ($V = -V_0$) no cátodo e mantendo-se o ânodo aterrado ($V=0$). A Figura 3 mostra a situação esquematizada.

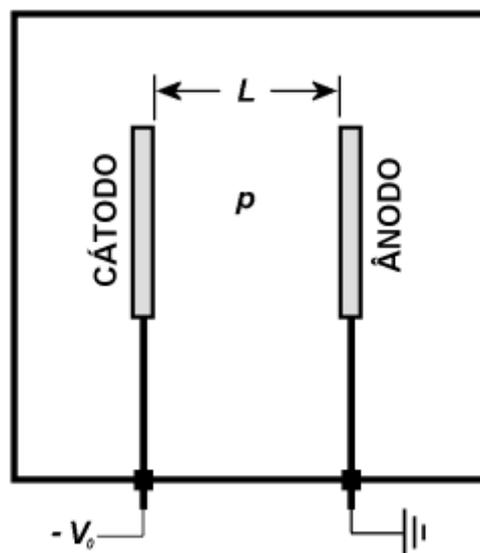


Figura 3 – Desenho esquemático das condições controladas para a formação de plasma DC.

Ao se aplicar uma tensão negativa no cátodo, os elétrons que eventualmente se encontram no gás são acelerados devido a ddp aplicada. Ao adquirir energia tais elétrons podem colidir com uma partícula neutra do gás podendo formar um par elétron-íon. O íon será acelerado em direção do cátodo. Ao se chocar com o cátodo ocorre a emissão de elétrons do cátodo, estes elétrons com carga negativa tendem a ser acelerados em direção oposta ao cátodo, ou seja, em direção ao ânodo, gerando um efeito cascata levando à manutenção da descarga. Estes elétrons emitidos do cátodo são chamados de *elétrons secundários* e são extremamente importantes para a maioria das reações que ocorrem no plasma. O número de elétrons emitidos do cátodo para cada colisão de um íon é chamado de *coeficiente de emissão de elétrons secundários* " γ_{se} ". Dependendo do tipo de íon que colide no cátodo podemos ter mais ou menos emissão de elétrons secundários. Os elétrons secundários emitidos quando colidem com átomos neutros do gás podem produzir ionização, gerando então outros íons que são atraídos para o cátodo e formam mais elétrons secundários, e assim por diante.

No entanto, a simples aplicação de uma tensão negativa para a formação de uma ddp entre os eletrodos a uma determinada pressão não determina necessariamente a ignição de um plasma DC. Existe uma condição mínima para a ignição e manutenção do plasma. É necessário haver quantidade de íons e elétrons suficientes para que o plasma seja mantido "aceso".

Se o grau de ionização alcançado através do processo de emissão de elétrons secundários for alto o suficiente o plasma será mantido, caso contrário o mesmo será extinto. Para que o plasma seja iniciado a geração de elétrons e íons devem ser maior que a quantidade de elétrons e íons que se neutralizam nas paredes da câmara. Para que o plasma esteja numa condição de equilíbrio auto-sustentável, a taxa de criação de íons criados deve ser igual a taxa de destruição dos mesmos. Sob baixa pressão, o processo de ionização é ineficaz, pois a densidade de gás neutro para que ocorra a colisão elétron-gás é pequena, diminuindo a seção de choque para a ionização. Em pressões elevadas, os elétrons perdem muita energia por colisões elásticas, assim como os íons, pois a densidade de gás é maior, logo estes perdem energia colidindo com os átomos neutros do gás. Desta forma, temos um ponto ótimo (de pressão) para que a ionização do gás seja eficiente.

A facilidade de se ionizar um gás, ou seja, de fazer a ignição do plasma, depende basicamente de 3 fatores: tensão aplicada (V_0), pressão do gás (p) e da distância entre eletrodos (L). Existem curvas que correlacionam estas três variáveis e nos orientam para o ajuste destes parâmetros. Estas curvas são conhecidas como *curvas de Paschen* e dois exemplos são mostrados na Figura 4.

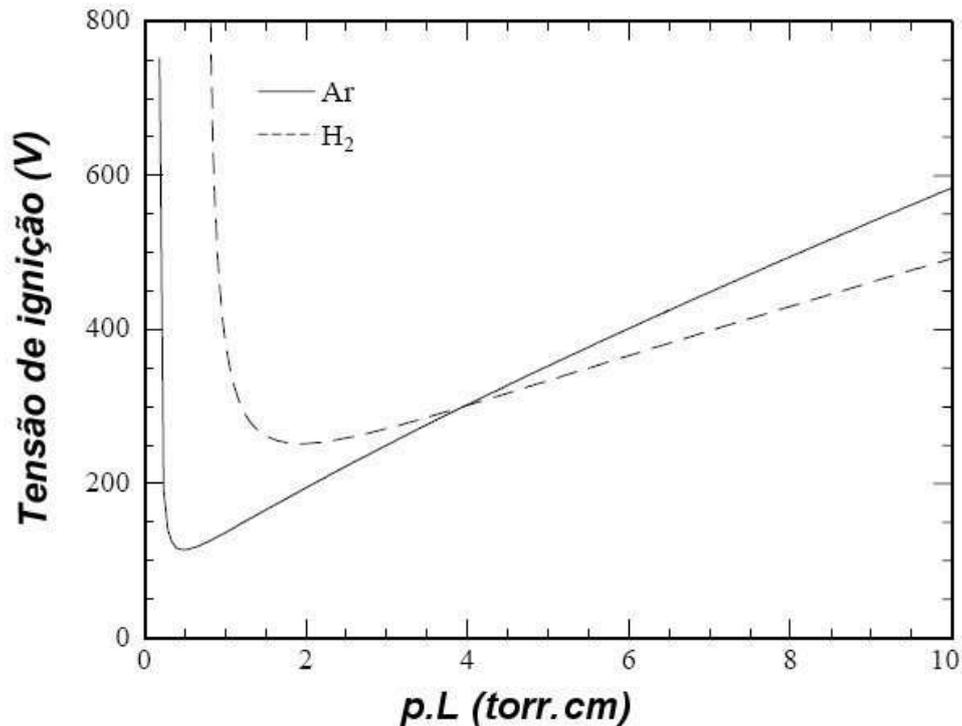


Figura 4 – Curvas de Paschen para argônio e hidrogênio puro.

Pode-se notar na Figura 4 que existe uma tensão mínima (ou seja, ótima) para um valor correspondente ao produto entre a pressão do gás e da distância entre os eletrodos. No caso do argônio puro, a condição em que conseguiremos abrir uma descarga será para o produto $p.L$ de aproximadamente 0,5 Torr.mm. Isto quer dizer que podemos alterar a pressão ou a distância entre eletrodos para chegar nesta condição. Teoricamente, se estivermos nesta condição, precisaremos de aproximadamente -100V aplicados ao cátodo (no esquema da Figura 3) para abirmos uma descarga. Em qualquer outra condição vamos precisar de um valor absoluto de tensão maior que este para conseguir abrir uma descarga.

Vamos analisar algumas situações:

Se tivermos uma câmara preenchida com argônio puro a uma pressão de 1 Torr. Qual seria a distância ideal entre eletrodos para se abrir descarga com facilidade? Melhor distância entre eletrodos (L) seria aproximadamente igual a 5 mm. Nesta situação necessitaríamos de -100 V de diferença de potencial entre cátodo e ânodo para abrir uma descarga. Se estivermos numa pressão (p) típica de processamentos por plasma, na ordem de 5 Torr, a distância entre eletrodos (L) ideal seria em torno de 1 mm (pouco não acham?). Outra situação seria ter distância entre eletrodos (L) e pressão (p) fixa, por exemplo, 10 cm e 1 Torr respectivamente. Neste caso a tensão necessária para abrir a descarga seria de - 600 V. Se tivéssemos eletrodos a uma distância de 3 cm e pressão atmosférica, a tensão necessária para abrir a descarga seria de

aproximadamente $-7.000 V^c$. Vale ressaltar que uma vez aberta a descarga, a tensão absoluta necessária para manter a mesma auto-sustentável é menor.

Assim sendo, as curvas de Paschen nos dão uma boa orientação para projeto dos eletrodos e dos limites das condições de trabalho do reator (pressão, tensão e distância entre eletrodos).

Os plasmas DC (descarga elétrica em regime anormal) formados entre eletrodos dispostos a distância relativamente pequena, apresenta algumas regiões distintas, caracterizadas como regiões escuras e regiões luminescentes. A Figura 5 mostra esta característica:

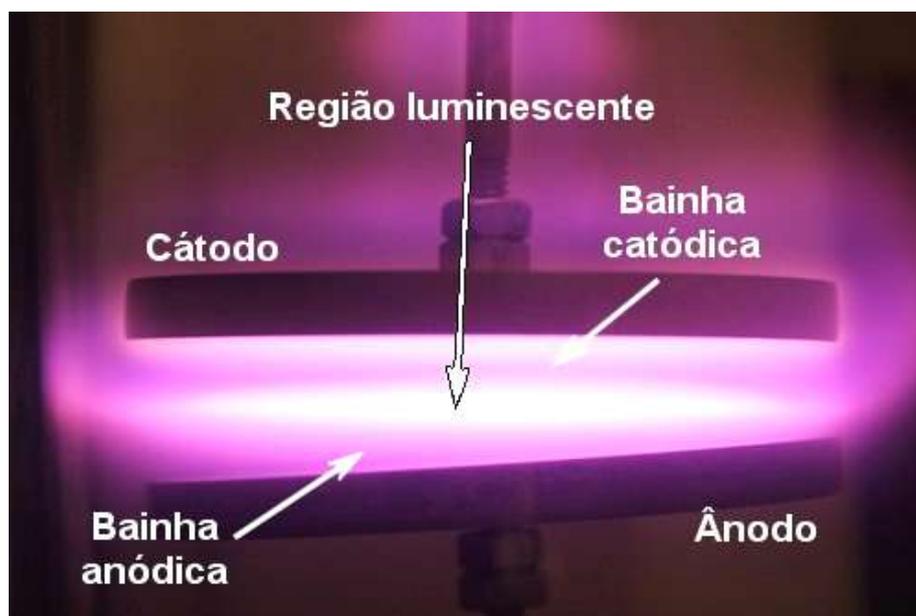


Figura 5 – Principais regiões em uma descarga DC anormal (plasma DC).

Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os dois eletrodos (cátodo e ânodo) é possível observar a presença de três regiões distintas na descarga (Figura 5): bainha catódica, região luminescente e bainha anódica. Neste caso o cátodo é polarizado negativamente enquanto que o ânodo permanece aterrado.

Quando aplicamos tensão negativa no cátodo e deixamos o ânodo aterrado, poderíamos imaginar que a variação de tensão (ou distribuição de potencial) entre o cátodo e o ânodo fosse linear, partindo-se de $-V_0$ até $0 V$. No entanto, esta distribuição de potencial não ocorre linearmente entre os dois eletrodos, mas devido à presença de espécies carregadas, apresenta uma forma particular de distribuição conforme mostrado na Figura 6. Esta distribuição não é a distribuição exata, porém, pode ser considerada uma boa aproximação para fins de estudos teóricos. Uma distribuição de potencial muito semelhante foi obtida por Budtz-Jorgensen, Bottiger e Kringhoj a partir de simulação numérica de Monte-Carlo usando uma descarga de argônio com tensão de $-400 V$, aplicada ao cátodo, com pressão de $50 Pa$ e distância entre cátodo e ânodo de $5 cm$.

^c Dados obtidos a partir do livro Ionized Gases de A. von Engel (1994, p. 201)

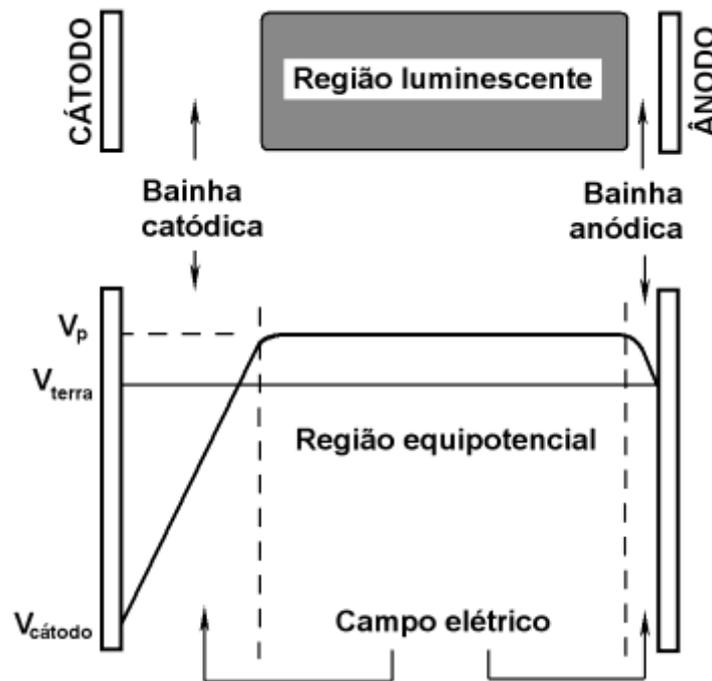


Figura 6 – Regiões de interesse no plasma e distribuição de potencial entre os eletrodos numa descarga luminescente anormal.

Na região escura próxima ao cátodo (bainha catódica) temos um forte campo elétrico. Dentro de sua espessura, a distribuição de potencial varia partindo-se da tensão aplicada ao cátodo ($-V_0$ ou $V_{cátodo}$) até uma tensão levemente positiva (V_p). Esta região é responsável pela aceleração de espécies carregadas eletricamente devido à presença deste forte campo elétrico.

A região equipotencial (luminescente), também conhecida como luz negativa, deve estar presente em todas as descargas em regime anormal. Elétrons secundários provenientes da bainha catódica podem colidir com átomos do gás nesta região. As colisões mais importantes são as inelásticas que produzem ionização e excitação destes átomos. A relaxação de átomos excitados leva à luminescência do plasma enquanto que a ionização cria novos elétrons e íons tendendo assim a manutenção da descarga. Esta região é caracterizada por possuir potencial positivo, luminescência característica e campo elétrico aproximadamente nulo. O potencial positivo é gerado pela diferença de mobilidade entre íons e elétrons. Tanto na bainha catódica, como na bainha anódica, os elétrons “fogem” com maior rapidez, logo a densidade de elétrons nesta região é muito menor que a densidade de íons, gerando um desequilíbrio, ou seja, uma ddp. Isso faz com que o potencial da região luminescente que possui densidade de íons e elétrons equilibrada seja maior que zero. O fato de não haver campo elétrico na região luminescente faz com que as espécies carregadas eletricamente não sofram aceleração, comportando-se como espécies neutras do gás.

A bainha anódica produz um campo elétrico de baixa intensidade. Este campo elétrico é capaz de aprisionar uma quantidade suficiente de elétrons na

região equipotencial e assim facilita a existência da descarga. Somente os elétrons de maior energia podem alcançar o ânodo. Além disso, pode-se mencionar a existência de bombardeamento iônico que praticamente não produz interação relevante sobre a superfície do ânodo devido a sua intensidade relativamente baixa.

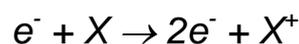
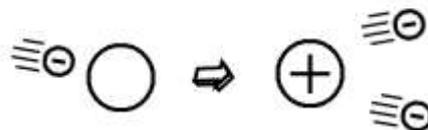
2.6 Reações no plasma

A maioria das reações no plasma ocorre na região luminescente. Isto porque nas regiões onde há forte campo elétrico as partículas estão muito aceleradas (principalmente os elétrons) e a seção de choque para a maioria das colisões é muito pequena. Assim sendo, na bainha catódica e anódica, temos menor probabilidade de ocorrer as principais reações observadas no plasma. Este é um dos motivos que levam estas bainhas a serem escuras.

As reações que ocorrem na região luminescente são responsáveis pela formação de espécies ativas do gás, que são de grande importância nos tratamentos por plasma. Dentre as reações podemos citar: ionização, excitação, relaxação, dissociação e recombinação.

Ionização

A ionização é produzida, principalmente, por colisões inelásticas de elétrons energéticos e átomos ou moléculas do gás. Ao colidirem, provocam a remoção de um elétron do átomo, resultando na formação de um íon e dois elétrons, conforme o esquema:



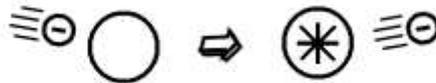
onde, "X" representa um átomo ou uma molécula e "e" um elétron.

Caso a ionização ocorra na bainha catódica, os dois elétrons produzidos pela ionização podem ser acelerados pelo campo elétrico, podendo produzir ionizações subseqüentes. Existe a possibilidade de um elétron provocar a remoção de um número maior de elétrons do átomo ou molécula. No caso da remoção de dois elétrons simultaneamente, tem-se a dupla ionização, produzindo três elétrons e um íon com carga igual a duas vezes a carga de um elétron. Porém, a probabilidade de ocorrência da dupla ionização é relativamente baixa devido às altas energias

envolvidas. A ionização está relacionada à Energia de Ionização, sendo que sua intensidade é da ordem de uma dezena de elétron-volt (eV).

Excitação

A excitação ocorre através da colisão inelástica entre elétrons e átomos ou moléculas. Neste caso, a energia transferida é inferior àquela necessária à ionização.



Devido à absorção de energia o elétron de um átomo do gás pode migrar para um nível de energia superior. Como na ionização a excitação requer uma energia de ativação, associada ao parâmetro Energia de Excitação.

Relaxação com emissão de fótons

Como o estado de excitação dos átomos ou moléculas (X^*) é instável, este tende a retornar à condição de equilíbrio. Assim, o elétron migra de um nível de energia superior para o nível de energia de equilíbrio fazendo com que o átomo libere a quantidade de energia associada à ΔE entre os níveis energéticos.

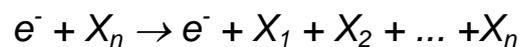
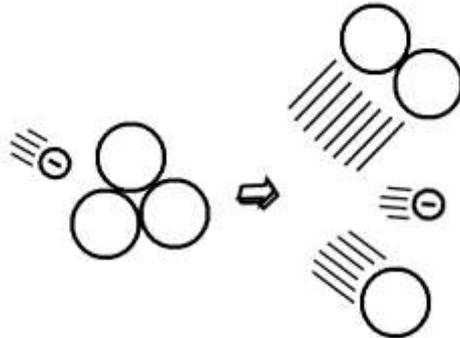


Onde, " $h\nu$ " representa a emissão de um fóton.

Esta energia é liberada em forma de emissão de ondas eletromagnética (fótons). Para algumas espécies excitadas a relaxação gera fótons que se encontram na faixa luz visível, sendo responsáveis pela luminescência da descarga.

Dissociação de moléculas

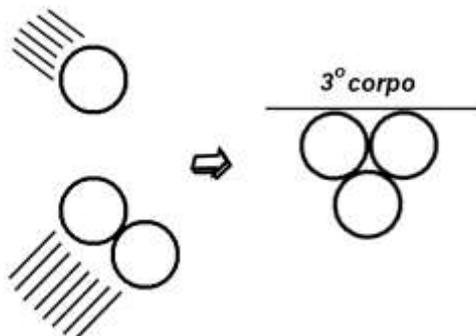
Uma molécula pode ser dissociada em átomos e/ou radicais devido às colisões, principalmente eletrônicas.



O processo de dissociação está relacionado com a quebra da ligação dos átomos de uma molécula devido à colisão elétron-molécula. A energia de ativação associada a esta reação está relacionada com a energia de ligação entre os átomos da molécula.

Recombinação

A recombinação é o processo inverso à ionização ou inverso à dissociação. Esta reação necessita, geralmente, de um terceiro corpo para ocorrer. A maioria destas reações ocorre nas paredes do reator devido à pequena probabilidade de colisão entre 3 corpos num meio a baixa pressão.



ou



Nas condições normais de utilização em plasma DC a recombinação que ocorre entre três partículas é muito pouco provável, podendo ser desconsiderada no processo. Geralmente se considera que isto ocorre nas paredes do reator.

Todas estas reações são importantes, pois geram partículas que não estão presentes nos gases em condições normais (ou pelo menos, em quantidade muito baixa). Estas espécies, como elétrons, íons, radicais, e átomos provenientes de dissociação de moléculas, fazem com que o plasma possua elevada reatividade, dando capacidade ao mesmo de produzir ou acelerar reações. Algumas reações que ocorrem no plasma podem ser aproveitadas para processar ou tratar materiais. Os íons e o nitrogênio atômico, por exemplo, têm um papel importante nos tratamentos de nitretação por plasma.

2.7 Interação plasma-superfície

Na seção anterior, buscamos entender como se formam as principais espécies ativas do plasma. Nesta seção, iremos descrever brevemente como estas espécies interagem com os eletrodos e/ou as peças posicionadas “dentro” do plasma. Espécies carregadas são fortemente influenciadas pela distribuição do campo elétrico do plasma. Como vimos, plasmas DC apresentam uma distribuição típica de potenciais (Figura 6), com um forte campo elétrico na região próxima ao cátodo e fraca próxima ao ânodo. É fácil imaginar que próximo ao cátodo a atividade das espécies carregadas seja maior que àquelas próximas ao ânodo, pois as mesmas aceleram muito nesta região. Como próximo ao ânodo estes efeitos são menores, muitas vezes estes são negligenciados, outras é necessário considerar. Isto irá depender do tipo de superfície que está interagindo com o plasma.

Interação plasma-superfície próximo ao cátodo

Conforme mencionado anteriormente, o campo elétrico formado entre o cátodo e a região luminescente acelera os íons e elétrons com energia de centenas de eV. Esta aceleração provoca uma série de efeitos na superfície do cátodo. As interações do plasma com a superfície estão principalmente ligadas à energia das espécies envolvidas. Mas, de onde vem esta energia?

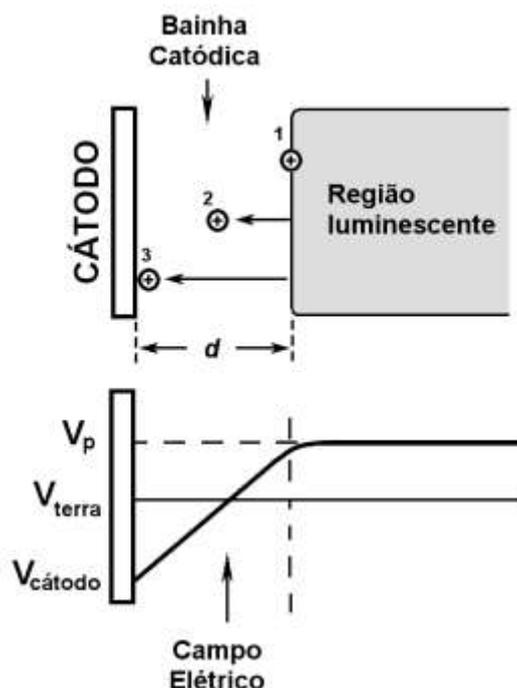


Figura 7 – Aceleração de um íon na bainha catódica.

Como vimos nas seções anteriores, plasma DC frios, ou seja, fracamente ionizados possui um número muito pequeno de íons em relação aos átomos/moléculas neutras do gás (da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} íons por neutros).

Na presença de um campo elétrico, os poucos íons presentes são acelerados. Conforme mostrado no esquema da Figura 7, podemos ter a “situação 1”, onde os íons positivos (que estão em maior quantidade), formados na região luminescente que eventualmente chegarem na fronteira entre a região luminescente (equipotencial) e a bainha catódica serão acelerados em direção ao cátodo que está polarizado negativamente com uma tensão ($V_{\text{cátodo}}$). Nesta situação os íons serão acelerados durante todo o seu trajeto que possui comprimento “ d ”, também chamado espessura da bainha catódica. Cabe aqui ressaltar que apesar da região luminescente ter um campo elétrico muito fraco, esta região possui um valor constante de tensão positiva, chamada de potencial do plasma V_p . Para os plasmas DC este valor é tipicamente da ordem de 10 V.

Esta aceleração aumenta a energia do íon, pois o mesmo passa a ter velocidade translacional. Esta velocidade translacional pode ser comparada com a temperatura (isto já foi mencionado nas seções anteriores, *Temperatura iônica*). Na situação 2 o íon foi acelerado durante aproximadamente metade de seu percurso. Se o campo for constante, poderíamos supor que o mesmo adquiriu metade de sua energia teórica possível. Na situação 3 podemos dizer que o íon recebeu toda a energia possível, ou seja, teoricamente, a quantidade de energia em que um íon pode adquirir nesta situação é igual ao $V_{\text{cátodo}} + V_p$. Por exemplo: se o cátodo for polarizado com tensão negativa de 500 V, teoricamente o íon pode atingir o cátodo

com energia igual a 510 eV, ou seja, aproximadamente $8,01 \cdot 10^{-17} \text{ J}^d$. Este mesmo pensamento pode ser considerado para os elétrons ejetados do cátodo, que viajam no sentido contrário dentro da bainha catódica.

Este comportamento esperado para os íons ocorreria se não houvesse nada no caminho dos mesmos enquanto estes viajassem dentro da bainha catódica (percurso do íon = d). Temos que considerar a presença dos átomos neutros do gás que não estão sendo influenciados pelo campo elétrico. Logo, há uma probabilidade de colisão (ligada à seção de choque) entre um íon e um átomo neutro do gás. Se um íon colidir com um átomo neutro o íon perderá energia, logo atingirá o cátodo com um valor de energia menor que aquele teórico. Para 500 V de tensão aplicada ao cátodo, com pressão de 1 Torr^e em descarga de argônio, pode-se esperar energias da ordem de dezenas de eV. Alguns íons irão sofrer muitas colisões, outros poucas, ou talvez nenhuma. Isso faz com que tenhamos uma distribuição de energia dos íons.

Estudos sobre a distribuição da energia iônica próxima ao cátodo têm motivado vários autores a analisar experimentalmente a distribuição de energia dos íons para vários gases e propuseram um modelo teórico para a colisão entre íons e neutros na bainha catódica.

Davis e Vanderslice^f estudaram a distribuição da energia dos íons, considerando vários mecanismos para perda de energia dos mesmos. No caso de descargas DC utilizando pressões usuais de tratamentos de superfície (entre 0,5 e 5 Torr) os autores assumiram que algumas colisões possuem pequena seção de choque, ou seja, pouca probabilidade de ocorrer. Os referidos autores, considerando que todos os íons seriam formados na região luminescente, admitiram que o mecanismo de perda de energia dos íons é causado principalmente por colisões com átomos neutros do gás, com troca simétrica de carga. Mas o que é esta colisão com troca simétrica de carga? Uma breve explicação faz-se necessária para dar continuidade a discussão:

Para simplificar a discussão, vamos considerar um plasma DC de baixa pressão (p entre 0,5 e 5 Torr) de um gás monoatômico (de Argônio, por exemplo). Na bainha catódica deste plasma, muitas colisões podem ocorrer. Algumas destas, ainda que possíveis, possuem uma probabilidade de ocorrência (ligados à seção de choque) muito pequena como, por exemplo, a colisão elétron-elétron. Como vimos, na bainha catódica, as espécies carregadas são aceleradas pelo campo elétrico e isso faz com que algumas partículas tenham velocidade de translação (por exemplo: elétrons e íons de Argônio) enquanto outras tenham pequena velocidade translacional (por exemplo: Argônio neutro). Um íon acelerado pode ser chamado de íon rápido, enquanto que um átomo neutro com pequena velocidade é chamado de neutro lento.

^d $1 \text{ eV} = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

^e Isto está relacionado com a quantidade (densidade) de átomos neutros. Quanto maior a pressão, maior a densidade, logo maior será a probabilidade de ocorrer uma colisão entre um íon e um átomo neutro.

^f Vale a dica como leitura complementar: WD Davis, TA Vanderslice, Ion Energies at the cathode of a glow discharge, Physical Review, v131, n1, (1963) 219-228.

Na bainha catódica o íon rápido (${}_aX_r^+$) pode colidir com um átomo ou molécula neutra do gás (${}_bX_l^0$) que não sofre os efeitos do campo elétrico, sendo, provavelmente, lento. Neste tipo de colisão o íon “rouba” um elétron da partícula neutra (troca simétrica de carga), formando-se então um novo íon (${}_bX_l^+$) pouco energético (lento). Este íon é então acelerado a partir do ponto onde ocorreu a colisão. O íon que perdeu carga (recebeu um elétron) e passou a ser átomo neutro (${}_aX_r^0$) segue como partícula neutra rápida. O esquema abaixo ilustra a troca simétrica de carga.



No modelo proposto, é ainda considerado que a seção de choque para colisão entre íon e partícula neutra é independente da energia iônica e que o campo elétrico presente entre a região luminescente e o cátodo decresça linearmente.

Os resultados obtidos a partir de seus modelos teóricos mostraram uma razoável concordância com os dados experimentais, ratificando a validade das aproximações assumidas. Recentemente, Budtz-Jorgensen, Bottiger e Kringhoj, estudaram a distribuição de energia de íons de argônio bombardeando o cátodo para uma faixa de pressão de 10-100 Pa (0,075 a 0,75 Torr) obtendo boa concordância com o modelo proposto por Davis e Vanderslice. A partir destes resultados é possível supor que a distribuição de energia dos íons depende além da tensão aplicada ao cátodo, da razão entre o livre caminho médio (λ) dos átomos/moléculas do gás para transferência de carga simétrica e a espessura da bainha catódica (d). Quando “ λ ” é grande (relativo a “ d ”), a maioria dos íons conseguem atravessar a bainha catódica com poucas ou, no limite, nenhuma colisão, predominando assim os íons de maior energia. Caso “ λ ” for pequeno (relativo a “ d ”), a maioria dos íons sofrerão colisões muito próximas ao cátodo havendo assim pouco espaço disponível para que os mesmos readquiram energia.

A Figura 8 mostra a distribuição de energia obtida matematicamente e experimentalmente por Davis e Vanderlisce para um plasma de argônio.

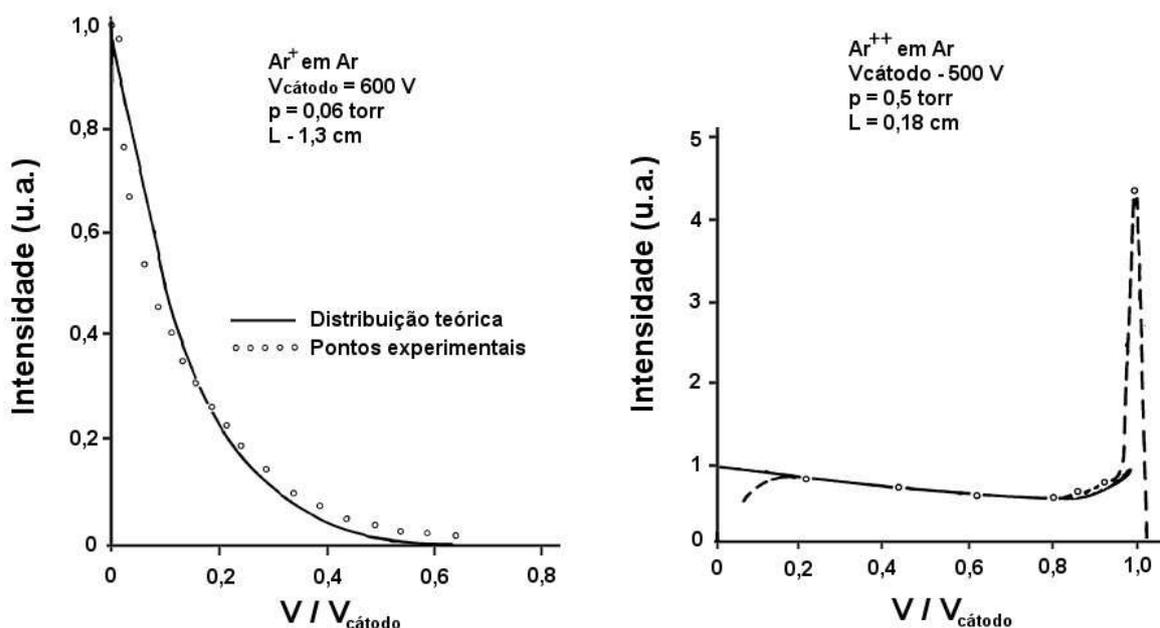


Figura 8 – Curvas de distribuição de energia dos íons para íons de Ar^+ em plasma de Ar (curva esquerda) e íons duplamente ionizados Ar^{++} em plasma de Ar (curva direita). (adaptado de Davis e Vanderlice).

Neste caso as curvas são apresentadas com a energia dos íons (em Volts, correspondente a eV) normalizado com a energia aplicada ao cátodo ($V_{cátodo}$). Se $V/V_{cátodo}$ for igual a 1,0 significa dizer que o íon atingiu o cátodo com energia igual ao $V_{cátodo}$, ou seja, significa dizer que o íon não perdeu energia (não sofreu colisões) no percurso dentro da bainha catódica. Os gráficos mostrados na Figura 8 mostram duas condições extremas em plasmas e bainhas catódicas com diferentes geometrias. Uma das curvas (esquerda) mostra que íons de Ar^+ perdem muita energia causada preponderantemente por colisões com troca simétrica de carga. A distribuição mostra muitos íons com pouca energia, e poucos íons com energia “média”. Nenhum íon (ou pouquíssimos) possui a energia máxima neste caso. Na outra curva, é mostrado uma distribuição para íons duplamente ionizados Ar^{++} . Neste caso, pode-se notar que muitos íons possuem a energia igual ou próximo à energia máxima ($V/V_{cátodo} = 1,0$). Isto significa dizer que muitos íons atingem o cátodo com a energia máxima, ou seja, para esta condição a energia dos mesmos é igual a 500 eV, isto porque a seção de choque para a troca simétrica de carga entre um Ar^+ com Ar é significativamente menor que Ar^+ com Ar .⁹

Um efeito importante observado por alguns autores foi que a pressão (p) influenciaria pouco na distribuição de energia dos íons (válido somente para baixas pressões) se a tensão (V) sob o cátodo fosse mantida constante. Isso pode ser explicado com base no produto “ $p.d$ ” (pressão e espessura da bainha catódica, respectivamente) que é conhecida como uma relação relativamente constante para um determinada tensão (V). Ao aumentar a pressão do gás, a espessura da bainha catódica diminui e vice-versa, contrabalançando a relação “ $p.d$ ”. Mason e Pichilingi,

⁹ Cabe ressaltar também que as condições utilizadas neste caso favorecem este efeito, diferentemente do caso anterior.

entretanto, sugerem que exista uma tendência de redução da energia dos íons com o aumento da pressão quando o gás se encontra a pressões mais elevadas, onde $d < 1$ mm.

A queda de potencial entre a região luminescente e o cátodo é igual à soma da tensão de polarização do mesmo (V) e do potencial do plasma (V_p), em módulo. No entanto, como $V_p \ll V$ pode-se considerar válida a aproximação de que o valor desta queda de potencial seja igual a V . Conforme discutido, a energia com que os íons bombardeiam o cátodo depende não somente de V , mas também da perda de energia dos íons devido às colisões com partículas neutras do gás ao atravessar a bainha catódica. Assim, é possível escrever que a energia média dos íons (E_i) é diretamente proporcional à tensão aplicada ao cátodo e inversamente proporcional ao número médio de colisões (N) sofridas pelos íons (Eq. 1).

$$E_i = C_1 \left(\frac{V}{N} \right) \quad \text{Eq (1)}$$

O número de colisões (N) é diretamente proporcional à espessura da bainha catódica (d) e inversamente proporcional ao livre caminho médio (λ). Como “ λ ” é inversamente proporcional à pressão do gás (p) dentro da câmara tem-se que,

$$N = C_2 (p \cdot d) \quad \text{Eq (2)}$$

Substituindo a Eq (2) na Eq (1), tem-se que,

$$E_i = C_3 \left(\frac{V}{p \cdot d} \right) \quad \text{Eq (3)}^h$$

Onde, C_1 , C_2 e C_3 são constantes de proporcionalidade.

Curvas da variação do produto “ $p \cdot d$ ” com a tensão aplicada ao cátodo (V) em uma descarga luminescente anormal construídas a partir de dados experimentais de Guntherschulze são mostradas na Figura 9.

^h Vale a pena ressaltar que este modelo contém simplificações drásticas tomadas para fins didáticos, sendo que o mesmo deve ser interpretado e utilizado com responsabilidade.

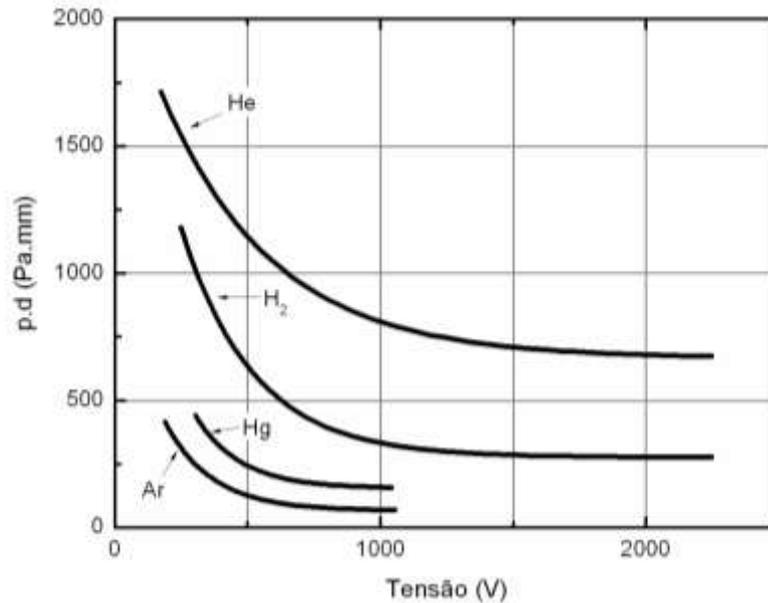


Figura 9 – Curvas da variação do produto “ $p.d$ ” em função da tensão aplicada ao cátodo de ferro para vários gases.

No entanto, não são somente os íons que bombardeiam o cátodo. Devemos considerar, ainda, o efeito causado pelo bombardeamento de átomos/moléculas neutras. Mas como os neutros podem bombardear o cátodo? Estes neutros que bombardeiam o cátodo são neutros rápidos, que foram formados por colisões com íons com troca simétrica de carga, conforme mencionado anteriormente.

Abril, Gras-Marti e Valles-Abarca enfatizaram a importância dos neutros rápidos produzidos pelas colisões com troca de carga entre íon e partículas neutras do gás. Foi verificado que quando a relação “ d/λ ” cresce os neutros se tornam proporcionalmente mais importantes que os íons no que se refere ao bombardeamento de íons e neutros sobre o cátodo. Mason e Allot formularam expressões para o fluxo e a energia dos íons e, nas condições estudadas os autores observaram que um fluxo total de neutros rápidos bombardeando o cátodo é, pelo menos, 2 vezes superior ao fluxo de íons. A energia destes neutros é levemente inferior a dos íons, porém suficientemente grande para produzir as principais reações físicas observadas no cátodo, como emissão de elétrons secundários e pulverização catódica. Como o mecanismo de formação dos neutros rápidos é atribuído à troca simétrica de carga, a energia média das partículas neutras (E_0) que bombardeiam o cátodo pode ser considerada proporcional à energia dos íons, da seguinte forma:

$$E_0 \approx E_i \left(\frac{q^{TCS}}{q^{esp}} \right) \quad \text{Eq (4)}$$

Onde q^{TCS} e q^{esp} são as seções de choque para troca simétrica de carga entre íons e átomos do gás e para o espalhamento colisional entre átomos rápidos, respectivamente.

Estas considerações são extremamente importantes para o entendimento do comportamento do plasma ao se alterar os parâmetros do mesmo. A simples adição de um gás diferente pode alterar o plasma e toda sua dinâmica de forma significativa. Este efeito pode ser ilustrado por um estudo realizado por Budtz-Jorgensen, Kringhøj e Bottiger, usando descargas Ar-H₂.

Os autores mostraram a importância da adição de hidrogênio em descargas elétricas de argônio para a pulverização catódica. O papel dos íons ArH⁺ para o bombardeamento do cátodo foi evidenciado. Os íons ArH⁺, por não sofrerem troca simétrica de carga devido à ausência da molécula neutra correspondente (no caso ArH) se chocam com o cátodo com energia superior à dos íons Ar⁺, muitos deles com energia máxima correspondente à tensão aplicada ao cátodo.

Toda esta discussão nos mostra que os íons se chocarão com a superfície do cátodo com uma certa distribuição de energia, ou seja, alguns com pouca energia, outros com muita energia. Dependendo da distribuição de energia destes íons que “bombardeiam” o cátodo, muitos efeitos podem passar a ser importantes e produzirão reações interessantes na superfície do cátodo, sendo estas extremamente importantes para a utilização destas descargas para tratamento e processamento de materiais.

Emissão de elétrons secundários

A emissão de elétrons secundários é uma das mais importantes conseqüências deste bombardeamento das espécies ativas do plasma. A emissão de elétrons secundários do cátodo é responsável pela manutenção da descarga. A taxa de emissão de elétrons secundários é dependente da natureza e energia dos íons e neutros que bombardeiam o cátodo, da natureza e da orientação cristalográfica do material que o constitui, assim como das impurezas presentes na superfície. A eficiência da emissão de elétrons secundários, de um modo geral, tende a crescer com o aumento da energia dos íons e neutros e diminuir com a redução de impurezas presentes na superfície. A distribuição de energia dos elétrons secundários ejetados do cátodo parece não mudar com o aumento da energia dos íons apresentando então valores na faixa de 5 a 10 eV. Os elétrons ejetados são acelerados pelo campo elétrico em direção à região luminescente produzindo ionização e excitação dos átomos/moléculas do gás, conforme já mencionado.

Pulverização catódica

O bombardeamento de íons e neutros energéticos produz outra importante reação: a ejeção de átomos da superfície do cátodo conhecido como

pulverização catódicaⁱ. O processo colisional de íons ou neutros rápidos com os átomos do cátodo pode ser tratado como uma série de colisões binárias. A espécie energética ao se chocar com o cátodo transfere momento aos átomos da superfície. O átomo que recebeu a colisão primária transfere momento aos vizinhos e estes por sua vez aos átomos mais próximos, sendo este fenômeno conhecido como cascata colisional. Nesta seqüência de colisões um átomo pode ser ejetado (pulverização catódica) ou a energia pode ser transferida gradualmente para o interior sendo então dissipada, produzindo, por exemplo, o aquecimento do cátodo. Sigmund apresentou um modelo teórico para a eficiência da pulverização catódica (Eq. 5), para íons monoatômicos com energia inferior a 1000 eV.

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_0} \quad \text{Eq (5)}$$

S é o rendimento de pulverização catódica em átomos arrancados por íon incidente, E a energia cinética das espécies que bombardeiam o cátodo, m_i e m_t são as massas da espécie incidente e do átomo do cátodo, respectivamente, α é um coeficiente adimensional que depende da relação m_t/m_i e U_0 é a energia de ligação do material a ser pulverizado, geralmente tomado, para metais, como sendo a energia para sublimação.

Na equação 5 pode-se verificar que a eficiência da pulverização é diretamente proporcional à energia de incidência média da espécie (E). Dados experimentais de vários autores mostram relativa concordância com o modelo, para energias (E) menores que 1000 eV. Para energias superiores a 1 keV a eficiência da pulverização tende a um valor constante, pois o fenômeno onde o íon penetra na rede cristalina do material do cátodo (implantação iônica) torna-se o mecanismo dominante. O modelo de Sigmund é um modelo bastante simplificado e não leva em consideração uma série de fatores. Yamamura e Tawara, apresentaram uma “atualização” do modelo de Sigmund alterando alguns parâmetros e levando em consideração outros fatores negligenciados no modelo anterior.

$$S = 0,042 \frac{Q(Z_2) \alpha^* (M_2/M_1)}{U_s} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_0 \varepsilon^{0,3}} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right] \quad \text{Eq (6)}^j$$

Onde E é a energia dos íons, E_{th} é a energia limiar para pulverização catódica do átomo do alvo, M_2 , M_1 , correspondem às massas atômicas do alvo e íon incidente respectivamente, U_s é a energia para sublimação.

Os demais fatores necessitariam de uma melhor explicação e não cabe neste texto entrar neste detalhes. Para o melhor entendimento dos fatores e como obter as curvas para as condições de interesse a fonte deve ser consultada.

ⁱ Este fenômeno é também popularmente chamado com um termo em inglês: *sputtering*

^j Para usar o modelo o leitor deve pesquisar os detalhes e os dados fornecidos pelos autores no seguinte artigo: Y. Yamamura, H. Tawara **Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence**, Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 62 No. 2 (1996).

A Figura 10 mostra a curva do rendimento de pulverização catódica do cromo em plasma de argônio para uma faixa de energia de bombardeamento dos íons de 0 a 1 keV para os modelos de Sigmund (Eq. 5) e aquele modificado por Yamamura e Tawara (Eq 6).

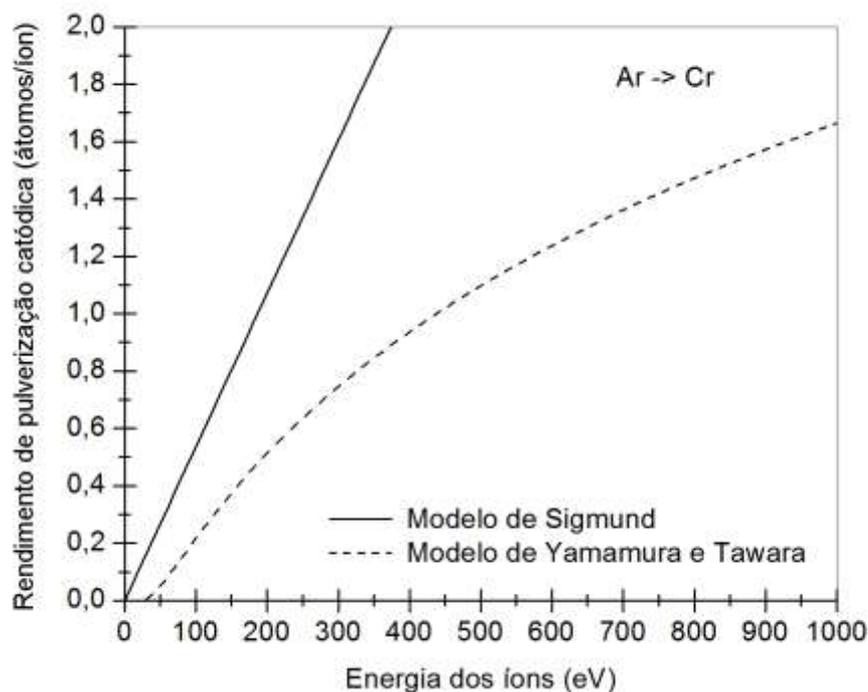


Figura 10 – Curvas de rendimento de pulverização catódica de um alvo de Cr num plasma de argônio para diferentes energias de bombardeamento iônico, segundo o modelo de Sigmund e Yamamura e Tawara.

Observando as equações 5 e 6 assim como a Figura 10, pode-se notar que o modelo de Sigmund tem algumas limitações. Primeiramente, a função parte da origem (0,0), o que se sabe na prática que não é verdade, pois há um limiar que deve ser ultrapassado para se poder iniciar a pulverização (para metais tipicamente em torno de 20 eV). Outros fatores também foram negligenciados. No entanto, para energias de bombardeamento típicas em plasma DC com pressão relativamente baixa (1 a 5 Torr) estima-se que a energia dos íons não ultrapasse 100 eV. Nestas condições o modelo de Sigmund desvia até 2x do modelo de Yamamura e Tawara. Assim pode-se considerar o modelo de Sigmund como uma aproximação grosseira.

O efeito da temperatura do cátodo não é incluído nem no modelo de Sigmund nem no modelo de Yamamura e Tawara. Alguns autores estudaram este efeito com relação à eficiência de pulverização catódica. Carlston observou, bombardeando alvos metálicos aquecidos entre 70 e 730 °C com íons Ar^+ (2 a 10 keV), observaram que metais policristalinos com estrutura cúbica de corpo centrada (CCC) apresentam uma leve tendência em aumentar a eficiência de pulverização catódica com o aumento da temperatura, característica não observada nos metais com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Ingersoll e Sordahl trabalhando com descarga de Ar observaram que a taxa de erosão de cátodos de

Au, Pt e Ni, devido ao bombardeamento, crescem exponencialmente com o aumento da temperatura, onde a taxa de crescimento é mais acentuada acima de 900 °C. De uma forma geral, se a relação entre a temperatura do cátodo durante o bombardeamento e temperatura de fusão for baixa o fator temperatura do cátodo pode ser desconsiderado.

Outro fator a ser considerado é a presença de átomos metálicos pulverizados constituindo a fase gasosa. Os autores van Straaten, Bogaers e Gijbels mediram a distribuição de energia de íons do material do cátodo ejetados por pulverização catódica. Isto é, íons que foram pulverizados, passaram a fazer parte da composição química da mistura gasosa do plasma próximo ao cátodo e passaram a se comportar como gás, sofrendo os mesmos efeitos dos átomos de argônio, como ionização, excitação etc.. Os referidos autores observaram que a maioria destes íons metálicos atingem o cátodo com a energia máxima possível (equivalente à tensão aplicada ao cátodo). Isto significa dizer que a maioria destes íons não perde energia quando atravessa a bainha catódica. Este efeito pode ser atribuído à baixa densidade de átomos metálicos presentes na fase gasosa fazendo com que a troca simétrica de carga desempenhe um papel pouco significativo no mecanismo de desaceleração destes íons. O mecanismo de perda de energia mais provável é a troca de carga assimétrica com átomos neutros do gás que, no entanto, possui seção de choque relativamente baixa. Os íons metálicos energéticos, apesar de estarem presentes em quantidade muito menor quando comparado aos íons e neutros rápidos de Ar possuem energia consideravelmente maior. Desta forma, dependendo das condições de trabalho o fenômeno de auto-pulverização catódica pode ser um mecanismo importante para o processo de pulverização dos átomos do cátodo. Mason e Pichilingi sugerem que a auto-pulverização catódica em descargas elétricas trabalhando com pressões relativamente elevadas (acima de 5 Torr) se torne um mecanismo importante no processo de erosão do cátodo. Na Figura 11 são esquematizadas as principais reações que ocorrem próximo ao cátodo.

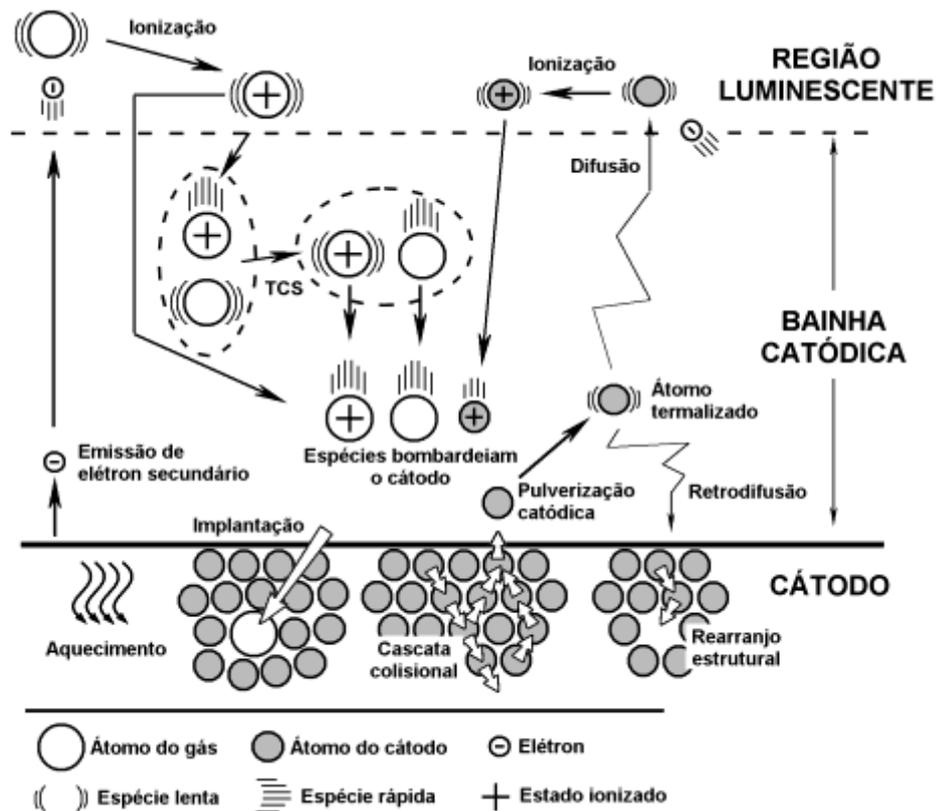


Figura 11 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao cátodo.

Outras reações, não menos importantes, podem ocorrer devido ao bombardeamento de espécies energéticas. Dentre várias podemos citar o aquecimento, produzido pela transferência de momento aos átomos do cátodo, reflexão ou neutralização de íons, devido, principalmente à combinação com elétrons Auger, implantação da espécie no interior do material e rearranjo estrutural (aumento da densidade de defeitos cristalinos ou alteração na estequiometria do material).

Interação plasma-superfície próximo ao ânodo

Quando o ânodo é polarizado com o potencial do terra (tensão nula), entre o ânodo e a região luminescente se verifica a formação de um campo elétrico de baixa intensidade (Figura 6), referente à queda de tensão equivalente ao potencial do plasma (V_p). Este campo elétrico impede que a maioria dos elétrons alcance o ânodo, onde somente elétrons energéticos conseguem superar o campo e atingir o ânodo. Íons que atingem a fronteira entre bainha anódica e região luminescente podem ser acelerados pelo campo elétrico. No entanto, devido ao campo apresentar baixa intensidade os íons que atingem o ânodo possuem energia relativamente baixa. Desta forma as trocas simétricas de carga com átomos neutros do gás na bainha anódica produzem átomos ou moléculas neutras aceleradas com menor energia. Tanto estes íons quanto estes neutros bombardeando o ânodo não são

capazes de produzir pulverização catódica nem emissão de elétrons secundários significativos quando comparado com àquelas observadas no cátodo.

No entanto, quando o cátodo se encontra a uma distância relativamente pequena do ânodo alguns efeitos combinados podem ter resultados interessantes. Um destes efeitos é a deposição no ânodo de átomos do cátodo que foram pulverizados. Quando ocorre a pulverização de átomos do cátodo devido ao bombardeamento iônico e de neutros rápidos os mesmos são ejetados com certa energia. Quando a pressão do gás é muito pequena, ou seja o livre percurso médio de um átomo pulverizado (λ) é da ordem de grandeza da distância entre o cátodo e o ânodo, tem-se a probabilidade do mesmo não perder energia do percurso entre o cátodo e o ânodo. Por isto, muitos plasmas utilizados para fazer deposição de filmes (por ex., magnetron sputtering) trabalham em baixas pressões. Desta forma, os átomos pulverizados do cátodo atingem o ânodo (em baixa temperatura) com certa velocidade (energia) tendo mobilidade para se difundir na superfície do ânodo e formar um depósito de boa qualidade.

No entanto, se o plasma tiver em pressões maiores a probabilidade de colisão entre um átomo ejetado e um átomo do gás é maior, logo pode-se esperar que este átomo perca esta velocidade de translação (ou seja, “freado”).

Estes átomos pulverizados ao se chocarem com átomos neutros do gás perdem velocidade reduzindo sua energia àquela equivalente à temperatura média do gás, sendo este fenômeno denominado **termalização**. Os átomos pulverizados são termalizados a uma determinada distância do cátodo, sendo que esta distância depende da energia do átomo pulverizado e do livre percurso médio do mesmo no meio. Após ser termalizado (“freado”) a movimentação dos mesmos é dominada principalmente pela difusão em fase gasosa. A maior parte destes átomos difunde-se em direção ao cátodo (retrodifusão, Figura 11). Na prática, este fenômeno ocorre principalmente para condições de pressões elevadas ou para distância entre eletrodos (L) grande. Mason e Pichilingi consideram que cerca de 90% dos átomos pulverizados retornam ao cátodo, tanto por difusão quanto por ionização. A menor fração destes átomos difunde em direção ao ânodo, sendo então depositados na sua superfície. A difusão destes átomos em fase gasosa é controlada pelo coeficiente de difusão do elemento pulverizado no meio, pela eficiência de pulverização catódica, pelo livre caminho médio para termalização do átomo ejetado (λ_{des}) e pela concentração (N_a) de átomos do cátodo na fase gasosa. Esta concentração varia entre o cátodo e o ânodo, conforme a Figura 12. Este perfil de concentração depende do fluxo de átomos pulverizados do cátodo ($F.S_p$ – onde F é fluxo de espécies rápidas e S_p é o rendimento de pulverização), do coeficiente de difusão do átomo na fase gasosa (D), da distância entre cátodo e ânodo (L) e do livre caminho médio para termalização dos átomos pulverizados (λ_{des}).

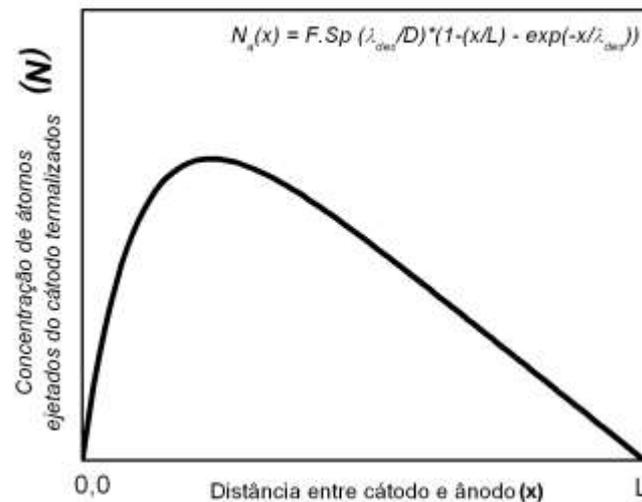


Figura 12 – Concentração (N_a) de átomos pulverizados e termalizados em função da distância entre cátodo e ânodo.

O campo elétrico formado entre a região luminescente e o ânodo, ainda que de fraca intensidade, pode atrair íons metálicos que eventualmente atingem a bainha anódica, auxiliando no processo de deposição de átomos pulverizados.

O cátodo sofre aquecimento devido ao bombardeio de íons e neutros, conforme discutido no item anterior. Se a temperatura do cátodo for maior que a do ânodo (sendo esta a condição mais provável) então existe um fluxo de calor no sentido cátodo-ânodo. O calor é transmitido ao ânodo por convecção e radiação térmica, sendo este último o mais importante na maioria das condições em que se formam as descargas luminescentes anormais.

A maioria dos átomos que chega ao ânodo se encontra termalizado, assim estes se depositam com temperatura equivalente à temperatura do ânodo (para condições de pressão elevada ou (L) grande). Segundo Chapman o átomo depositado possui mobilidade determinada pela sua energia de ligação com os átomos do substrato sendo influenciada pela natureza e temperatura do mesmo. O átomo pode re-evaporar ou migrar sobre a superfície combinando-se a outro átomo da mesma espécie, formando uma “dupla” que possui mobilidade e probabilidade de evaporação muito menor que o mesmo individualmente, porém num estado energético favorável. A “dupla” de átomos se combina com um terceiro, quarto átomo e assim por diante, sendo este fenômeno caracterizado como a nucleação do “filme” depositado. A nucleação conduz a formação de ilhas de átomos (10 a 100 átomos) que por sua vez crescem até que uma ilha entre em contato com a outra atingindo a condição de continuidade do “filme”.

Este mecanismo não considera o fenômeno de interdifusão de átomos do substrato e do “filme” depositado. Em temperaturas elevadas os átomos possuem maior mobilidade fazendo com que ocorra a difusão de átomos do “filme” para o substrato e vice-versa, assim como a interdifusão de átomos de “ilhas” próximas favorecendo a rápida homogeneização do “filme”.

Na Figura 13 são esquematizadas as principais reações que ocorrem próximas ao ânodo.

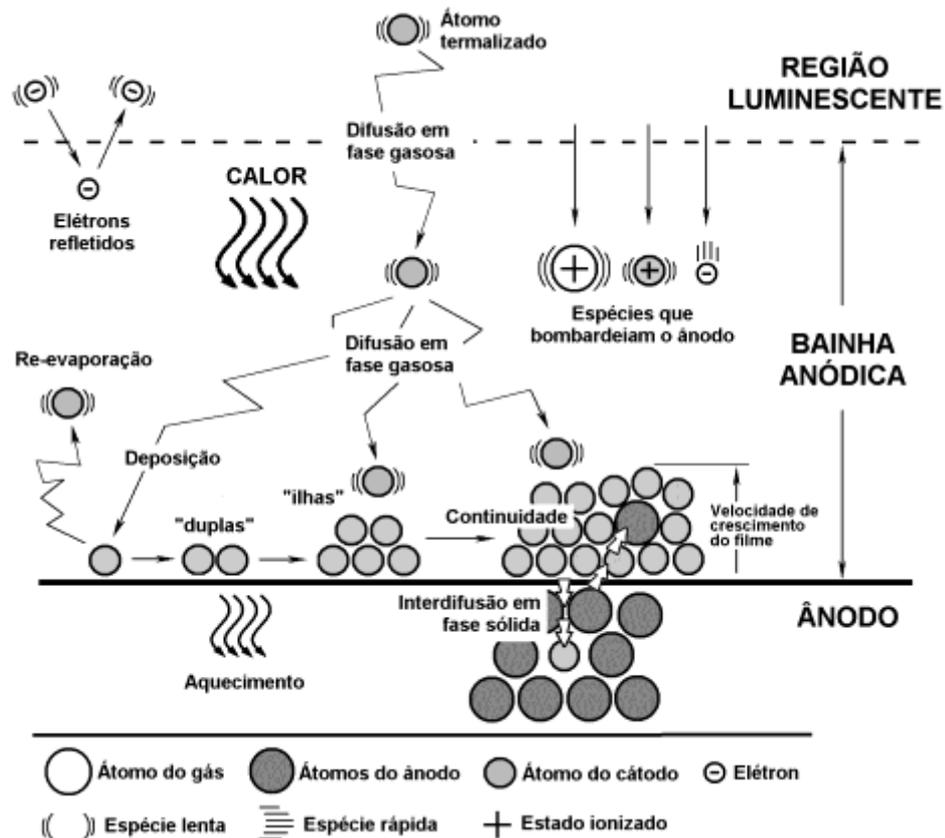


Figura 13 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao ânodo.

Os fenômenos descritos são válidos para uma condição de regime permanente do potencial do plasma. Porém, quando se faz uso de fontes de tensão pulsadas, empregadas com o intuito de diminuir as instabilidades da descarga, o potencial do plasma pode apresentar uma variação temporal. Budtz-Jorgensen, Bottiger e Kringhoj estudaram a energia dos íons bombardeando o ânodo (com potencial do terra) quando utilizadas tais fontes de tensão pulsada para produzir a descarga elétrica. Durante o pulso ligado da fonte íons de baixa energia foram detectados bombardeando o ânodo (<10 eV) originados pela queda de potencial do plasma próxima ao ânodo. No entanto, durante os primeiros 10 μ s de pulso desligado foi observado que íons com energias da ordem de grandeza do potencial do cátodo bombardeavam o ânodo. A presença destes íons energéticos tem origem no fato de que ao ser desligado o pulso da fonte (polarização do cátodo nula) o potencial do plasma atinge elevados valores positivos devido à mudança abrupta das condições de contorno da descarga e da inércia das partículas carregadas. De fato, no instante onde a descarga elétrica é desligada, o potencial do plasma cai à zero. Assim a maior parte dos elétrons atinge rapidamente os eletrodos, pois possuem mobilidade muito maior do que a dos íons devido à massa muito menor. Assim a proporção de íons na fase gasosa torna-se maior, elevando o potencial do plasma, gerando conseqüentemente um campo elétrico elevado na direção dos eletrodos. Esta redistribuição de potencial faz com que os íons sejam acelerados

contra o cátodo e o ânodo que se encontram no potencial nulo. Quanto maior o potencial aplicado ao cátodo no tempo de pulso ligado maior será a energia média dos íons bombardeando o ânodo no período de tempo desligado da fonte. Nas condições de descarga luminescente anormal, com tensão aplicada ao cátodo variando entre -300 e -450 V, utilização de fonte pulsada e eletrodos de ouro, foi observado que a relação entre pulverização de átomos do ânodo e do cátodo varia entre 0,1 e 1%, sendo que quanto maior a tensão do cátodo maior é esta proporção.

3 Tratamentos e processamento de materiais em Plasma DC

A utilização de plasma para processamento de materiais vem apresentando um crescimento significativo no campo científico e industrial, além do recente interesse na sua utilização nas ciências da vida relacionadas com aspectos ambientais e aplicações biomédicas. Dentre as inúmeras aplicações podemos citar: deposição de filmes finos, erosão, implantação iônica, ativação superficial e funcionalização de polímeros, polimerização, limpeza, oxidação, endurecimento superficial, sinterização de pós metálicos e cerâmicos, entre outros. A seguir serão apresentados alguns destes processamentos auxiliados por descarga luminescente anormal.

3.1 Limpeza de superfícies e remoção de ligantes orgânicos

A limpeza de superfícies envolve a remoção de possíveis resíduos indesejados, tais como óxidos, produtos metálicos e orgânicos. A limpeza com auxílio de descarga elétrica é geralmente realizada com atmosfera de O_2 , H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 ou com a mistura destes com um gás inerte. Para a eficiente realização de diversos tipos de processamentos superficiais como pintura, deposição, tratamentos de endurecimento superficial, entre outros, é necessário que a superfície da peça a ser tratada esteja livre de óxidos e contaminantes.

Muitas peças produzidas pelas diversas técnicas de processamento de materiais necessitam frequentemente de operações de alteração da superfície, como pintura, deposição de filmes, etc. Muitos processamentos inevitavelmente produzem modificação química na superfície (oxidação, por exemplo) ou introduzem resíduos orgânicos na mesma, como graxas e/ou óleos. Muitas vezes, os componentes são envolvidos com uma fina camada de óleo para o armazenamento do mesmo a fim de evitar a oxidação. Assim sendo, muitas das vezes é necessário promover a remoção dos resíduos superficiais, que são constituídos basicamente de matéria orgânica, como gordura, graxas e óleos.

Quando se trata de resíduos orgânicos, a limpeza das peças é realizada, geralmente, com a utilização de solventes, como hexano, éter de petróleo ou álcool, seguido de um ciclo térmico em forno com atmosfera de hidrogênio. Estas etapas oneram o processo como um todo e, na maioria das vezes, produzem resíduos poluentes. Técnicas de limpeza utilizando descarga luminescente anormal foram desenvolvidas e se mostraram eficientes na remoção destes resíduos. Como principal vantagem, estes métodos propiciam um processamento mais rápido e eficiente assim como a redução da emissão de poluentes.

Especialmente na MP a utilização de descargas elétricas se faz interessante na remoção de material orgânico. Dentro da rota da metalurgia do pó convencional é necessário adicionar ao pó algum tipo de lubrificante para reduzir o atrito entre os pós e com as paredes da matriz. Na metalurgia do pó utilizando moldagem de pós por injeção (MPI), são adicionados ao pó, ligantes orgânicos (polímeros, ceras e óleos) com a finalidade de se obter uma massa homogênea

passível de ser injetada numa matriz fechada. Numa etapa anterior à sinterização é necessário remover estes produtos adicionados ao pó. Na MP convencional esta etapa é efetuada ao forno, geralmente a 500 °C e 30 min. Nos produtos obtidos via MPI os ligantes são removidos num ciclo químico e térmico. Tais ciclos podem durar até 300 horas. A remoção do lubrificante na MP convencional e dos ligantes na MPI pode ser realizada eficientemente na presença de descarga luminescente anormal, com tempos e temperaturas de tratamento inferiores àquelas realizadas convencionalmente. Além disso, a emissão de poluentes é menor e a necessidade de limpeza dos equipamentos, devido à deposição de material orgânico nas partes mais frias, após a extração é desnecessária.

No caso de limpeza de materiais orgânicos, o ideal é utilizar espécies com certa quantidade de energia, suficiente para quebrar ligações químicas das moléculas, transformando-as em moléculas menores. Moléculas menores têm maior mobilidade entrando possivelmente no estado gasoso sendo facilmente removido da atmosfera por um sistema de bombeamento. O bombardeamento de íons tende a ser muito energético para dissociação de moléculas orgânicas. Em geral este tipo de bombardeamento causa grafitação do carbono presente nas moléculas ou polimerização de radicais. Uma alternativa ao bombardeamento iônico é utilizar o bombardeamento eletrônico. Em plasma DC ter um bombardeamento eletrônico direto não é trivial. Como vimos o ânodo é submetido ao bombardeamento de elétrons com maior energia. Estes elétrons possuem energia suficiente para romper ligações químicas dos materiais orgânicos, formando radicais menores a base de carbono. Um exemplo de degradação de polímeros é mostrado na Figura 14.

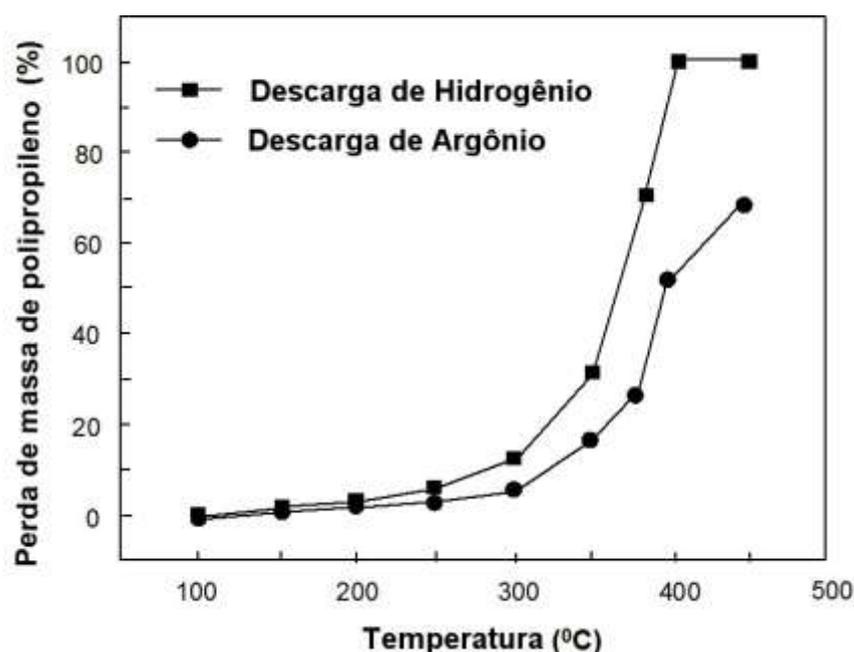


Figura 14 – Perda de massa de polipropileno num processo experimental de remoção de ligante em moldagem de pós por injeção em plasma de argônio e hidrogênio.

Estes radicais formam moléculas menores que na presença de hidrogênio (geralmente introduzido na atmosfera do plasma) formam moléculas estáveis menores que entram na fase gasosa e são removidas pelo fluxo gasoso.

3.2 Endurecimento superficial utilizando descarga DC

As características superficiais dos aços possuem influência direta em algumas de suas propriedades como a dureza, resistência à fadiga, coeficiente de atrito, resistência ao desgaste, resistência à corrosão e oxidação, e outros. Estas características, tanto geométricas quanto constitucionais, podem ser modificadas no intuito de obter a melhoria das propriedades requeridas para uma determinada aplicação. Tratamentos térmicos superficiais e tratamentos termoquímicos de cementação, nitretação e carbonitretação podem ser citados como exemplos de processamentos que atingem tais objetivos. Estes tratamentos superficiais buscam, basicamente, promover o endurecimento da superfície através da modificação da composição química e/ou microestrutural do material e a manutenção de um núcleo dúctil. Esta característica é bastante interessante, pois faz com que um mesmo componente apresente propriedades antagônicas: dureza e tenacidade, que são extremamente importantes em diversas aplicações.

No caso específico de materiais sinterizados, devido a sua porosidade, tais materiais estão mais sujeitos ao desgaste e fadiga que aqueles obtidos pela metalurgia convencional. Se tratando ainda de materiais sinterizados, a aplicação das técnicas convencionais de tratamentos superficiais é, no entanto, dificultada pela presença dos poros nos aços sinterizados. Os tratamentos por plasma são indicados para evitar problemas tais como exsudação de sais, penetração da camada nitretada para o interior da amostra. Esta técnica tem sido bastante implementada devido às vantagens econômicas, técnicas e ecológicas.

O processo de nitretação por plasma é mais econômico quando comparado aos processos convencionais (nitretação gasosa e líquida). Isto se deve, principalmente ao baixo consumo de energia e a menor quantidade de gás utilizado, além disso, o tempo necessário de tratamento é consideravelmente reduzido. No entanto, o custo inicial é relativamente alto, considerando os equipamentos necessários para tal, como reator, fluxímetros, fonte de alimentação, entre outros. O aquecimento, produzido pelo bombardeamento de íons e átomos e moléculas neutras rápidas, fica restrito somente à peça, não necessitando de aquecimento auxiliar para realizar o tratamento.

O controle das variáveis envolvidas na nitretação por plasma é de fácil execução, este processo possibilita um melhor controle dos parâmetros de processamento como temperatura, pressão, corrente, entre outros. Esta técnica também vai de encontro aos propósitos da ISO 14000, pois não existe formação de resíduos poluentes e o ambiente de trabalho é limpo e não tóxico.

Os elementos de liga presentes nos aços contribuem consideravelmente na modificação das propriedades obtidas após o tratamento de nitretação. Os elementos que apresentam maior influência na formação da camada nitretada são aqueles fortemente ávidos por nitrogênio, tais como Al, Ti, Cr, Mo, Si, Mn e V.

Estudos realizados por Maliska mostram que a presença de elementos de elevada afinidade com o nitrogênio (Si, Mo, Mn) nos aços sinterizados provoca um aumento significativo no endurecimento da camada composta após o tratamento de nitretação. Os melhores resultados obtidos quanto ao perfil de microdureza foram observados para as ligas com Mo e Mn. Por outro lado, os poros superficiais dos componentes ligados ao Si apresentavam-se fechados devido à presença da camada de compostos, fato não observado para os componentes contendo Mo e Mn.

O elemento Cr é bastante utilizado em aços para nitretação. Sua influência no comportamento da camada nitretada via gasosa em aços convencionais foi bastante estudado nos últimos anos. A presença de Cr faz com que a profundidade da camada de difusão (profundidade onde a dureza atinge 400 HV, após nitretação a 520 °C durante 8 h), diminua de 350 µm para 200 µm com o aumento do teor de Cr de 1 % para 6 %. Lightfoot e Jack observaram que o teor de Cr na matriz ferrítica influencia o perfil de microdureza dos aços nitretados. Uma interface abrupta de dureza é observada nos aços com teores de Cr acima de 5%. Spalvins estudou algumas características tribológicas nos aços inoxidáveis AISI 304 e 316 (contendo em torno de 18% de Cr) nitretados por plasma e observou que o coeficiente de atrito melhorou significativamente em relação aos aços não nitretados, apresentando, porém, valores similares aos observados para os aços AISI 4140 e 4340 nitretados nas mesmas condições. De uma forma geral aços inoxidáveis apresentam resistência ao desgaste superior aos aços ao carbono quando nitretados por plasma.

O processo conhecido como nitretação iônica, nitretação em descarga luminosa ou nitretação por plasma, foi patenteado em 1931 por J.J. Egan nos EUA e em 1932 por Berghaus na Alemanha, mas somente em 1960 teve início o seu uso comercial. Pesquisas indicam que as empresas americanas que foram pioneiras na nitretação iônica há mais de 20 anos atrás, já possuem atualmente em suas instalações entre 10 e 20 unidades de nitretação iônica em cada planta. A adaptação do processo por grandes companhias automotivas indica que esse é um dos principais processos de endurecimento de superfícies da atualidade. Companhias como a Rolls Royce, Pilkington e Volkswagen, Peugeot, Citroën e Renault, através de seus fornecedores, utilizam este processo para tratamento de suas peças. No Brasil, a técnica ainda não é muito conhecida no meio empresarial como também entre metalurgistas engenheiros de materiais, tornando sua divulgação restrita em maior parte a pesquisas e desenvolvimentos em universidades, sendo que este quadro está sendo melhorado cada vez mais.

O processo de nitretação por plasma consiste em submeter a peça a uma descarga elétrica, numa mistura de gases contendo nitrogênio, a baixa pressão, de modo que o cátodo da descarga seja a própria peça a ser tratada. Com a descarga, elétrons são acelerados formando uma série de espécies químicas, principalmente íons de nitrogênio, que possuem energia suficiente para produzir a ativação e a nitretação da superfície da peça. Os nitretos formados nas camadas superficiais e sub-superficiais modificam as propriedades químicas, mecânicas e tribológicas.

A microestrutura típica obtida em um aço após o tratamento de nitretação é mostrado na Figura 15.

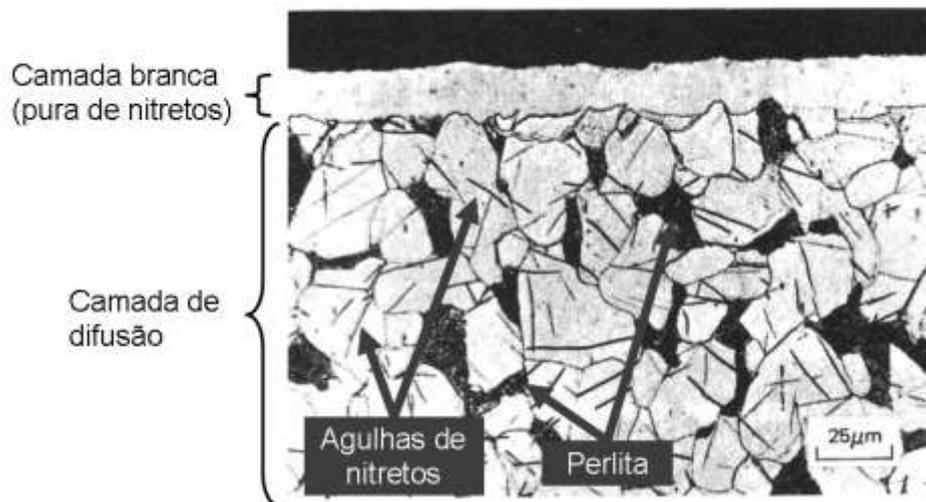


Figura 15 – Microestrutura de um aço nitretado.

Na superfície observa-se a nucleação de uma camada pura de nitretos de ferro (no caso de aços ligados tem-se uma camada de compostos de nitretos de ferro, nitretos mistos e/ou nitretos de outros elementos de liga). Logo abaixo desta camada tem-se uma região de precipitados (em forma de agulha) de nitretos formadas no resfriamento.

Os mecanismos de formação da camada nitretada ainda não foram totalmente esclarecidos. Muitos autores divergem na teoria de nitretação. Alguns enfatizam a pulverização catódica, formação de nitretos na fase gasosa e retrodeposição de nitretos. Outros apontam como fator principal o papel direto dos íons na formação da camada. Alguns autores acreditam que o nitrogênio atômico presente devido à dissociação da molécula de N_2 no plasma tem um efeito primordial na adsorção e difusão para o volume. Há, ainda, aqueles que defendem a idéia da formação de um composto intermediário NH_3 que tem um papel predominante na formação da camada em um plasma contendo N_2 e H_2 .

Na realidade, devemos considerar o efeito combinado destes mecanismos para a formação da camada nitretada. Talvez o motivo tal divergência seja o fato de ser possível nitretar fazendo-se valer mais de um mecanismo ou tendo-se a possibilidade de se chegar ao resultado esperado de modos diferentes (mecanismos diferentes).

Com relação à camada nitretada como um todo, a espessura da mesma tende a crescer com o aumento da temperatura e o tempo de nitretação. Entretanto, regiões da camada possuem comportamento diferente.

A variação de parâmetros como voltagem, corrente, pressão do gás, composição da mistura gasosa, temperatura de nitretação, influencia diretamente nas características da camada nitretada. De acordo com Edenhofer em atmosferas com menos de 5% de N_2 , forma-se uma leve ou nenhuma camada branca. À medida que se aumenta o teor de nitrogênio (15-30%) da mistura, a camada branca se torna mais espessa com a predominância da fase γ' - (Fe_4N). Quando o teor de nitrogênio da mistura é elevado (60-70%), e com a adição de gás carbônico, a camada branca apresenta-se constituída principalmente por nitretos ϵ - ($Fe_{2-3}N$). A estrutura da

camada pode ser completamente controlada através das variáveis do processo. Pode-se com facilidade, produzir uma fina e tenaz camada monofásica γ' - (Fe_4N), ou então uma espessa camada ϵ - (Fe_{2-3}N), as quais são escolhidas dependendo da aplicação. Não existe uma camada única, ideal, que atenda a todas as necessidades, mas sim aquela com boa qualidade para ser aplicada em determinada função. Devido à versatilidade do processo de nitretação por plasma, uma camada ótima para cada aplicação é normalmente possível de se obter.

O endurecimento superficial por nitretação a plasma é o resultado da interação de elementos de liga substitucionais no ferro com o nitrogênio em solução sólida intersticial, e a formação dos nitretos finamente dispersos e carbonitretos que distorcem a rede ferrítica. Quando um átomo de soluto (no caso C e N) tem um raio bem menor que o do solvente (no caso Fe), ele ocupa um dos sítios intersticiais entre os átomos do solvente. Como o raio do carbono ($r_C = 0,077 \text{ nm}$) e o do nitrogênio ($r_N = 0,071 \text{ nm}$) são apreciavelmente menores que o do ferro, tanto na estrutura CCC ($0,1241 \text{ nm}$) quanto na estrutura CFC ($0,1269 \text{ nm}$), o carbono e o nitrogênio são átomos intersticiais quando estão dissolvidos na rede cristalina do ferro.

Na última década, progressos no processamento de nitretação por plasma foram observados. Um dos mais recentes avanços foi obtido com um sistema que melhora as características da descarga e das propriedades da camada formada. Este processamento consiste na utilização de um cátodo auxiliar composto de um material adequado colocado próximo à amostra. O cátodo auxiliar, constituído do material a ser incorporado à superfície nitretada, é coberto por uma série de orifícios produzidos com diâmetros específicos. Estes orifícios têm por finalidade aumentar a área de contato com o plasma e conseqüentemente aumentar o rendimento de pulverização catódica. A distância entre os cátodos (amostra e cátodo auxiliar) é tal que produz descarga de cátodo oco, onde as taxas de ionização e pulverização catódica são maiores. Pode-se, então, adicionar elementos de liga à amostra durante o processo de nitretação fazendo com que se tenham melhores propriedades nos componentes nitretados. Entretanto, esta técnica apresenta os mesmos problemas observados por Brunatto, ao sinterizar materiais em descarga de cátodo oco, onde a estabilização da descarga e o controle do fluxo de átomos entre os cátodos são de difícil controle.

3.3 Sinterização em descarga luminescente anormal

A descarga luminescente anormal (plasma DC) mostra-se como uma técnica eficiente para sinterizar materiais metálicos e compósitos. Os primeiros estudos foram realizados no fim dos anos 90, fazendo-se a sinterização de ferro puro utilizando a configuração cátodo. Neste caso, conforme a Figura 16, a amostra funciona como cátodo da descarga (eletrodo A), polarizado negativamente, enquanto as paredes do reator e/ou um eletrodo envolvente (eletrodo B) atuam como ânodo aterrado.

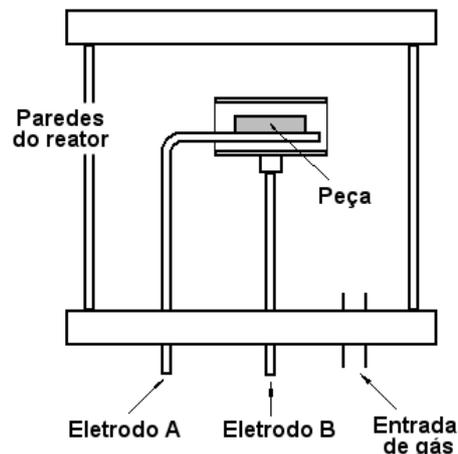
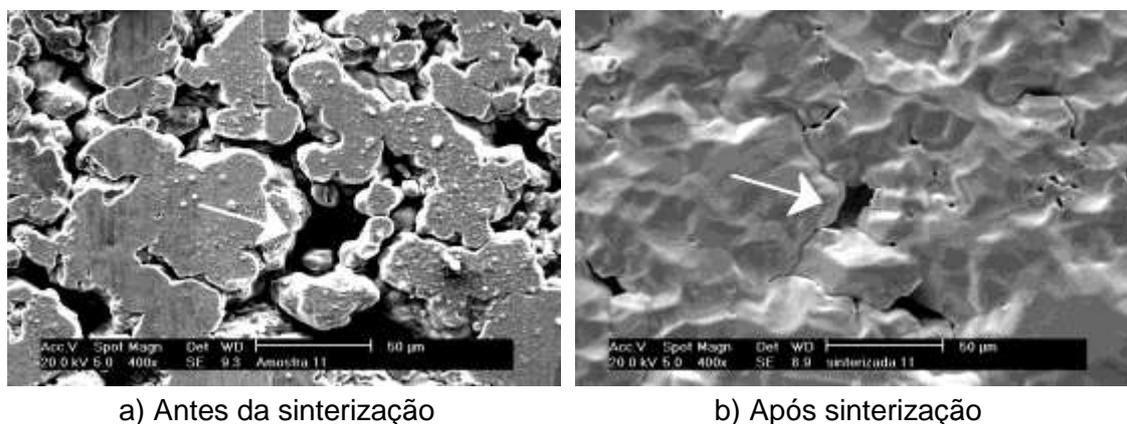


Figura 16 – Desenho esquemático do sistema de sinterização em plasma DC.

Devido ao forte campo elétrico formado entre o cátodo e a região luminescente a amostra sofre o bombardeamento de íons e átomos neutros rápidos, provocando uma série de reações, dentre elas o aquecimento da amostra a temperaturas usuais de sinterização (1150 °C). Neste caso algumas características do produto sinterizado se apresentam de modo distinto quando comparadas àquelas produzidas por aquecimento em forno resistivo. O selamento parcial da porosidade superficial pode ser citado como uma destas características principais. Este fenômeno pode ser atribuído ao bombardeamento íons e neutros rápidos, produzindo ativação dos mecanismos de evaporação, recondensação, assim como na produção de defeitos cristalinos (densidade de vacâncias) e conseqüente ativação da difusão volumétrica localizada próximo à superfície. Um exemplo de densificação superficial durante a sinterização é mostrado na Figura 17.



a) Antes da sinterização

b) Após sinterização

Figura 17 – Topografia da mesma região (poro indicado com uma seta) numa amostra de ferro puro antes da sinterização (a) e após a sinterização (b).

No caso da amostra ser não-condutora ou de não se desejar que esta sofra o bombardeamento de íons e neutros rápidos, utiliza-se uma configuração de eletrodos polarizada de maneira inversa à anterior, sendo esta conhecida como ânodo-cátodo confinado. Nesta configuração a amostra é colocada como ânodo

aterrado (eletrodo A da Figura 16). A amostra é envolvida por um cátodo de material conveniente (eletrodo B da Figura 16), que sofre bombardeamento das espécies energéticas produzindo o calor, que é transmitido à amostra principalmente por radiação térmica.

3.4 Enriquecimento superficial por plasma DC

A pulverização catódica torna-se interessante quando se deseja adicionar elementos de liga no volume próximo à superfície de um componente metálico. Neste caso, o componente a ser processado é posicionado no ânodo da descarga e o plasma é formado num cátodo que envolve a peça. A configuração dos eletrodos para a peça posicionada no ânodo e posicionada no cátodo é mostrada na Figura 18.

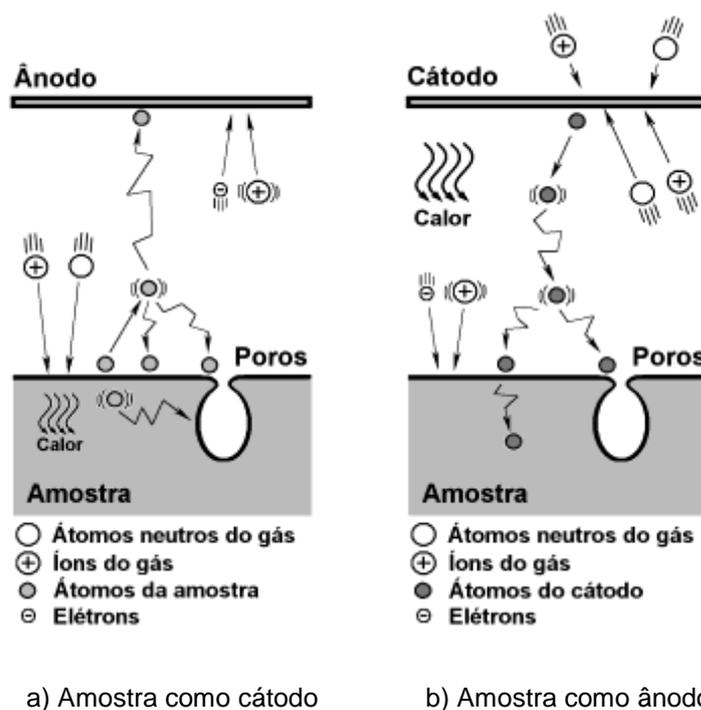
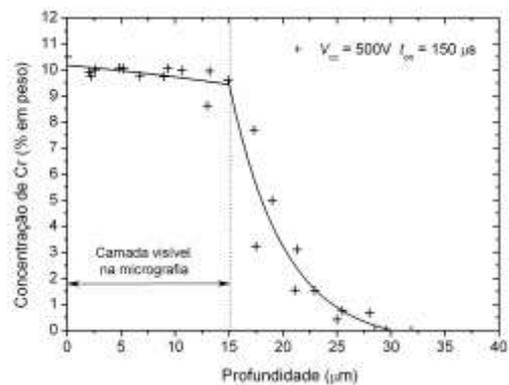
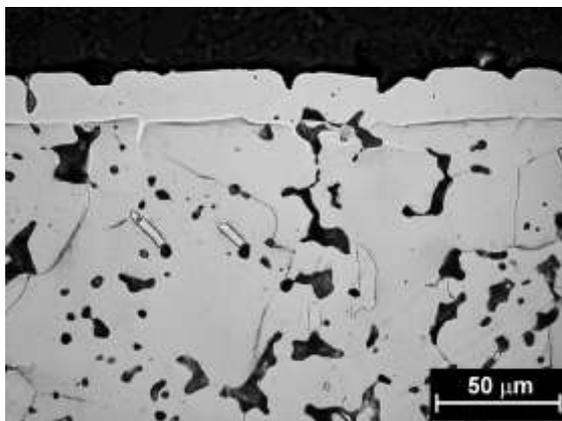


Figura 18 – Desenho esquemático das configurações descritas com enfoque na superfície da amostra e demais eletrodos. (a) configuração cátodo, (b) configuração ânodo-cátodo confinado.

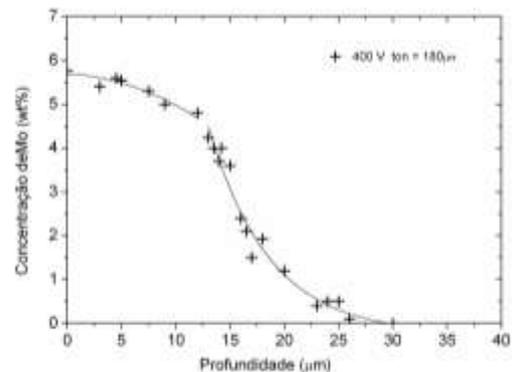
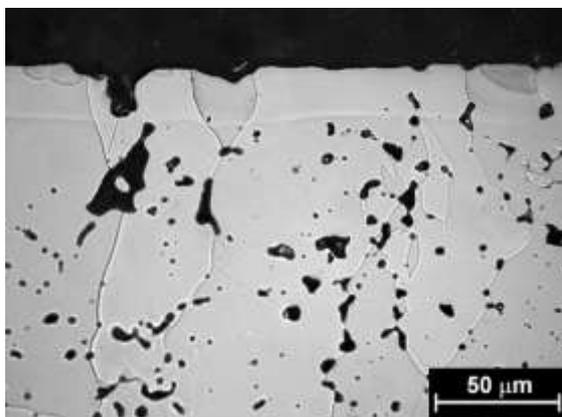
No caso de enriquecimento superficial é conveniente posicionar a amostra no ânodo da descarga sendo esta envolvida por um cátodo que é constituído de um material com composição química adequada para a introdução de elementos de liga na superfície do componente. O bombardeamento de espécies energéticas do plasma sobre o cátodo produz calor aquecendo o cátodo a temperaturas elevadas. O cátodo convenientemente posicionado aquece o componente a ser sinterizado principalmente por radiação térmica, fazendo o mesmo atingir a temperatura de sinterização. Outro efeito importante do bombardeamento de espécies energéticas

do plasma é a pulverização catódica. Os átomos pulverizados do cátodo, entram na fase gasosa com certa energia. Estes átomos colidem com átomos do gás, reduzindo sua energia à energia equivalente à temperatura do gás, ou seja, o átomo pulverizado sofreu termalização. Isto ocorre a uma certa distância próximo ao cátodo. Deste ponto em diante a movimentação destes átomos na fase gasosa ocorre principalmente por difusão. Parte dos átomos se difundem em direção ao cátodo e parte em direção ao ânodo. Os átomos que se depositam no ânodo encontram uma superfície aquecida e os mesmos têm mobilidade para se difundir tanto superficialmente como volumetricamente. Logo, conforme ocorre a deposição dos átomos pulverizados do cátodo, os mesmos se difundem para o interior do componente que está sendo sinterizado produzindo uma liga num volume próximo à superfície da peça. Nos parâmetros usuais de sinterização o volume enriquecido com elementos pulverizados do cátodo são tipicamente da ordem de dezenas de micrometros.

A Figura 19 mostra a microestrutura e o perfil de composição química de ferro puro (sinterizado) enriquecido com Cromo e Molibdênio utilizando-se descarga DC.



Enriquecido com Cromo



Enriquecido com Molibdênio

Figura 19 – Microestrutura da seção transversal próxima a superfície das amostras e perfil do elemento de liga adicionado no processo de enriquecimento superficial por plasma DC.

Pode-se ter superfícies enriquecidas por vários elementos de liga, dependendo da composição do cátodo e da suscetibilidade destes elementos em formar compostos químicos. Por exemplo, enriquecimento com elementos de liga com grande afinidade com o oxigênio (Ti e Al, por exemplo), são difíceis de realizar, pois os mesmos formam óxidos que não são dissociados ao se depositarem na superfície do componente. Desta forma o mesmo se acumula na superfície na forma óxidos, ou outro composto mais estável.

Descargas luminescentes DC em cátodo oco foram igualmente utilizadas com relativo sucesso na sinterização de ferro puro com adição de elementos de liga como Ti, Cr e Ni. Neste caso a amostra funciona como cátodo sendo também envolvida por um cátodo externo, ambos polarizados identicamente (eletrodos A e B da Figura 16). Neste caso devido ao confinamento dos elétrons entre os eletrodos obtêm-se elevadas taxas de ionização e, por conseguinte, elevadas taxas de aquecimento e pulverização catódica. Porém, foram observadas algumas dificuldades no processo de deposição, pois tanto a amostra quanto o cátodo sofrem pulverização catódica e conseqüente troca de átomos. Desta forma o controle composicional da amostra fica comprometido, pois o cátodo externo apresenta variação na proporção dos elementos de liga.

4 Bibliografia Consultada

- VON ENGEL, A. Ionized Gases: AIP Press, Woodbury, NY, 1994, 228 p.
- CHAPMAN, B. Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching. New York: J. Wiley & Sons, 1980. 406 p.
- ROTH, J. R. Industrial Plasma Engineering. Volume 2. London: IOP Publishing Ltd, 2001, 645p.
- LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J., Principles of Plasma Discharge and Materials Processing, 2nd Ed. New Jersey: Wiley, 2005, 757p.
- BATISTA, V.J.; BINDER, R.B.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. Sintering Using an Abnormal Glow Discharge, The international Journal of Powder Metallurgy, Princeton, NJ, v. 34, n. 8, p. 55-62, 1998.
- LOURENÇO, J. M. Evolução microestrutural de ferro puro e ligas ferrosas sinterizadas por plasma. Florianópolis, 2004. 149 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- MALISKA, A. M.; PAVANATI, H. C.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered ion, Materials Science and Engineering A, v. 352, p. 273-278, 2003.
- BRUNATTO, S.F. Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco. Florianópolis, 2000. 186f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- ALVES JR., C.; HAJEK, V.; DOS SANTOS, C.A. Thermal behaviour of supersolidus bronze compacts during heating by hollow cathode discharge, Materials Science and Engineering A, v. 348, p. 84-89, 2003.
- JONES, C. K.; MARTIN, S. W.; STRUGES, D. J.; HUDIS, M. Ion Nitriding, Heat Treatment'73, London, The Metal Society, p. 71-79, 1975.
- EDENHOFER, E. Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding: Part 1, Heat Treatment of Metals, p. 23-28, 1974.
- BUDTZ-JORGENSEN, C.V.; BOTTIGER, J.; KRINGHOJ, P., Energetic Ion Bombardment of the Gounded Anode in Pulsed DC-glow Discharges, Surface and Coatings Technology, v. 137, p. 104-110, 2001.
- DAVIS, W. D.; VANDERSLICE, T. A. Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge, Physical Review, v. 131, n. 1, p. 219-228, 1963.
- BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; BOTTIGER, J.; KRINGHOJ, P. Energy Spectra of Particles Bomarding the Cathode in Glow Discharges, Vacuum, v. 56, p. 9-13, 2000.
- VAN STRAATEN, M.; BOGAERTS, A.; GIJBELS, R., Experimental Determination of the Energy Distribution of Ions Bombarding the Cathode Surface in a Glow Discharge, Spectrochimica Acta B, v. 50, n. 4-7, p. 583-605, 1995.

- MASON, R. S.; PICHILINGI, M. Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experiment, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 27, n. 11, p. 2363-2371, 1994
- GUNTERSCHULZE, V. A. Der Kathodenfall der Glimmentladung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Spannungen bis 3000 Volt, *Zeitschrift für Physik*, v. 57, n. 358, p. 433-445, 1930.
- ABRIL, I.; GRAS-MARTI, A.; VALLES-ABARCA, J. A. The Contribution of Fast Neutrals to Cathode Erosion in Glow Discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 17, n. , p. 1841-1849, 1984.
- MASON, R. S.; ALLOTT, R. M. The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow Discharge by Fast Neutrals, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 27, n. 11, p. 2363-2371, 1994.
- BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; KRINGHOJ, P.; BOTTIGER, J. The Critical Role of Hydrogen for Physical Sputtering with Ar-H₂ Glow Discharges, *Surface and Coatings Technology*, v. 116-119, p. 938-943, 1999.
- SIGMUND, P., Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, *Physical Review*, v. 184, n. 2, p. 383-416, 1969.
- PIVIN, J. C. An Overview of Ion Sputtering Physics and Practical Implications, *Journal of Materials Science*, v. 18, p. 1267-1290, 1983.
- CARDOSO, R. P. Estudo Numérico e Experimental do Processo de Deposição e Difusão de Níquel via Plasma em Amostras de Ferro na Configuração Ânodo-Cátodo Confinado. Florianópolis, 2003. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBETLS, R.; VAN DER MULLEN, J. Gas Discharge Plasmas and their Applications, *Spectrochimica Acta Part B*, v. 57, p. 609-658, 2002.
- HOLLAND, L. Some Characteristics and Uses of Low Pressure Plasma in Materials Science, *Journal of Vacuum Science Technology*, v. 14, n. 1 p. 5-15, 1977.
- BELKIND, A.; LI, H.; CLOW, H.; JANSEN, F. Oil Removal from Metals by Linear Multi-orifice Hollow Cathode, *Surface and Coatings Technology*, v. 76-77, p. 738-743, 1995.
- SANTOS, M. A.; SILVA, H. R. T., MALISKA, A. M., KLEIN, A. N., MUZART, J. L. R. Oil Removal and Nitriding of Sintered Parts Using a DC Discharge, *Surface and Coatings Technology*, in press, 2005.
- SANTOS, M. A. Estudo da remoção de ligantes orgânicos em amostras produzidas por injeção de pós metálicos usando descargas elétricas. Florianópolis, 2002. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- YAMAMURA, Y.; TAWARA, H., Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 62 No. 2 (1996).