

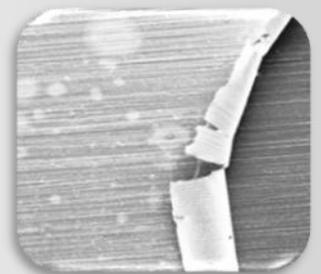
# Engenharia de superfícies

**Organizador**

**Fernando Lázaro Freire Junior**

**Realização**

**Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies**



Este livro eletrônico é uma ação de divulgação científica e de comunicação com a sociedade do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies, um dos INCTs do CNPq.



Instituto Nacional  
de Engenharia  
de Superfícies



**inct**  
institutos nacionais  
de ciência e tecnologia

## Nuvem de tags (palavras-chave) deste livro



**FERNANDO LÁZARO FREIRE JUNIOR**  
**(organizador)**

# **ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES**

**Rio de Janeiro**  
**Epistemia Comunicação**  
**2012**

# Engenharia de superfícies

## Organizador

Fernando Lázaro Freire Junior

## Autores

Adriana M. G. Borges, Alexandre Luis Gasparín, Ana Sofia C. M. D'Oliveira, Ane Cheila Rovani, Carlos Alejandro Figueroa, Cherlio Scandian, Claudia Trindade Oliveira, Clodomiro Alves Junior, Dante F. Franceschini, Dario Sanchez, Fernanda R. Marciano, Fernando Lázaro Freire Jr., Francisco das Chagas Marques, Gabriel Vieira Soares, Israel Baumvol, Janete Eunice Zorzi, Johnny F. Dias, Juan Lucas Nachez, Luciane Taís Führ, Marcelo Camargo Severo de Macedo, Maurício Sortica, Myriano H. Oliveira Jr., Pedro L. Grande, Ramón S. Cortés Paredes, Raquel Milani, Sérgio de Souza Camargo Jr., Valdir Soldi, Vladimir Jesus Trava Aioldi.

## Revisão, diagramação e capa

Verónica María Savignano

---

E48

Engenharia de superfícies [recurso eletrônico] / organizador Fernando Lázaro Freire Junior. - Rio de Janeiro : Epistemia Comunicação, 2012.

71p., recurso digital : il.

Formato: PDF

Requisitos do sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Índice

ISBN 978-85-66176-00-1 (recurso eletrônico)

1. Superfícies (Tecnologia). 2. Livros eletrônicos. I. Freire Júnior, Fernando Lázaro.

12-6812.

CDD: 620.44

CDU: 62

19.09.12 02.10.12

039177

---



O livro eletrônico Engenharia de Superfícies do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies foi licenciado com uma Licença Creative Commons - Atribuição - Não Comercial - Sem Derivados 3.0 Não Adaptada.

Isso significa que você pode reproduzir total ou parcialmente o conteúdo desta obra, mas deve citar a fonte e colocar o URL do site do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies: [www.engenhariadesuperficies.com.br](http://www.engenhariadesuperficies.com.br)

## Sumário

Prefácio.	6
Filmes de carbono do tipo diamante (DLC, <i>diamond-like carbon films</i> ). Fernando Lázaro Freire Jr.	7
Recobrimentos protetores baseados em carbono amorfo para aplicações tecnológicas. Sérgio de Souza Camargo Jr.	11
Revestimentos à base de filmes DLC sobre substratos de borracha. Juan Lucas Nachez e Dante F. Franceschini	16
Propriedades bactericidas de filmes DLC fluoretados. Fernanda Roberta Marciano e Vladimir Jesus Trava Airoidi	20
Carbono amorfo tipo diamante depositado por arco catódico filtrado em vácuo. Myriano Henriques de Oliveira Jr e Francisco das Chagas Marques	23
Revestimentos multicamada de alta dureza: possíveis soluções para a eliminação de lubrificantes em processos de corte. Gabriel Vieira Soares	27
Engenharia de tecidos: proliferação celular em filmes poliméricos sintéticos. Adriana M. G. Borges e Valdir Soldi	30
Um método preciso para determinar a força de adesão metal-polímero. Alexandre Luis Gasparín e Israel Baumvol	33
Fases deletérias ou não? Marcelo Camargo Severo de Macedo e Cherlio Scandian	36
Relação entre resistência à corrosão e defeitos de solidificação em peças de Zamac 5. Luciane Taís Führ e Claudia Trindade Oliveira	40
Processamento de superfícies para aplicações que envolvem condições agressivas: desgaste, corrosão, temperatura. Ramón S. Cortés Paredes e Ana Sofia C. M. D'Oliveira	44
Tratamento termoquímico auxiliado por plasma. Clodomiro Alves Junior	49
Modificação de superfícies de polímeros por plasma. Clodomiro Alves Junior	54
Oxidação a plasma otimizada para aumentar a resistência à corrosão em aços. Ane Cheila Rovani e Carlos Alejandro Figueroa	58
Plasma atmosférico por micro-ondas: um método eficiente para nitretação de cerâmicas. Raquel Milani e Janete Eunice Zorzi	61
Caracterização de nanomateriais por feixe de íon. Maurício Sortica, Dario Sanchez e Pedro L. Grande	65
Técnicas de perfilometria: como PIXE se compara a NRP e MEIS? Johnny F. Dias	69

## Prefácio

A engenharia de superfícies é usada em larga escala nos sistemas produtivos de países com altos índices de desenvolvimento industrial. Trata-se da tecnologia de preparação e modificação das superfícies de componentes de engenharia para cumprir funções específicas dentro de uma aplicação, em geral sem modificar significativamente as dimensões dos componentes para a aplicação projetada. Praticada empiricamente há milênios pelo homem, a consolidação da engenharia de superfícies como tecnologia - prática com base na ciência - ainda hoje é dificultada pelo conhecimento limitado da Físico-Química das superfícies e interfaces sólidas. Essas têm comportamento completamente diferente e muito mais complexo do que o do volume dos sólidos. De fato, a frase de Wolfgang Pauli, "God made solids, but surfaces were the work of the Devil....", continuará justificando esforços para compreender e controlar as superfícies por muito tempo.

O Instituto Nacional Ciência e Tecnologia (INCT) em Engenharia de Superfícies foi criado em 2009 e propõe uma estreita colaboração entre grupos de pesquisa e sistemas produtivos a serviço do crescimento sustentável do Brasil pela via da inovação tecnológica. O núcleo do Instituto é formado por 19 grupos de pesquisa de 13 instituições de ensino e pesquisa públicas e privadas, localizadas em 7 estados da federação, reunindo mais de 30 pesquisadores principais. As suas atividades se concentram em quatro linhas de atuação, a saber, funcionalização, proteção, modificação e caracterização de superfícies. A instituição sede do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies é o Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste livro trazemos ao leitor interessado em acompanhar novas tecnologias e entender os avanços científicos relacionados ao estudo de superfícies e seus fenômenos um conjunto de 17 textos escritos por pesquisadores do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies abordando diferentes aspectos da Engenharia de Superfície.

Aproveito para agradecer a todos que colaboraram com entusiasmo para que o livro pudesse ser produzido e ao apoio financeiro do CNPq.

Fernando Lázaro Freire Jr.

Coordenador Nacional do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

## Filmes de carbono do tipo diamante

### (DLC, *diamond-like carbon films*)

Fernando Lázaro Freire Jr.

Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

Palavras-chave: DLC, nanoestrutura, carbono fluorado duro, hidrofobicidade

Os nossos computadores utilizam um disco rígido para o armazenamento de dados. A sua tecnologia é o resultado de um enorme avanço no conhecimento das propriedades magnéticas de materiais, o efeito da magnetorresistência gigante, que deu a seus descobridores o Prêmio Nobel de Física em 2007. O que poucas pessoas sabem é que o material onde ficam armazenados dados e programas, filmes finos magnéticos, é protegido da oxidação e do desgaste mecânico no contato com a cabeça de leitura por um filme extremamente fino de carbono. Esse filme faz parte de uma família de materiais chamados de filmes de carbono do tipo diamante, DLC, do inglês *diamond-like carbon films*.

O átomo de carbono em sólidos tem dois tipos de arranjos eletrônicos bem distintos, chamados hibridizações, que são responsáveis pela existência de materiais com características muito diferentes. Assim, o grafite é formado exclusivamente por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , tem uma estrutura laminar e é um excelente lubrificante sólido. Já o diamante, que é o material mais duro existente na natureza, é formado exclusivamente por átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ .

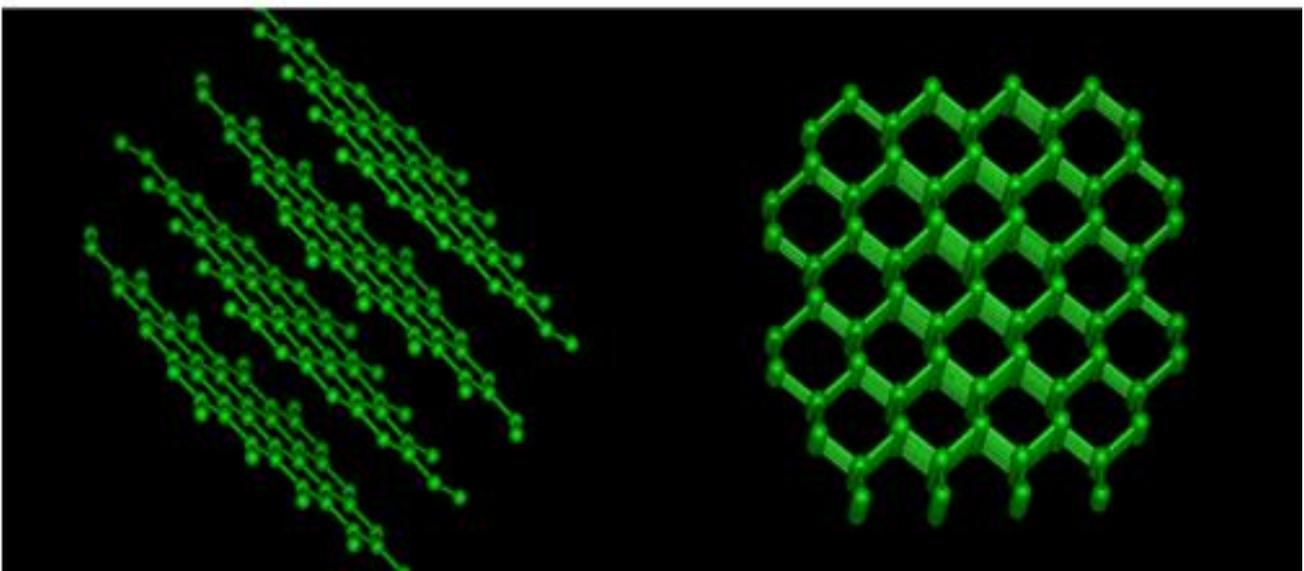


Figura 1. Representação da estrutura cristalina do grafite ( $sp^2$ ) à esquerda e do diamante (carbono  $sp^3$ ) à direita.

Nesse contexto, os filmes DLC, são materiais nanoestruturados formados por átomos de carbono tanto do tipo  $sp^2$  como do tipo  $sp^3$  e as suas propriedades dependem da razão entre o número de átomos com cada uma dessas hibridizações ( $sp^2/sp^3$ ). Eles não têm uma estrutura cristalina como o grafite e o diamante e, por isso, são também chamados de filmes de carbono amorfo, ou seja, são materiais desordenados formados por pequenos aglomerados de átomos de carbono  $sp^2$  interligados por átomos de carbono  $sp^3$ . Assim, é possível produzir filmes DLC com propriedades desejadas, que em certos casos podem ser mais próximas daquelas do grafite e em outras situações mais parecidas com as propriedades do diamante. Para isso ajusta-se a razão  $sp^2/sp^3$ . Isso é feito a partir da escolha da técnica de produção do material e dos parâmetros escolhidos para a deposição do filme: pressão na câmara de deposição, fluxo de gases, temperatura do substrato etc. Deste modo é possível obtermos filmes duros, com baixo coeficiente de atrito e quimicamente inertes. Além disso, outros átomos podem ser incorporados durante a deposição de filmes DLC, sendo o mais comum deles o hidrogênio.

Por conta dessas diferentes características, o Instituto Fraunhofer da Alemanha fez uma classificação dos vários tipos de filmes DLC, que é mostrada na tabela 1, onde estão indicados a hibridização dominante dos átomos de carbono que formam o filme, o nome e a sigla de cada filme, e se ele contém ou não átomos diferentes do carbono. No caso da incorporação de metais, os mais utilizados são o titânio e o tungstênio, ao passo que para filmes DLC modificados podemos ter a incorporação de silício, o que aumenta a estabilidade térmica, a incorporação de nitrogênio, que reduz a tensão interna facilitando sua adesão aos substratos, ou de flúor, para a produção de revestimentos hidrofóbicos duros.

filmes DLC ( <i>diamond-like carbon films</i> ) ou filmes de carbono amorfo						
não hydrogenado			hydrogenado			
		com metal			com metal	outros átomos
$sp^2$	$sp^3$	$sp^2$	$sp^2 \sim sp^3$	$sp^3$	$sp^2$	$sp^2$
carbono amorfo	carbono amorfo tetraédico	carbono amorfo com metais	carbono amorfo hydrogenado	carbono amorfo hydrogenado tetraédico	carbono amorfo hydrogenado com metais	carbono amorfo modificado
a-C	ta-C	a-C:Me	a-C:H	ta-C:H	a-C:H:Me	A-C:H:X

Tabela 1. Tipos de filmes DLC, baseados na classificação do Instituto Fraunhofer.

## Métodos de produção

A deposição de filmes DLC é feita por técnicas baseadas em plasmas frios. Para aplicações industriais são duas as técnicas mais utilizadas: a deposição por pulverização catódica (em inglês, *sputtering*), onde átomos de carbono são arrancados de um alvo de grafite por um plasma de argônio, e a deposição estimulada por plasma (cuja sigla em inglês é PECVD, de *plasma enhanced chemical vapor deposition*), onde um hidrocarboneto é decomposto em um plasma que pode ser gerado por uma fonte de radiofrequência, de 13.56 megahertz (MHz); pulsada, na ordem dos quilohertz (kHz), ou mesmo de corrente contínua. No último caso, os filmes são sempre hydrogenados.

Em comum a ambas as técnicas está o fato de que para a produção de filmes duros é necessário que o substrato onde se deseja depositar o revestimento esteja polarizado negativamente de modo a atrair os íons positivos presentes no plasma. A tensão de polarização controla as propriedades mecânicas e tribológicas de filmes DLC, já que o processo de bombardeamento é parte inerente ao processo de deposição do filme, e a energia dos íons controla a razão  $sp^2/sp^3$ . Como essa tensão é inferior a -500 volts (V), os íons que bombardeiam o material a ser recoberto ficam em uma camada muito próxima à superfície do substrato ou no próprio filme.

Esse processo é feito em uma câmara de vácuo e não é preciso aquecer o substrato, que, ao contrário, pode até ser refrigerado mantendo-se durante o processo de deposição a temperatura abaixo de 70 °C, o que permite a deposição de filmes DLC em substratos poliméricos aos quais eles apresentam excelente adesão. Em substratos metálicos a adesão não é tão fácil e é necessária a produção de uma camada intermediária entre o metal e o filme DLC. Essa camada pode ser um filme fino com boa adesão ao metal, em geral silício ou titânio, ou a formação de uma camada de carbonitreto por meio de um tratamento a plasma antes da deposição do filme DLC. Além disso, com as tecnologias hoje empregadas, os sistemas de deposição permitem o recobrimento de peças de geometrias complexas de maneira muito uniforme.

### Algumas características de revestimentos DLC

Os filmes de DLC mais empregados em aplicações industriais, a-C, a-C:H, e a-C:Me, têm tipicamente dureza da ordem de 20% da dureza do diamante, alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito contra o aço. Os revestimentos a-C e a-C:H apresentam também baixíssima rugosidade, menor que 1 nanometro (nm), mesmo em filmes com espessuras de 1 a 2 micrometros ( $\mu\text{m}$ ). Além de utilizados na indústria de discos rígidos magnéticos, esses revestimentos são hoje usados como revestimentos protetores de próteses ortopédicas, lâminas de barbear, lentes de óculos e na indústria automobilística, dentre várias outras aplicações.

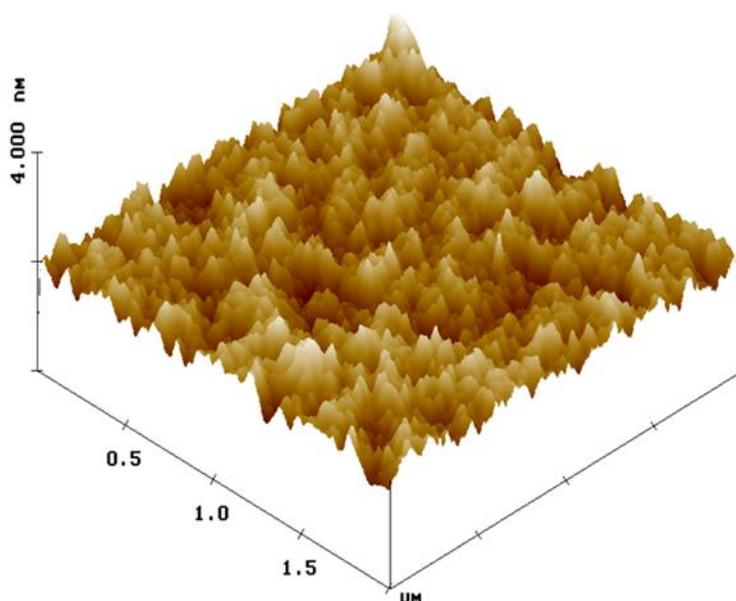


Figura 2. Imagem de microscopia de força atômica obtida da superfície de um filme DLC depositado por PECVD. A escala vertical é de apenas 4 nm. A rugosidade da amostra é inferior a 1 nm.

Dentre os revestimentos protetores que são objetos de pesquisa mais recente, temos os filmes de carbono fluorado duro, depositados por PECVD. Esses revestimentos podem ser mais duros que o aço e ter hidrofobicidade próxima da verificada no teflon®, resultando em um revestimento anti-adesivo duro. As aplicações visadas estão na área da medicina como, por exemplo, revestimentos de stents cardíacos, e como revestimentos na indústria de petróleo e gás. Recentemente, filmes de DLC foram tratados por plasma de tetrafluorometano ( $\text{CF}_4$ ) e foram obtidos revestimentos ainda mais hidrofóbicos, saturando-se apenas a superfície do filme com átomos de flúor [1]. Na figura 3 mostramos imagens obtidas em filmes de carbono fluorados com ângulo de contato da ordem de  $90^\circ$  e superfícies de filmes de DLC tratados por plasma com ângulo de contato superiores a  $140^\circ$ .

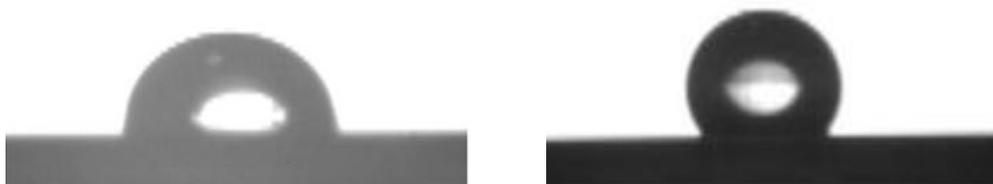


Figura 3. Hidrofobicidade: imagens de gotas de água sobre a superfície de um filme de carbono fluorado (esquerda) e de um filme DLC tratado por plasma de  $\text{CF}_4$  (direita).

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da PUC-Rio.

#### Financiamento:

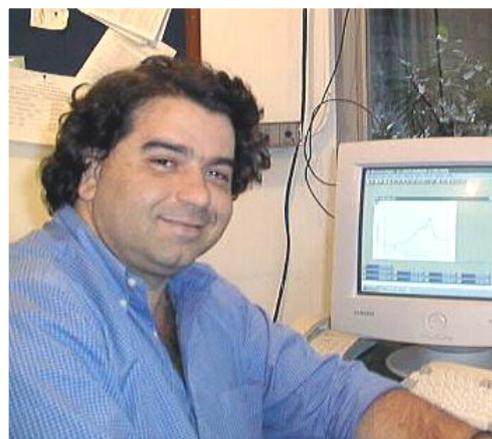
Trabalho financiado pelas agencias FAPERJ, CNPq e CAPES e pela Petrobras (Contrato 0050.0047499.08.9).

### Prof. Fernando Lázaro Freire Junior.

Coordenador nacional e pesquisador da seção PUC-Rio do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies.

E-mail: [lazarovdg.fis.puc-rio.br](mailto:lazarovdg.fis.puc-rio.br)

Doutor em Física pela PUC-Rio (1985), fez o pós-doutorado na Universidade de Padova, Itália, em 1988-1989. Em 1993 foi professor visitante na Universidade de Trento, Itália, e pesquisador visitante na *University of North Carolina* (Chapel Hill, USA), trabalhando com filmes de diamantes e filmes DLC. É diretor do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Foi presidente da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais de 2006 a 2010. É autor de mais de 150 artigos publicados em revistas internacionais indexadas e com revisão por pares, contando com mais de duas mil citações. Em 2000, foi premiado pela CAPES-ISI pelo trabalho de autoria exclusivamente brasileira na área de Materiais mais citado na década de 1990. Foi consultor de diversas empresas na caracterização de superfícies. Tem experiência na área de materiais, com ênfase na produção e caracterização de filmes à base de carbono (DLC) atuando principalmente nos seguintes temas: revestimentos protetores, caracterização físico-química de superfícies, propriedades mecânicas e tribológicas de filmes finos.



#### Para saber mais. Referências.

- [1] M.E.H. Maia da Costa, F.L. Freire Jr. **Surface modifications of amorphous hydrogenated carbon films submitted to carbon tetrafluorine plasma treatment.** *Diamond and Related Materials*, v. 22, p. 1 – 5, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2011.10.025>

## Recobrimentos protetores baseados em carbono amorfo para aplicações tecnológicas

Sérgio de Souza Camargo Jr.

Laboratório de Recobrimentos Protetores da COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro  
(UFRJ)

Palavras-chave: carbono amorfo, atrito, desgaste, corrosão, parafina, ótica, biomateriais

Camadas duras de carbono amorfo do tipo diamante (em inglês, *diamond-like carbon* – DLC) depositadas por deposição química em fase gasosa auxiliada por plasma (PECVD, do inglês, *plasma enhanced chemical vapor deposition*) possuem hidrogênio em sua composição e propriedades extremamente interessantes para uso como revestimentos protetores. Sua elevada dureza mecânica, da ordem ou acima de 20 gigapascals (GPa), associada ao baixo coeficiente de atrito e ao fato de serem quimicamente inertes, resulta em uma grande resistência ao desgaste, dentre outras interessantes propriedades.

Com base neste interessante material, inúmeras aplicações tecnológicas têm sido desenvolvidas para as mais diversas áreas da tecnologia industrial. Atualmente, recobrimentos protetores baseados em DLC são utilizados em aplicações tão diversas quanto lâminas de barbear, aumentando sua durabilidade, motores de automóveis e caminhões, proporcionando redução de desgaste e aumento da potência, lentes oftálmicas, como proteção contra risco, garrafas de polietileno, para redução da permeação por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), e discos rígidos de computadores, como camada protetora e lubrificante, dentre outras.

No Laboratório de Recobrimentos Protetores da COPPE/UFRJ, temos dado ênfase ao desenvolvimento de recobrimentos protetores para aços em geral, embora outros materiais metálicos (por exemplo, ligas de titânio e de alumínio) ou não metálicos (vidro, policarbonato) também estejam sendo utilizados. Esses recobrimentos são depositados a plasma pela técnica de PECVD a partir de hidrocarbonetos como o metano ou acetileno, puros ou misturados com outros gases quando existe o interesse em modificar a composição dos filmes. Desta forma, pode-se também introduzir outros elementos como o silício, nitrogênio ou oxigênio, dentre outros, com o intuito de obter as propriedades necessárias a determinadas aplicações específicas.

De forma geral, o processo de recobrimento envolve diversas etapas que estão ilustradas esquematicamente na figura 1. Após limpeza, o substrato de aço é submetido a um tratamento com o objetivo de controlar sua rugosidade e, eventualmente, modificar a composição superficial. Essa etapa se inicia com o polimento do substrato e também pode envolver um tratamento a plasma no interior da própria câmara PECVD com gases tais como argônio, hidrogênio ou nitrogênio. Em seguida, é depositada uma camada cujo intuito é

aumentar a adesão entre substrato e recobrimento. Esta camada adesiva, que pode ser constituída por silício ou metais como o cromo ou titânio, é particularmente importante no caso dos substratos de aço, uma vez que a adesão direta entre o aço e os filmes de carbono costuma ser problemática. Finalmente, deposita-se o recobrimento propriamente dito, que pode ser constituído por uma ou mais camadas, depositadas em condições distintas do plasma. Os principais parâmetros que devem ser controlados durante a deposição são a pressão do gás, a voltagem aplicada e o tempo de deposição.

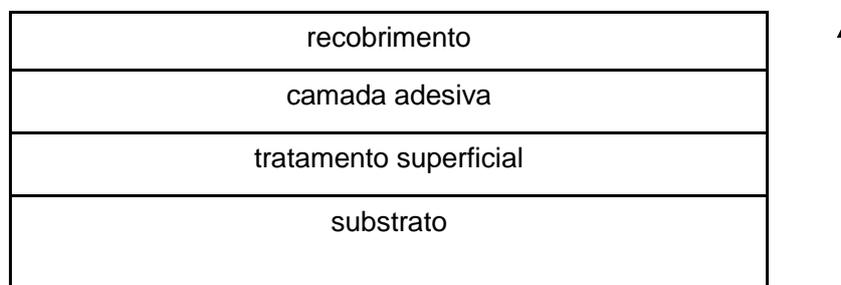


Figura 1. Ilustração esquemática da sequência de etapas para a deposição de recobrimentos de carbono amorfo do tipo diamante (DLC).

A figura 2 mostra o resultado de um ensaio de indentação para determinação das propriedades mecânicas de um recobrimento DLC depositado sobre aço carbono 1020, realizado com cargas sucessivamente maiores até o máximo de 500 milinewtons (mN). A partir deste ensaio pode-se determinar uma dureza de 25 GPa e um módulo elástico de 225 GPa para este recobrimento. Deve-se notar que este valor de dureza equivale a cerca de 25% da dureza do diamante. A espessura da camada de DLC neste caso é da ordem de apenas 10 micrometros ( $\mu\text{m}$ ), ou seja, um centésimo de milímetro.

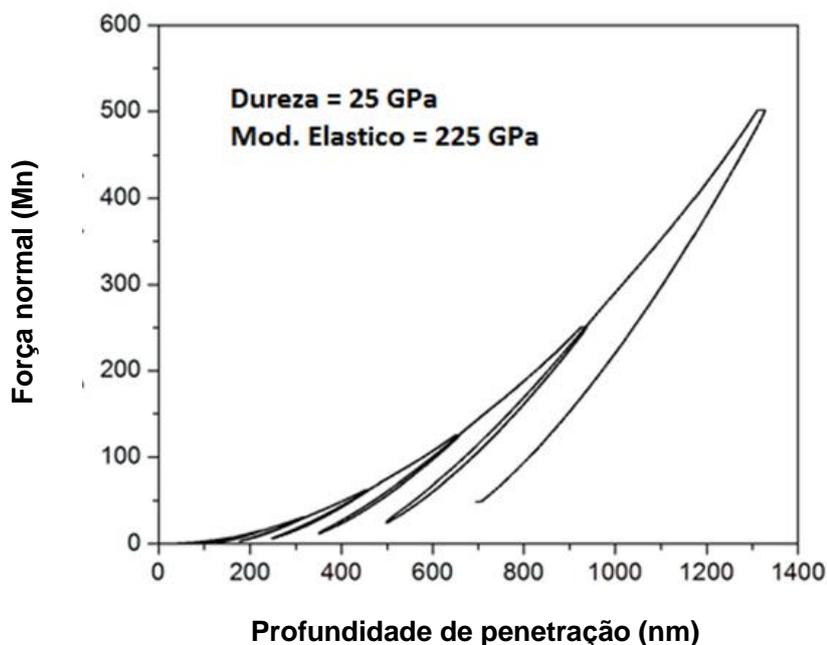


Figura 2. Resultado de um ensaio de indentação para determinação das propriedades mecânicas de um recobrimento DLC depositado sobre aço carbono 1020. Obtém-se uma dureza de 25 GPa, ou seja, cerca de 25% da dureza do diamante.

Recobrimentos de DLC produzidos também foram submetidos a ensaios de corrosão realizados no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), obtendo-se resultados muito promissores. Após 48 horas de exposição à névoa salina ou um ciclo de 24 horas em dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) no ensaio de Kesternich, as amostras

recobertas não apresentaram quaisquer sinais de corrosão. No entanto, com a evolução dos ensaios foi detectado o início do processo de corrosão com a formação de pites em escala micrométrica. Estudos estão sendo realizados com o objetivo de melhorar este desempenho.

Outra aplicação estudada se refere ao emprego de recobrimentos DLC para redução de atrito e desgaste em selos mecânicos cerâmicos. Normalmente um anel cerâmico de carbeto de silício (SiC) ou nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) apresenta um coeficiente de atrito alto (entre cerca de 0,6 e 0,8) e desgaste intenso quando ensaiado de encontro a um outro anel do mesmo material. Com o emprego do recobrimento DLC obtivemos uma drástica redução do atrito para valores da ordem de apenas 0,001 e desgaste nulo mesmo após 420 horas de ensaio a uma velocidade de 4 m/s e carga de 1 quilonewton (kN), demonstrando a possibilidade concreta da utilização do DLC como lubrificante sólido.

Devido às propriedades únicas destes recobrimentos, o DLC encontra um imenso potencial de aplicação na indústria de óleo e gás, ainda relativamente inexplorado. Os resultados obtidos mostram que, além da proteção mecânica de superfícies contra desgaste e atrito, o DLC também pode ser utilizado na prevenção da formação de depósitos parafínicos e de incrustações salinas, uma vez que apresenta baixa energia superficial.

A figura 3 mostra que, com a utilização de recobrimentos DLC, pode-se obter uma redução na formação de depósitos parafínicos para cerca de um terço em relação ao aço não recoberto. Os resultados obtidos mostram que, além da redução na quantidade de depósitos de parafina formados, obtém-se uma redução também na sua viscosidade e adesão à superfície, o que pode acarretar numa maior facilidade das operações de limpeza por pigs em dutos, por exemplo.

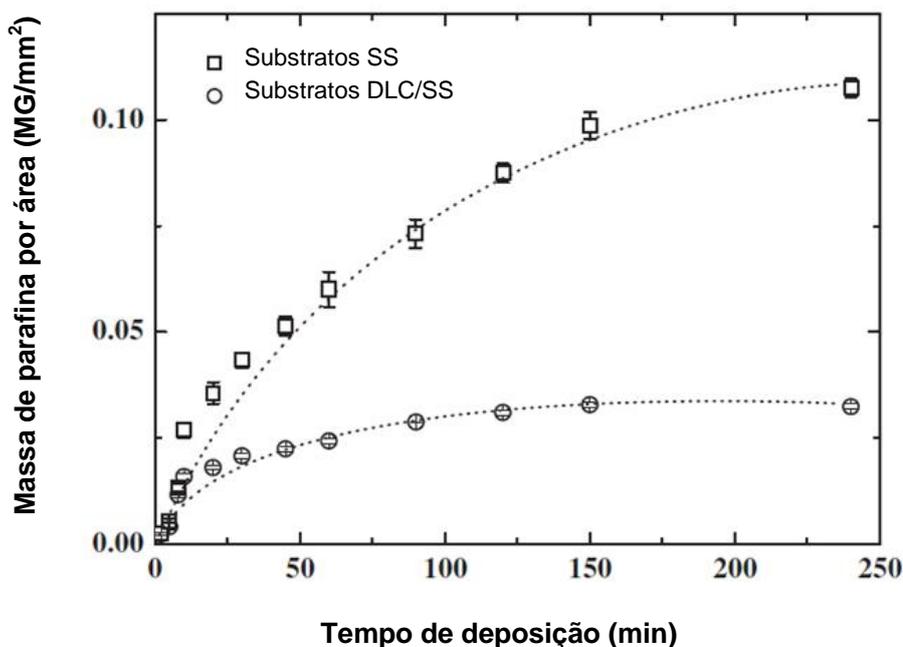


Figura 3. Resultado de ensaios de deposição de parafina pelo método do dedo-frio. Com a utilização de recobrimentos DLC observa-se uma redução para cerca de 1/3 em relação ao aço não recoberto.

Os excelentes resultados obtidos e o grande interesse na sua aplicação tecnológica levaram o Laboratório

de Recobrimentos Protetores da COPPE/UFRJ a fechar contratos com grandes empresas como a Petrobras e a Usiminas para desenvolvimento de novos recobrimentos e novas aplicações.

Além das propriedades mecânicas e tribológicas mencionadas acima, os recobrimentos com base em DLC também apresentam propriedades ópticas que despertam o interesse da indústria. A transparência dos recobrimentos de DLC é fortemente variável, podendo ser modificada a partir do controle da composição dos filmes. Com a inclusão conjunta de elementos como silício e oxigênio na composição dos recobrimentos de DLC, obtém-se um material nanocompósito constituído por duas fases entremeadas: uma rede amorfa de carbono hidrogenado e outra de sílica amorfa. Diferentes colorações e transparências dos filmes podem ser obtidas sem, no entanto, prejudicar suas propriedades mecânicas. Desta maneira, estes recobrimentos podem ser empregados para a proteção contra risco de lentes oftálmicas de policarbonato, conferindo uma resistência a risco pelo menos duas vezes maior.

Outro campo de aplicação para estes recobrimentos é a área de biomateriais, em especial, em implantes dentais e ortopédicos. Os recobrimentos de DLC em fios ortodônticos de níquel-titânio (Ni-Ti) são bem aderidos à liga metálica, e ainda, possuem excelente resistência à flexão. Uma vez que os fios ortodônticos são submetidos à flexão em situação clínica, os materiais empregados devem obrigatoriamente possuir tal propriedade. Ensaio de resistência à flexão in vitro mostram que tais os recobrimentos resistem a raios de curvatura de até 5 mm e, portanto, podem ser aplicados em fios ortodônticos. A resistência ao desgaste é outro fato importante que faz com que recobrimentos de DLC sejam promissores materiais para aplicações em implantes ortopédicos. Os sistemas articulados são sujeitos a diferentes movimentos e esforços, sendo as principais causas de falhas dos dispositivos ortopédicos. Uma vez que os recobrimentos de DLC também podem conferir baixo coeficiente de atrito, a aplicação na área de implantes articulares torna-se importante. O bom desempenho dos materiais em situação clínica evita cirurgias, proporciona maior conforto ao paciente e prolonga o tempo de uso dos implantes.

### Participaram das pesquisas:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Recobrimentos Protetores da COPPE/UFRJ.

Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da PUC-Rio.

#### Outros laboratórios

Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

### Prof. Sérgio de Souza Camargo Jr.

Pesquisador da seção COPPE/UFRJ do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. E-mail: [camargo@metalmat.ufrj.br](mailto:camargo@metalmat.ufrj.br)

Possui bacharelado (1980), mestrado (1982) e doutorado (1987) em Física (Física do Estado Sólido Experimental) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. É professor titular da Universidade Federal do Rio de Janeiro, onde atua no Programa e Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE e na Escola Politécnica. Tem ampla experiência na área de Engenharia de Materiais, com ênfase em recobrimentos, filmes finos, materiais não-metálicos e Engenharia de Superfícies, atuando principalmente em carbono amorfo (*diamond-like carbon* - DLC) e materiais relacionados, e investigando suas aplicações como recobrimentos duros e protetores contra desgaste e atrito, recobrimentos antiaderentes e recobrimentos ópticos. Além disso, tem realizado estudos sobre mecanismos de formação de depósitos superficiais tanto orgânicos (parafínicos, principalmente) quanto inorgânicos sobre superfícies metálicas, bem como as formas de minimizá-los. Tem atuado também no estudo das propriedades micro e nanomecânicas e dos mecanismos de desgaste em materiais compósitos odontológicos.



**Para saber mais.**

Marcos de Oliveira. **Sem atrito. Película confere desgaste nulo a peças industriais e pode aposentar os óleos lubrificantes.** Revista Fapesp. Disponível em:  
<http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=3810&bd=1&pg=1&lg=>.

A.K. Costa, S.S. Camargo Jr. **Properties of amorphous SiC coatings deposited on WC-Co substrates.** Materials Research [online], v.6, n.1, pp. 39-42, 2003. Disponível em:  
<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392003000100007>.

J.C. Damasceno, S.S. Camargo Jr., M. Cremona. **DLC-Si protective coatings for polycarbonates.** Materials Research [online], v.6, pp. 19-23, 2003. Disponível em:  
<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392003000100005>.

## Revestimentos à base de filmes DLC sobre substratos de borracha

Juan Lucas Nachez e Dante F. Franceschini

Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF)

Palavras-chave: DLC, borracha, atrito, desgaste, deposição por plasma

Os filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositados por plasma, também chamados filmes DLC (*diamond-like carbon*) [1], são materiais que apresentam alta dureza mecânica e alta resistência ao desgaste e ao ataque químico. Estes filmes têm encontrado larga utilização como revestimentos antidesgaste em dispositivos mecânicos [2] e, mais recentemente, em peças de motores automotivos [3].

Os materiais denominados elastômeros [4] ou borrachas são polímeros de alta elasticidade. Quando comprimidos ou alongados retomam a sua forma original sem apresentar deformação permanente, para uma ampla faixa de esforços aplicados. Em contrapartida à excelente elasticidade, os elastômeros apresentam um alto coeficiente de atrito ( $\mu$  pode ser maior que 1,0) quando atritados com aço, por exemplo, e baixa resistência ao desgaste e ao ataque químico, especialmente por solventes orgânicos.

Estas características limitam a aplicação das borrachas, por exemplo, como selos de vedação dinâmicos, ou como reservatórios ou tanques flexíveis para produtos químicos agressivos.

Com o objetivo de sobrepujar essas limitações, começamos a estudar a aplicação de filmes DLC sobre a superfície de elastômeros. Esta é uma das linhas de atuação presentes do Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense.

### Deposição das camadas de DLC

A técnica mais utilizada para a deposição de filmes DLC é a denominada PECVD [1] (*plasma enhanced chemical vapour deposition*) a radiofrequência. Nesta técnica (ver figura 1) o material (substrato) a ser revestido é colocado sobre um dos eletrodos de um sistema construído para estabelecer uma descarga elétrica (ou descarga de plasma) em gás ou vapor de hidrocarboneto, como o metano ( $\text{CH}_4$ ). Ao mesmo tempo em que se bombeia a câmara de vácuo, admite-se continuamente um hidrocarboneto. Na atmosfera de hidrocarboneto faz-se a ignição de um plasma, o que resulta na decomposição do gás.

O produto da decomposição do hidrocarboneto (metano -  $\text{CH}_4$ , por exemplo) deposita-se sobre a superfície do substrato de borracha, formando uma camada composta por carbono e hidrogênio com um alto grau de inter cruzamento entre os átomos de carbono, o que resulta na grande rigidez da camada.

O mencionado alto grau de inter cruzamento, aliado à estrutura desordenada e à grande direcionalidade das ligações carbono-carbono (C-C)  $sp^2$  e  $sp^3$ , resulta em expressiva deformação dos ângulos e comprimentos das ligações químicas, o que introduz uma grande tensão mecânica internamente à camada depositada [1].

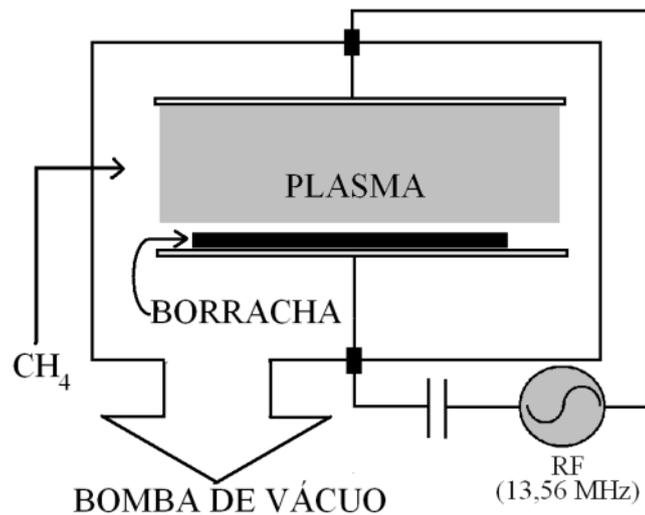


Figura 1. Diagrama esquemático do equipamento utilizado para a deposição de filmes de a-C:H sobre borracha, a partir de plasmas de hidrocarboneto.

O produto da decomposição do hidrocarboneto (metano -  $\text{CH}_4$ , por exemplo) deposita-se sobre a superfície do substrato de borracha, formando uma camada composta por carbono e hidrogênio com um alto grau de inter cruzamento entre os átomos de carbono, o que resulta na grande rigidez da camada.

O mencionado alto grau de inter cruzamento, aliado à estrutura desordenada e à grande direcionalidade das ligações carbono-carbono (C-C)  $sp^2$  e  $sp^3$ , resulta em expressiva deformação dos ângulos e comprimentos das ligações químicas, o que introduz uma grande tensão mecânica internamente à camada depositada [1].

### Microestrutura de filmes de a-C:H sobre borracha

A elevada tensão interna mencionada acima constitui o maior problema para a aplicação de filmes de a-C:H.

Quando se aumenta a espessura dos filmes, o aumento da força na interface filme - substrato pode levar ao descolamento da camada (delaminação) na deposição sobre substratos rígidos, como o aço, mesmo modificando-os para aumentar a adesão.

No caso dos elastômeros, os quais são compostos por polímeros contendo principalmente carbono e hidrogênio, a adesão do filme de a-C:H é excelente. Esta grande adesão, aliada à grande elasticidade do substrato, faz com que, sob a ação da elevada tensão interna, o filme se quebre perpendicularmente à interface, em vez de delaminar [5].

O conjunto resultante (filme de a-C:H sobre elastômero) conserva a elasticidade do substrato, pois pode manter a sua forma para deformações perpendiculares ou paralelas à superfície.

Os resultados mostrados neste artigo foram obtidos em filmes de DLC depositados sobre compósitos de borracha natural vulcanizada com carga de negro de fumo, a popular borracha preta de pneu. Os filmes foram depositados sobre discos de borracha com 50 mm de diâmetro e 5,0 mm de espessura. Os filmes foram obtidos com plasmas gerados em atmosfera de metano puro, a 50 militorrs (mTorr) de pressão, com a aplicação de 18 watts (W) de potência de RF.

A figura 2 mostra uma imagem de micrografia óptica da superfície de um filme de a-C:H de aproximadamente 1,0 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) de espessura, obtido como descrito acima. A figura mostra os domínios ou ilhas em que o filme de a-C:H se divide ao sofrer o processo de fratura descrito na literatura [5]. Realizamos testes de atrito nesta amostra, como descrito a seguir.

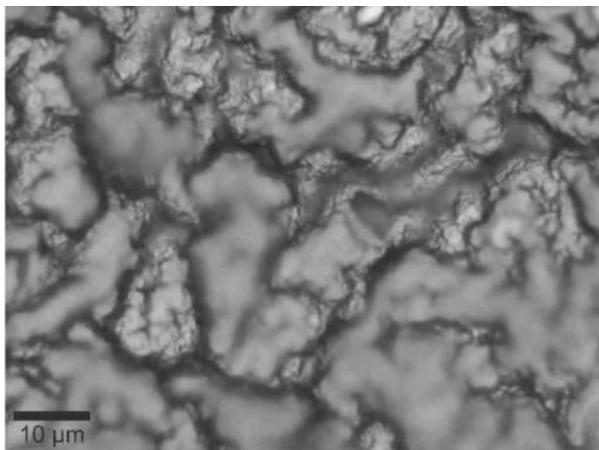


Figura 2. Micrografia óptica da superfície de um filme de a-C:H de 1,0 nm de espessura, depositado sobre composto de borracha vulcanizada preta.

### Determinação do coeficiente de atrito

Foram realizados testes de determinação de coeficiente de atrito na amostra descrita acima. Para isto foi utilizado um tribômetro *pin-on-disk* UMT da CETR. A análise consiste basicamente em atritar, contra a superfície da amostra, uma esfera de aço de 6 mm de diâmetro, com velocidade de deslizamento e carga (força normal) constantes. Nos testes realizados foram aplicadas forças normais de 1, 3 e 5 newtons (N), sendo a velocidade de deslizamento igual a 10 mm/s.

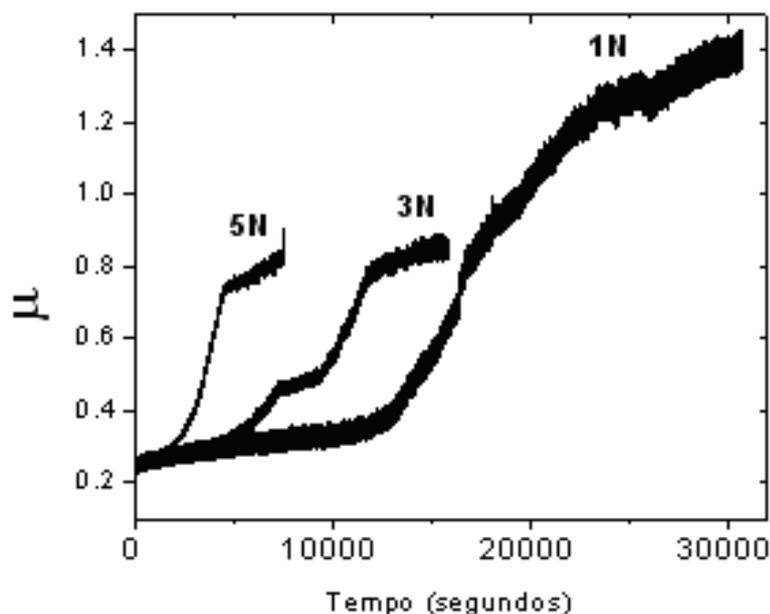


Figura 3. Curvas de coeficiente de atrito em função do tempo, para esferas de aço de 6 mm, atritando sobre o sistema filme-substrato, para três valores de força normal, e velocidade de deslizamento igual a 10 mm/s.

A figura 3 mostra o resultado dos testes de coeficiente de atrito em função do tempo. Para as três forças aplicadas, o coeficiente de atrito é inicialmente mais baixo ( $\mu < 0,3$ ), aumentando com o tempo, inicialmente de forma lenta, e a seguir aumentando drasticamente (falha do filme) em tempos que dependem da força normal, após o que atingindo o valor do coeficiente de atrito para a borracha não revestida.

A primeira observação a ser feita acerca destes resultados é que, por meio do revestimento com filme de a-C:H, consegue-se uma grande redução do coeficiente de atrito da amostra de borracha (por exemplo, de aproximadamente 1,4 para menos de 0,3 com 1 N de força normal). Outro ponto a ressaltar é que a camada de a-C:H tem duração relativamente alta, podendo chegar a quase três horas, para força normal de 1 N.

No momento os testes prosseguem, de modo a tentar elucidar os mecanismos de desgaste dos filmes depositados sobre borracha, comparativamente aos obtidos sobre outros tipos de substrato.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da UFF.

#### Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho.

Pesquisador da seção UFF do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. E-mail: [dante@mail.if.uff.br](mailto:dante@mail.if.uff.br)

Graduou-se em Física (1977) pela PUC-Rio e fez o mestrado em Física (1984) no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Após o mestrado, ingressou na Petroflex Indústria e Comércio S.A, aonde trabalhou na pesquisa de catalisadores e suportes à base de alumina para aplicação na indústria química. Realizou o doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais na COPPE-UFRJ (1994) tendo como tema o estudo da incorporação de nitrogênio em filmes finos de a-C:H. Foi professor visitante da PUC-Rio. É professor da UFF, aonde coordena o laboratório de Filmes Finos, e estuda novos problemas e aplicações em filmes finos de a-C:H e suas ligas, e produção e aplicações de nanotubos de carbono.



#### Para saber mais. Referências.

- [1] Robertson J. **Diamond-like amorphous carbon**. Materials Science and Engineering: R., v. 37, p. 129-281, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X02000050>
- [2] <http://www.diamonex.com/>
- [3] <http://www.nissan-global.com/EN/TECHNOLOGY/OVERVIEW/dlc.html>
- [4] E. Biasotto Mano, Luís Cláudio Mendes. **Introdução a Polímeros**. Edgar Blücher, 1999.
- [5] Y.T. Pei, X.L. Bui, J.Th.M. De Hosson. **Deposition and characterization of hydrogenated diamond-like carbon thin films on rubber seals**. Thin Solid Films, v. 518, p. S42-S45, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00406090/518/21/supp/S>

## Propriedades bactericidas de filmes DLC fluoretados

Fernanda Roberta Marciano e Vladimir Jesus Trava Airoidi

Laboratório Associado de Sensores e Materiais  
do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Palavras-chave: filmes DLC fluoretados, PECVD, atividade bactericida, biomedicina

As propriedades de filmes DLC para uso em dispositivos biomédicos têm sido objeto de numerosas pesquisas. Esses revestimentos, além de aumentarem a resistência ao desgaste dos dispositivos, evitando, por exemplo, a realização de cirurgias desnecessárias para troca de próteses, podem agregar interessantes propriedades bactericidas aos materiais utilizados.

Partindo de estudos anteriores que indicaram que a incorporação de flúor (F) a filmes DLC aumenta sua atividade bactericida, desenvolvemos uma pesquisa sobre filmes DLC fluorados (F-DLC) com o objetivo principal de determinar a relação entre diversas porcentagens de flúor e a atividade bactericida dos filmes, mantendo as propriedades mecânicas e tribológicas desses filmes.

Nos experimentos realizados, usamos amostras de aço inoxidável 316L sem revestir, com filmes DLC sem flúor e com filmes F-DLC contendo diversas porcentagens de flúor. Nas amostras revestidas, os filmes foram depositados em cima de uma fina camada intermediária de silício destinada a melhorar a adesão com o substrato. A deposição foi realizada a plasma por meio da técnica DC pulsada PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*).

Após a deposição, analisamos a influência do flúor na composição dos filmes, na sua energia superficial, rugosidade e estresse residual, entre outras características. Entre os resultados mais relevantes, verificamos que, com o aumento da concentração de flúor, os filmes apresentaram maiores valores de rugosidade porque o flúor ataca preferencialmente as hibridizações sp<sup>2</sup> provocando pequenas erosões. Isto nos leva a acreditar que a concentração de flúor na estrutura do filme de DLC tem um limite, a ser melhor estudado.

Para determinar a atividade bactericida, espalhamos nas diferentes superfícies colônias da bactéria *Escherichia coli* ATCC 25922, por ser esta fácil de cultivar e de abundância no intestino humano, e observamos suas formas e distribuição usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, com amplificação de 10.000 vezes, conforme está mostrado na figura 1.

Nas amostras revestidas com filmes fluoretados, as imagens mostraram diferenças facilmente perceptíveis na aparência da membrana das bactérias, indicando mudanças no modo de contato entre as bactérias e as amostras.

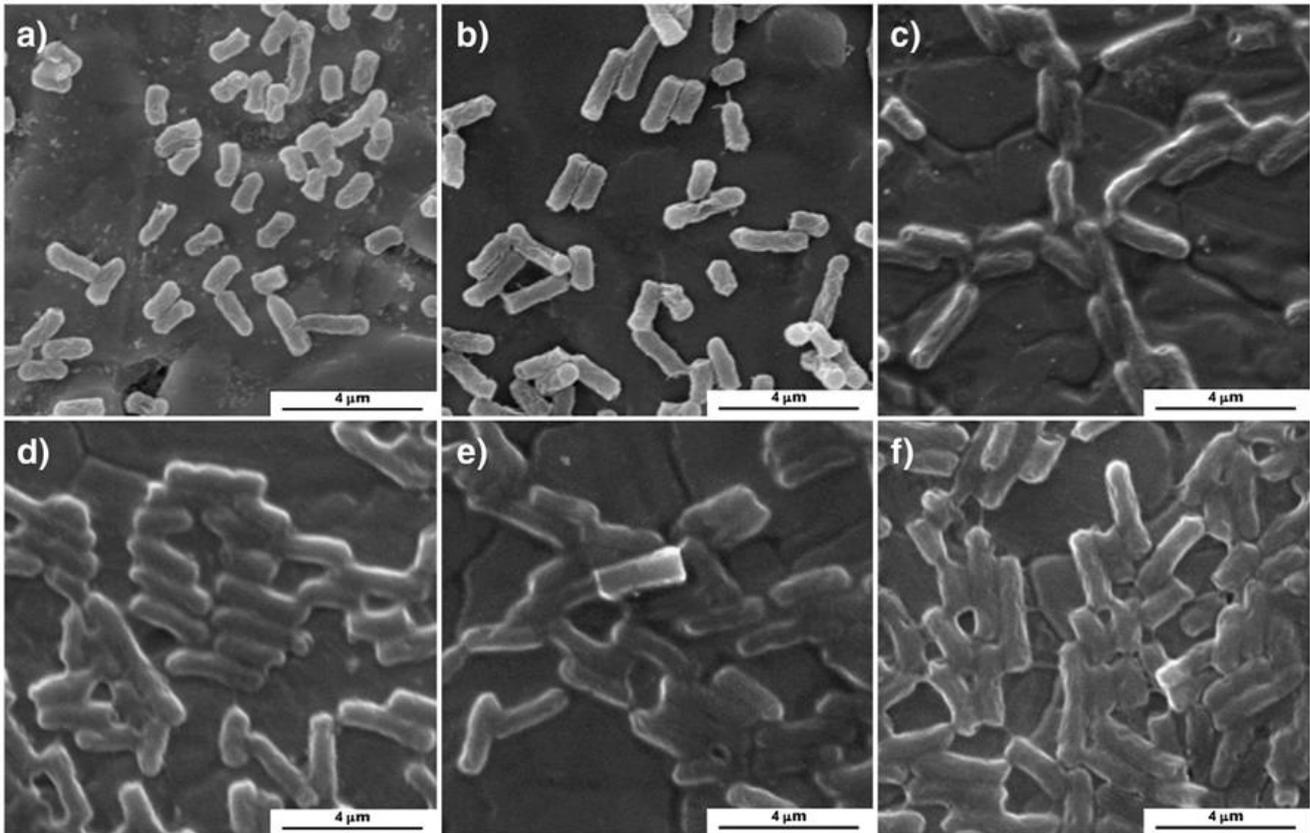


Figura 1. Imagens de MEV mostrando a bactéria *E. Coli* nas superfícies com diferentes concentrações de flúor: a) apenas no aço, b) DLC puro e c), d), e) e f) com F-DLC nas concentrações atômicas de flúor nos filmes de 0,9; 1,0; 1,5 e 2,0%, respectivamente.

Os resultados da determinação da atividade bactericida [figura 2] mostraram uma atividade significativamente maior nos filmes fluoretados, que chegaram a erradicar 54,3% do conteúdo total de bactérias, enquanto as amostras revestidas com filmes sem flúor eliminaram 29,9%. No aço sem revestir, não houve ação bactericida, conforme está mostrado na Fig. 2.

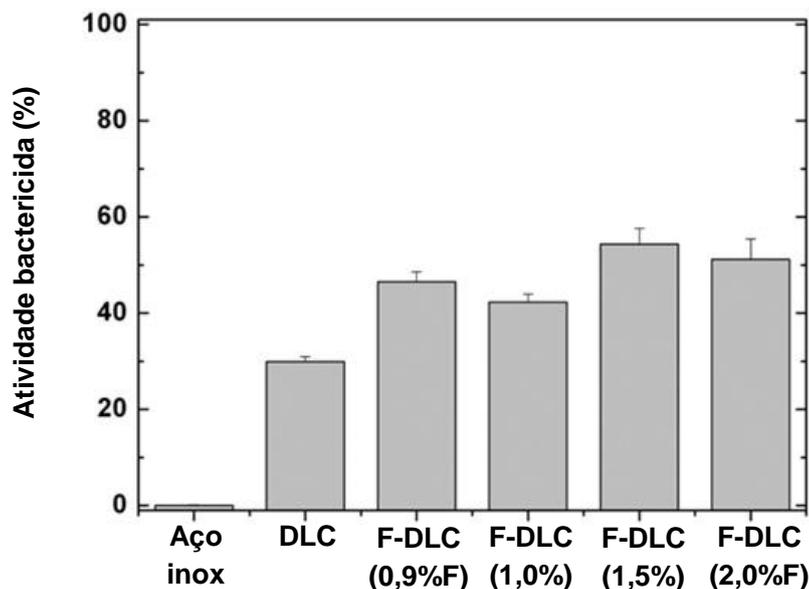


Figura 2. Atividade bactericida do aço sem revestimento e com filmes DLC e F-DLC com diferentes conteúdos de flúor.

Vale destacar que, em nossa pesquisa, utilizamos filmes com um máximo de 2 at.% de flúor (ou seja, dois átomos de flúor em 100 átomos totais presentes no filme), uma porcentagem pequena se comparada com outras já reportadas na literatura em pesquisas sobre atividade bactericida. Essa característica de nossos filmes é positiva, já que níveis maiores de flúor aumentam o conteúdo de hidrogênio, o qual, por sua vez, é responsável por degradar a inércia química dos filmes e, portanto, por diminuir sua atividade bactericida.

Outra questão pesquisada em nosso trabalho foi a adesão das bactérias ao substrato, por se tratar da fase inicial da colonização de uma superfície por bactérias. Do ponto de vista físico-químico, essa adesão é determinada pela ação alternada de interações eletrostáticas e hidrofóbicas/hidrofílicas. Nesse sentido, pudemos observar na nossa pesquisa que a adesão de bactérias é desfavorecida pela introdução de flúor nos filmes DLC.

Em conclusão, nosso trabalho demonstrou que filmes DLC fluoretados, depositados pela técnica de PECVD, podem ser úteis para evitar a proliferação de bactérias em aplicações biomédicas em geral, visto que esses filmes podem ser aplicados em qualquer tipo de implante e em qualquer tipo de instrumental cirúrgico.

### Participaram das pesquisas:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE.

#### Outros laboratórios

Centro Técnico Aeroespacial do ITA.

Laboratório de Biologia Celular e Tecidual da Univap.

#### Empresas

Clorovale Diamantes S.A.

### Prof. Vladimir Jesus Trava Airoldi.

Pesquisador da seção INPE do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. E-mail: [vladimir@las.inpe.br](mailto:vladimir@las.inpe.br)

Possui graduação em Física pelo Instituto de Física da USP (1978), mestrado (1981) e doutorado em Física pelo ITA (1986) e pós-doutorado no *Jet Propulsion Laboratory* (NASA) e *California Institute of Technology* (Caltech), nos Estados Unidos. Atualmente é pesquisador sênior do INPE, professor conferencista do ITA. É o principal fundador de empresa Clorovale Diamantes. Entre outros reconhecimentos, ganhou o Prêmio Finep de Inovação na categoria Inventor Inovador em 2011. Atua em pesquisa e desenvolvimento na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em diamante CVD e DLC, descargas em plasma, expansão de gases, física de moléculas, tecnologia de vácuo e criogenia, nanoestruturas, entre outros assuntos. Participa do aperfeiçoamento de processos de empreendedorismo em inovação e de atividades de transferência de tecnologia e estudos de escalonamento industrial.



#### Para saber mais.

F.R. Marciano, D.A. Lima-Oliveira, N.S. Da-Silva, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi. **Antibacterial activity of fluorinated diamond-like carbon films produced by PECVD.** *Surface & Coatings Technology*, v. 204, p. 2986-2990, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.02.040>

# Carbono amorfo tipo diamante depositado por arco catódico filtrado em vácuo

Myriano Henriques de Oliveira Jr. e Francisco das Chagas Marques

Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Instituto de Física Gleb Wathagin  
da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Palavras-chave: carbono amorfo tetraédrico, FCVA, dureza, hidrofobicidade, rugosidade

A técnica de arco catódico filtrado em vácuo (FCVA, do inglês *filtered cathodic vacuum arc*) tem sido usada para a preparação de carbono amorfo com alta concentração de ligações  $sp^3$ , conhecido como carbono amorfo tetraédrico (ta-C). Este material possui algumas propriedades físicas similares às do diamante, e por esta razão é denominado, de forma mais genérica, carbono amorfo tipo diamante (DLC, do inglês *diamond-like carbon*).

Materiais DLC são extremamente duros, quimicamente inertes, hidrofóbicos, possuem baixo coeficiente de atrito e baixa rugosidade, além de serem biocompatíveis. Devido a essas características, filmes de carbono amorfo tipo diamante têm sido usados em uma variada gama de aplicações, como no revestimento de ferramentas, janelas óticas, discos rígidos magnéticos e próteses médicas.

Neste trabalho, desenvolvemos carbono tipo diamante pela técnica FCVA e investigamos suas propriedades óticas, estruturais e mecânicas.

Para a preparação dos filmes de carbono tipo diamante, foi projetado e construído um sistema de deposição de filmes finos por FCVA [figura 1] baseado em sistemas publicados na literatura. O sistema consiste basicamente em um cátodo composto por um tarugo de grafite, de 6 mm de diâmetro e pureza de 99,99 %, que serve como fonte de carbono para a deposição dos filmes, e um ânodo que é conectado em série a um filtro magnético. Assim, a corrente de arco (entre o cátodo e o ânodo) é a mesma corrente responsável pela indução do campo magnético no interior do filtro, que consiste em uma bobina de cobre dobrada na forma de um quarto de toróide. Um pulso de corrente contínua (corrente D.C, do inglês *direct current*) é utilizado para a geração do arco voltaico utilizando uma fonte projetada e construída pela empresa Plasma LIITS.

Os filmes apresentados neste trabalho foram depositados à temperatura ambiente em um pressão de  $10^{-5}$  pascals (Pa), com pulsos de corrente de 190A, 5 milissegundos (ms) de largura e 3 hertz (Hz) de frequência. Uma fonte de tensão D.C. adicional, operando no intervalo de 0 a 500 volts (V), foi usada para polarizar o porta-substratos, possibilitando o controle da energia de incidência dos íons  $C^+$  sobre o substrato.



Figura 1. Sistema de deposição a arco catódico filtrado em vácuo projetado e construído no IFGW-Unicamp.

Os filmes foram investigados utilizando-se diferentes técnicas de caracterização, tais como espectroscopia de espalhamento Raman, retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de transmissão no visível e infravermelho, hidrofobicidade e medidas de dureza e tensão mecânica. Uma descrição técnica mais detalhada sobre a construção, os princípios de funcionamento e operação do sistema apresentado na figura 1, assim como sobre as técnicas de caracterização utilizadas e os resultados obtidos pode ser encontrada na referência [1].

Na figura 2 são apresentados alguns resultados referentes às propriedades dos filmes estudados. A tensão mecânica [figura 2 (a)] apresenta uma forte dependência em relação à tensão de polarização aplicada ao substrato, chegando a assumir valores superiores a 10 gigapascals (GPa) para polarizações próximas a -150 V. Ainda nessa mesma região, as amostras apresentam uma estrutura composta por até cerca de 80% de ligações  $sp^3$ , correspondendo a uma densidade de  $3,0 \text{ g/cm}^3$ , próxima à do diamante ( $3,5 \text{ g/cm}^3$ ).

As amostras com maiores concentrações de ligações  $sp^3$  também apresentam maiores valores de dureza, que, de acordo com a figura 2(b), assumiu valores de cerca de 30 GPa. Entretanto, como o filme é muito fino, com espessura de cerca de 60 nanômetros (nm), e o substrato possui uma dureza de apenas 11 GPa, a medida de dureza do material é subestimada. De acordo com um trabalho desenvolvido por Pharr *et al.*, onde são considerados os efeitos de deformação do substrato durante a medida, a dureza real destas amostras deve estar no intervalo de 50 a 60 GPa.

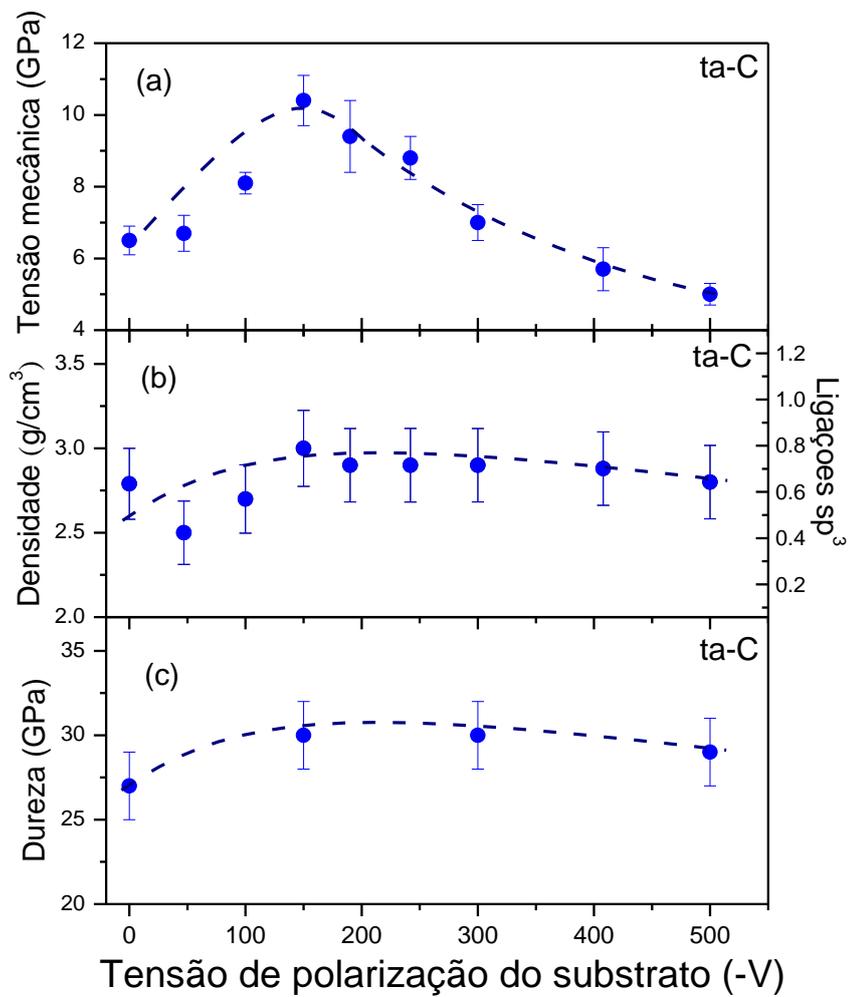


Figura 2.

- (a) tensão mecânica
- (b) densidade e concentração de ligações  $sp^3$
- (c) dureza dos filmes depositados por FCVA

Medidas de hidrofobicidade foram determinadas com uso de gotas de água deionizada [figura 3]. Essa medida consiste em determinar o ângulo de contato entre a superfície das gotas e a superfície do filme. Grandes ângulos de contato são obtidos em filmes de baixa energia de superfície, que é uma propriedade importante para se reduzir o coeficiente de atrito [6], em particular em aplicações como lubrificante sólido em sistemas MEMS (*micro-electro-mechanical system*). De acordo com a figura 3, notamos que o ângulo de contato inicialmente diminui com o aumento do valor absoluto da polarização do substrato, atingindo um mínimo de aproximadamente -150 V, e voltando a aumentar para maiores valores de tensão.

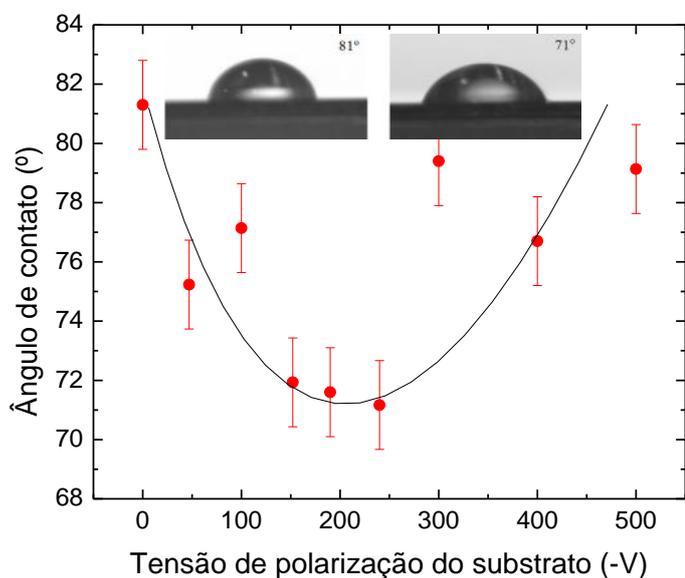


Figura 3. Ângulo de contato entre gotas de água deionizada e as superfícies de filmes de carbono tetraédrico depositado por FCVA. As figuras inseridas mostram fotos das gotas de água em contato com a superfície nos dois casos extremos.

Resultados obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman com excitação na região visível (514,5 nm) e ultravioleta (275,4 nm), também confirmam que os filmes são compostos por estruturas tetraédricas e que não possuem aglomerados grafíticos. A concentração de átomos de carbono  $sp^3$  mostra-se estável mesmo quando o material é submetido a temperaturas de até 1.000 °C. Entretanto, foi observado que a tensão mecânica é reduzida de forma contínua com o aumento da temperatura, chegando até mesmo a uma redução de quase 100% a temperaturas superiores a 600 °C. A banda proibida e o índice de refração, determinados por espectroscopia de transmissão no visível, são de 1,8 elétrons-volt (eV) e 2,5, respectivamente. A rugosidade dos filmes, determinada por perfilometria, está em torno de 6 nm. Outras propriedades destes filmes podem ser encontradas na referência [1].

Em conclusão, filmes de carbono amorfo tipo diamante com alta concentração de ligações  $sp^3$  foram produzidos utilizando-se um sistema de arco catódico filtrado em vácuo. Filmes com dureza estimada em até 60 GPa foram obtidos em substratos polarizados com tensão de -150 V. Os filmes são hidrofóbicos, transparentes e tem baixa rugosidade. Estas características tornam estes materiais apropriados para diferentes aplicações tecnológicas, que variam desde revestimentos para proteção mecânica de peças automotivas até a fabricação de elementos ópticos.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas da Unicamp.

Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da PUC-Rio.

#### Outros laboratórios

Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) da USP.

### Prof. Francisco das Chagas Marques.

Pesquisador da seção Unicamp do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. E-mail: [marques@ifi.unicamp.br](mailto:marques@ifi.unicamp.br)

Professor associado do Instituto de Física Gleb Wataghin/UNICAMP, é bacharel em Física pela Universidade Federal do Ceará (1981), mestre (1984) e doutor (1989) em Física pela Universidade Estadual de Campinas. Fez pós-doutorado na Universidade Harvard, nos Estados Unidos, e estágios na *Università degli Studi di Roma La Sapienza*, na Itália e na *University of Utah*, nos Estados Unidos. Atua na área de Física da Matéria Condensada, no estudo de propriedades optoeletrônicas, estruturais e termomecânicas de semicondutores amorfos e nanoestruturados para aplicações em dispositivos fotovoltaicos.



#### Para saber mais.

[1] Myriano Henriques de Oliveira Jr. **Propriedades ópticas, mecânicas e estruturais de filmes de carbono amorfo** [Tese de Doutorado]. IFGW/Unicamp; 2009. Disponível em: <http://webbif.ifi.unicamp.br/tesesOnline/teses/IF59.pdf>.

## Revestimentos multicamada de alta dureza: possíveis soluções para a eliminação de lubrificantes em processos de corte

Gabriel Vieira Soares

Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Interfaces Sólidas  
do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Palavras-chave: revestimentos multicamada, dureza, estabilidade térmica, ferramentas de corte

Revestimentos duros baseados em filmes finos, tais como os de nitreto de titânio (TiN), carbeto de titânio (TiC) e carbonitreto de titânio (TiCN), depositados em ferramentas de corte por meio de uma série de técnicas, têm sido usados no mundo todo há mais de trinta anos com o objetivo de aumentar a vida útil dessas peças.

A deposição destes filmes finos gera uma camada de dureza superior à da ferramenta, cujo valor pode estar entre 15 e 25 gigapascals (GPa). A técnica mais utilizada na indústria para deposição destas camadas é a deposição física a partir do vapor, assistida ou não por plasma, que evita a geração de resíduos químicos e reduz as temperaturas de deposição.

O uso destes revestimentos duros pode levar à redução de custos nos processos de corte por dois caminhos: 1. O aumento da velocidade de corte (e da produtividade) e 2. A minimização do uso de lubrificantes durante o corte, já que a reciclagem e descarte ecologicamente corretos desses materiais podem representar até 30% do custo total de produção. De fato, ao aumentar consideravelmente a vida útil e a resistência ao desgaste das ferramentas de corte, os filmes finos de alta dureza permitem que estas trabalhem a velocidades superiores sem sofrer falhas.

Quanto à minimização ou eliminação do uso de fluidos de corte, ela ainda constitui um desafio tecnológico, pois a temperatura das ferramentas durante o corte na usinagem a seco, por exemplo, pode chegar aos 800 °C. Contudo, revestimentos como o TiN começam a oxidar em ar a temperatura de 500 °C, fazendo com que a formação de óxidos em sua superfície degrade rapidamente o revestimento quando não há uso de fluidos de corte. Assim, para evitar os lubri-refrigerantes, o revestimento a ser utilizado deve ter, além de uma alta dureza, uma alta resistência à oxidação.

Para vencer esse e outros desafios, a nanotecnologia oferece soluções inéditas, simples e capazes de criar uma revolução de materiais na engenharia de superfícies. Revestimentos protetores multicamada, formados por filmes de alguns nanômetros de espessura, compostos por materiais diferentes e colocados alternadamente um sobre o outro, dão origem a superfícies com superdureza e com propriedades mecânicas e tribológicas superiores.

Nesse contexto, já foram observados revestimentos multicamada de escala nanométrica com durezas superiores à do diamante (mais de 100 GPa), obtidos ao alternar-se camadas nanométricas de dois materiais distintos que tenham diferentes módulos de cisalhamento, tais como TiN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nitreto de silício). Outras propriedades observadas em revestimentos multicamada desse tipo são uma maior resistência ao desgaste e, em muitos casos, um aumento da resistência à oxidação, mesmo a temperaturas tão altas quanto 1.000 °C, sugerindo que este material possa ser usado em ferramentas de corte sem o uso de lubrificantes.

Um exemplo desse material está mostrado na figura abaixo em uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução, onde temos um revestimento composto de multicamadas nanoestruturadas de TiN (camadas mais escuras) e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (camadas mais claras). Nas imagens, observa-se a alternância das camadas e a sua espessura típica, de aproximadamente 4 nanômetros (nm) cada uma. Esta multicamada foi produzida por membros do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies, utilizando aqui a técnica de deposição a partir do vapor físico, também conhecida como *sputtering*. O principal objetivo dessa linha de pesquisa do Instituto é a obtenção de camadas de elevada dureza (maior que 40 GPa) e de alta estabilidade térmica. Com isso estima-se que seja possível a eliminação dos fluidos refrigerantes em processos de corte, reduzindo, além dos custos, o impacto ambiental desses processos.

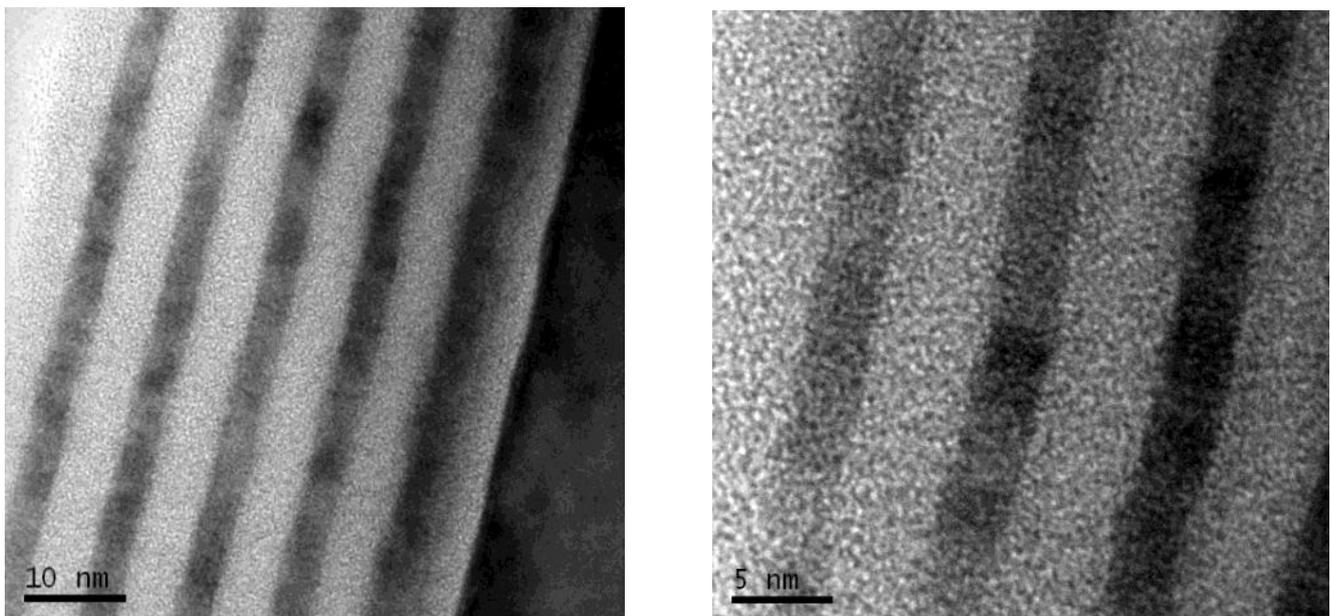


Figura 1. Imagens de MET de uma multicamada de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - TiN com aumento de 300.000 (esquerda) e 600.000 (direita) vezes.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS.

Laboratórios da Pós-Graduação em Materiais da UCS.

Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

#### Outros laboratórios

Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

**Prof. Gabriel Vieira Soares.**

Pesquisador do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies – seção UFRGS.

**E-mail:** [gvsoares@gmail.com](mailto:gvsoares@gmail.com)

Doutor em microeletrônica, sub-área superfícies e interfaces sólidas, pela UFRGS (2008), onde também fez o bacharelado em Física. Professor adjunto da UFRGS. Desenvolve pesquisa nos temas de: multicamadas nanométricas de nitretos metálicos para aplicações tribológicas, grafeno como semicondutor alternativo para a nova geração de dispositivos nanoeletrônicos e modificação de superfícies por plasma para aplicações biomédicas.

**Para saber mais.**

S. Veprek, R.F. Zhang, M.G.J. Veprek-Heijman, S.H. Sheng, A.S. Argon. **Superhard nanocomposites: Origin of hardness enhancement, properties and applications.** Surface & Coatings Technology, v. 204, p. 1898 – 1906, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.033>.

P. Hovsepian and W. Münz. **Synthesis, Structure, and Applications of Nanoscale Multilayer/Superlattice Structured PVD Coatings.** In: A. Cavaleiro and J. Th. M. De Hosson. Nanostructured Coatings. New York: Springer, 2006. P. 555-644. E-book disponível em: <http://www.springerlink.com/content/978-0-387-25642-9/#section=482728&page=19&locus=47>.

# Engenharia de tecidos: proliferação celular em filmes poliméricos sintéticos

Adriana M. G. Borges e Valdir Soldi

Grupo de Estudo em Materiais Poliméricos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Palavras-chave: biomateriais, polímeros sintéticos, fibroblastos, proliferação celular

A perda de um órgão ou de uma parte do corpo gera, além da perda da função, transtornos sociais e psicológicos. Durante séculos, lesões teciduais graves, originadas normalmente de traumas mecânicos ou de doenças degenerativas, foram problemáticas em função dos poucos recursos terapêuticos disponíveis. A remoção da porção lesada era a prática mais comumente utilizada, constituindo-se num fator altamente limitante para um paciente nessa condição. A retirada de grandes porções de tecidos levava a um significativo decréscimo da qualidade de vida do paciente e, por esta razão, a busca por técnicas que possibilitem a substituição de regiões corpóreas danificadas tornou-se um objeto permanente de estudo e pesquisa [1].

A área de biomateriais surgiu com a necessidade de se obter materiais alternativos para solucionar problemas relacionados às lesões causadas por acidentes, traumas ou doenças. Estudos visando à regeneração tecidual através do crescimento e proliferação celular sobre um suporte, geralmente obtido a partir de um biomaterial, têm se caracterizado como uma nova linha de pesquisa dentro da área de biomateriais, a engenharia de tecidos [2].

Atualmente, pesquisadores vêm utilizando, de modo sistemático, macromoléculas sintéticas e/ou naturais para a fabricação de biomateriais. Neste sentido, a síntese de novos materiais poliméricos que interagem favoravelmente com o organismo biológico tem tornado possível a substituição de órgãos lesados promovendo, desta maneira, a qualidade de vida do paciente.

Nesse contexto, no estudo divulgado desenvolvemos filmes poliméricos sintéticos formados por poli(estireno) (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) puros e pelo copolímero em bloco poli(estireno-*b*-metacrilato de metila) (PS-*b*-PMMA) com o objetivo final de aderir e proliferar células de fibroblastos, células essas capazes de sintetizar colágeno e elastina.

## Descrição dos resultados da pesquisa

**Estudo da molhabilidade:** A hidrofiliabilidade é um dos fatores mais importantes que afetam a citocompatibilidade de biomateriais. A adesão e o crescimento das células nas superfícies são considerados como fortemente influenciados pelo balanço hidrofílico/hidrofóbico, freqüentemente descrito como molhabilidade. Alguns trabalhos demonstraram que a maior parte das células adere, espalha-se e cresce mais facilmente

em substratos com hidrofiliidade moderada do que em substratos hidrofóbicos ou muito hidrofílicos [3,4].

A molhabilidade pode ser medida pelo chamado ângulo de contato, que é o ângulo formado por uma gota de água com relação à superfície do material em questão. Quanto maior o ângulo, maior a hidrofobicidade. A literatura relata que ângulos superiores e inferiores a  $90^\circ$  podem ser considerados hidrofóbicos e hidrofílicos, respectivamente.

Em nosso estudo, o ângulo de contato para os filmes de PS e PMMA puro e PS-*b*-PMMA foram:  $94,98^\circ \pm 0,26$ ,  $86,10^\circ \pm 0,29$  e  $82,75^\circ \pm 1,79$ , respectivamente. Os resultados mostram que o filme de PS puro tem a superfície mais hidrofóbica quando comparado aos demais filmes e o filme de PS-*b*-PMMA possui a superfície mais hidrofílica.

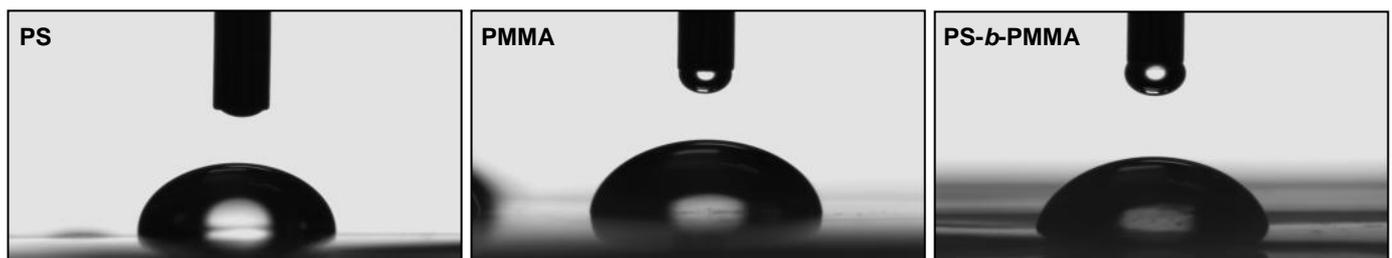


Figura 1. Imagens de gotas de água na superfície dos filmes estudados.

### Aplicações possíveis

Os resultados promissores das investigações sobre adesão de células fibroblásticas sobre a superfície dos filmes mostram que nos filmes a partir de PS e PMMA, mesmo apresentando superfícies hidrofóbicas, a adesão e proliferação celular foram favorecidas quando comparadas à amostra-controle [Figura 2]. É importante salientar que o filme de PS-*b*-PMMA apresentou uma quantidade um pouco maior de células aderidas quando comparado aos polímeros puros, e isso pode ser explicado pela molhabilidade da superfície.

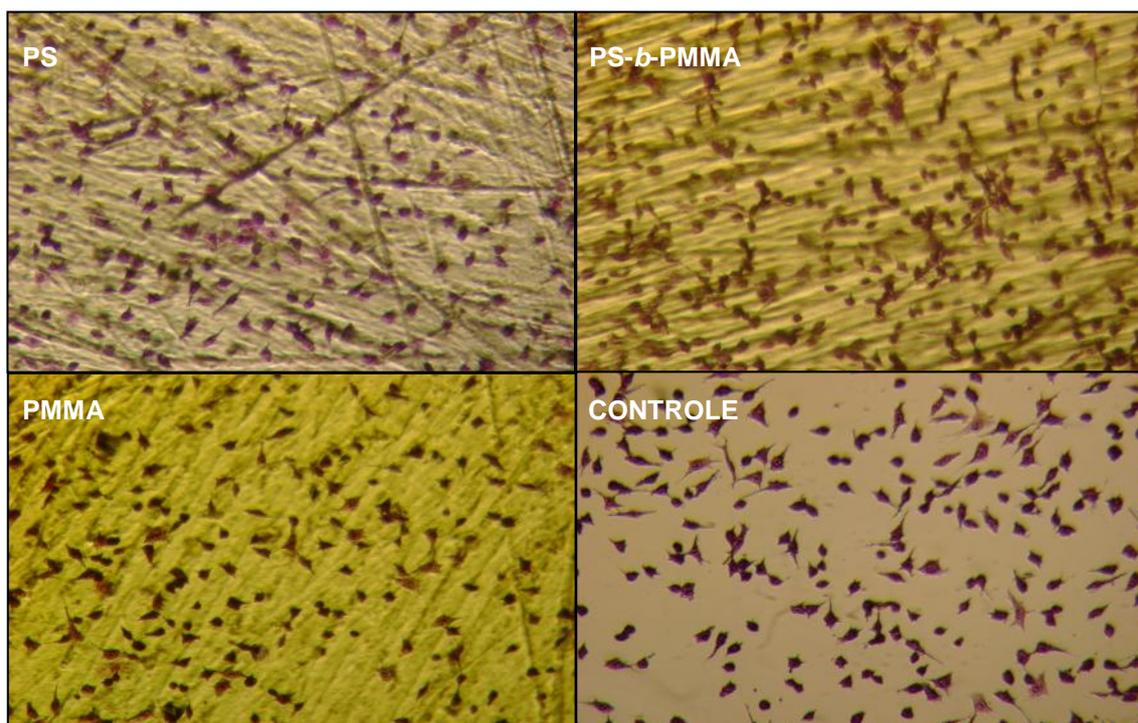


Figura 2. Análise de microscopia óptica das células de fibroblastos após 24 horas de contato com os filmes estudados (aumento de 440x).

Uma das aplicações, bastante viável, seria utilizar os filmes poliméricos como implante para proliferação de fibroblastos a fim de acelerar a regeneração de um tecido com queimaduras. Para tanto, torna-se necessária uma rigorosa investigação de outros experimentos *in vitro* e, se possível, *in vivo* através da utilização de camundongos. Além disso, parece interessante modificar a superfície dos filmes através de plasma, uma vez que essa técnica possibilita inserir grupos polares na superfície sem alterar as suas propriedades iniciais.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Grupo de Estudo em Materiais Poliméricos do Departamento de Química da UFSC.

#### Outros laboratórios

Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Laboratório de Óxido Nítrico do Departamento de Farmacologia da UFSC.

### Prof. Valdir Soldi.

Pesquisador da seção UFSC o Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. E-mail: [soldi.valdir@gmail.com](mailto:soldi.valdir@gmail.com)

Formado em licenciatura em Química pela UFSC (1977), tem mestrado em Química pela UFSC (1982), doutorado em Química (Físico-Química) pela USP (1987) e pós-doutorado pela Universidade do Estado de New Jersey, dos Estados Unidos (1993-1994). Atualmente é professor associado atuando como pesquisador e orientador nos Programas de Pós-Graduação em Química e Engenharia e Ciência dos Materiais da UFSC. É autor de mais de 100 artigos publicados em periódicos internacionais de revisão por pares. Em termos de pesquisa, atua no estudo das propriedades físico-químicas de polímeros (caracterização, efeitos de aditivos, estabilidade), com ênfase em filmes e biofilmes aplicados à área de alimentos, na incorporação e liberação controlada de princípios ativos e no estudo de sistemas nanoestruturados (nanopartículas, micelas) obtidos a partir de copolímeros em bloco para aplicação no transporte e liberação de fármacos.



#### Para saber mais. Referências.

- [1] L.L. Hench. **Biomaterials: a forecast for the future**. Biomaterials, v. 19, p. 1419-1423 (1998). Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00133-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00133-1).
- [2] K.S. Katti. **Biomaterials in total joint replacement**. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 39, p. 133-142 (2004). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2003.12.002>.
- [3] A. Tezcaner, K. Bugra, V. Hasirci. **Retinal Pigment Epithelium Cell Culture on Surface Modified poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) Thin Films**. Biomaterials, v. 24, p. 4573-4583 (2003). Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00302-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00302-8).
- [4] J. Yang, J. Bei, S. Wang. **Enhanced cell affinity of poly(d,l-lactide) by combining plasma treatment with collagen anchorage**. Biomaterials, v. 23, p. 2607-2614 (2002). Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00400-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00400-8).

## Um método preciso para determinar a força de adesão metal-polímero

Alexandre Luis Gasparín e Israel Baumvol

Programa de Pós-Graduação em Materiais (PGMAT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Palavras-chave: adesão metal-polímero, força de adesão, microeletrônica

A adesão de filmes metálicos a substratos poliméricos tem sido sistematicamente estudada, tendo em vista sua importância em atraentes aplicações nas indústrias de microeletrônica, alimentos, engenharia biomédica, além de outras áreas tais como ciência forense. A força de adesão é originada em interações atômicas e moleculares das interfaces. Diversos processos têm sido empregados para aumentar a adesão de filmes metálicos a substratos poliméricos, entre eles jato de areia e flambagem.

Existem também vários testes usados para medir a força de adesão, incluindo o descascamento (*peel*), tensão de cisalhamento (*lap shear*), torque, risco (*scratch*). O teste de puxamento (*pull-off test*), conhecido como ASTM D5179, é um dos testes mais extensivamente utilizados para medir adesão. Ele consiste em puxar o filme metálico até delaminá-lo do substrato polimérico usando um bastão de alumínio colado diretamente sobre o filme com um adesivo acrílico. Nesse teste, enquanto o substrato polimérico é uma base fixa, o bastão constitui uma peça móvel.

O principal problema do teste ASTM D5179 é a interferência da coesão, seja a coesão do material do filme, seja a coesão do material polimérico, na medida da tensão de adesão, tendo em vista que a delaminação só acontece se o filme for concomitantemente cisalhado.

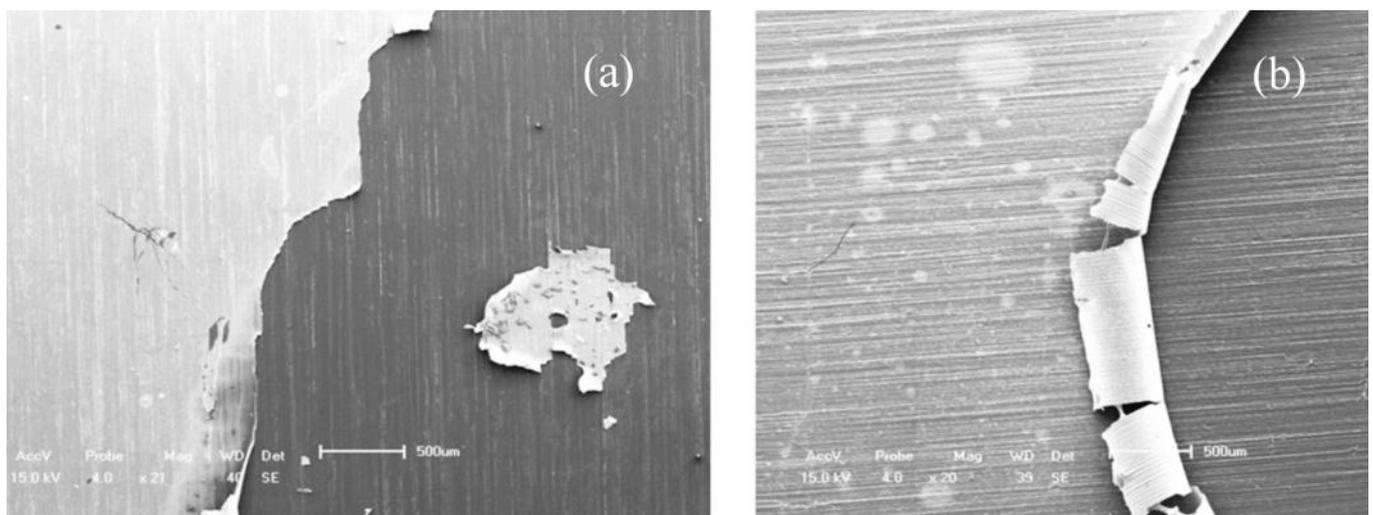


Figura 1. Imagens de MEV (microscópio eletrônico de varredura) de áreas de amostras de (a) poliamida (PA 6) e (b) polipropileno (PP), onde os filmes foram puxados usando o método ASTM D5179.

Nesse contexto, nosso grupo de pesquisa realizou um estudo com o objetivo de desenvolver um novo método para medir a tensão normal de adesão de filmes metálicos depositados em substratos poliméricos

poliméricos que eliminasse a influência da tensão de coesão.

No novo método, o bastão de alumínio é colado com uma pasta adesiva na face não metalizada do polímero, e não diretamente sobre o filme metálico como no ASTM D5179. Esse procedimento elimina a influência do bastão sobre o filme e a pressão excessiva sobre o filme durante a cura do adesivo, a qual pode causar fissuras nos filmes. Além disso, na base polimérica há uma máscara cilíndrica com um furo cônico no interior revestida com um filme de cobre. No orifício menor do cone existe um filme auto-sustentado em contato com o substrato polimérico. Quando a medida de tensão de adesão pelo novo método é realizada, o substrato polimérico move-se junto com o bastão, restando somente a área de adesão em contato com o substrato.

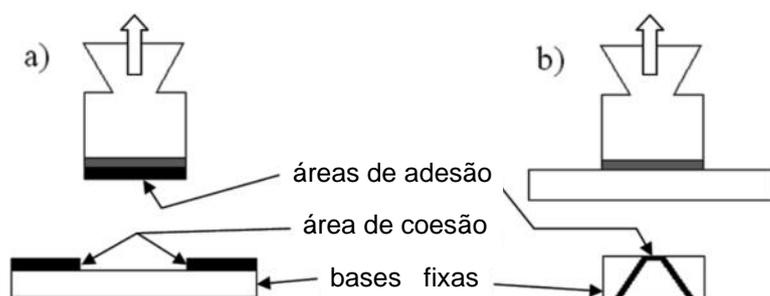


Figura 2. Esquema do puxamento do filme por (a) o método ASTM D5179 e (b) o novo método.

Para testar o método, usamos diferentes substratos poliméricos e depositamos neles filmes de cobre com espessuras entre 0.5 e 1.7 micrometro ( $\mu\text{m}$ ), usando um evaporador equipado com um canhão de elétrons em pressão de base  $10^{-8}$  milibars (mbar). A temperatura dos substratos foi mantida em  $40 \pm 3$  °C durante a deposição. Após a preparação, realizamos as medidas de tensão de adesão usando o método proposto e o ASTM D5179, ambos realizados na mesma velocidade de puxamento e com a mesma célula de carga. Testamos o novo método antes e depois de aplicar os processos de flambagem e jato de areia na superfície das amostras poliméricas.

As seguintes figuras mostram os resultados das medidas obtidas pelos dois métodos. Nota-se que os valores obtidos para a tensão de adesão pelo novo método são maiores do que aqueles obtidos pelo método ASTM D5179.

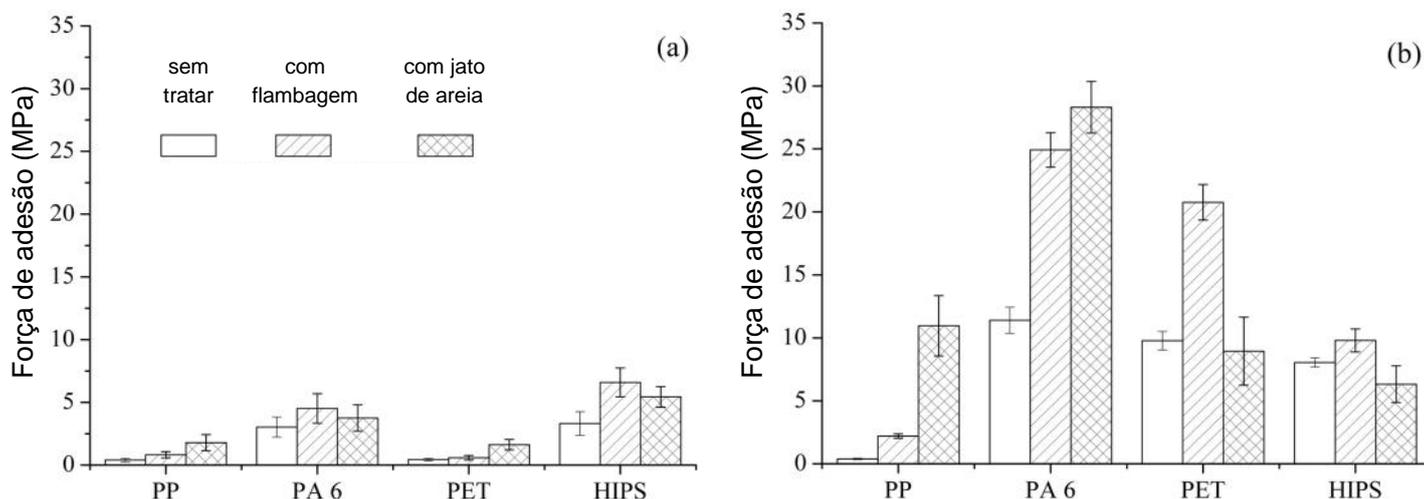


Figura 3. Força de adesão das amostras poliméricas, usando (a) o método ASTM D5179 (b) o novo método.

Resumindo, desenvolvemos um novo método para determinar a força de adesão metal-polímero, capaz de aumentar a precisão das medidas de adesão ao diminuir as fontes de erro sistemático nas medidas. Com o novo método, conseguimos remover o filme inteiro da superfície do substrato e evitamos a influência das tensões de cisalhamento e seus conseqüentes efeitos de coesão sobre a tensão normal de adesão de filmes finos metálicos sobre substratos poliméricos. Um pedido de patente sobre o novo método foi depositado em 2011 no INPI (PI-020110043597).

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Materiais da UCS.

#### Outros laboratórios

Lablaser do Instituto de Física da UFRGS.

### Prof. Israel Jacob Rabin Baumvol.

Pesquisador da seção UCS do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. **E-mail: [ijrbaumv@ucs.br](mailto:ijrbaumv@ucs.br)**

Graduado em Física pela UFRGS (1971), mestre em Física pela USP (1974) e doutor em Física pela UFRGS (1977). É Professor Emérito da UFRGS, coordenador do Programa de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul e professor titular licenciado das Université Paris 7 (França). Foi assessor industrial das empresas ICOTRON S.A. (Grupo SIEMENS), CIBIÉ S.A. (Grupo Valéo), FRAS-LE S.A., RIOCELL, ROBERT SHAW S.A. (Grupo British Oxygen Corporation), TERMOLAR S.A. e responsável por contratos de P&D entre a UFRGS e empresas como Texas Instruments Corporation, IBM-Research, Qualcomm Co. e Motorola Corporation. Foi professor convidado dos Bell Laboratories-Lucent Technologies (EUA), da Ruhr Universität (Alemanha), da Universidade de Heidelberg (Alemanha), do IBM-Research Center (EUA). Foi presidente da Fapergs e membro da Comissão de Qualidade da FIERGS. É autor de mais de 250 artigos científicos publicados em revistas de circulação internacional.



#### Para saber mais.

**ASTM D5179 - 02 (2008)**, West Conshohocken, Pennsylvania, United States. Disponível em: [http://enterprise.astm.org/filtrexx40.cgi?+REDLINE\\_PAGES/D5179.htm](http://enterprise.astm.org/filtrexx40.cgi?+REDLINE_PAGES/D5179.htm).

B.J. Jeon, S. Lee, J.K. Lee. **Adhesion characteristics of copper thin film deposited on PET substrate by electron cyclotron resonance-metal organic chemical vapor deposition**. Surface and Coatings Technology, v. 202, p. 1839-1846, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.015>.

## Fases deletérias ou não?

Marcelo Camargo Severo de Macedo e Cherlio Scandian

Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT)  
da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Palavras-chave: ligas especiais, fases deletérias, resistência ao desgaste

Durante o trabalho experimental de uma dissertação de mestrado, um resultado interessante surgiu. O estudo envolvia a caracterização microestrutural e mecânica de ligas de grau HH (ligas para trabalho a quente) comumente utilizadas em barras de grelha de sinterização e de uma liga experimental com alto teor de manganês (Mn). A microestrutura original das ligas HH era constituída por austenita e carbonetos, identificados por difração de raios-X como  $(Cr, Fe)_7C_3$ . A liga experimental apresentava, além das fases citadas, o carboneto  $Cr_7Mn_7C_3$ .

A degradação da microestrutura foi acompanhada durante um ano. Com o tempo em serviço, foi detectada a presença de austenita; ilhas de ferrita ( $Fe-\alpha$ ), solução sólida intersticial no ferro alfa; carbonetos primários, secundários e de fase sigma ( $\sigma$ ) [figura 1]. A fase sigma é uma fase deletéria, ou seja, prejudicial à tenacidade e à resistência à corrosão, rica em cromo. Também foi observado um tamanho maior das agulhas de fase sigma e uma maior quantidade de fase sigma no aço de alto teor de manganês, quando comparado com o aço HH.

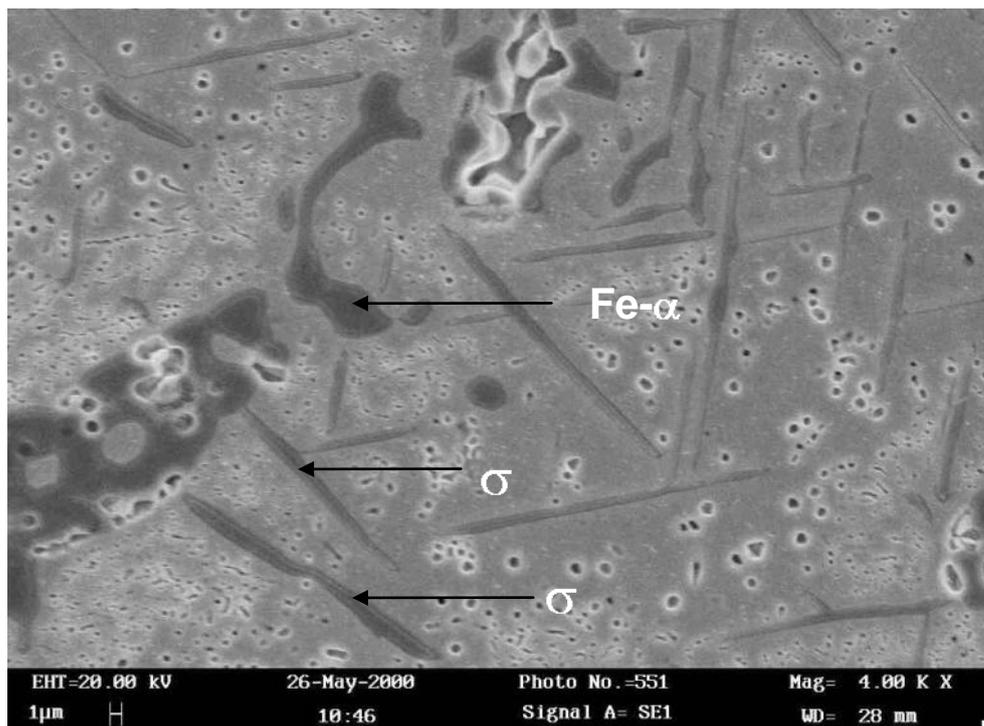


Figura 1. Microestrutura da liga experimental com alto teor de Mn após nove meses em serviço.

A deterioração da microestrutura se refletiu na queda de dureza das ligas, sendo mais pronunciada na liga experimental com alto teor de manganês.

Contudo, ensaios de desgaste realizados mostraram um resultado interessante. As amostras da liga com alto teor de manganês, que após nove meses em serviço apresentavam maior quantidade de fase sigma, tiveram um melhor comportamento em desgaste que as amostras do aço HH com menor fração volumétrica dessa fase.

Esse comportamento tinha sido verificado na literatura. Estudos em aços inoxidáveis duplex 20Cr-16Mn-2Si-0,3Ti com alto (16%), médio (8%) e baixo teor de manganês mostraram que a presença de fase sigma leva a uma boa resistência ao desgaste. Esse aumento na resistência ao desgaste também foi observado em duas outras ligas, onde uma distribuição em rede da fase sigma levou a uma maior resistência ao desgaste.

O efeito da fase sigma na resistência ao desgaste também foi estudado por Zheng e colaboradores [1], que mostraram num estudo com dois tipos de aços inoxidáveis Cr-Ni-Mo, reforçados por diferentes quantidades e morfologias de fase sigma, que, sob severas condições de erosão-corrosão, embora haja uma queda da resistência à corrosão com o aumento da quantidade de fase sigma, o aumento da resistência à erosão através de grande quantidade de fase sigma é mais eficiente em reduzir a perda de massa total. Nesse mesmo trabalho, ensaios de erosão - corrosão mostraram que uma grande concentração e um maior tamanho de fase sigma aumentam a resistência à erosão em todas as velocidades de fluido e, embora a corrosão seja maior, o efeito sinérgico de perda de massa é menor e, por consequência, a perda de massa total também é menor. Além disso, a distribuição homogênea, em rede, das agulhas de fase sigma também é importante na resistência à erosão [2]. A influência do modo de distribuição da segunda fase é de reconhecida importância, principalmente no caso em que a matriz é macia [3].

Desse modo, os resultados da pesquisa de mestrado poderiam ser explicados pelos diferentes efeitos da fase sigma, causados pelas diferentes formas de distribuição. Esse resultado intrigou pesquisadores do laboratório TRICORRMAT, que retomamos esta linha certo tempo depois, só que com outro material.

Com o crescimento do interesse da indústria de petróleo e gás na utilização de materiais para aplicações em condições mais severas, por exemplo, as encontradas no pré-sal, muitos trabalhos passaram a envolver estudos sobre o comportamento dos aços inoxidáveis super duplex. Nesse contexto, realizamos uma série de tratamentos térmicos visando a precipitar diferentes fases deletérias que podem se formar no aço super duplex UNS S 32750. Tratamentos de envelhecimento em diferentes tempos e temperaturas levaram à precipitação das fases duras alfa linha ( $\alpha'$ ), sigma ( $\sigma$ ) e qui ( $\chi$ ). A presença de tais fases provocou um aumento médio da resistência ao desgaste, medido por ensaios de microabrasão, em torno de 50%. O menor coeficiente de desgaste foi obtido nas amostras envelhecidas a 850 °C [figura 2]. No entanto, a elevada quantidade de fase sigma presente acarretou uma redução significativa na resistência à corrosão, avaliada pela temperatura crítica de pite (corrosão pontual), e também pela tenacidade ao impacto.

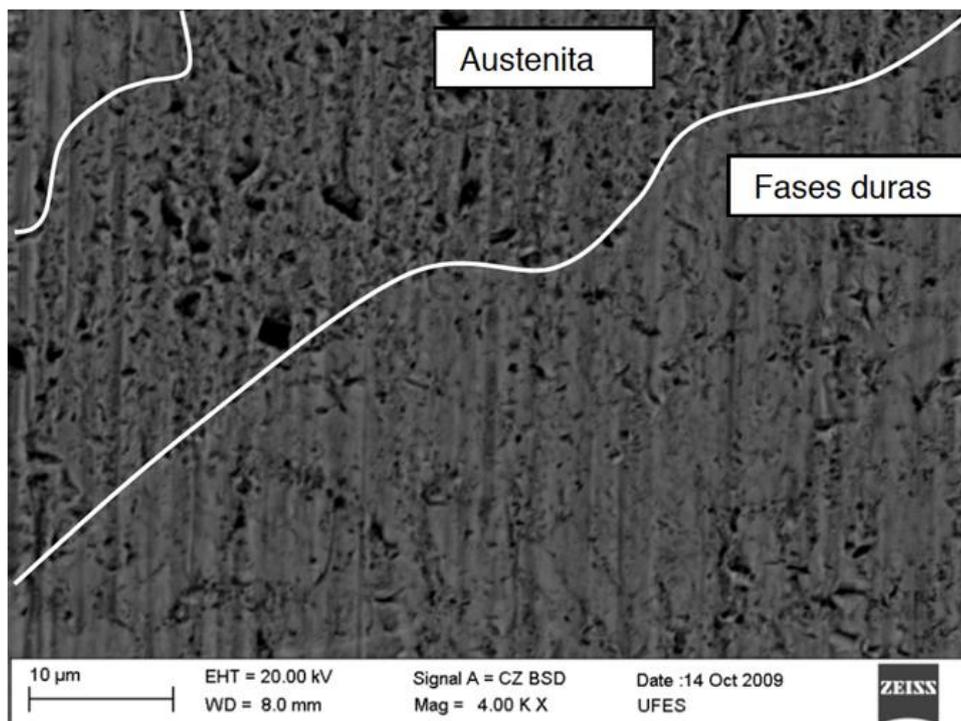


Figura 2. Mecanismos de desgaste (indentações múltiplas) menos pronunciados na fase dura em relação à austenita.

Já nas amostras envelhecidas para obter a fase  $\alpha'$  (a 475 °C por 8 e 12 horas), nem a tenacidade ao impacto nem a temperatura crítica de pites ficaram comprometidas. Por outro lado, mantiveram excelente desempenho quanto à resistência ao desgaste microabrasivo, como mostra a figura 3.

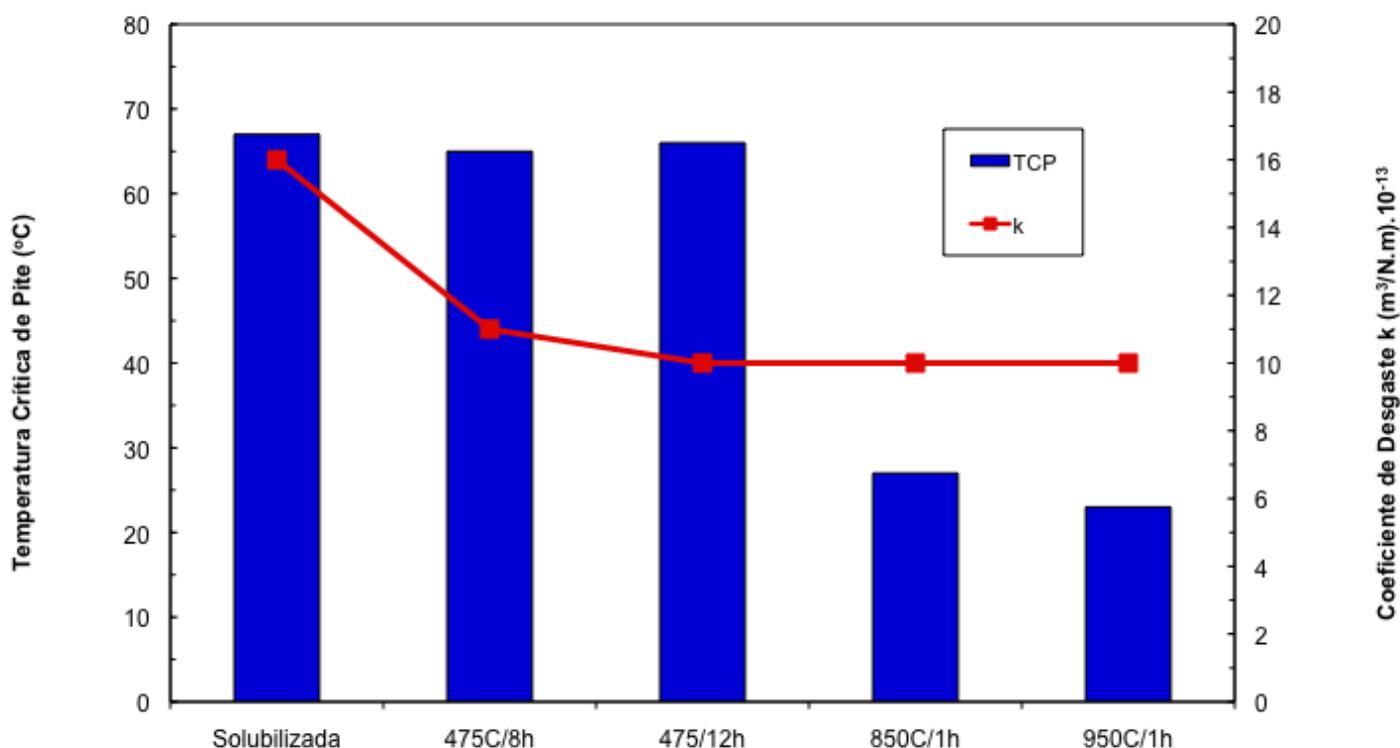


Figura 3. Coeficiente de desgaste (k) e temperatura crítica de pite (TCP) para as cinco condições de tratamento térmico.

Este trabalho gerou, além de uma publicação internacional [4], um pedido de patente do tratamento térmico.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da UFES.

#### Outros laboratórios

Laboratório de Materiais da UFF.

#### Empresas

Usinas de pelotização da Vale.

Petrobras.

### Prof. Cherlio Scandian.

Pesquisador da seção UFES do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. **E-mail: cherlio@hotmail.com**

Possui graduação em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal de Ouro Preto (1990), mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1993), doutorado em *Science et Ingénierie des Matériaux* pela *Ecole des Mines de Nancy - Institut National Polytechnique de Lorraine* (2000) e pós-doutorado no Laboratório de Tribologia e Materiais da Universidade Federal de Uberlândia-MG (2006). Foi professor visitante na *Ecole des Mines d'Albi-Carmaux da Université de Toulouse* (2007/2008). É professor lotado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase na correlação microestrutura-propriedades mecânicas dos materiais e em mecânica da fratura. Atualmente desenvolve trabalhos em Tribologia (especialmente no estudo do desgaste abrasivo e por deslizamento de ligas metálicas como os ferros fundidos brancos alto cromo e alto molibdênio e os aços inoxidáveis).



#### Para saber mais. Referências.

- [1] Y. G. Zheng, Z.M. Yao and W. Ke. **Erosion–corrosion resistant alloy development for aggressive slurry flows**. *Materials Letters*, v. 46, p. 362–368, 2000. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00255-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00255-X).
- [2] I.A. Hutchings. **Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials**, Arnold, 1992.
- [3] E. Albertin and A. Sinatora. **Effect of carbide fraction and matrix microstructure on the wear of cast iron balls tested in a laboratory ball mill**. *Wear*, v. 250, p. 492-501, 2001. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00664-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00664-0).
- [4] F. Marques, W. M. Silva, J.M. Pardal, S.S.M. Tavares and C. Scandian. **Influence of heat treatments on the micro-abrasion wear resistance of a superduplex stainless steel**. *Wear*, v. 271, p. 1288 – 1294, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2010.12.087>.

## Relação entre resistência à corrosão e defeitos de solidificação em peças de Zamac 5

Luciane Taís Führ e Claudia Trindade Oliveira

Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale

Palavras-chave: Zamac, porosidades, corrosão, ligas de zinco

O Zamac, muito utilizado industrialmente, é uma família de ligas hipoeutetóides de zinco (Zn) e alumínio (Al). Nestas ligas a concentração de alumínio encontra-se abaixo da concentração de equilíbrio eutético (22% Al-Zn). Além dos elementos citados, estão presentes na liga o magnésio (Mg) e o cobre (Cu). Dentre essas ligas, o Zamac 5 destaca-se como um substituto do latão para a fabricação de metais sanitários, os quais devem atender normas de resistência à corrosão. Como os metais sanitários são obtidos pelo processo de injeção sob pressão, este trabalho tem por objetivo determinar a relação entre a resistência à corrosão da liga de Zamac 5 e a presença de defeitos de solidificação em peças sem revestimento.

O Zamac apresenta grande facilidade de processamento devido ao seu baixo ponto de fusão (mais ou menos 380 °C) contribuindo na durabilidade do molde de injeção. Além disso, a grande fluidez dessas ligas permite a obtenção de peças de dimensões complexas com paredes finas, representando uma economia de material. Alia-se a isso a facilidade no tratamento superficial [1]. A resistência à corrosão do Zamac é intrínseca às características do próprio metal puro (zinco). Pannonini [2] descreve que, em atmosferas úmidas, o zinco é oxidado, com a formação de hidróxido de zinco, que reage com os constituintes presentes no ar, formando os sais de zinco correspondentes a cada constituinte na interface hidróxido-ar.

A corrosão de ligas de zinco ainda é um mecanismo complexo e pouco compreendido [3]. Uma hipótese é que os elementos de liga podem concentrar-se na superfície metálica à medida que o zinco é solubilizado pela corrosão, criando uma barreira de proteção. Outra hipótese refere-se às características de corrosão na microestrutura da liga. Nesse caso, ganha força a corrosão intergranular, onde há a formação de pequenas pilhas eletroquímicas entre o contorno de grão e as fases ricas em zinco.

Industrialmente, o Zamac 5 é utilizado no processo de injeção sob pressão. Neste processo, é comum a formação de porosidades, as quais se originam de gases retidos que não foram eliminados durante o preenchimento da cavidade do molde. O formato do defeito é arredondado, como uma bolha, de paredes lisas. A solubilidade dos gases retidos aumenta conforme o acréscimo da pressão externa aplicada. Se a pressão aplicada não for suficiente, a nucleação de gases ocorrerá, formando as porosidades. As porosidades, junto com outras características de formação morfológica da matriz metálica, influenciam na resistência do material à corrosão [4,5].

Para realização deste trabalho do Laboratório de Materiais da Feevale foi utilizada a liga Zamac 5, cuja composição química está mostrada na Tabela 1.

Composição Química do Zamac 5 (%)							
Al	Cu	Mg	Fe	Pb	S	Cd	Zn
3,9 - 4,3	0,75 - 1,25	0,03 - 0,06	0,075 máx.	0,004 máx.	0,002 máx.	0,003 max.	diferença

Tabela 1. Composição química do Zamac 5 [5].

As peças em Zamac 5 foram obtidas junto a uma metalúrgica da Região do Vale dos Sinos (RS). A empresa produz peças de paredes finas, em injetoras sob pressão de 125 toneladas de fechamento. O molde, de duas cavidades, é refrigerado em sistema de geladeira. As peças foram coletadas em regime normal de produção.

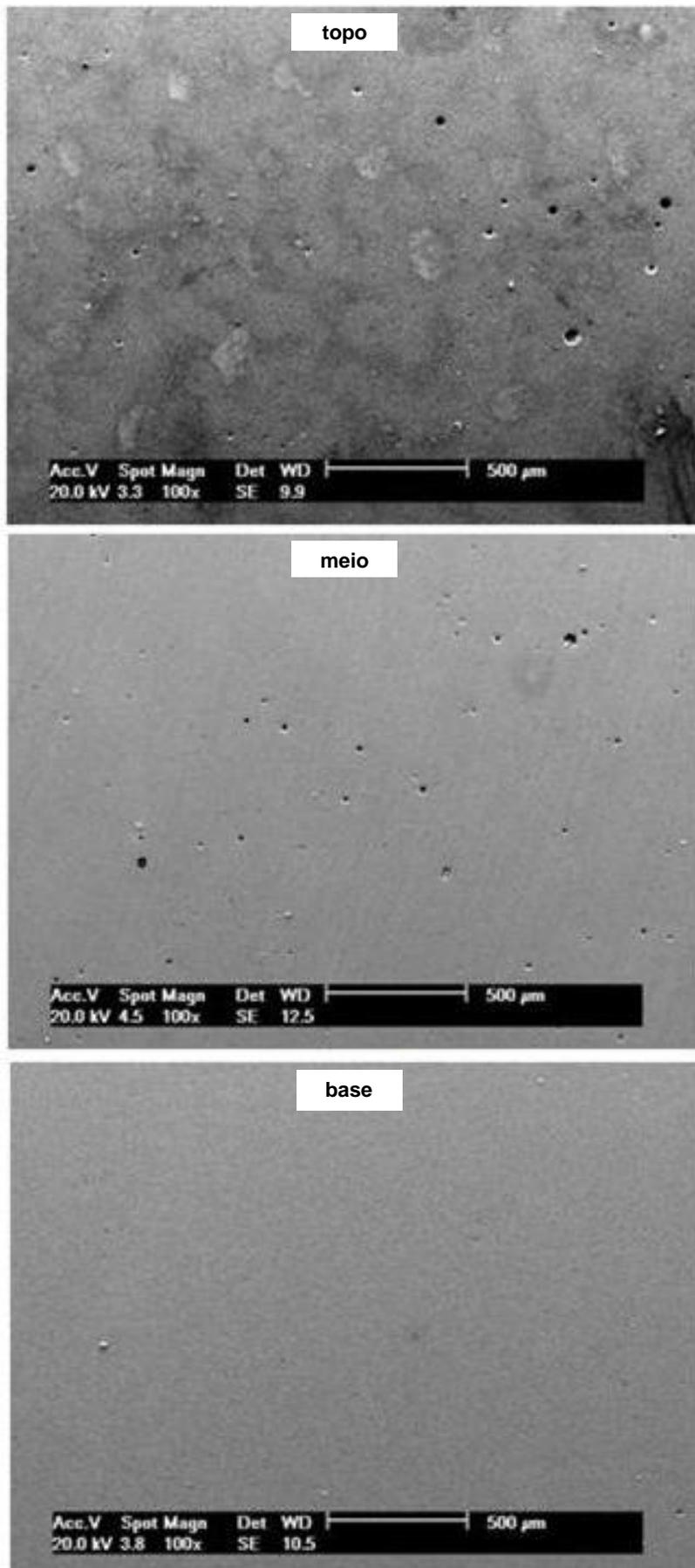
Algumas peças foram submetidas a ensaio de névoa salina, norma ABNT NBR 8094, em ciclos de 8 e 23 horas de exposição, para verificar a tendência à corrosão. Observaram-se nas peças regiões com diferentes intensidades de corrosão, das quais foram cortados corpos de prova para as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas regiões foram chamadas de base (região que não apresentou corrosão), meio (região com corrosão moderada) e topo (região com intensa corrosão). Uma peça não ensaiada em névoa salina foi também cortada, nas mesmas regiões que os corpos de prova ensaiados. Nenhum dos corpos de prova foi revestido com acabamentos metálicos ou orgânicos.

As peças ensaiadas em névoa salina apresentaram em todos os ciclos comportamento similar. Houve presença de corrosão generalizada e por pites em algumas regiões da peça, enquanto que em outras regiões aparentemente não houve corrosão, conforme figura 1. A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de pontos de ataque, tais como cavidades de pequena extensão e razoável profundidade. Ocorre em determinados pontos da superfície metálica, enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque.



Figura 1. Corrosão: fotografia de peça de Zamac 5 submetida a ensaio de névoa salina.

Escolheu-se aleatoriamente um corpo de prova, no qual foi feita análise da morfologia por MEV. Os resultados são apresentados na figura 2.



Na figura 2, observa-se que a base (em baixo) não apresentou defeitos, mostrando uma estrutura homogênea e compacta. No corpo de prova do meio (meio), ao contrário, houve uma quantidade significativa de porosidades. O corpo de prova do topo (acima) apresentou uma quantidade maior de porosidades que o do meio. Resultado similar obteve-se no corpo de prova não ensaiado em névoa salina, indicando que os defeitos de porosidade são oriundos do processo de injeção e não do teste por névoa salina.

Figura 2. Porosidade: imagens de MEV de corpo de prova ensaiado em névoa salina.

Com a finalidade de correlacionar a resistência a corrosão da liga de Zamac 5 com a presença de defeitos oriundos do processo de injeção da liga, observou-se que a presença de porosidades na estrutura da liga influencia diretamente a resistência à corrosão. Isto foi verificado de acordo com as áreas da amostra que apresentaram tendência à corrosão, as quais também apresentaram porosidades. Além disso, quanto maior a quantidade de defeitos, menor a resistência à corrosão, já que o topo foi a região que mais apresentou defeito de porosidades e que mais sofreu agressão no ensaio de corrosão por névoa salina.

### Participaram da pesquisa:

**Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies**

**Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale.**

#### Outros laboratórios

Laboratório de Controle de Qualidade da Metalúrgica Daniel LTDA.

#### Empresas

Metalúrgica Daniel LTDA.

### Prof. Claudia Trindade de Oliveira.

Pesquisadora da seção Feevale do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies.

**E-mail: ctofevale@gmail.com**

Professora e pesquisadora da Universidade Feevale, possui doutorado (2007) e mestrado pela UFRGS (2001) em Ciência e Tecnologia de Materiais e graduação em Engenharia Metalúrgica (1999) pela mesma Universidade. Possui experiência na área de tratamento de superfície, principalmente em revestimentos protetores, porosos e não-porosos, para finalidade de proteção contra corrosão, metais para uso como dielétricos em capacitores eletrolíticos, e obtenção de nano-óxidos para aplicação diversificada. Atualmente possui projetos na área de metais sanitários (Zamac), interconectores para célula de combustível e revestimentos compósitos.



#### Para saber mais. Referências.

- [1] American Society for Metals. **Metals Handbook. v.2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.** ASM International, 1992. 2ed.
- [2] Fábio Domingos Pannoni. Princípios da Galvanização à Fogo. Disponível em: <http://www.ztec.ind.br/pdf/principios/principios.pdf>.
- [3] American Society for Metals. **Metals Handbook. V. 13. Corrosion.** ASM International, 1992. 4ed.
- [4] Osório, Wislei Riuper et al. **Efeito da Macro e Micromorfologia Estruturais na Resistência à Corrosão de Amostras de Zn Puro e da Liga Zn-4%Al.** Revista Materia, Rio de Janeiro, v. 10, n. 3, p.428-436, 2005. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10663>.
- [5] Gentil, Vicente. **Corrosão. 3. ed.** Rio de Janeiro: Ltc, 1996. 345 p.

## Processamento de superfícies para aplicações que envolvem condições agressivas: desgaste, corrosão, temperatura

Ramón S. Cortés Paredes e Ana Sofia C. M. D'Oliveira

Laboratório de Engenharia de Superfícies e Laboratório de Aspersão Térmica  
da Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Palavras-chave: aluminização, deposição por plasma com arco transferido, aspersão térmica, customização de superfícies

A engenharia de superfícies é uma área multidisciplinar cujo objetivo é a modificação da superfície de componentes de forma a melhorar o seu desempenho. Área de grande abrangência, pode ser descrita com base no tripé processamento de superfícies—tribologia—corrosão para componentes mecânicos, uma vez que grande parte das falhas de componentes tem origem na superfície.

Os laboratórios de Engenharia de Superfícies e de Aspersão Térmica da UFPR têm instalada uma infraestrutura que permite atuar nas diferentes frentes da engenharia de superfície. O trabalho do grupo tem sido focado na otimização do desempenho de componentes mecânicos expostos às mais diversas condições de trabalho, visando um aumento na vida útil e redução de sucata industrial. O grupo busca o fortalecimento da indústria nacional pela associação do desenvolvimento de novos materiais e procedimentos de processamento com tecnologias sustentáveis e o treinamento de recursos humanos em nível de graduação e pós-graduação capazes de atuar e exercer lideranças na área. O que representa a médio e longo prazo um grande impacto técnico, científico e social.

Na atuação do grupo destaca-se o desenvolvimento de procedimentos de tratamento de superfícies, tanto por técnicas de revestimento como de processamento termoquímico. Nas pesquisas em tratamento termoquímico de superfícies, tem se utilizado técnicas de cementação em caixa (do inglês, *pack cementation*) para difusão de elementos substitucionais (alumínio e cromo, individualmente ou em conjunto).

A aluminização é realizada para proteger componentes que operam em temperaturas elevadas melhorando sua resistência à oxidação ou corrosão a quente. Neste último caso, além de alumínio (Al) também se adiciona cromo (Cr). O componente é colocado em caixa e envolvido em uma mistura que consiste de alumina, um ativador e a espécie ativa (pode ser alumínio e/ou cromo, silício etc.). O conjunto é então colocado em forno de atmosfera controlada. Durante o processamento, ocorre a vaporização das espécies ativas e a sua reação com o componente; o processo pode envolver tanto a difusão preferencial dos principais elementos de liga do componente para a superfície onde se combinam com o alumínio, como a difusão do alumínio para o interior da liga onde ocorre a combinação com os elementos da liga. O objetivo é adicionar alumínio ao componente para que possa formar e manter uma camada de óxido estável em sua superfície.

As principais técnicas de revestimento utilizadas são a deposição por plasma com arco transferido (PTA, sigla em inglês de *plasma transferred arc*) utilizando material de adição na forma de pó e por técnicas diversas de aspersão térmica. No primeiro caso, obtendo-se revestimentos com uma ligação metalúrgica com o substrato, enquanto que uma ligação mecânica (revestimento –substrato) é típica de uma superfície aspergida.

No processamento por PTA, a peça a ser revestida faz parte do circuito elétrico e, como tal, só pode ser utilizado para revestir materiais condutores. O processo inicia com um arco piloto (não transferido) entre o eletrodo de tungstênio(-) e o bocal (+), que é desligado quando o arco transferido (arco principal) se estabelece entre o eletrodo de tungstênio (-) e o componente (+) a ser revestido. A constrição do bocal aumenta a ionização e um arco com temperatura mais elevada e com maior concentração de energia é obtido. O arco de plasma pode exibir temperaturas acima dos 20.000°K junto à ponta do eletrodo de tungstênio, mas a distribuição de temperatura no arco depende do projeto da tocha. A interação entre o arco de plasma e a peça provoca a fusão do substrato formando a poça de fusão, e a adição do material de aporte resulta na formação do revestimento. O processo utiliza um sistema de gases com três circuitos – gás de plasma, gás de transporte e gás de proteção –tipicamente argônio. Os revestimentos têm espessuras de 0,3mm a 3mm em uma única camada, baixa diluição e excelente qualidade metalúrgica.

Os processos de aspersão térmica (AT) [figura 1],utilizam material de adição na forma de pó ou arame, que é alimentado ao arco elétrico, chama ou plasma, onde é aquecido e fundido. As gotas de material fundido ou semifundido são aceleradas através de um fluxo de gases quentes contra um alvo (substrato).

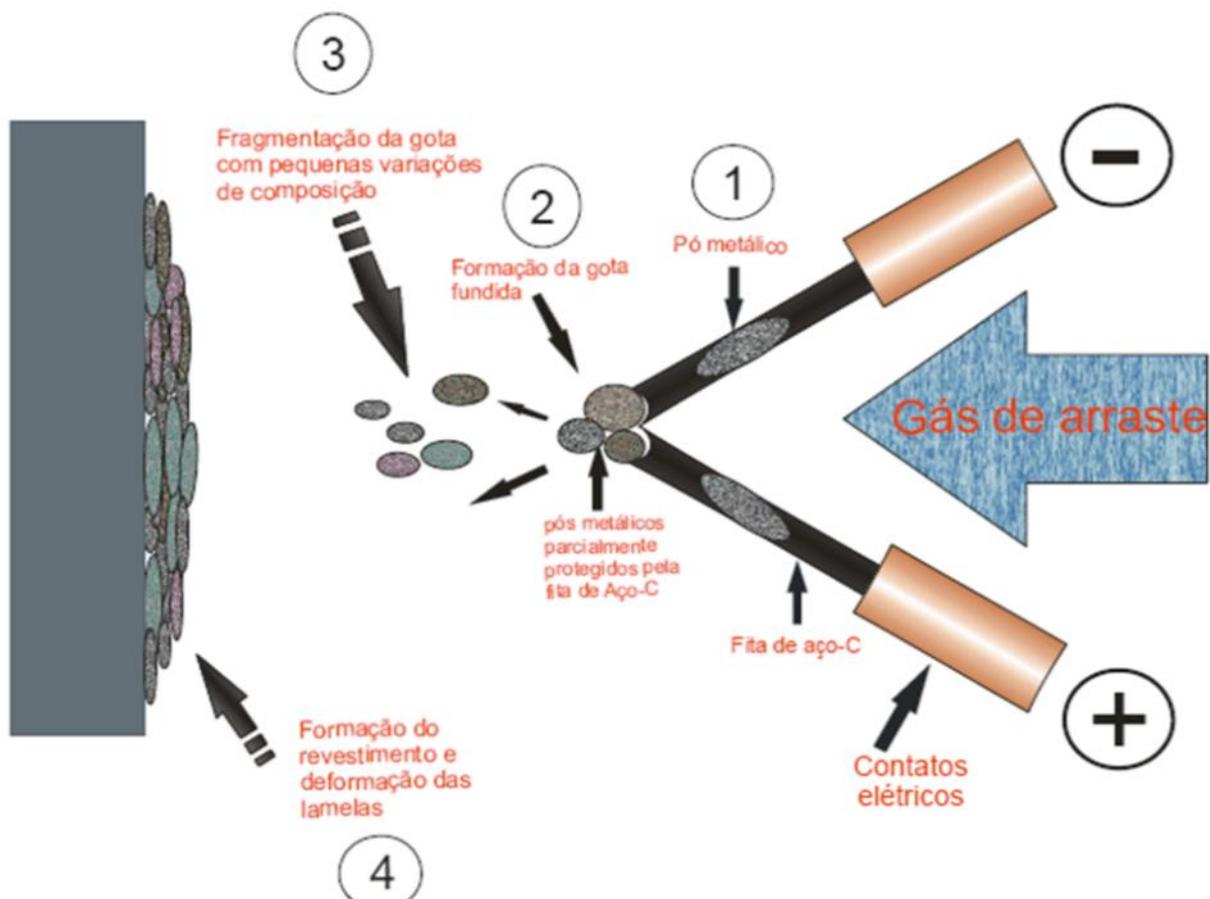


Figura 1. Processo AT por arco elétrico utilizando arame tubular.

A qualidade dos revestimentos aspergidos é determinada pela preparação do substrato, que, entre outros fatores, deve ter limpeza e rugosidade adequadas para que as gotas fundidas, ao impactarem no substrato possam ser ancoradas, devido à solidificação rápida e consequente contração, estabelecendo a ligação com o substrato, de caráter mecânico, principalmente. O revestimento é formado por diferentes camadas de panquecas (gota após impacto e solidificação) sobrepostas com alguma porosidade e óxidos, podendo ter espessuras de até 500 micrometros ( $\mu\text{m}$ ). A utilização de processamento térmico antes ou depois da aspersão pode alterar as características e até a espessura do revestimento.

Em estudos na UFPR, foram desenvolvidos procedimentos para deposição de revestimentos processados por PTA e por AT para proteção de pás de turbina de hidroelétricas, que estão expostas a cavitação por erosão pela implosão de bolhas de ar, formadas pela diferença de pressão. As ondas de choque geradas impactam a superfície das pás de turbina, que sofrem perda de massa e comprometimento de seu perfil hidráulico. Alguns outros exemplos envolvem aplicações de revestimentos em eixos de bombas, mancais de equipamentos de galvanização e tubulações de plantas de refino [figura 2], componentes expostos aos efeitos sinérgicos de agentes de degradação como desgaste/erosão, corrosão e temperatura.



Figura 2. Processamento por PTA da superfície interna de tubulações com diâmetro interno de 25cm.

Nos projetos de revestimentos, as atividades incluem a otimização de revestimentos processados com ligas comerciais em função de requisitos pré-especificados de resistência ao desgaste, corrosão e/ou temperatura, sendo o principal foco o desenvolvimento de ligas *in situ* para atingir propriedades específicas e/ou contornar dificuldades de processamento de ligas, como, por exemplo, a baixa soldabilidade. Revestimentos soldados processados fora de posição por PTA alimentado com material em pó (atomizado) para proteção contra a cavitação apresentaram melhorias significativas no desempenho quando comparados com

revestimentos processados utilizando material de adição na forma de arame,

O processamento de superfícies para o desenvolvimento de ligas *in situ* é uma das inovações do grupo e envolve a formação de ligas de composição química específica durante a deposição de misturas de pós elementares ou de ligas modificadas, assim como o desenvolvimento de arames tubulares para aplicações específicas. Esse processamento foi utilizado para obter revestimentos resistentes à cavitação utilizando técnicas de AT e PTA que depositaram pós elementares de ferro (Fe), cromo (Cr), manganês (Mn), carbono (C) e nitrogênio (N), misturados ou na forma de arame tubular.

O processamento de revestimentos soldados por PTA recorrendo ao desenvolvimento de ligas *in situ* tem se mostrado particularmente adequado para a síntese de ligas intermetálicas permitindo obter revestimentos de até 3 mm. O desafio de processar revestimentos soldados de aluminetos está associado a se obterem revestimentos com as características de inércia química e resistência mecânica em temperaturas elevadas similares às medidas nas mesmas ligas estruturais, somado ao desafio de contornar a sua reduzida tenacidade em baixas temperaturas, que pode comprometer a integridade estrutural dos revestimentos. Particular destaque tem sido dado a ligas de aluminetos de níquel e de ferro, como é o caso do desenvolvimento de revestimentos resistentes à carburização. Nestes, ligas de níquel atomizadas foram modificadas com alumínio, permitindo o desenvolvimento de revestimentos de aluminetos de níquel (NiAl) impermeáveis ao carbono, como resumido na figura 3.

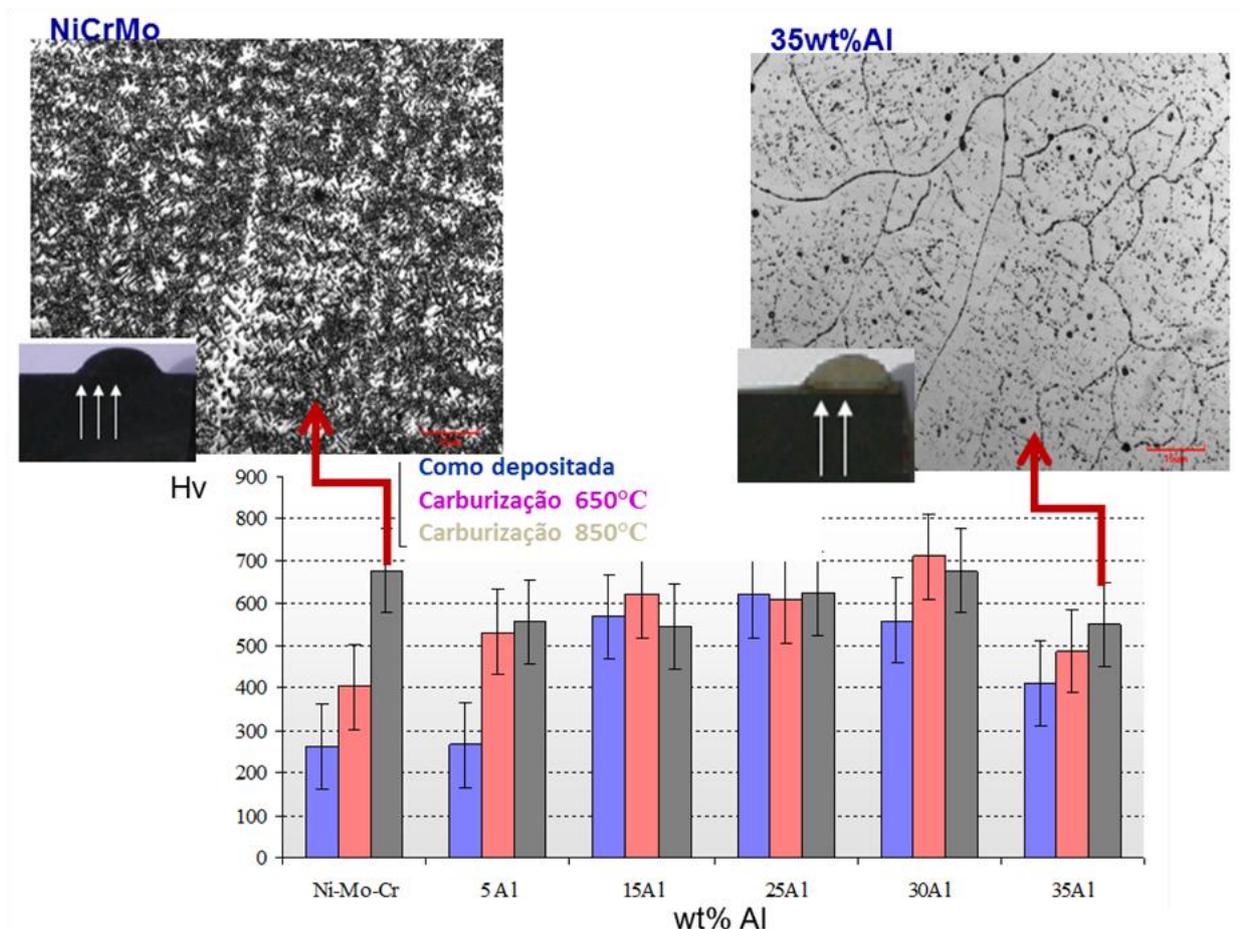


Figura 3. Microestrutura de seção transversal dos revestimentos antes e após modificação da liga com Al e respectivas microdurezas. Inserto mostra seção transversal dos revestimentos mostrando a não adesão do coque em revestimentos PTA de liga de Ni modificada com Al, conforme indicado pelas setas.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Engenharia de Superfícies e Laboratório de Aspersão Térmica da UFPR.

#### Outros laboratórios

Área de Corrosão e Degradação do Instituto Nacional de Tecnologia.

Escola de Metalurgia da USP – campus de São Paulo.

Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais da UFPR.

Laboratório de Materiais e Unidade de Gás e Energia do CENPES/ Petrobras.

Labsolda da UFSC.

LACTEC – Instituto de Tecnologia para o desenvolvimento.

#### Empresas

CSN – Companhia Siderúrgica Nacional.

Araucária (PR).

Durum do Brasil. Diadema (SP).

Nicrom. Curitiba (PR).

REVESTEEL. Pinhais (PR).

Ogramac. Santo Antônio de Posse (SP).

### Prof. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira.

Pesquisadora da seção UFPR do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. **E-mail: sofmat@ufpr.br**

Graduada em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais pelo Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa (1989), possui doutorado em Metalurgia e Materiais pela *The University of Birmingham* (1993). É professora titular da Universidade Federal do Paraná. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Metalurgia Física, atuando principalmente nos seguintes temas: engenharia de superfícies, desenvolvimento de ligas, revestimentos soldados, deposição por plasma com arco transferido, *laser cladding*, tratamentos superficiais, avaliação de superfícies, superligas.



### Prof. Ramón Sigifredo Cortés Paredes.

Graduado em Engenharia Mecânica (1975) pela *Universidad Católica del Norte*, no Chile, com mestrado (1987) e doutorado (1998) em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina. Foi professor visitante na UFPR (1998-2002), pesquisador do Lactec (2002-2004), e, desde 2004, professor adjunto da Universidade Federal do Paraná. Tem experiência na área desoldagem de aços inoxidáveis e em revestimentos depositados por aspersão térmica, com ênfase em aços inoxidáveis especiais e revestimentos para altas temperaturas e para implantes.

#### Para saber mais.

F. J. R. Cangué, A. S. C. M. D'Oliveira. **Influence of Al on the microstructure and carburization performance of a N-based alloy coating.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 120, p. 552-557, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.046>.

Anderson G. M. Pukasiewicz. **Desenvolvimento de revestimento Fe-Mn-Cr-si-Ni resistentes a cavitação** [tese de doutorado]. Universidade Federal do Paraná, 2008. Disponível em: <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/tese/028.pdf>.

A Scheid, A.S.C.M. D'Oliveira. **Effect of temperature and reactivity of molten 55Al-Zn alloy on Co based alloy coatings**, *Materials Science and Technology*, 2010, v. 26, p. 1487-1493 (7). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1179/174328409X428954>.

## Tratamento termoquímico auxiliado por plasma

Clodomiro Alves Junior

Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma)

da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Palavras-chave: nitretação por plasma, nitretação iônica, nitretação por plasma pulsado, nitretação em gaiola catódica, cátodo oco, efeito de borda

O primeiro processo de tratamento termoquímico auxiliado por plasma, conhecido como nitretação iônica (*ion nitriding*), nitretação em descarga luminosa (*glow-discharge nitriding*) ou nitretação por plasma (*plasma nitriding*), 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. Sua utilização por grandes companhias automotivas, como a Rolls-Royce, Volkswagen, Renault, Peugeot e Citroën, já era um indicativo de que esse poderia ser um dos principais processos de endurecimento de superfície no futuro. De fato, considerando sua importância histórica no desencadeamento dos vários processos atualmente existentes para endurecimento de superfícies, ele é realmente o mais importante.

Com o advento da microeletrônica e da eletrônica de potência, bem como com o aumento de exigências técnicas e de maior grau de sofisticação, surgiram várias técnicas de tratamento de superfície por plasma, originando grande confusão na distinção e conhecimento das técnicas pelo setor produtivo.

Com o intuito de facilitar essa compreensão, serão apresentadas as três técnicas principais utilizadas para a nitretação por plasma, a saber: nitretação iônica, nitretação pulsada e nitretação por gaiola catódica. Outras técnicas que modificam apenas as atmosferas, como a carbonetação e carbonitretação, poderão ser avaliadas da mesma maneira que a nitretação. Assim, conhecendo as diferenças das três técnicas para a nitretação, será possível conhecer as diferenças para tratamentos termoquímicos com outras atmosferas.

### Nitretação iônica

A técnica se baseia na interação do plasma de uma atmosfera nitretante com a superfície da peça que se deseja nitretar. Um reator hermeticamente fechado, possuindo em seu interior dois eletrodos, é interligado a uma fonte de tensão contínua e um sistema de vácuo [figura 1a]. Entre os dois eletrodos é aplicada uma diferença de potencial necessária para gerar o plasma, de 350 a 800 volts (V). Devido a esta diferença de potencial, elétrons livres são acelerados, colidem com os átomos neutros do gás nitretante, ionizando-os ou excitando-os e formando assim o plasma.

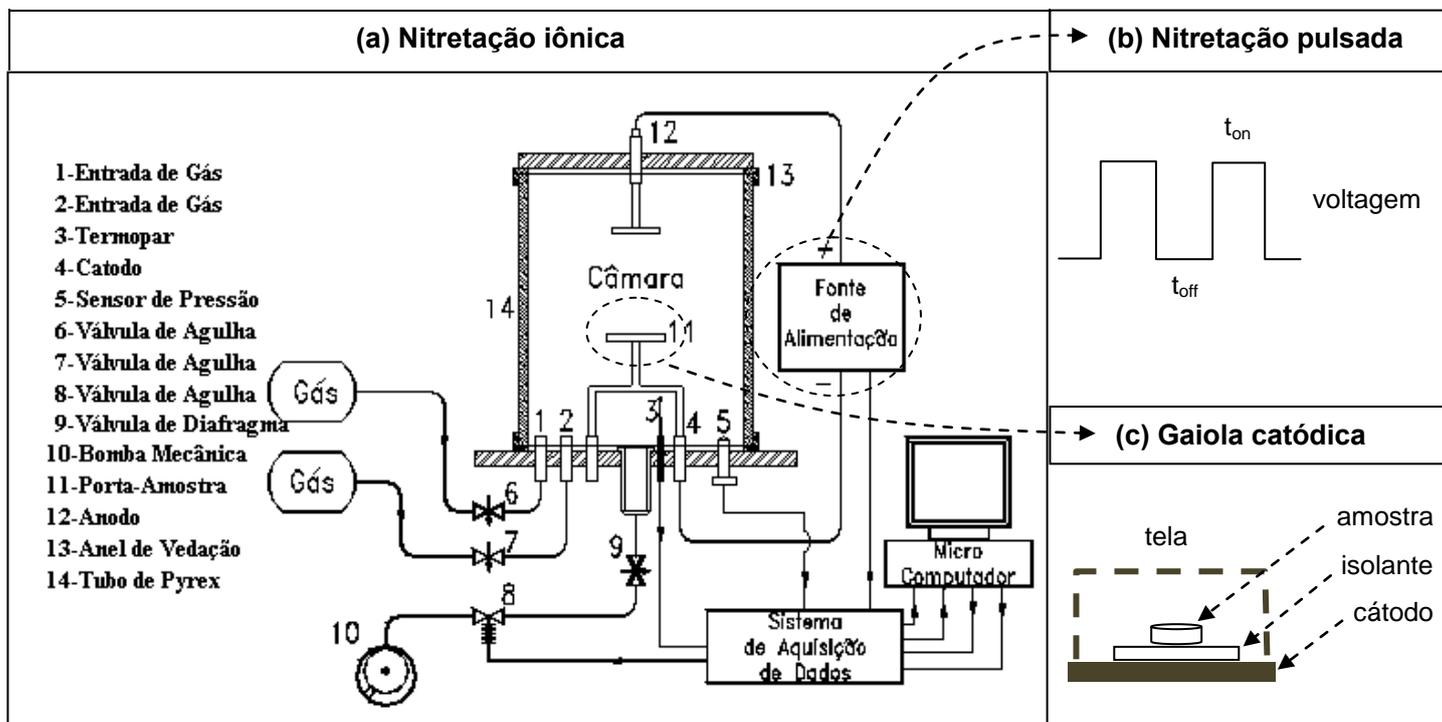


Figura 1. (a) Desenho esquemático de um equipamento de tratamento a plasma DC; (b) adaptação da técnica para a nitretação pulsada; (c) adaptação para nitretação por gaiola catódica.

A peça a ser nitretada, fixada no cátodo, é revestida pelo plasma. Íons presentes no mesmo bombardeiam a superfície da peça, arrancando átomos que reagem com as espécies ativas do plasma. Os produtos dessas reações são redepositados. Nitretos primários do tipo FeN são formados no plasma. Como eles são instáveis para a condição de tratamento, ao chegar na superfície da peça recombina-se com outros nitretos para formarem compostos mais estáveis do tipo  $Fe_{2-3}N$  e/ou  $Fe_4N$ . O nitrogênio excedente dessas recombinações é difundido para dentro da peça ou volta ao plasma.

Duas zonas distintas são então formadas através deste mecanismo: uma zona mais externa, que consiste em nitretos e  $-Fe_{2-3}N$  e/ou  $g'-Fe_4N$ , denominada zona de compostos e outra mais interna, consistindo em uma solução sólida de nitrogênio na matriz e precipitados dispersos coerentes ou semicoerentes, denominada zona de difusão. Enquanto a zona de compostos forma nitretos muito duros e frágeis, a zona de difusão forma uma região de dureza intermediária que suavizará o perfil de dureza com o substrato.

Assim, dependendo da aplicação, tanto as fases superficiais (zona de compostos) como a relação entre as duas zonas podem ser modificadas. As alterações nos parâmetros do processo, como voltagem, temperatura, pressão, mistura gasosa etc., têm influência direta nas diferentes estruturas da superfície nitretada. Apesar das inúmeras vantagens da técnica sobre a nitretação gasosa ou em banho de sais, por exemplo, existem algumas limitações que estão sendo resolvidas ou minimizadas com novas técnicas. Dentre as limitações se destacam o efeito de cátodo oco e o efeito de bordas, a saber:

a. Efeito de cátodo oco. Este efeito ocorre em peças com geometria complexa. Quando partes como furos, arestas, pontas, cantos, microprojeções e/ou contaminantes existem em peças a ser nitretadas, haverá um aumento no número de elétrons e, conseqüentemente, um aumento na densidade do plasma, resultando no aquecimento localizado da peça. Este aquecimento localizado resultará em superfícies com diferentes valores de propriedades mecânicas.

b. Efeito de borda. Devido a não uniformidade do potencial elétrico, nas regiões de arestas e cantos vivos os íons colidem na superfície com incidência oblíqua e, ao refletirem, bloqueiam a incidência de outros íons. Sendo assim criam-se os chamados anéis de restrições, que consistem em regiões de pouca ou nenhuma incidência de íons [figura 2]. Esta ausência de uniformidade origina camadas irregulares que comprometem seu uso em algumas aplicações.

Devido aos problemas relacionados aos efeitos de cátodo oco e de bordas, várias soluções foram propostas. Uma delas se baseia na detecção do arco e sua interrupção no menor prazo possível. A detecção é efetuada através da medida da variação da corrente com o tempo. Uma grande variação da corrente com o tempo significa a presença de arco. Num tempo muito curto, a corrente é cortada, evitando assim a sua continuidade. Esta solução não é muito boa porque, mesmo sendo curto, o tempo não é suficiente para evitar danos ao material quando a potência utilizada é alta. Outra solução proposta consiste na utilização de fonte de tensão retificada, com uma frequência de 120 Hertz (Hz), a qual tem como objetivo evitar o arco em vez de extingui-lo, como no caso anterior. Esta opção também não é a melhor devido ao fato de que o tempo que o pulso retificado leva para atingir a voltagem de ruptura é muito grande para restabelecer a descarga. Finalmente, é utilizado, na geração de potência, um sistema de chaveamento transistorizado com frequências entre 1.000 e 10.000 Hz, o qual é conhecido atualmente como nitreção iônica pulsada ou nitreção por plasma pulsado.

### **Nitreção por plasma pulsado**

A figura 1.b. apresenta a parte que foi modificada da nitreção iônica para originar essa nova técnica. Como se pode observar, a única modificação realizada foi a troca da fonte de tensão contínua por outra que é interrompida para gerar pulsos ligados ( $t_{on}$ ) e desligados ( $t_{off}$ ). O tempo total do pulso ligado e desligado varia de 0,1 a 1 milissegundo (ms), correspondendo a uma frequência entre 1 e 10 quilohertz (kHz). Com essa frequência, praticamente nenhum arco pode se desenvolver se as seguintes condições forem preenchidas:

- A forma do pulso deve ser quadrada, de forma a permitir um salto na voltagem de zero para a voltagem de descarga.
- O tempo de duração do pulso ou largura do pulso deve ser menor do que o tempo de desenvolvimento do arco, por exemplo, menor que 1 ms. Dessa maneira, toda a carga na região de plasma confinado é dispersada, restaurando o equilíbrio de cargas.
- O tempo de repetição do pulso ou pausa do pulso deve ser pequeno o suficiente para permitir uma fácil ignição da descarga para o próximo pulso.
- A razão entre a largura e a pausa do pulso deve ser variável, de forma a controlar a potência de entrada e assim controlar a temperatura da peça. Quanto maior a pausa, menor a potência média fornecida e, conseqüentemente, menor a temperatura.

Com uma fonte como essa, efeitos de superaquecimento por cátodo oco ou pela razão área/volume da peça podem ser evitados. Também é minimizado o efeito de bordas se a relação pulso ligado/pulso desligado

for devidamente ajustada. Por outro lado, se essa relação não for ajustada, surgirão efeitos de bordas múltiplos, embora em menor intensidade, como ilustrado na figura 2b.

### Nitretação em gaiola catódica

A diferença fundamental entre este novo processo e a nitretação iônica está ilustrada na figura 1c. A peça a ser nitretada está isolada do cátodo através de um disco de alumina colocado entre ambas as partes. O sistema é envolvido por uma de tela (gaiola), na qual é aplicado um potencial catódico de entre 0 e 1.000 V. Dessa forma o plasma atua na tela e não na superfície das peças. Nessas condições a peça ficará num potencial flutuante, com valor em torno de -100 V.

Cada furo da gaiola atua como um cátodo oco, que produz maior densidade de íons no plasma em seu interior. Esses íons são acelerados para as paredes internas dos furos, bombardeando-as e arrancando átomos que se combinam com o nitrogênio da atmosfera. A região central dos furos fica assim muito rica em íons e nos produtos da interação íon-superfície, gerando as espécies necessárias para a nitretação da peça. Essas espécies geradas no interior dos furos permeiam para as demais regiões do plasma, inclusive para o interior da gaiola, na tentativa de manter o equilíbrio termodinâmico. Através de um processo termicamente ativado, as espécies difundem na peça, formando a camada nitretada. Como pode ser notado, ao contrário do que ocorre na nitretação iônica, a peça não sofre nenhum bombardeamento iônico, o que resulta em peças sem os anéis de restrição verificados nas demais técnicas [figura 2].

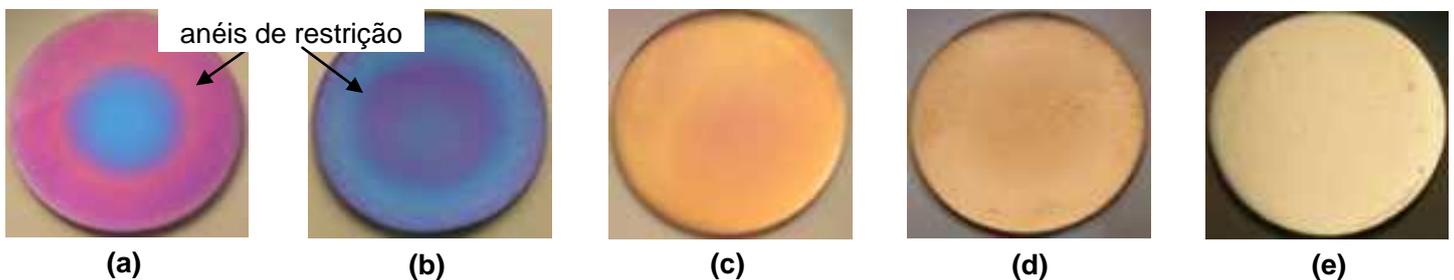


Figura 2 . Aspectos de superfícies de titânio após nitretação por diferentes técnicas (a) nitretação iônica; (b) nitretação pulsada:  $t_{on}= 0,7$  ms e  $t_{off}= 0,3$  ms; (c) nitretação pulsada:  $t_{on}= 0,5$  ms e  $t_{off}= 0,5$  ms; (d) nitretação em gaiola catódica e (e) sem nitretação.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma da UFRN.

#### Outros laboratórios

Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

Instituto Federal de Educação Tecnológica do Piauí (IFPI).

#### Para saber mais.

C. Alves Jr., F.O. de Araújo, K.J.B. Ribeiro, J.A.P. da Costa, R.R.M. Sousa, R.S. de Sousa. **Use of cathodic cage in plasma nitriding**. Surface and Coatings Technology, v 201 (2006) p 2450-245. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.014>

C. Alves Jr. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDFRN; 2001. Disponível em <http://www.labplasma.ct.ufrn.br/index.php?id=5>.

**Prof. Clodomiro Alves Junior.**

Pesquisador da seção UFRN do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. **E-mail: [clodomiro.jr@hotmail.com](mailto:clodomiro.jr@hotmail.com)**

Possui graduação em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1978) e mestrado (1984) e doutorado (1994) em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. É professor titular da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, onde participou, a partir de 1985, das primeiras pesquisas realizadas no Brasil sobre nitretação de aços por plasma. Já orientou 48 trabalhos de mestrado e vinte e dois de doutorado. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em tratamentos térmicos, mecânicos e químicos, atuando principalmente em processamento de materiais por plasma.



## Modificação de superfícies de polímeros por plasma

Clodomiro Alves Junior

Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma)

da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Palavras-chave: polímeros, tratamento por plasma, poliéster, molhabilidade, rugosidade, indústria têxtil

Os polímeros, em geral, são conhecidos por serem materiais flexíveis, com baixa densidade, facilidade de fabricação e baixo custo. Por essas e outras características, alguns polímeros são amplamente usados na indústria têxtil. Tal é o caso do Poli(tereftalato de etileno), de sigla PET, popularmente conhecido como poliéster - nome da família de polímeros à qual pertence.

As exigências crescentes para o acabamento de tecidos têxteis, o aumento do uso de tecidos tecnológicos utilizando fibras sintéticas, bem como a necessidade de proteger o meio ambiente, estimularam as pesquisas por técnicas inovadoras que atendessem a todas essas exigências. Técnicas convencionais para modificar as superfícies poliméricas envolvem tratamentos com solventes, soluções ácidas ou básicas, abrasão mecânica e ativação química. A maioria dessas técnicas apresenta certas desvantagens, como por exemplo, a geração de efluentes industriais, degradação excessiva do polímero, alto custo de produção, agregação de aspectos indesejáveis às propriedades do polímero etc. Nesse contexto, nos últimos anos, o plasma vem sendo proposto como fonte energética para modificar propriedades superficiais de materiais usados em tecidos têxteis, como os poliméricos, tais como molhabilidade, tingibilidade e biocompatibilidade, adaptando-os a aplicações específicas.

O plasma é produzido quando um gás em baixa pressão e temperatura ambiente é submetido a um campo elétrico, resultando em uma atmosfera repleta de íons, átomos, moléculas energéticas e radicais livres. Ao inserir um material polimérico neste ambiente, muitos fenômenos podem ocorrer durante a interação plasma-superfície do material. Tais interações podem promover quebras de ligações na superfície, ocasionadas pela radiação ou por choque entre as espécies reativas de elementos como oxigênio, argônio e nitrogênio. Além da erosão, é possível a formação de grupos funcionais como as carbonilas, hidroxilas e grupos aminas, que possibilitam a modificação da molhabilidade da superfície, dentre inúmeras outras propriedades.

A figura 1 ilustra os tipos de interações que podem acontecer entre as espécies do plasma com o poliéster. O bombardeamento pode provocar não somente a quebra das cadeias nas posições (1), (2), (3) e (6), mas também a dehidrogenação nas posições (4) e (5), levando à formação de radicais livres. Estes radicais podem interagir com partículas reativas do plasma e gerar novos grupos funcionais. Grupos O=CH e C-OH podem ser gerados facilmente pela interação entre os radicais livres no polímero e as partículas no plasma (H e OH).

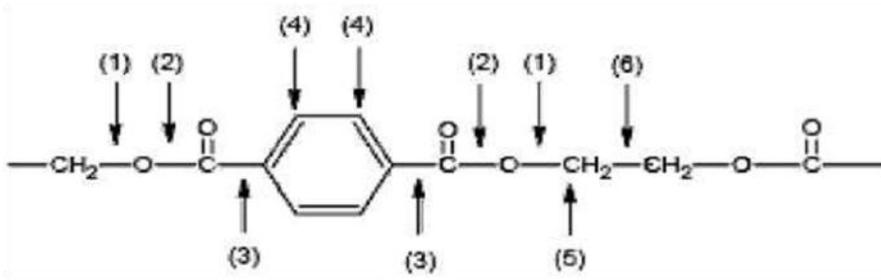


Figura 1. Estrutura molecular do Poli (tereftalato de etileno) e os tipos de interações químicas potenciais que podem ocorrer durante o tratamento a plasma.

Um sistema laboratorial para modificação de polímeros consiste basicamente em uma fonte de corrente contínua, um reator e um sistema de distribuição de gases. A fonte de corrente contínua possui voltagem de saída máxima de 900 volts (V), potência de 1 quilowatt (kW) e está acoplada a dois eletrodos no interior do reator. O reator consiste em um tubo cilíndrico de vidro de borossilicato, de 180 mm x 300 mm (diâmetro x altura) e aproximadamente cinco litros, fechada por dois flanges de aço inox, sendo que o superior encontra-se aterrado e o inferior está livre de polarização, assumindo a condição de potencial flutuante durante o processo. Um eletrodo polarizado negativamente é fixado por um orifício no centro do flange inferior e o mesmo funciona como cátodo. No flange inferior há conexões para periféricos como bomba mecânica, termopar e manômetro. Na parte superior encontram-se as entradas de gases. Uma bomba mecânica é usada para evacuar o sistema a aproximadamente  $10^{-2}$  milibars (mbar). A pressão da câmara de reação é medida por um manômetro do tipo membrana capacitiva. A temperatura do cátodo é medida utilizando um termopar do tipo cromel-alumel, que é inserido através do eletrodo. O fluxo de gases é regulado por um controlador de fluxo (*mass flow*) e introduzido no reator por orifícios situados no flange superior.

Para o tratamento em plasma, colocamos amostras de tecidos de poliéster a uma distância de 70 mm do cátodo [figura 2a]. Essa distância foi adotada para que a modificação superficial fosse realizada a temperatura próxima da ambiente. Após o tratamento, submetemos os tecidos tratados e os não tratados a ensaio de arraste vertical (altura à qual um líquido se eleva devido a forças de capilaridade), como mostra a figura 2c.

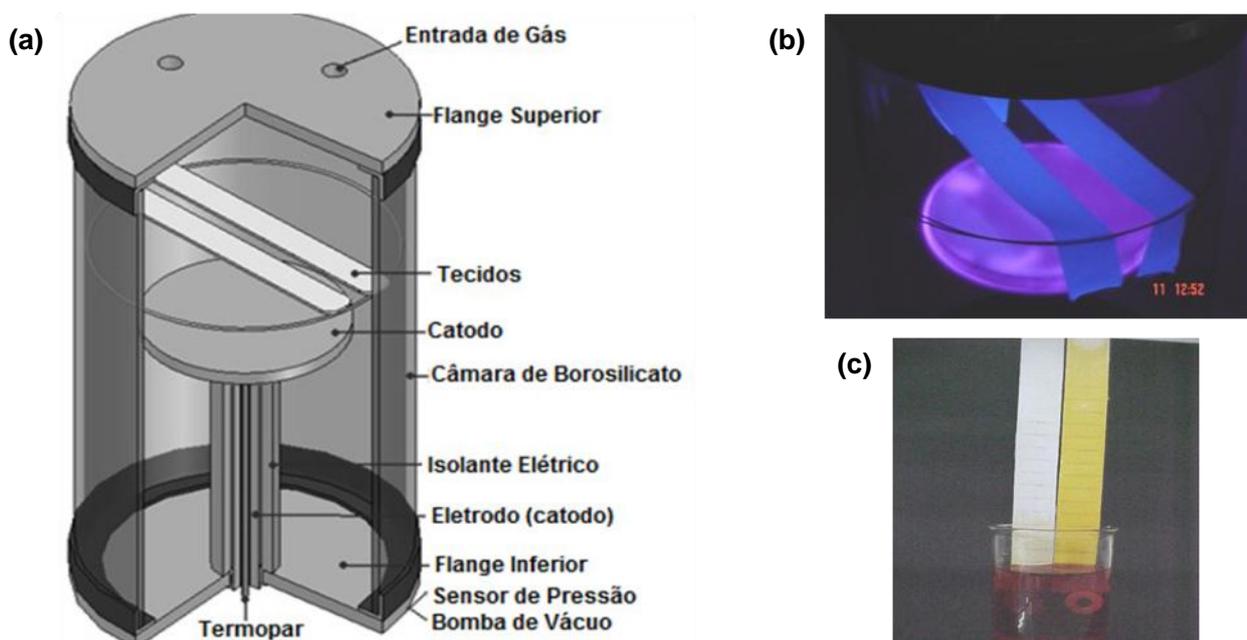


Figura 2. (a) Ilustração do reator e a disposição do polímero durante o tratamento. (b) Tecidos de poliéster durante o tratamento. (c) Comparação entre a altura de arraste vertical de poliéster puro (esquerda) e tratado por plasma (à direita, realçada pela cor amarela).

Para ilustrar o potencial de aplicação da técnica, apresentamos os resultados obtidos para tecido de poliéster tratado em atmosfera de nitrogênio-oxigênio ( $N_2-O_2$ ). Aplicações para outros polímeros sintéticos (PVC, PP, entre outros) e polímeros naturais (algodão, quitosana, fibras vegetais, entre outros) já podem ser encontradas na indústria. Na tabela 1 são apresentadas as misturas de nitrogênio e oxigênio utilizadas para tratamento durante dez minutos em fluxo total de dez centímetros cúbicos por minuto ( $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Foi utilizada uma pressão de trabalho de 1,36 milibar (mbar), voltagem de 430 volts (V) e corrente de 0,08 ampère (A). O tempo de dez minutos foi utilizado porque foi observado em trabalhos anteriores que, para a atmosfera de oxigênio puro em diferentes tempos de tratamento, esse valor correspondia ao de melhor custo-benefício.

Na tabela 1 são apresentados os principais resultados obtidos para o tecido de poliéster quando tratado em plasma de  $N_2-O_2$ , em comparação com o tecido não tratado. Uma característica importante é a molhabilidade do tecido, avaliada pelo ângulo de contato que uma gota forma quando colocada sobre a superfície do tecido e pela altura de arraste. Na medida de ângulo de contato, se o ângulo formado por uma gota de água com a superfície sólida é maior que noventa graus ( $90^\circ$ ), dizemos que a superfície é muito hidrofóbica (repelente à água). Observando os valores na tabela 1, pode-se verificar o grande decréscimo do ângulo de contato quando o tecido é tratado por plasma. Tanto o ângulo de contato para gota de água (polar) como para gota de glicerol (apolar) resultaram em valores menores do que no caso do material não tratado.

amostras	% nitrogênio	molhabilidade (ângulo de contato)		altura de arraste (mm)	rugosidade (nm)
		água	glicerol		
não tratada	-	55	53	0	2,2
$O_2^{100}$	0	15	20	160	5,3
$O_2^{90}N_2^{10}$	10	18	21	130	-
$O_2^{80}N_2^{20}$	20	17	22	140	4,4
$O_2^{70}N_2^{30}$	30	15	19	140	3,2
$O_2^{60}N_2^{40}$	40	13	15	130	-
$O_2^{50}N_2^{50}$	50	16	25	140	6,1
$O_2^{40}N_2^{60}$	60	18	27	130	-
$O_2^{30}N_2^{70}$	70	22	22,5	150	6,5
$O_2^{20}N_2^{80}$	80	16	21	140	7,1
$O_2^{10}N_2^{90}$	90	14	16	120	-
$N_2^{100}$	100	13	15	120	3,4

Tabela 1. Síntese dos principais resultados das amostras de poliéster tratadas em plasma de nitrogênio e oxigênio ( $N_2-O_2$ ) usando diferentes concentrações de nitrogênio.

Outro resultado interessante é que para altas concentrações de nitrogênio, maiores que 70%, os dois líquidos utilizados apresentaram praticamente o mesmo valor para ângulo de contato, enquanto que, quando se tem na atmosfera concentração de nitrogênio abaixo do citado, o glicerol apresenta valor de ângulo de contato sempre maior que a água. Este fato é explicado pelo aumento na incorporação de grupos

polares quando se tem alta concentração de nitrogênio.

Com relação à rugosidade, verifica-se que os maiores valores foram obtidos nas amostras tratadas com 70 e 80% de nitrogênio, maiores inclusive que os daquelas tratadas com oxigênio puro. Em outros trabalhos foi verificado que, apesar do caráter erosivo do oxigênio, há a interferência do nitrogênio na formação de fases amorfas ou semicristalinas. Há uma erosão preferencial dessas fases, justificando a maior rugosidade para as maiores concentrações de nitrogênio.

Quanto à altura de arraste, considera-se que um tecido é hidrófilo ela atinge entre 50 e 80 mm em cinco minutos. Pode-se afirmar, portanto, que todas as amostras obtiveram boa molhabilidade, já que a altura mínima atingida foi de 160 mm em cinco minutos.

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que o tratamento a plasma de tecidos de poliéster é promissor e versátil, além de ambientalmente limpo. O Brasil possui recursos humanos capacitados para desenvolver aplicações tecnológicas e equipamento e para treinar pessoal para os mais diversos interesses na modificação de polímeros. Vários resultados de pesquisas desenvolvidas pelo Labplasma da UFRN estão disponíveis no site: [www.labplasma.ct.ufrn.br](http://www.labplasma.ct.ufrn.br).

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma da UFRN.

Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS.

Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS.

#### Outros laboratórios

Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

Instituto Federal de Educação Tecnológica do Piauí (IFPI)

### Prof. Clodomiro Alves Junior.

Pesquisador do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies – seção UFRN. E-mail: [clodomiro.jr@hotmail.com](mailto:clodomiro.jr@hotmail.com)

Possui graduação em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1978) e mestrado (1984) e doutorado (1994) em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. É professor titular da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, onde participou, a partir de 1985, das primeiras pesquisas realizadas no Brasil sobre nitretação de aços por plasma. Já orientou 48 trabalhos de mestrado e vinte e dois de doutorado. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em tratamentos térmicos, mecânicos e químicos, atuando principalmente em processamento de materiais por plasma.



#### Para saber mais.

C. Alves Jr. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDFRN; 2001. Disponível em <http://www.labplasma.ct.ufrn.br/index.php?id=5>.

R. D'Agostinho. **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers**. London: Ed. Academic Press, INC; 1990.

T. H. C. Costa, M. C. Feitor, C. Alves Jr., P. B., Freire, C. M Bezerra. **Effects of gas composition during plasma modification of polyester fabrics**. Journal of Materials Processing Technology, v. 173 (2006), p. 40 – 43. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.11.008>

## Oxidação a plasma otimizada para aumentar a resistência à corrosão em aços

Ane Cheila Rovani e Carlos Alejandro Figueroa

Programa de Pós-Graduação em Materiais (PGMAT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Palavras-chave: oxidação a plasma, corrosão, magnetita, hematita, indústria metal-mecânica, aço AISI 1045

Tratamentos de superfície, de modo geral, aumentam a vida útil de peças e componentes ao melhorar determinadas propriedades de suas superfícies. Nesse contexto, a oxidação a plasma é um tratamento cujo efeito principal é aumentar a resistência à corrosão e diminuir o atrito da superfície. Já usada na indústria, a oxidação é comumente aplicada após um tratamento de nitretação ou carbonitretação a plasma, sendo que o primeiro tratamento confere à peça dureza superficial e resistência ao desgaste, complementando a resistência à corrosão proporcionada pela oxidação. Este tratamento duplo tem concreta aplicação na indústria, por exemplo, em peças de motores de automóveis e de sistemas hidráulicos e em moldes de injeção de alumínio e Zamac.

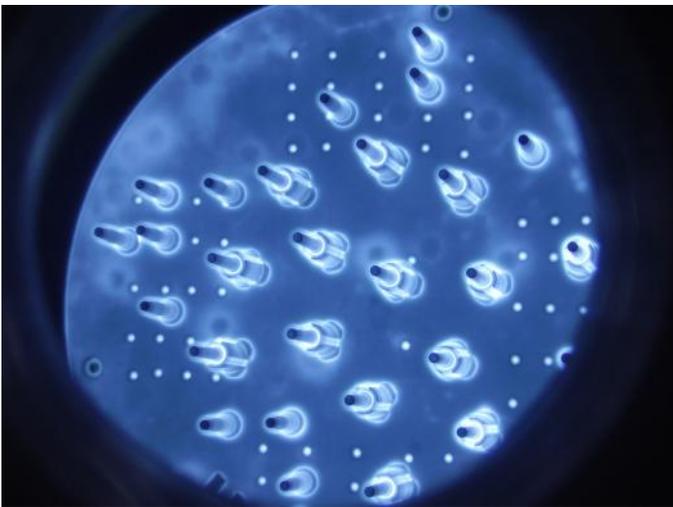


Figura 1. Processo de oxidação a plasma sendo realizado em pinos num reator industrial. Observe-se a cor azulada do plasma, típica dos processos de oxidação. (Fotografia cedida pela Plasmar Tecnologia)

Existem diversas receitas para realizar a oxidação a plasma em superfícies metálicas. Uma delas consiste na introdução de gás oxigênio, junto a outros gases, num reator a plasma. No equipamento, o gás é “ionizado”; ou seja, transformado em espécies de relativa alta energia, geralmente átomos de carga negativa ou positiva e radicais livres. Essas espécies bombardeiam a peça que se deseja tratar até penetrar na sua superfície. Ali, reagem com o nitreto de ferro, presente no material devido à nitretação prévia, e formam novos compostos, os óxidos de ferro.

Um desses óxidos é a magnetita, que forma na superfície uma camada compacta e homogênea de cor cinza escuro. Ela é a responsável pelo efeito protetor contra a corrosão e o baixo coeficiente de atrito,

que permite, por exemplo, diminuir o uso de lubrificantes. A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é outro óxido de ferro que pode se formar durante uma oxidação. Por formar uma camada porosa, de baixa resistência à corrosão, elevado atrito e crescimento descontrolado, interessa eliminá-la do processo de oxidação. Em outras palavras, a oxidação sem hematita pode ser considerada uma oxidação ideal.

O grupo de pesquisa do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies na Universidade de Caxias do Sul tem realizado uma série de estudos sobre oxidação, visando controlar a formação de hematita. As pesquisas começaram em 2010, partindo de controvérsias encontradas na bibliografia quanto à formação da hematita e do interesse de empresas da região em aplicar processos de oxidação em peças como componentes de automóveis e moldes de injeção, principalmente.

A equipe de pesquisa construiu um reator a plasma pulsado de escala laboratorial e realizou processos de oxidação, precedidos de processos de nitretação, em amostras de aço AISI 1045. O material foi escolhido por ser usado por uma empresa da região de Caxias do Sul na fabricação de componentes mecânicos de amortecedores de veículos. À mistura de gases da oxidação (oxigênio e nitrogênio) foi acrescentado o hidrogênio em porcentagens de 0, 5, 10, 15, 20 e 25%. As camadas superficiais que resultaram modificadas pelo processo foram caracterizadas usando diversas técnicas (XRD, microscopia eletrônica de varredura, XPS).

Os resultados mostraram uma clara relação entre a concentração do hidrogênio no plasma e a formação de hematita e magnetita: quanto mais hidrogênio, menos hematita e mais magnetita. Com 25% de hidrogênio, a oxidação chegou a seu ponto máximo de otimização ao formar uma camada livre de hematita e completamente composta por magnetita.

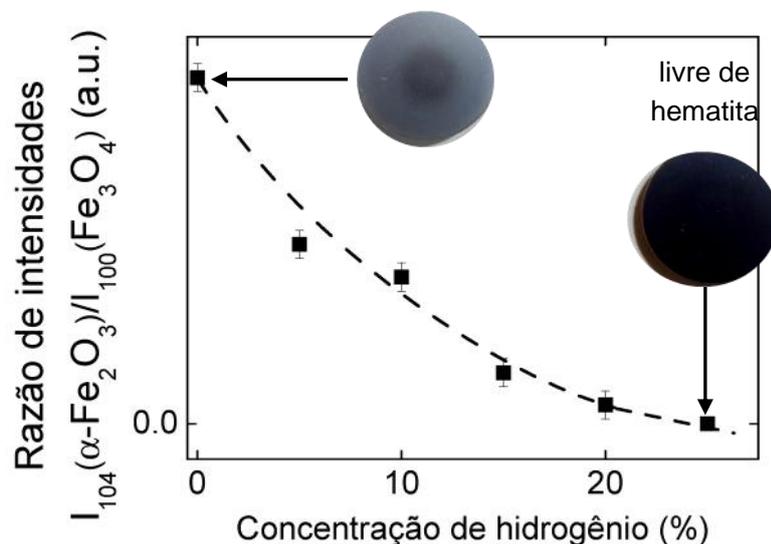


Figura 1. Gráfico da razão de intensidades da hematita e magnetita em função da concentração de hidrogênio. Nas fotografias, podem ser vistas as amostras após oxidação sem hidrogênio (superfície cinza) e com 25% de hidrogênio (superfície preta).

A pesquisa mostrou cientificamente a possibilidade de controlar com precisão a formação de hematita e de magnetita na oxidação a plasma pulsado de ligas ferrosas e, portanto, a possibilidade de se obter tratamentos de oxidação mais eficientes no que diz respeito à resistência à corrosão e baixo atrito.

Com os resultados obtidos, a pesquisa pode contribuir à ampliação do uso dos tratamentos de superfície a plasma, cujas vantagens técnicas e ambientais são bastante conhecidas. No caso da oxidação a plasma, em particular, ela pode ser uma alternativa ao “cromo duro” quando usado como tratamento anti-corrosão. De modo geral, a diferença de ambos os processos no impacto ambiental reside na matéria prima usada e nos resíduos gerados. Enquanto a oxidação a plasma usa apenas gases do ar e não gera resíduos, o cromo duro usa substâncias tóxicas, gerando efluentes que precisam ser tratados.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Materiais da UCS.

Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS.

Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da PUC-Rio.

#### Empresas

Plasmar Tecnologia

Fábrica Nacional de Amortecedores (FNA)

### Prof. Carlos Alejandro Figueroa.

Pesquisador da seção UCS do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. E-mail: [carlos.cafiguer@gmail.com](mailto:carlos.cafiguer@gmail.com)

Doutor em Física pela UNICAMP (2004), onde também fez o pós-doutorado, tem graduação em Ciências Químicas pela *Universidad de Buenos Aires* – UBA (2000). De 2003 e 2004, foi pesquisador convidado na ANSTO (Sidney, Austrália), onde se especializou em nitretação a plasma de alta tensão. É professor e pesquisador do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da UCS e sócio-diretor da Plasmar Tecnologia, empresa dedicada a equipamentos e processos de engenharia de superfícies por plasma. Atuou como gerente Técnico e Comercial da Plasma-LIITS, empresa de nitretação por plasma, incubada na Unicamp (2004-2008). Ganhou os prêmios Siemens de Ciência e Tecnologia, modalidade Energia (2008), Santander de Ciência e Inovação, categoria Indústria (2007) e Aga-Linde à Liderança em Tecnologias de Tratamento Térmico (2006). É autor de quatro patentes e mais de 50 artigos publicados em revistas internacionais indexadas e com revisão por pares. Tem experiência na área de materiais, com ênfase no tratamento de superfícies metálicas a plasma, atuando principalmente nos seguintes temas: nitretação a plasma pulsado, revestimentos duros e propriedades físico-químicas e mecânicas de superfícies.



#### Para saber mais.

A.C. Rovani, R.R. Fischer, F. Cemin, F.G. Echeverrigaray, R. L. O. Basso, C. L. G. Amorim, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, C. A.C. Figueroa. **Effect of hydrogen on plasma post-oxidation of ferrous alloys**. Scripta Materialia, v. 62, p. 863-866, 2010. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.02.024>

Ane Cheila Rovani. **Efeito do hidrogênio e mecanismos na pós-oxidação por plasma pulsado de ligas ferrosas nitretadas** [dissertação]. Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2010. Disponível em:

[http://tede.ucs.br/tde\\_arquivos/6/TDE-2011-04-15T120139Z-466/Publico/Dissertacao%20Ane%20Cheila%20Rovani.pdf](http://tede.ucs.br/tde_arquivos/6/TDE-2011-04-15T120139Z-466/Publico/Dissertacao%20Ane%20Cheila%20Rovani.pdf)

## Plasma atmosférico por micro-ondas: um método eficiente para nitretação de cerâmicas

Raquel Milani e Janete Eunice Zorzi

Programa de Pós-Graduação em Materiais (PGMAT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Palavras-chave: zircônia, nitreto de zircônio, plasma atmosférico por micro-ondas, dureza, microeletrônica, moldes e ferramentas

Na busca por materiais superiores que melhorem o desempenho de objetos cotidianos de diversos ramos da indústria, a engenharia de superfícies oferece a possibilidade de combinar, em uma mesma peça, as características desejáveis de dois materiais diferentes, um no corpo e outro na superfície. Nesse contexto, no grupo de pesquisa do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies na Universidade de Caxias do Sul realizamos um trabalho com o objetivo de obter uma camada de nitreto de zircônio (ZrN) sobre um corpo de zircônia (ZrO<sub>2</sub>). Quando a zircônia é recoberta com um filme de nitreto de zircônio, encontra muitas aplicações, como contatos em circuitos que operam em altas temperaturas, por exemplo.

A zircônia é um material de alta dureza e alta tenacidade à fratura. Por ser uma cerâmica, a zircônia é um material isolante elétrico e não sofre oxidação. Por essa e outras propriedades, essa cerâmica vem sendo estudada e utilizada, entre outras aplicações, na fabricação de facas, tesouras e cortadores, pinos e capas para implantes dentários, ferramentas de corte, sensores de gases, células de combustível, refratários e jóias.

Durante o processo de sinterização, etapa final do processo de fabricação de peças de cerâmica, a zircônia passa por mudanças na sua microestrutura que geram uma variação de volume da ordem de 5%. No resfriamento da peça sinterizada, esta variação de volume pode provocar sua fratura. Para evitar este problema, no estudo em questão utilizamos zircônia parcialmente estabilizada com ítria (3Y-PSZ), material cuja tenacidade à fratura varia entre 6 a 12 (MPa) m<sup>1/2</sup>, o que é quase duas vezes maior do que a de outras cerâmicas avançadas.

O nitreto de zircônio é um material de alta dureza - tipicamente, 15 GPa na escala Vickers - e boa resistência ao desgaste e à corrosão. É bom condutor de calor e eletricidade e apresenta estabilidade térmica muito alta, mantendo suas propriedades em temperaturas elevadas. Além disso, possui uma bela cor dourada. A formação de nitreto de zircônio na superfície da zircônia por nitretação possui muitas aplicações, como revestimento protetor de ferramentas de corte e em moldes, como barreira a difusão e como contatos elétricos. Não menos importante, existe a aplicação como revestimento decorativo, cuja cor dourada pode ser variada alterando o conteúdo de oxigênio na mistura gasosa.

O nitreto de zircônio pode ser depositado como filme ou obtido por um processo de nitretação realizado no substrato de zircônia. No segundo caso, a adesão entre o corpo e a camada superficial é superior, uma vez que a camada de nitreto de zircônio cresce a partir da própria matriz de zircônia, minimizando assim as tensões entre os dois materiais.

Dado o interesse suscitado pelo nitreto de zircônio, diversas técnicas foram usadas para tentar produzi-lo em laboratório, tais como nitretação térmica, nitretação a plasma DC, nitretação a laser e métodos de deposição de filmes finos.

Em nossa pesquisa, escolhemos a nitretação a plasma a pressão atmosférica por ser uma técnica que é realizada em alta temperatura, necessária para a nitretação da zircônia. As dificuldades de controle dos parâmetros do processo, inerentes ao plasma atmosférico, foram resolvidas gerando o plasma por meio de uma fonte de micro-ondas, num equipamento do *Laboratoire de Science et Génie des Surfaces* de Nancy (França), esquematizado na figura 1. A nitretação se desenvolveu numa taxa de 4 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) por minuto, valor superior aos obtidos por outras técnicas de nitretação e reportados na literatura.

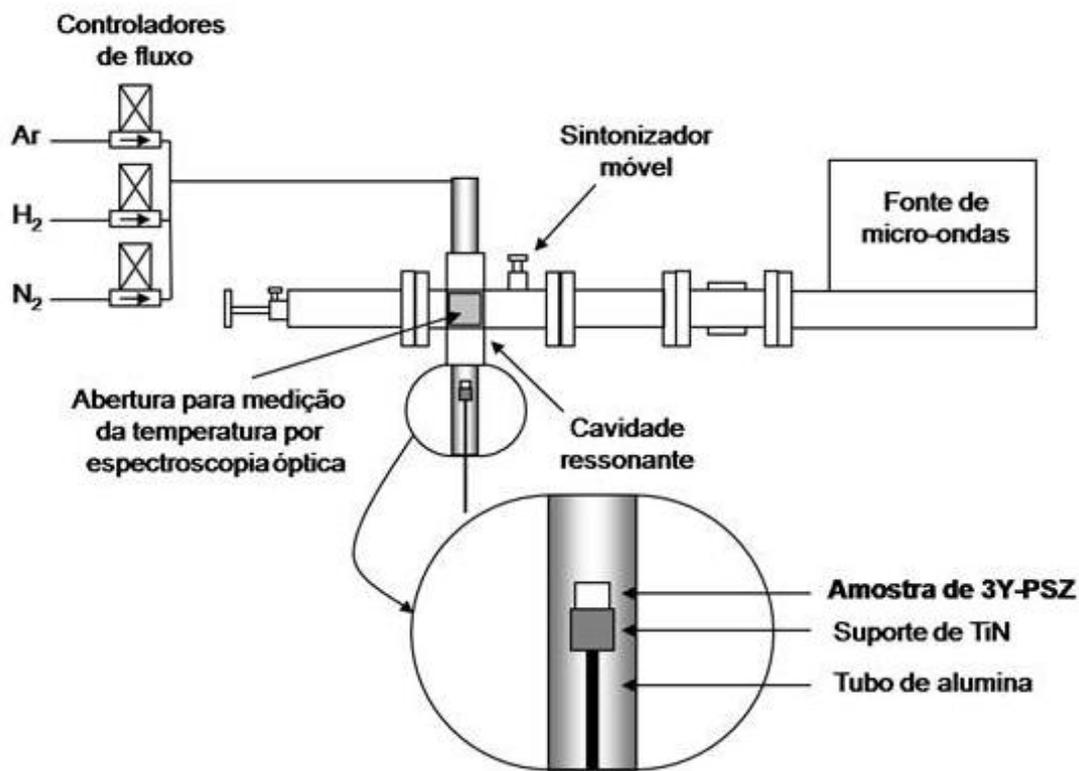


Figura 1. Esquema do equipamento de nitretação em plasma de micro-ondas a pressão atmosférica utilizado neste trabalho. Na ampliação podemos observar a posição da amostra de 3Y-PSZ cuja distância em relação ao plasma pode ser controlada pelo suporte de TiN e pelo tubo de alumina.

As amostras obtidas após a nitretação a plasma apresentaram uma coloração dourada. As propriedades morfológicas, mecânicas e físico-químicas da camada nitretada foram caracterizadas por diversas técnicas (microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura [figura 2], difração de raios X, microindentação, perfilometria elementar por reação nuclear ressonante, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X, espectrometria de massas de íons e espécies neutras secundárias). Quanto à dureza, observamos

na camada de nitreto de zircônio um aumento de 50% com relação ao corpo de zircônia após 60 e 120 minutos de nitretação.

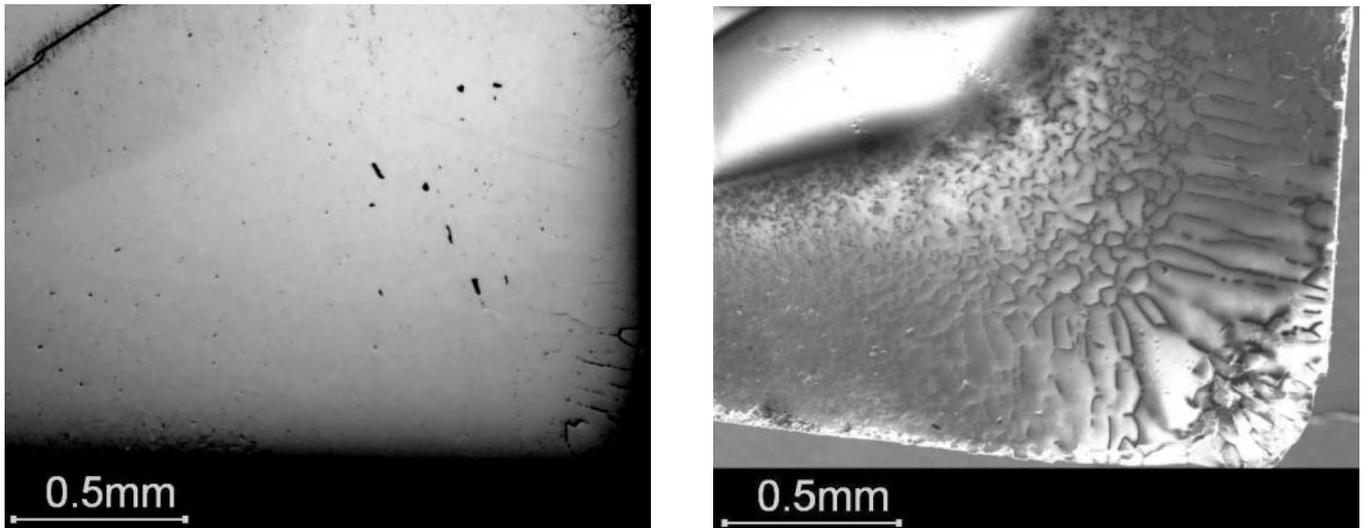


Figura 2. (a) Imagem obtida no microscópio óptico da  $ZrO_2$  nitretada. (b) Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da  $ZrO_2$  nitretada. Pode-se ver a espessura e a microestrutura da zona de reação.

Como conclusão, foi comprovada a efetividade da técnica de nitretação a plasma atmosférico por micro-ondas para a geração de uma camada de nitreto de zircônio, com ótima adesão ao substrato de zircônia. A possibilidade de obtenção deste material compósito abre possibilidades para sua aplicação, entre outras, para proteção de ferramentas industriais e moldes, como contato eletrônico em circuitos integrados e com função decorativa.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Materiais da UCS.

Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS.

#### Outros laboratórios

*Laboratoire de Science et Génie des Surfaces - Institut Jean Lamour - École des Mines de Nancy (França).*

### Prof. Janete Eunice Zorzi.

Pesquisadora da seção UCS do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. **E-mail:** [jezorzi@ucs.br](mailto:jezorzi@ucs.br)

Possui doutorado em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais também pela UFRGS e graduação em Engenharia Química pela Universidade de Caxias do Sul (UCS). É professora na graduação e pós-graduação do PGMAT da UCS. Desenvolve pesquisa nos seguintes temas, principalmente: cerâmicas avançadas, alumina, carboneto de boro, tungstato de zircônio, zircônia, recobrimentos duros em cerâmicas avançadas, moldagem por injeção em baixa pressão, molas cerâmicas e cerâmica vermelha.



**Para saber mais.**

R. Milani, R.P. Cardoso, T. Belmonte, C. A. Figueroa, C. A. Perottoni, J. E. Zorzi, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol. **Nitriding of yttria-stabilized zirconia in atmospheric pressure microwave plasma.** Journal of Materials Research, v. 24, p. 2021 – 2028, 2009. Resumo disponível em: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2009.0245>

R. Milani, R. F. de Lorenzi, G. V. Soares, C. A. Figueroa, R. P. Cardoso, T. Belmonte, I. J. R. Baumvol, C. A. Perottoni, J. E. Zorzi. **Dureza e resistência ao desgaste da camada de ZrN formada por nitretação a plasma sobre zircônia parcialmente estabilizada com ítria.** Cerâmica, v. 56, p. 300 – 304, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v56n339/a1456339.pdf>

R. Milani. **Nitretação a plasma de zircônia parcialmente estabilizada** [dissertação]. Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2009. Disponível em: [http://tede.uces.br/tde\\_arquivos/6/TDE-2009-09-10T082753Z-292/Publico/Dissertacao%20Raquel%20Milani.pdf](http://tede.uces.br/tde_arquivos/6/TDE-2009-09-10T082753Z-292/Publico/Dissertacao%20Raquel%20Milani.pdf)

## Caracterização de nanomateriais por feixe de íon

Maurício Sortica, Dario Sanchez e Pedro L. Grande

Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física  
da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Palavras-chave: nanotecnologia, nanociência, análise de materiais, feixe de íons

Feixes de íons têm sido muito utilizados para caracterizar superfícies ou materiais próximos da superfície. Em particular, a técnica de espalhamento de íons com energias médias (MEIS, do inglês *medium energy ion scattering*) é uma técnica de análise poderosa, com a qual é possível determinar a composição e a concentração dos elementos presentes na amostra e também a espessura de camadas ultrafinas, com resolução subnanométrica. Por essa razão, esta técnica vem sendo muito usada nos últimos anos para a caracterização de nanoestruturas.

### A técnica MEIS

A técnica MEIS se baseia no princípio de espalhamento de íons. O experimento consiste em um feixe de próton ou de hélio ionizado, acelerados com uma energia bem definida, que incide na amostra que se deseja analisar. Alguns desses íons irão colidir com os átomos que compõem o material e serão desviados na direção onde está o detector. Esse processo de colisão é chamado de espalhamento, conforme ilustrado na figura 1.

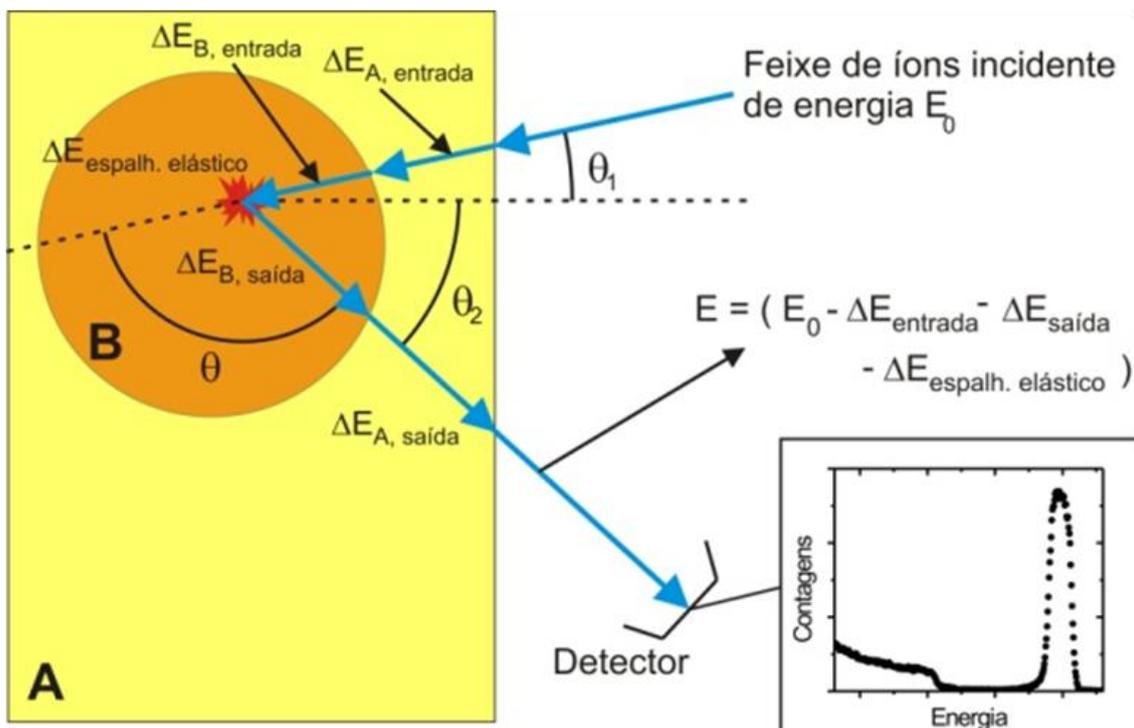


Figura 1. Ilustração do processo de espalhamento de íons em uma amostra de uma composição química "A" contendo nanoestruturas de uma composição "B".

O detector mede a energia dos íons espalhados e, no final, temos um espectro de contagem de íons espalhados por energia. Através desse espectro, é possível obter várias informações a respeito do material analisado. Se o material é composto por dois elementos químicos, os íons espalhados no elemento mais leve perderão mais energia do que os íons espalhados no elemento mais pesado. Dessa maneira, consegue-se identificar os elementos presentes em uma amostra. Além disso, antes de serem espalhados, os íons perdem energia ao penetrarem no material. Assim, um íon espalhado na superfície da amostra terá mais energia do que um íon espalhado no mesmo elemento dentro da amostra. Dessa forma, se pode obter a espessura do filme que contém o mesmo elemento. Através da intensidade dos espectros de cada elemento, é possível determinar as concentrações dos elementos que contém a amostra.

A alta resolução da técnica MEIS se deve a seu sistema de detecção eletrostático, que é ilustrado na figura 2. Esse sistema é composto por um conjunto de placas toroidais, com uma tensão aplicada. Variando a tensão, seleciona-se o intervalo de energias a ser detectado. Além disso, o detector possui uma abertura angular de 30 graus. Portanto, o resultado é um espectro de energias para todo o intervalo de ângulos de espalhamento, chamado de espectro 2D. Selecionando o ângulo desejado, se obtém o espectro de contagens por energia, espectro 1D de energias.

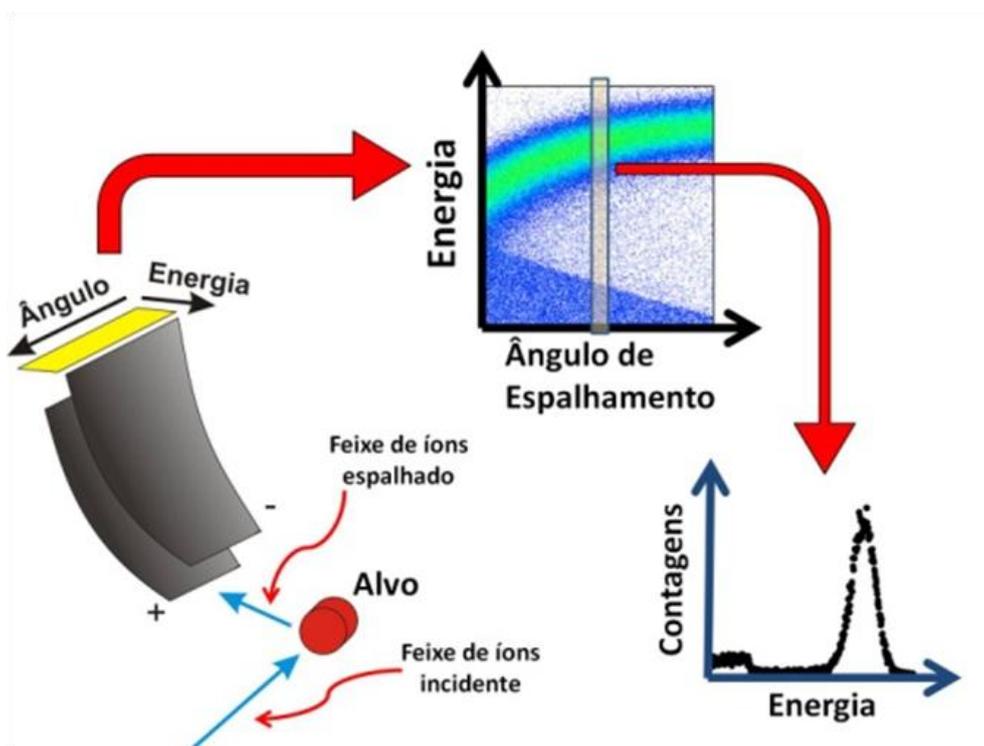


Figura 2. Esquema do sistema de detecção do MEIS.

### Caracterização de nanoestruturas

Devido à alta resolução da técnica MEIS, que pode ser menor do que 1 nanometro, ela é capaz de analisar materiais com dimensões nanométricas e por isso é uma ferramenta poderosa para a nanotecnologia. Com MEIS, é possível determinar a forma, a distribuição de tamanhos de nanopartículas e a densidade de nanopartículas em uma superfície ou interface. A figura 3 mostra um espectro de MEIS com feixe de  $H^+$  em diferentes amostras de ouro, para ilustrar a sensibilidade da técnica em distinguir as formas e tamanhos

de nanoestruturas.

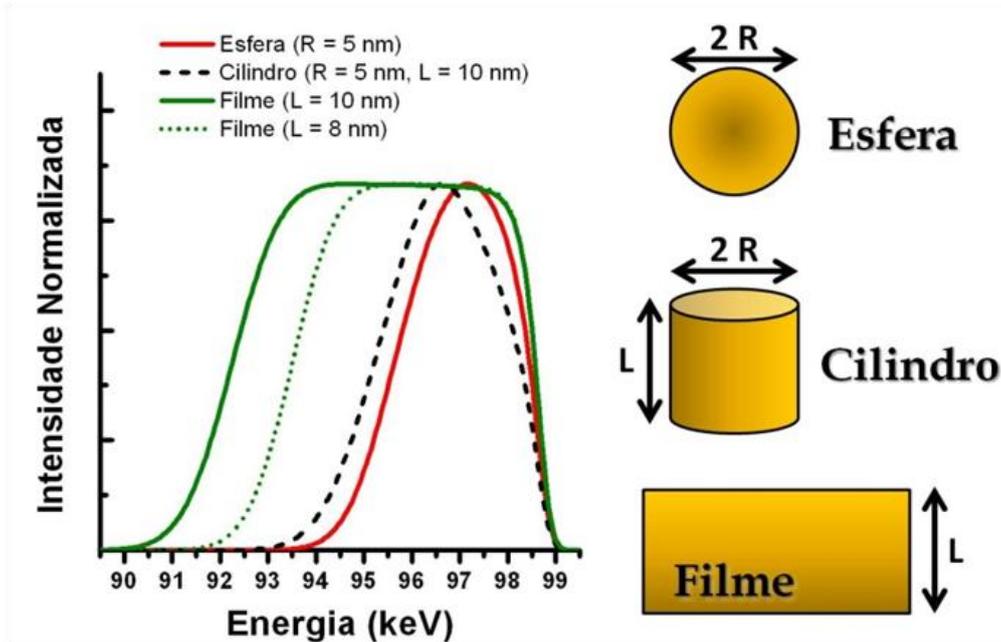


Figura 3. Espectro de MEIS com feixe de  $H^+$  para diferentes nanoestruturas de ouro: nanopartículas esféricas e cilíndricas e dois filmes nanométricos.

Mas o grande poder da técnica está em determinar o perfil de concentração dos elementos dentro das nanoestruturas. Em geral isso não pode ser obtido por outras técnicas experimentais. Para obter o máximo possível de informações de um material nanoestruturado a partir de um espectro de MEIS, é necessário combinar a técnica MEIS com outras técnicas experimentais e utilizar um software para simulação de espectros de MEIS. Através da comparação entre o espectro simulado e o espectro experimental, pode-se determinar as características desejadas da amostra.

No Instituto de Física da UFRGS, desenvolvemos o software *PowerMeis*, para simular espectros de MEIS para qualquer tipo de amostra nanoestruturada. Com o uso desse software, desenvolvemos uma metodologia para estudo de superfícies e interfaces nanoestruturadas, assim como o estudo de nanocristais compostos do tipo núcleo-casca, ou seja, aqueles que têm composição diferente em seu miolo da verificada na camada superficial.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

#### Outros laboratórios

*Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS)*, Coréia do Sul.

*National Isotope Centre no GNS Science*, Nova Zelândia.

**Prof. Pedro Luis Grande.**

Pesquisador da seção UFRGS do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies. **E-mail: grande@if.ufrgs.br**

Possui graduação (1985) e doutorado (1989) em Física pela UFRGS e pós-doutorado no Instituto Hahn-Meitner, da Alemanha (1993). Atualmente é professor da UFRGS e coordenador do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. É autor de mais de 120 artigos publicados em revistas internacionais indexadas e com revisão por pares. Tem experiência na área de Física, com ênfase em processos de colisão e interações de átomos e moléculas, atuando principalmente nos seguintes temas: perda de energia (*energy loss*), implantação iônica, análise e modificação de materiais por feixes iônicos.

**Para saber mais.**

Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Site oficial: <http://implantador.if.ufrgs.br>

M. A. Sortica, P.L. Grande, G. Machado, L. Miotti. **Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering.** Journal of Applied Physics, v. 106, 114320 (2009). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3266139>.

MEIS - The Medium Energy Ion Scattering Facility. Site com conteúdo sobre MEIS: <http://www.dl.ac.uk/MEIS/>

## Técnicas de perfilometria: como PIXE se compara a NRP e MEIS?

Johnny F. Dias

Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física  
da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Palavras-chave: raios X, reação nuclear, análise de materiais, nanotecnologia

Técnicas baseadas em feixes de íons, como NRP (*nuclear reaction profiling*) e MEIS (*medium energy ion scattering*), são as principais técnicas para estudo de perfilometria (determinação da espessura de filmes) de filmes ultrafinos, em geral, e óxidos em particular. Outras técnicas como RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*) e PIXE (*particle-induced X-ray emission*) têm sido usadas para estudo de filmes finos através de medidas simultâneas.

No trabalho descrito neste artigo, verificamos as potencialidades da técnica PIXE como uma ferramenta analítica para medida da espessura de filmes ultrafinos em escala nanométrica. Para isto, diferentes filmes finos de óxido ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{LaScO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 2 a 60 nanômetros (nm), foram crescidos em silício (Si) cristalino. Comparamos as medidas da espessura dos filmes obtidas por PIXE, realizadas com feixe de prótons de energia de 0,4 e 2,0 mega elétron-volt (MeV), por MEIS, com feixe de prótons de 40 e 200 quilo elétrons-volt (keV), e por NRP, com prótons de 991,9 keV.

Os resultados estão apresentados na Tabela 1. Para amostras de estrutura simples estudadas neste trabalho, os resultados indicam que PIXE fornece espessuras compatíveis às obtidas com NRP e MEIS. No entanto, em alguns casos, a análise por PIXE torna-se difícil, em particular quando elementos com massas semelhantes estão envolvidos, cujos picos de raios-X se sobrepõem. Para tais casos, MEIS e NRP apresentam vantagens com relação a PIXE.

filme	energia do próton (keV)	detectores de PIXE	PIXE (nm)	MEIS (nm)	NRP (nm)	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho^*$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho^{**}$ ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{HfO}_2$	2.000	ambos	$2,5 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,1$	-	9,7	9,7	5,4
$\text{LaScO}_3$	2.000	ambos	$9,6 \pm 3,0$	$7,0 \pm 0,6$	-	4,1	4,0	2,7
$\text{LaAlO}_3$	2.000	HPGe	$8,2 \pm 1,9$	$7,8 \pm 0,4$	-	4,6	4,3	2,6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	400	Si(Li)	$8,3 \pm 2,1$	-	$8,8 \pm 0,4$	3,7	4,0	1,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.000	Si(Li)	$20,4 \pm 6,7$	-	$8,8 \pm 0,4$	3,7	4,0	1,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	400	Si(Li)	$54,2 \pm 8,9$	-	$44,4 \pm 2,2$	3,7	4,0	1,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.000	Si(Li)	$56,9 \pm 8,8$	-	$44,4 \pm 2,2$	3,7	4,0	1,9

Tabela 1. Comparação das espessuras dos filmes obtidas por PIXE, MEIS e NRP. As densidades  $\rho$  foram obtidas das simulações feitas com o SIMULMEIS e com o SPACES para os espectros de MEIS e curvas de excitação de NRP, respectivamente.

Os resultados para  $\text{HfO}_2$  e  $\text{LaScO}_3$  foram obtidos de experimentos em que ambos os detectores, de Si (Li) e HPGe, foram utilizados. As energias do feixe de próton correspondem às energias usadas nos experimentos de PIXE. Neste caso, as incertezas representam o desvio padrão (ao nível de 68%) dos dados de PIXE, convoluídas com as incertezas provenientes do processo de ajuste dos espectros de raios-X. As densidades  $\rho^*$  para  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{LaScO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram medidas por outras técnicas, enquanto  $\rho^{**}$  são os valores calculados pelo programa SRIM.

O uso combinado das diferentes técnicas de análise baseadas em feixes de íons tem sido largamente empregado no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS na análise de tecidos orgânicos, alimentos e bebidas (erva mate, vinhos) usando além do PIXE, RBS, a técnica de microPIXE, que consiste no emprego de feixes de dimensões micrométricas na análise das amostras.

### Participaram da pesquisa:

#### Laboratórios associados ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies

Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

#### Prof. Johnny Ferraz Dias.

Pesquisador do Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies – seção UFRGS. E-mail: [jfdias@if.ufrgs.br](mailto:jfdias@if.ufrgs.br)

Possui bacharelado em Física (1986) e mestrado em Física Nuclear (1989), ambos pela USP, e doutorado em Ciências Físicas pela *Universiteit Gent* (1994), localizada na Bélgica. Entre 2007 e 2008 realizou pós-doutorado no *Louisiana Accelerator Center*, pertencente à *University of Louisiana at Lafayette*, nos Estados Unidos. É professor associado do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e trabalha no Laboratório de Implantação Iônica, sendo o coordenador dos aceleradores desse laboratório. Tem experiência na área de Física Fotonuclear e Física do Estado Sólido, com ênfase em processos de interações de íons e moléculas com a matéria. Atualmente, realiza trabalhos tanto em física básica como em física aplicada utilizando principalmente as técnicas PIXE, Micro-PIXE, RBS, RBS canalizado, NRA e MEIS.



#### Para saber mais.

C. E. I. Dos Santos, S. M. Shubeita, L. Amaral, P. L. Grande, J. F. Dias. **Depth profiling techniques: how PIXE compares to NRP and MEIS?**, X-Ray Spectrometry, v.40, p. 157 (2011). Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/xrs.1327/full>



Instituto Nacional  
de Engenharia  
de Superfícies