

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

***ESTUDO DE DESCARGAS ELÉTRICAS PARA TRATAMENTO DE  
SUPERFÍCIES METÁLICAS POR TÉCNICAS DE  
ESPECTROMETRIA DE MASSAS***

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

**PAOLA EGERT**

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 1995.

**ESTUDO DE DESCARGAS ELÉTRICAS PARA TRATAMENTO DE  
SUPERFÍCIES METÁLICAS POR TÉCNICAS DE  
ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

**PAOLA EGERT**

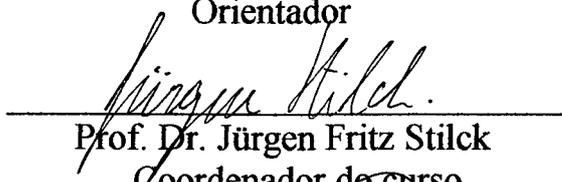
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE

**MESTRE EM CIÊNCIAS**

ESPECIALIDADE FÍSICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
ORIENTADOR E DEMAIS MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

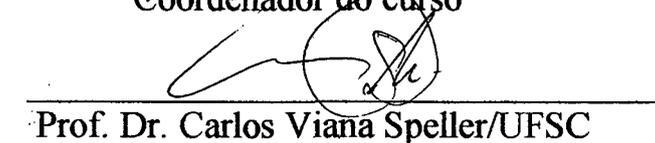


Prof. Dr. Carlos Viana Speller  
Orientador

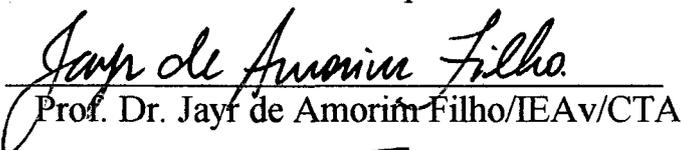


Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck  
Coordenador do curso

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Carlos Viana Speller/UFSC



Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho/IEAv/CTA



Prof. Dr. Enio Bueno Pereira/UFSC-INPE

## **AGRADECIMENTO**

**Ao prof. Carlos V. Speller, pela dedicação e amizade oferecidas bem como pela sua brilhante orientação, possibilitando o alcance dos objetivos propostos no trabalho.**

## RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo qualitativo de uma descarga elétrica utilizada para tratamento de superfícies metálicas. O tratamento destas superfícies é realizado através do processo de nitretação, e a técnica de análise utilizada é a espectrometria de massa. Através desta, estudos de espécies neutras são realizados em regime de descarga elétrica na mistura gasosa  $N_2-H_2-O_2$ , bem como  $N_2-H_2$  e  $N_2-O_2$  ( misturas complementares ). Espécies neutras presentes, bem como seus comportamentos quando a concentração de oxigênio varia de 0 a 5%, são analisados. Desta forma, obtém-se resultados referentes a presença de impurezas de oxigênio nas descargas.

Além dos resultados obtidos pela técnica de espectrometria de massa relacionados ao plasma, o estudo apresenta correlações dos mesmos com os resultados obtidos através da microscopia eletrônica relacionados às amostras nitretadas.

A apresentação deste trabalho possui a seguinte distribuição:

**Capítulo 1:** apresenta discussões sobre a nitretação por plasma, técnica da espectrometria de massa, propriamente dita, e objetivos do trabalho.

**Capítulo 2:** apresenta a teoria da descarga elétrica, objeto do presente estudo. O capítulo apresenta também a teoria da espectrometria de massa, juntamente com uma descrição do aparelho ( espectrômetro quadripolar ).

**Capítulo 3:** traz a descrição do dispositivo experimental, tanto do reator onde é efetuada a nitretação, quanto da câmara de análise onde encontra-se o espectrômetro de massa.

**Capítulo 4:** apresenta os resultados obtidos nas três misturas (  $N_2-H_2-O_2$ ;  $N_2-O_2$ ;  $N_2-H_2$  ), separadamente.

**Capítulo 5:** analisa o comportamento das espécies neutras, individualmente, formadas ou não no plasma.

**Capítulo 6:** traz as conclusões do estudo, com sugestões para trabalhos futuros.

## ABSTRACT

In the present work, a qualitative study of an electrical discharge for the treatment of metallic surfaces by ion nitriding process is presented. Mass spectrometry technique is used to identify the neutral chemical composition during the nitriding process. The study is carried out in a  $N_2-H_2-O_2$  mixture, as well as in  $N_2-H_2$  and  $N_2-O_2$  ( complementary mixtures ). Neutral species and their respective behavior were investigated for oxygen concentrations varying in the range 0-5%, by this way, the oxygen impurity influence could be investigate.

The results thus obtained for the plasma by mass spectrometry were correlated with those yielded in a parallel study for the sample microstructure, investigated by microscopy and X-ray diffraction.

The presentation of this work is as follows:

**Chapter 1:** the discussion about the plasma used for the nitriding process, the mass spectrometry technique, and the objectives of this work are presented.

**Chapter 2:** presents the theory of the electrical discharge, aim of the present study. This chapter includes also the theory of the mass spectrometry, along with the description of the instrument (quadrupole spectrometer).

**Chapter 3:** description of the experimental apparatus, including the reactor used for the nitriding process and the analysis chamber which contains the mass spectrometer.

**Chapter 4:** the results obtained in the three gas mixtures ( $N_2-H_2-O_2$ ,  $N_2-H_2$  and  $N_2-O_2$ ) are presented separately.

**Chapter 5:** in this chapter, the behavior of each neutral specie is analysed, whether formed or not in the plasma.

**Chapter 6:** the conclusions are presented with suggestions for future work.

## SUMÁRIO

### Capítulo 1: Introdução

<b>1 Nitretação.....</b>	<b>01</b>
1.1 O plasma da nitretação.....	01
<b>2 A escolha da técnica.....</b>	<b>02</b>
2.1 Vantagens e desvantagens da espectrometria de massa.....	02
2.2 Estudos anteriores.....	03
<b>3 Objetivos do estudo.....</b>	<b>03</b>

### Capítulo 2: Teoria

<b>1 A descarga elétrica de corrente contínua ( c.c. ).....</b>	<b>05</b>
1.1 Introdução.....	05
1.2 A descarga elétrica.....	05
1.2.1 Tipos de descargas.....	05
1.2.2 Arquitetura da descarga.....	07
1.2.2.1 A região luminescente.....	07
1.2.2.2 A região catódica.....	08
1.2.2.3 A região anódica.....	08
1.2.3 Reações no plasma.....	08
# A região luminescente.....	08
# A região catódica.....	10
<b>2 A espectrometria de massa.....</b>	<b>11</b>
2.1 Uma técnica para diagnósticos em plasma.....	11
2.2 O espectrômetro de massa.....	11
2.2.1 Introdução.....	11
2.2.2 A fonte de íons.....	12
2.2.2.1 A ionização das espécies.....	14
2.2.2.2 Ionização dupla e curvas de secção de choque.....	15
2.2.2.3 Fragmentação.....	16
2.2.3 O analisador quadripolar.....	18
2.2.4 O detector.....	19
2.3 Interpretação de um espectro.....	20

### Capítulo 3: Dispositivo Experimental

<b>1</b>	<b>Esquema geral da experiência</b> .....	21
1.1	Introdução.....	21
1.2	Condições experimentais típicas.....	25
	# Características da descarga.....	25
<b>2</b>	<b>Câmara do plasma</b> .....	26
2.1	Esquema da câmara.....	26
2.2	Limpeza.....	27
2.3	Bombeamento na câmara.....	28
2.4	Obtenção das mituras.....	29
	# N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> .....	30
	# N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> .....	31
	# N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> .....	32
2.5	Temperatura da amostra.....	33
<b>3</b>	<b>Câmara de análise</b> .....	33
3.1	O esquema da câmara.....	33
3.2	Bombeamento nas câmaras.....	35
3.3	Extração e transporte das partículas do plasma.....	36
<b>4</b>	<b>Procedimento experimental</b> .....	37
<b>5</b>	<b>Calibração</b> .....	37
<b>6</b>	<b>Considerações sobre erros e correções</b> .....	38

### Capítulo 4: Resultados

<b>1</b>	<b>Mistura N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub></b> .....	40
1.1	Considerações iniciais.....	40
1.1.1	Evolução das intensidades relativas.....	40
1.1.2	Separação das espécies com mesmo valor m/z.....	41
1.1.3	Identificação através do potencial de ionização.....	41
1.2	Observações sobre a descarga.....	42
1.2.1	m/z=18.....	42
1.2.2	m/z=17.....	43
1.2.3	m/z=16.....	44
1.2.4	m/z=15.....	45
1.2.5	m/z=14.....	45
1.2.6	m/z=30.....	46
1.2.7	m/z=44.....	47
1.2.8	m/z=2.....	47
1.2.9	m/z=32.....	48
<b>2</b>	<b>Mistura N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub></b> .....	51

2.1	Considerações iniciais.....	51
2.2	Observações sobre a descarga.....	51
2.2.1	m/z=18.....	52
2.2.2	m/z=17.....	52
2.2.3	m/z=16.....	52
2.2.4	m/z=15.....	53
2.2.5	m/z=14.....	53
2.2.6	m/z=30.....	53
2.2.7	m/z=44.....	54
2.2.8	m/z=32.....	54
3	Mistura N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> .....	57
3.1	Considerações iniciais.....	57
3.2	Observações sobre a descarga.....	57
3.2.1	m/z=18.....	58
3.2.2	m/z=17.....	58
3.2.3	m/z=16.....	58
3.2.4	m/z=15.....	58
3.2.5	m/z=14.....	59
3.2.6	m/z=30.....	59
3.2.7	m/z=44.....	59
3.2.8	m/z=2.....	59

### Capítulo 5: Análise e discussão

1	Síntese de monóxido de nitrogênio ( NO ).....	62
2	Hidrogênio ( H <sub>2</sub> ).....	64
3	Síntese de ( NH ).....	65
4	Síntese de ( NH <sub>2</sub> ).....	67
5	Síntese de ( NH <sub>3</sub> ) e ( OH ).....	69
6	Água ( H <sub>2</sub> O ).....	71
7	Síntese de nitrogênio atômico ( N ).....	73
8	Síntese de dióxido de carbono ( CO <sub>2</sub> ).....	75
9	Correlação (espectrometria de massa/microscopia eletrônica).....	78
10	O comportamento da descarga nas diferentes misturas.....	82

### Capítulo 6: Conclusão

1	Conclusão.....	83
2	Apêndice.....	84
3	Bibliografia.....	110

## Figuras

1	Curva característica da descarga luminescente.....	06
2	Distribuição do potencial numa descarga anormal.....	07
3	Curva para eficiência de ionização.....	13
4	Curva de secção de choque para ionização parcial de N <sub>2</sub> .....	15
5	Curva de secção de choque para ionização parcial de O <sub>2</sub> .....	15
6	Filtro quadripolar.....	18
7	Multiplicador de elétrons de dinodos.....	19
8	Multiplicador de elétrons channeltron.....	20
9	Esquema geral da experiência.....	22
9	Circuito elétrico.....	24
10	Câmara do plasma e porta-amostras.....	27
11	Câmara de análise.....	34
12	Curva de transmissão do espectrômetro de massa.....	36
13	Espectro da água.....	43
14	Pico m/z=17 no espectro residual.....	43
15	Espectro do nitrogênio.....	45
16	Pico m/z=14 no espectro residual.....	46
17	Curva da intensidade de hidrogênio versus sua concentração.....	61
18	Evolução da intensidade relativa de m/z=30 nas diferentes misturas.....	63
19	Evolução da intensidade relativa de m/z=2 nas diferentes misturas.....	64
20	Evolução da intensidade relativa de m/z=15 nas diferentes misturas.....	66
21	Evolução da intensidade relativa de m/z=16 nas diferentes misturas.....	68
22	Evolução da intensidade relativa de m/z=17 nas diferentes misturas.....	70
23	Evolução da intensidade relativa de m/z=18 nas diferentes misturas.....	72
24	Evolução da intensidade relativa de m/z=14 nas diferentes misturas.....	74
25	Evolução da intensidade relativa de m/z=44 nas diferentes misturas.....	76
26	Amostra nitretada ( N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> ).....	79
27	Amostra nitretada ( N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> ).....	81

# **CAPÍTULO 1**

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1. Nitretação

A nitretação constitui um processo de tratamento em peças metálicas que visa uma melhoria na superfície da mesma. Para a realização da nitretação, a peça é colocada a uma determinada temperatura em um meio contendo nitrogênio, onde mecanismos de reações produzem camadas de nitretos na superfície. Desta forma, adquire-se uma melhoria nas propriedades superficiais da peça, em aspectos como dureza, resistência à corrosão, etc...

##### 1.1. O plasma da nitretação

Diferentes técnicas são normalmente utilizadas na realização do processo da nitretação, como por exemplo, a nitretação gasosa, nitretação líquida, implantação iônica, etc. No entanto, a nitretação por plasma apresenta-se como a técnica mais adequada para tratamento de superfícies metálicas.

A nitretação por plasma apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas usadas no processo, tais como, redução do tempo de tratamento, geração insignificante de resíduos poluentes, menor consumo de gás e energia e facilidade de controle das variáveis envolvida. Entretanto, embora apresente vantagens, a ainda é um processo pouco conhecido. Pouco sabe-se sobre a composição química de uma descarga elétrica onde efetua-se a nitretação, o que torna o controle do processo uma tarefa muito difícil.

Em um plasma produzido por uma descarga elétrica, encontra-se uma grande variedade de componentes, como neutros estáveis e excitados, íons positivos e negativos, elétrons e fragmentos moleculares ( radicais ). O controle de processos de nitretação, depende fundamentalmente do estudo dos mecanismos reacionais envolvidos e, estes, por sua vez, de técnicas de diagnósticos cada vez mais sofisticadas.

Através de técnicas de análise de plasmas como a espectrometria de massa é possível identificar-se as espécies presentes neste plasma. De posse destes resultados, pode-se estudar o envolvimento dos diversos radicais com o processo da nitretação, bem como mecanismos envolvidos.

## 2. A escolha da técnica

### 2.1. Vantagens e desvantagens da espectrometria de massa

O estudo de descargas elétricas envolve a utilização de várias técnicas de diagnósticos tais como: espectrometria de massa, espectroscopia passiva ou de emissão, espectroscopia ativa ( absorção, fluorescência laser, optogalvanoscopia, actinometria )\*.

Com a utilização da espectrometria de massa, é possível estudar tanto espécies neutras quanto carregadas ( íons positivos e negativos ), que constituem o plasma da nitretação. Depois de identificadas as espécies presentes, pode-se fazer estudos de mecanismos de reações, determinação de constantes de reações, de potenciais de ionização, etc.

Embora esta técnica permita uma grande variedade de estudos e sua utilização nesta área seja cada vez maior, muitos trabalhos têm sido realizados no sentido de mostrar os problemas que a mesma pode apresentar. A técnica apresenta algumas limitações quando os estudos são referentes a constituintes carregados (íons positivos e negativos ) do plasma . O problema principal está relacionado com a extração de partículas carregadas da região de interesse para dentro do espectrômetro de massa. Normalmente, um orifício coletor, localizado entre a câmara de plasma e a do espectrômetro de massa, é utilizado. Quando íons são "capturados" através do mesmo, dependendo das condições de extração, eles podem sofrer perturbações alterando, seja sua identidade, seja sua concentração, seja ambos. Como consequência, tem-se medidas de populações de íons que não mais representam a região do plasma em estudo. No entanto, desde que todos os cuidados necessários sejam tomados, a técnica pode ser usada com margens de erro insignificantes.

No que se refere aos espectros de massa, pode-se afirmar que sua interpretação nem sempre é uma tarefa simples. A composição química de um plasma é complexa, particularmente quando este é formado em uma mistura gasosa contendo impurezas. Outra dificuldade presente está na obtenção de concentrações absolutas. Em geral, as intensidades são medidas relativamente a algum pico, e a própria escolha deste pico de referência deve ser feita com cuidado. Se a intensidade do pico de referência estiver correlacionada com um valor de pressão absoluta conhecido, pode-se, em alguns casos, determinar a pressão parcial para outros componentes da mistura e, portanto, das intensidades correspondentes. Além disso, pode ocorrer do pico conter mais de uma espécie, dificultando ainda mais sua interpretação.

---

\*Na maior parte das vezes, é necessário a utilização simultânea de várias técnicas com vista a separação dos diversos mecanismos reacionais envolvidos nas descargas elétricas.

## 2.2. Estudos anteriores

Pode-se dizer que a espectrometria de massa começou a ser utilizada, em estudos de descargas elétricas, no início do século [ 1-4 ]. Embora os estudos realizados, desde então, tenham perseguido os mais diversos objetivos, de um modo geral a busca refere-se a diagnósticos de plasma ( determinação da composição química ), ou a problemas relacionados com a própria técnica de análise.

Muitos estudos foram realizados para investigar problemas relacionados com a **extração de partículas carregadas** ( íons ) do plasma [ 5-10 ]. Estes trabalhos mostram os efeitos causados na região da bainha quando um orifício é utilizado como "coletor" dos íons do plasma. Problemas referentes ao interior do orifício de extração são estudados, relacionados a parâmetros como diâmetro e comprimento do orifício, pressão e natureza do gás no interior do mesmo e massa dos íons.

Através da espectrometria de massa, estudos de **reações ocorrendo no plasma** também são realizados. Recentemente resultados sobre a dissociação de nitrogênio foram obtidos em uma descarga elétrica de corrente contínua c.c. [ 11 ].

No que se refere a **reações plasma/superfície**, estudos em uma descarga de rádio frequência ( rf ) indicam os íons como sendo os principais responsáveis pela nitretação [ 12 ]. Em estudos posteriores sobre neutros, a espectrometria de massa mostrou a importância também destas espécies para a nitretação em uma descarga c.c. [ 13 ].

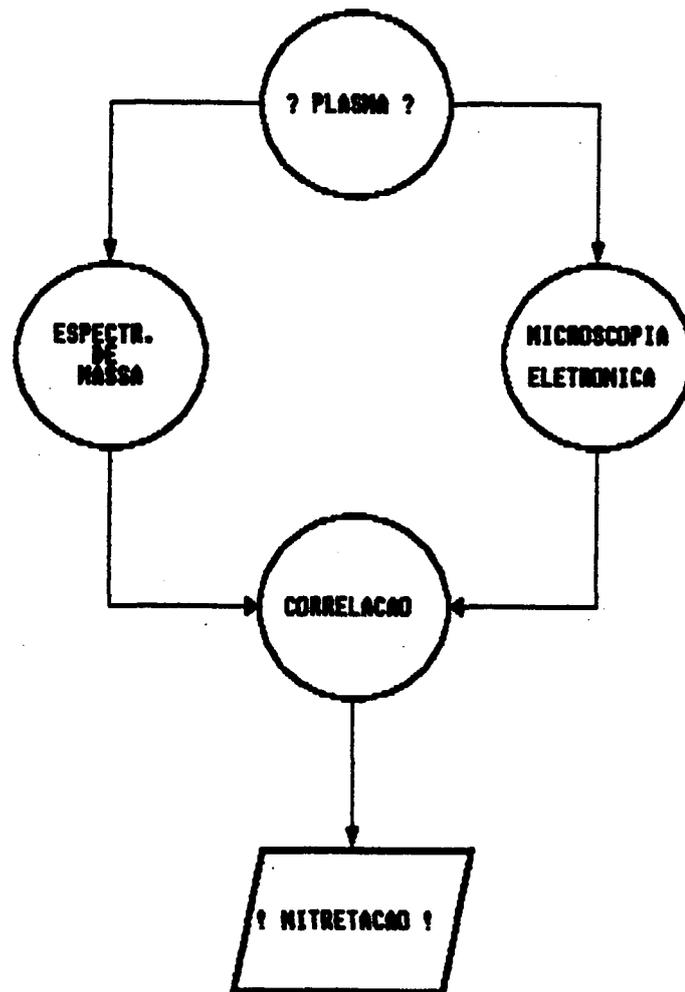
## 3. Objetivos do estudo

É indiscutível a eficiência de um plasma quando utilizado como meio nitretante e, no entanto, pouco sabe-se a respeito da natureza dos constituintes deste meio.

Na busca da caracterização deste plasma, uma experiência contendo várias técnicas de análise, tanto do plasma quanto das peças tratadas, acopladas, direta ou indiretamente, a um mesmo reator, é de extrema importância. O acoplamento das técnicas de espectroscopia óptica passiva ( emissão ), espectroscopia ativa laser (LIF e REMPI), sonda eletrostática, e espectrometria de massa, aliadas às técnicas de análise de materiais tais como metalografia, microscopia eletrônica e difração de R-X, constituem o objetivo deste laboratório. Dentre estas técnicas, a espectroscopia óptica passiva, metalografia, microscopia eletrônica e difração de R-X, já encontram-se em pleno funcionamento.

Este trabalho apresenta como **objetivo geral**, a implantação da espectrometria de massa, que constitui mais uma técnica para a análise do plasma.

O **objetivo específico** do trabalho, é a utilização da técnica da espectrometria de massa como técnica de diagnóstico, para identificar as espécies neutras presentes no plasma, durante o processo da nitretação e, na medida do possível, correlacionar a composição com as propriedades das camadas nitretadas.



# **CAPÍTULO 2**

## CAPÍTULO 2

### TEORIA

#### 1. A descarga elétrica de corrente contínua ( c.c )

##### 1.1. Introdução

Um breve estudo sobre descargas elétricas se faz necessário, uma vez que é através de uma descarga que se produzirá o plasma utilizado na nitretação iônica. Neste estudo apresenta-se um resumo, contendo as principais características da descarga elétrica utilizada na nitretação. Detalhes sobre a teoria podem ser encontrados nas referências [ 16, 24 ].

##### 1.2. A descarga elétrica

A descarga elétrica é formada através da aplicação de uma tensão entre dois eletrodos na presença de um gás a baixa pressão. Sua natureza depende das dimensões e material dos eletrodos, da natureza e da pressão do gás e da tensão aplicada. O plasma possui importantes características que o definem: a **densidade das espécies**, ou o número de partículas contidas, em média, por unidade de volume. O plasma pode conter partículas neutras, elétrons e íons (  $N$ =densidade de neutros;  $n_e$ =densidade de elétrons;  $n_i$ =densidade de íons); o **grau de ionização** definido por  $\eta = n_i / (N + n_i)$ ; o **potencial de plasma** ( $V_p$ ) que, no caso presente, pode ser definido como correspondendo à energia necessária para transportar uma partícula carregada do plasma até a parede. O potencial de plasma é aproximadamente constante em todo o seu volume. E, finalmente, o **comprimento de Debye** definido por  $\lambda_d^2 = (KT_e \epsilon_0) / (n_e e)$

##### 1.2.1. Tipos de descargas elétricas

Dependendo da relação entre a tensão aplicada e a corrente, vários tipos de descarga podem ser obtidos, conforme pode ser visto na figura 1 [ 14, 15 ].

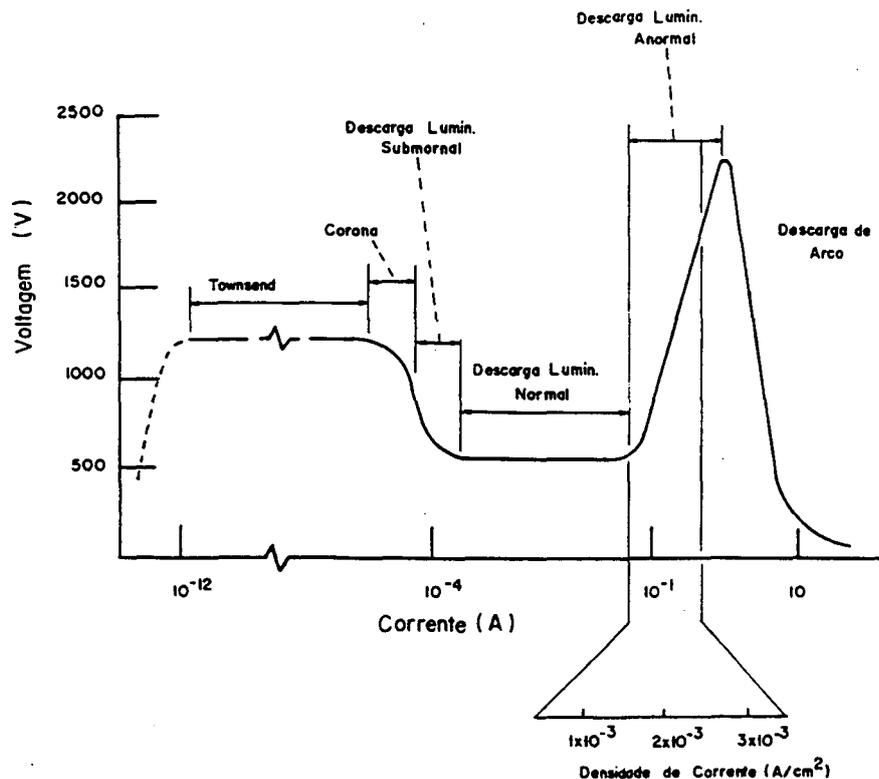


Fig 1 - Curva característica de descarga luminescente segundo Jones [ 15 ]

A descarga Luminescente Anormal é a descarga utilizada no processo da nitretação porque nela há um envolvimento de toda a amostra ( catodo ), produzindo assim um tratamento uniforme na mesma. É importante salientar, que neste tipo de descarga também há uma potência maior transferida ao plasma, proporcionando uma maior eficiência no processo.

Conforme explicação acima ( parágrafo 1.2 ), a descarga elétrica é caracterizada por uma série de grandezas, tais como: composição química, raio de Debye e grau de ionização. Nas condições experimentais presentes, o plasma é formado por íons, elétrons e partículas neutras ( moléculas e radicais), que podem estar no estado fundamental ou excitadas. Na região luminescente, a densidade de elétrons é aproximadamente igual à densidade de íons, resultando numa descarga macroscopicamente neutra. Isto não é válido para volumes menores que uma esfera de raio  $\lambda_d$ . No presente experimento,  $\lambda_d$  é da ordem de (0,003 a 0,01cm). Um comprimento de Debye desta ordem garante a neutralidade da descarga [ 16 ]. O grau de ionização pode ser dado por  $\eta \cong n_e/N$  ( $n_e = n_i$ ), onde  $n_e$  e  $n_i$  é a densidade de elétrons e de íons, respectivamente, e  $N$  a densidade de partículas neutras (átomos ou moléculas). Nos experimentos envolvendo descargas elétricas típicas de processos de tratamento de materiais, o grau de ionização é da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  [ 16 ]. Embora a concentração de elétrons seja pequena, se comparada com a dos

neutros, deve-se lembrar que eles constituem uma das espécies mais importantes do plasma. São os elétrons que produzem a maioria dos radicais importantes para os processos de tratamento de superfícies, além de serem responsáveis pela condutividade elétrica do gás ionizado.

Na região anormal, a tensão e a corrente aumentam simultaneamente ( $i \propto V$ ) e com o aumento da corrente tem-se um acréscimo na temperatura. A densidade de corrente situa-se entre  $0,5 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$  a  $3,0 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ , para o exemplo dado através da figura ( 1 ). A corrente total alcança valores elevados, de modo que qualquer aumento localizado da densidade de corrente poderá resultar num aumento da concentração de elétrons na descarga, dando origem a uma descarga de arco localizada. Esta descarga de arco poderá causar pequenas danificações localizadas na peça nitretada, devendo assim ser evitada.

### 1.2.2. Arquitetura da descarga

A figura ( 2 ) apresenta a distribuição do potencial para uma descarga luminescente anormal, onde três regiões podem ser observadas: a região catódica, a região luminescente e a região anódica.

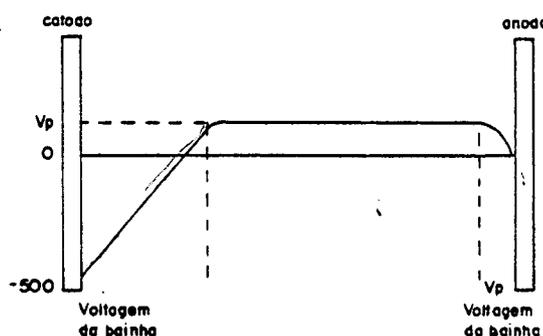


Fig. 2- Distribuição do potencial numa descarga c.c.[ 16 ]

#### 1.2.2.1. A região luminescente

A região luminescente é a região onde o gás é uma mistura macroscopicamente neutra de elétrons e íons ( a densidade de elétrons é igual a densidade de íons ) e partículas neutras. Com uma distribuição uniforme de cargas, o campo elétrico é nulo e, portanto, o potencial ( $V_p$ =potencial de plasma) nesta região é aproximadamente constante, aproximadamente igual a 10 V.

### 1.2.2.2. A região catódica

A região catódica ( bainha catódica ), devido ao seu grande potencial negativo é bem mais extensa que a região anódica ( bainha anódica ). A bainha catódica é um espaço onde um gradiente de potencial existe, devido a diferença de potencial entre o catodo e o plasma. Nesta região, o potencial sofre uma variação de  $V_p$  ( potencial de plasma ) até o potencial negativo do cátodo (  $V$  ), fornecido pela fonte. Por exemplo, se a tensão média aplicada na fonte for de 500 V, para  $V_p = 10$  V, a variação do potencial no Espaço Catódico é da ordem de -510 V.

### 1.2.2.3. A região anódica

A região anódica é a região onde o potencial decresce de  $V_p$  até zero (  $\sim 10$  V), apresentando então, uma diferença de potencial menor do que a região catódica. Seu estudo não é de grande interesse para o presente trabalho, uma vez que a preocupação é a região catódica e a luminescente, por representarem as regiões que envolvem a amostra.

### 1.2.3. Reações no plasma

O objetivo do trabalho, conforme discussão realizada no capítulo anterior, consiste na identificação de espécies neutras presentes durante o processo da nitretação. Desta forma, será realizado um breve comentário sobre as reações que ocorrem no plasma, para ressaltar a importância do presente estudo e de estudos posteriores.

No estudo das reações no plasma, pode-se dividir uma descarga luminescente anormal nas regiões dadas pela figura ( 2 ). No processo da nitretação iônica, a amostra funciona como catodo, e as paredes do reator como anodo. Portanto as regiões de interesse são as regiões catódica e luminescente, onde irão se processar as reações de nitretação e se formar os íons e as espécies excitadas que irão reagir na superfície do catodo. A região anódica, devido a sua pouca importância no processo de nitretação, não será analisada.

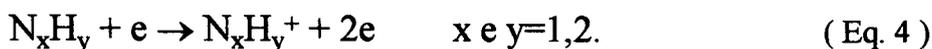
### **A região luminescente**

Na região luminescente, reações de ionização, dissociação e excitação ocorrem devido a colisões elétron-molécula, ou por colisões entre metaestáveis.

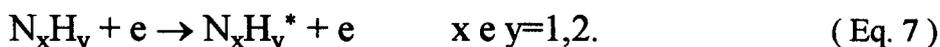
Estas reações geram elétrons, que por sua vez são acelerados pelo campo elétrico em direção ao anodo, sofrem novas colisões e, conseqüentemente, produzem novas reações. Por outro lado, os íons quando acelerados em direção ao catodo colidem com o mesmo e causam a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são também acelerados em direção a região luminescente, onde produzem novas ionizações, dissociações e excitações.

É na região luminescente que se formam as espécies ativas que, provavelmente, estão envolvidas no processo da nitretação. A título de exemplo de prováveis processos, pode-se citar:

#### # Ionização



#### # Excitação

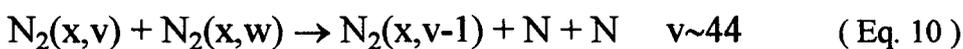
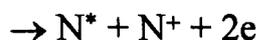
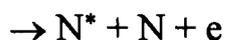


#### # Transferência reativa de energia



$\text{N}_2^*$  e  $\text{H}_2^*$  espécies metaestáveis

#### # Dissociação



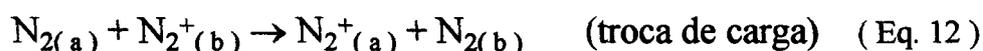
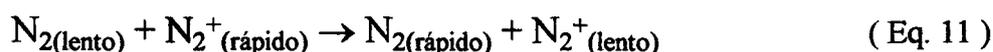
Dependendo da energia do elétron, poderá ter-se a formação de átomos/moléculas neutros, excitados ou ionizados. Este processo também pode ocorrer com moléculas de  $H_2$  e  $N_xH_y$ .

### A região catódica

Nesta região, as reações podem ocorrer na bainha catódica e também na superfície do catodo.

#### # Reações na bainha catódica

Os íons formados são acelerados em direção ao catodo. Esses íons, ao colidirem com o catodo, causam a emissão de elétrons ( elétrons secundários ) que são acelerados em direção a região luminescente. Com isto, adquirem energia necessária para causarem novas ionizações, dissociações ou excitações de átomos e moléculas. Na bainha catódica praticamente não ocorrem colisões elétron-íon ou elétron-molécula. No entanto, podem ocorrer colisões entre íons e neutros. Neste caso, os íons colidem com moléculas neutras, formando moléculas ou átomos rápidos que, por troca de energia translacional, irão colidir com o catodo, ou ainda resultar em transferência de carga.



#### # Reações do plasma com a superfície

Como a queda de potencial da região catódica é grande (  $V + V_p$  ), aproximadamente 510V, os íons são acelerados fortemente em direção ao catodo, adquirindo assim energia suficiente para causarem modificações na sua superfície. Devido às reações de troca de carga, moléculas neutras também podem colidir com a superfície da amostra. Ao colidirem com a superfície da amostra ( catodo ), parte da energia do íon ou neutro é convertida em calor, aquecendo-a, e parte é usada em outros processos. Estes processos podem ser: emissão de elétrons secundários, sputtering, neutralização de íons, implantação de íons, rearranjo estrutural. Estes processos não serão detalhados, uma vez que no presente estudo, todas as espécies serão analisadas ( e não somente aquelas que participam de reações com a superfície ), independente da origem. Finalmente, devido ao aquecimento da amostra tem-se, também, uma aceleração no processo de difusão.

As reações das espécies do plasma que irão reagir com a superfície dependem de uma série de variáveis da descarga, tais como, tensão, corrente, e

pressão. Esta última, por sua vez, deve estar entre 1 e 10 Torr, condição favorável para manutenção da descarga e boa condição para a nitretação. Se a pressão for baixa, ocorrem menos colisões elétron- molécula, aumentando o livre percurso médio do elétron. Com o aumento da pressão, o livre percurso médio diminui, ocorrendo muitos choques elétron- molécula. Desta maneira os elétrons provenientes da região catódica, ao alcançarem a região luminescente, colidem imediatamente com moléculas, perdendo energia. Como esses elétrons não possuem energia suficiente para ionizar moléculas mais distantes, a descarga irá se extinguir.

Embora a descarga anormal apresente um grau de ionização baixo ( $\eta \cong 10^{-5}$ ), justificando o estudo das partículas neutras, deve-se comentar sobre a importância das espécies ionizadas num meio como este. São os íons que apresentam energia cinética que pode ser utilizada em reações ocorrendo na superfície da amostra, como também ser transferida à neutros, na bainha, que acabam também reagindo com o catodo. Os estudos dos íons serão realizados em trabalhos futuros.

## **2. A espectrometria de massa**

### **2.1. Uma técnica para diagnósticos em plasmas**

Na busca da determinação da composição química de um plasma, inicialmente é necessário identificar-se as espécies presentes no mesmo. Para tal, diferentes técnicas são normalmente utilizadas. A técnica da espectrometria de massa apresenta algumas vantagens sobre outras técnicas de análise, mesmo depois de considerados todos os problemas que ela possa apresentar.

A principal vantagem é que, através dela é possível estudar-se as espécies neutras, tanto estáveis quanto instáveis ( como radicais, fragmentos moleculares e metaestáveis ), e carregadas ( íons positivos e negativos ) presentes no meio analisado.

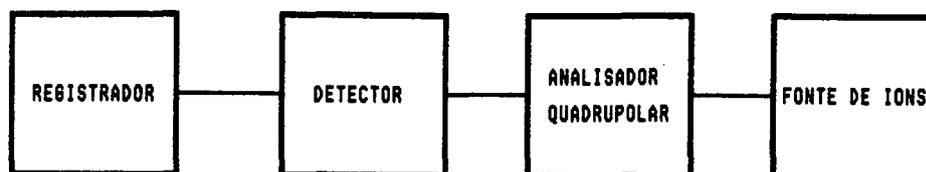
Os trabalhos já realizados, com a utilização da espectrometria de massa, mostram que esta técnica muito tem auxiliado em estudos feitos no sentido de diagnosticar-se um plasma [ 11-13].

### **2.2. O espectrômetro de massa**

#### **2.2.1. Introdução**

Um espectrômetro de massas é um aparelho cuja função é separar íons produzidos, mais comumente de acordo com a razão massa/carga (  $m/z$  ), e registrar suas intensidades relativas.

De uma maneira geral, o espectrômetro de massa pode ser representado através do seguinte esquema.

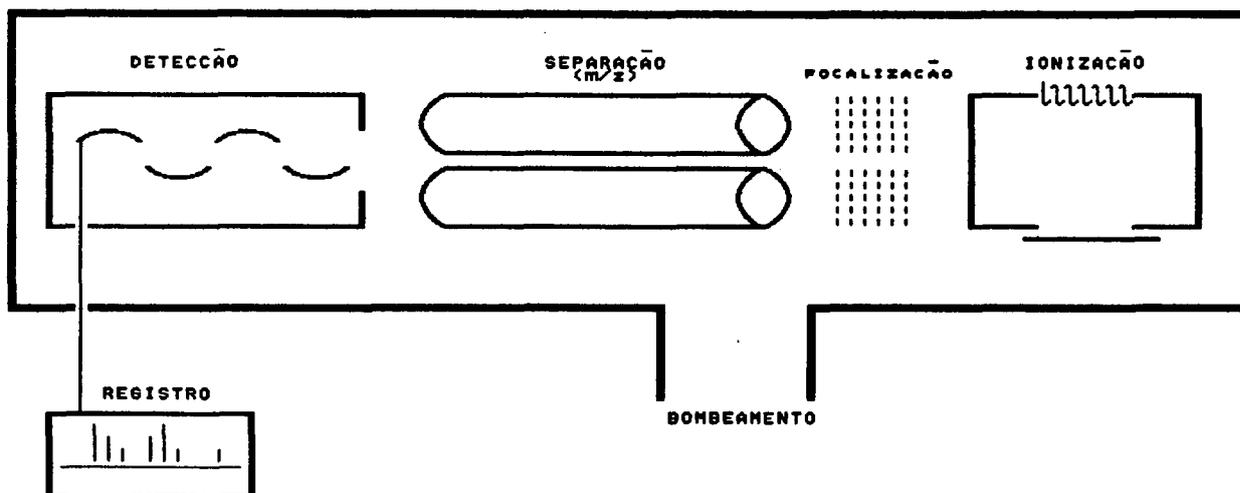


Cada bloco acima representa uma das partes que compõem o aparelho, desempenhando suas funções diferenciadas:

A **fonte de íons**, possui a função de ionizar as partículas neutras que serão analisadas.

O **analisador ou o filtro de massa**, faz a determinação da razão massa/carga ( $m/z$ ), selecionando os íons de acordo com o valor desta razão.

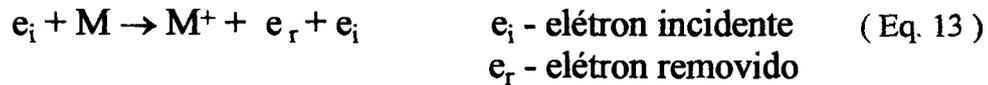
O **detector e o registrador**. O detector é atingido pelos íons após a conclusão da análise e a informação é então registrada. Mais comumente, essas informações são apresentadas na forma de espectros de intensidades de corrente versus massa/carga.



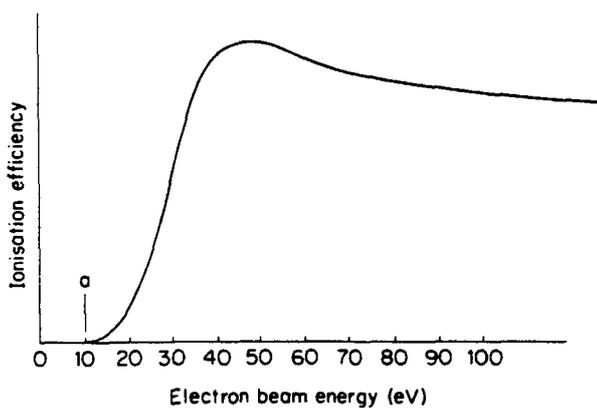
### 2.2.2. A fonte de íons

Existem diferentes métodos de ionização de uma espécie neutra. A fonte de íons do espectrômetro de massa utiliza o método de ionização por impacto eletrônico, que consiste na ionização de moléculas através do bombardeamento por elétrons acelerados através de uma diferença de potencial.

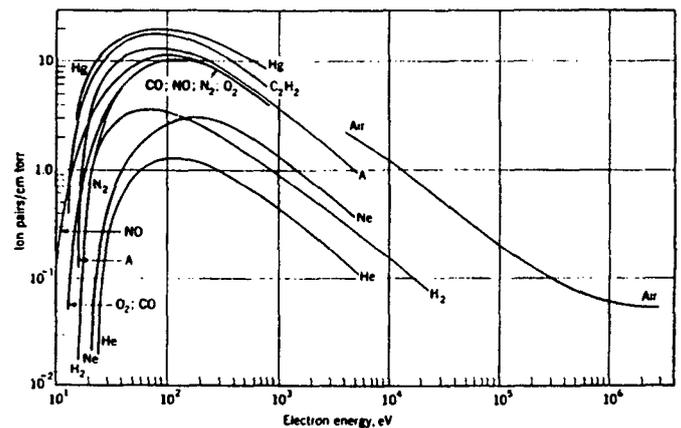
A câmara de ionização é atravessada por um feixe de elétrons emitidos por um filamento metálico aquecido ( irídio, no caso presente ). Estes elétrons atravessam a câmara de ionização e atingem um coletor polarizado positivamente [ 23,26 ]. Quando o elétron acelerado possui energia suficiente, um elétron é arrancado da espécie neutra, produzindo um íon positivo. A descrição do processo pode ser feita através da equação:



O potencial utilizado normalmente entre o filamento e o coletor de elétrons é de aproximadamente 70 eV. Este valor corresponde aproximadamente ao máximo de eficiência de ionização para a maioria dos gases. A figura ( 3 ) mostra a curva para a eficiência da ionização ( proporcional à secção de choque de ionização ), correspondente à formação de íons positivos, para um exemplo arbitrário, porém com valores típicos.



( a )



( b )

Fig. 3-( a ) Curva para eficiência de Ionização segundo Davis e Frearson[ 23 ] e ( b ) eficiência de ionização para alguns gases

a- potencial de ionização ( PI ), potencial mínimo para produzir uma ionização simples (carga simples)

Uma vez formados, os íons são então extraídos da fonte de íons, antes de serem acelerados e focalizados na entrada do analisador.

Após formados, os íons são repelidos em direção às lentes\* de focalização e aceleração, através de um potencial positivo ( em relação as lentes ) aplicado sobre uma placa de repulsão. No caso de íons negativos, o potencial desta placa deve ser negativo, se o objetivo for o de fazer espectrometria de massa destes íons. Para o caso de íons provenientes de uma fonte de íons externa, como é o caso do plasma, a fonte interna torna-se desnecessária, sendo portanto desligada.

No caso presente, os íons são formados na fonte de íons própria do espectrômetro, a partir de espécies neutras provenientes do plasma.

### 2.2.2.1. A ionização das espécies

Conforme foi dito em ( cap. 2, parágrafo 2.1 ), tanto espécies neutras quanto íons podem ser analisados, através da espectrometria de massa. Quando o objetivo é a análise de espécies neutras, torna-se necessária a ionização destas, de tal forma que elas possam ser "examinadas" pelo espectrômetro de massa. Detalhes sobre a ionização propriamente dita serão dados em parágrafo posterior ( 2.2.2.3.) deste capítulo, ficando aqui apenas a discussão de como ocorre esta ionização no espectrômetro de massa.

A partir de uma molécula, um íon positivo pode formar-se através da remoção de um elétron da mesma. Para uma determinada molécula  $M$ , o processo pode ser representado pela equação:



O íon  $M^+$ , conhecido como íon molecular, possui, além de outras, duas importantes propriedades: sua carga (  $z$  ), e sua massa molecular (  $m$  ) que é dada em u.m.a ( unidades de massa atômica). O espectrômetro de massa mede a razão massa/carga (  $m/z$  ) de íons. Quando o íon possui uma carga positiva igual a +1, ou seja apenas um elétron é arrancado, então a razão é igual a propria massa do íon molecular. Este é o processo conhecido como ionização simples de uma molécula.

---

\* Em geral, eletrostáticas, de formato cilíndrico ou plana ( diafragma perfurado )

### 2.2.2.2. Ionização dupla e curvas de secção de choque

Se a energia dos elétrons for aumentada, a remoção dos elétrons pode ser dupla ( $z=2$ ). Neste caso a razão  $m/z$  é reduzida para a metade.

Nas figuras ( 4 e 5 ) tem-se a curva da probabilidade de ionização ( secção de choque ) em função da energia dos elétrons incidentes para algumas espécies. Toda curva possui um limiar para a energia dos elétrons que causam a ionização, abaixo do qual a probabilidade de ionização é nula.

A curva apresenta um máximo que representa a energia necessária dos elétrons incidentes para uma ionização eficiente ( probabilidade de ionização máxima ).

No espectrômetro de massa, a energia dos elétrons pode ser selecionada, de tal forma que a ionização passa a ser, no que se refere ao aspecto abordado acima, um fenômeno controlado.

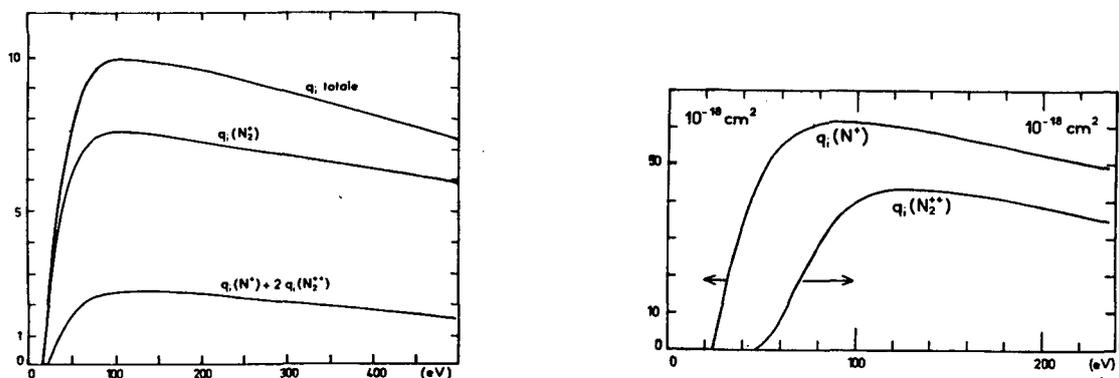


Fig 4 - Curva de secção de choque para ionização parcial de  $N_2$ , segundo Dunod [ 20 ]

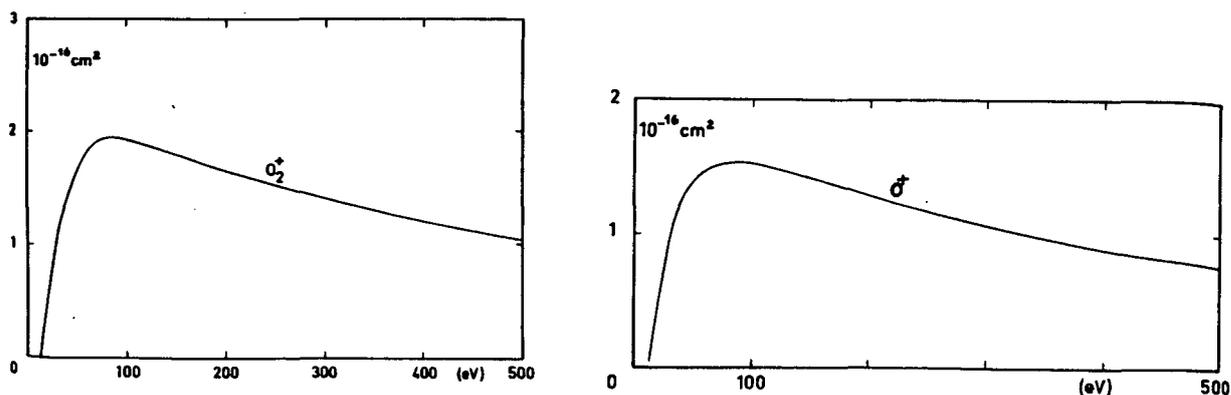


Fig 5 - Curva de secção de choque para ionização parcial de  $O_2$ , segundo Dunod [ 20 ]

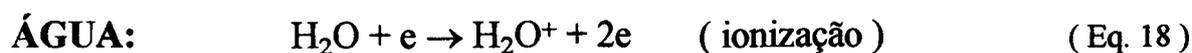
### 2.2.2.3. Fragmentação

A formação de um íon molecular a partir de uma molécula neutra, depende de um determinado potencial para que esta sofra a ionização. Este, chamado de potencial de ionização, está relacionado com o orbital molecular mais alto onde encontra-se o elétron que será removido. A este potencial corresponde uma determinada energia de ionização. Em espectrometria de massa, normalmente a ionização é realizada com uma energia superior ao valor necessário para formar o íon. O método normalmente utilizado chama-se "ionização por impacto eletrônico". Neste método, um feixe de elétrons direcionado, de energias aproximadamente de 70 eV, produzem a ionização ( explicação detalhada em 2.2.2.). Esta energia é superior ao valor necessário para produzir uma ionização simples na molécula. Como exemplo pode-se citar o caso do He que possui o potencial de ionização mais alto conhecido, e no entanto, uma molécula de He necessita de aproximadamente 24,58 eV [ 17 ]. No processo de ionização, uma parte desta energia extra é transferida para o íon que acaba sendo formado com um excesso de energia interna. Este excesso de energia pode conduzir o íon a um estado excitado instável propenso à dissociação. Estes processos são geralmente chamados de fragmentação, e produzem um novo íon e uma partícula neutra.

#### Exemplos de processos de fragmentação

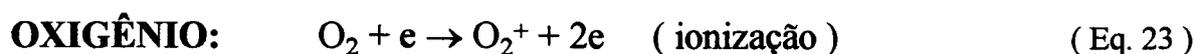


No espectro do nitrogênio são observados os picos  $m/z=28$  ( $N_2^+$ ) e  $m/z=14$  ( $N^+$  e  $N_2^{++}$ )

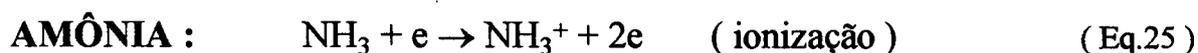




No espectro da água são observados os picos  $m/z=18$  ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ),  $m/z=17$  ( $\text{OH}^+$ ),  $m/z=16$  ( $\text{O}^+$ ) e  $m/z=2$  ( $\text{H}_2^+$ )



No espectro do oxigênio são observados os picos  $m/z=32$  ( $\text{O}_2^+$ ) e  $m/z=16$  ( $\text{O}^+$ )



No espectro da amônia são observados os picos  $m/z=17$  ( $\text{NH}_3^+$ ),  $m/z=16$  ( $\text{NH}_2^+$ ),  $m/z=15$  ( $\text{NH}^+$ ) e  $m/z=14$  ( $\text{N}^+$ )

Assim, percebe-se que um espectrômetro de massa em que a ionização é realizada com um feixe de elétrons de 70 eV, produzirá espectros de moléculas com íons moleculares e também com íons fragmentados. É importante também acrescentar que os íons produzidos com excesso de energia interna não podem perdê-la através de colisões, pois o espectrômetro de massa opera em alto vácuo. Nestas condições, o livre caminho médio entre as moléculas é grande e as colisões praticamente não existem. Portanto sua fragmentação dependerá da energia interna na sua formação.

m/z	Espécies	Origem	EI(eV)
2	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	15,5
2	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	?
14	N <sup>+</sup>	N	14,5
14	N <sup>+</sup>	N <sub>2</sub>	24,3
15	NH <sup>+</sup>	NH	13,5
15	NH <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	17,2
16	O <sup>+</sup>	O	14,0
16	O <sup>+</sup>	O <sub>2</sub>	18,7
16	O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	19 ou 26,8*
16	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>2</sub>	12,4
16	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	15,0
17	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	10,2
17	OH <sup>+</sup>	OH	13,5
17	OH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	18,1
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	12,6
28	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub>	15,5
30	NO <sup>+</sup>	NO	12,0
32	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub>	12,0
44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>	13,7

Tabela ( 1 )- Potencial de Ionização para diferentes espécies segundo ref [ 19 ]  
 (\*) vide reações( 20 e 21 ), página 17,capítulo2.

### 2.2.3. O analisador quadripolar

Esta parte que compõe o espectrômetro de massa destina-se à análise das partículas que o atravessam e, portanto, à determinação da concentração relativa das espécies estudadas.

O analisador consiste de dois pares de barras cilíndricas paralelas, conforme mostra a figura ( 6 ). A separação das partículas, ou a determinação da razão m/z, é feita através da combinação de um campo elétrico contínuo com um campo elétrico alternado [ 30 ]. A combinação das conexões elétricas entre as barras está na figura ( 6 ). Barras opostas são conectadas eletricamente de tal forma que cada par de barras fique sujeito à componente contínua U associada à componente alternada V cosωt, onde V é a tensão associada à alta frequência.

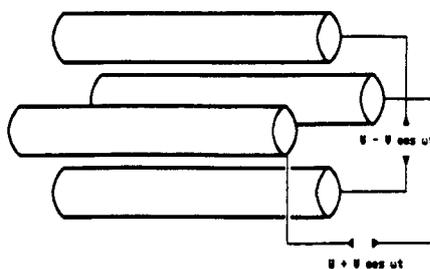


Fig 6- filtro quadripolar

O íon transportado até o meio das barras e, sujeito a um campo oscilante, só atinge oscilações estáveis para determinados valores de frequência e de tensões contínua e alternada. Na prática a varredura de massa, é realizada variando-se simultaneamente as tensões contínua e alternada, mantendo-se sua razão constante, assim como a frequência de oscilação ( da ordem de alguns MHz ).

#### 2.2.4. O detector

A detecção dos íons que atravessam o quadripolo é geralmente realizada por um multiplicador de elétrons. Os íons atingem uma superfície metálica ou eletrodo de conversão ( primeiro dinodo ) provocando a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados e dirigidos para o segundo dinodo.

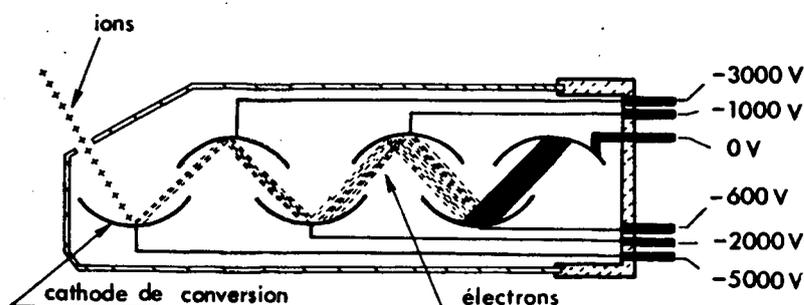


Fig 7- Multiplicador de elétrons [ 26 ]

Quando estes elétrons atingem este dinodo, ocorre uma nova emissão de elétrons. Os elétrons atingem uma sucessão de dinodos, que constituem estágios de amplificação. Assim, a corrente iônica é transformada em corrente eletrônica, podendo apresentar um ganho superior a  $10^6$ , possibilitando a sua detecção. Um multiplicador de elétrons ( de dinodos ) é mostrado na figura (7).

A detecção dos íons, no presente estudo é feita através de um multiplicador de elétrons do tipo "channeltron". Este multiplicador é constituído por uma superfície contínua de resitividade variável, sobre a qual é aplicada uma tensão alta ( da ordem de alguns milhares de volts ) em seus terminais. Na figura ( 8 ) está representado um multiplicador deste tipo.

Os íons energéticos atravessam o filtro quadrupolar e se chocam com a superfície metálica, provocando a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados devido ao campo eletrostático existente e, novamente, colidem com a superfície, ocasionando a emissão de novos elétrons secundários. O processo pode se repetir de 10 a 20 vezes, dependendo do channeltron utilizado, resultando numa multiplicação eletrônica.

Um multiplicador de elétrons channeltron deve operar sob um vácuo de  $10^{-6}$  Torr, não superior a  $10^{-4}$  Torr, devido a tensão alta aplicada e deterioração da superfície.

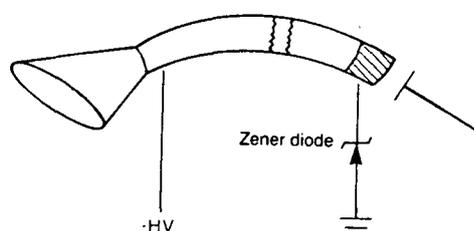


Fig 8 - Multiplicador de elétrons Channeltron [ 27 ]

### 2.3. Interpretação de um espectro de massa

A análise de um espectro de massa pode ser feita a partir do conhecimento das espécies neutras envolvidas no estudo realizado ( mistura gasosa utilizada ), bem como das proporções existentes entre o íon molecular e os íons fragmentados, produzidos pela ionização dissociativa.

Todas espécies são identificadas através da sua razão  $m/z$  (tabela 1). Entretanto, pode ocorrer de ter-se, em uma determinada razão  $m/z$ , a presença de mais de uma espécie, como por exemplo um íon resultante da fragmentação/ionização, e uma espécie resultante de reações ocorridas no plasma. Para ilustrar este exemplo, veja o caso do pico  $m/z=17$ . Neste pico pode-se ter presente os íons  $\text{OH}^+$ , resultante da ionização dissociativa da água, e também  $\text{OH}^+$  proveniente de reações no plasma. Se o espectro residual é conhecido, bem como as proporções entre íon molecular ( espécie mãe ) e íon fragmentado, fornecidas pelo aparelho, através de alguns cálculos identifica-se no pico as diferentes intensidades presentes. No caso do pico  $m/z=17$ , sabe-se que a intensidade de  $\text{OH}^+$  resultante da ionização dissociativa da água é de 21% da intensidade de  $m/z=18$ . Assim, conhecendo-se a intensidade de  $\text{OH}^+$  proveniente da dissociação da água, o restante da intensidade do pico  $m/z=17$  refere-se à espécie  $\text{OH}^+$  formada através de reações no plasma. Este exemplo mostra que a análise dos espectros deve ser realizada com cuidado, para que informações corretas sejam obtidas do estudo.

# **CAPÍTULO 3**

## CAPÍTULO 3

### DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

#### 1. Esquema geral da experiência

##### 1.1. Introdução

O sistema experimental é composto por uma câmara onde é produzido o plasma e efetuada a nitretação da amostra. A esta câmara, foi acoplado um sistema contendo um Espectrômetro de Massa Quadripolar (SXP- 600 ELITE / VG ), para que uma análise deste plasma possa ser feita. O sistema é construído de tal forma a permitir também uma análise do plasma via Espectroscopia Óptica. Para tal, a câmara de nitretação, designada aqui de reator, possui uma janela, onde um monocromador é adaptado. Desta forma, o sistema experimental é constituído por uma câmara de plasma, juntamente com seus analisadores: Espectrômetro de Massa para identificar espécies neutras e carregadas do plasma, e Espectrômetro Óptico para identificar espécies excitadas. Posteriormente será feita uma descrição detalhada de todas as partes que compõem este sistema.

1 TERMOPAR  
2 MEDIDOR DE PRESSAO

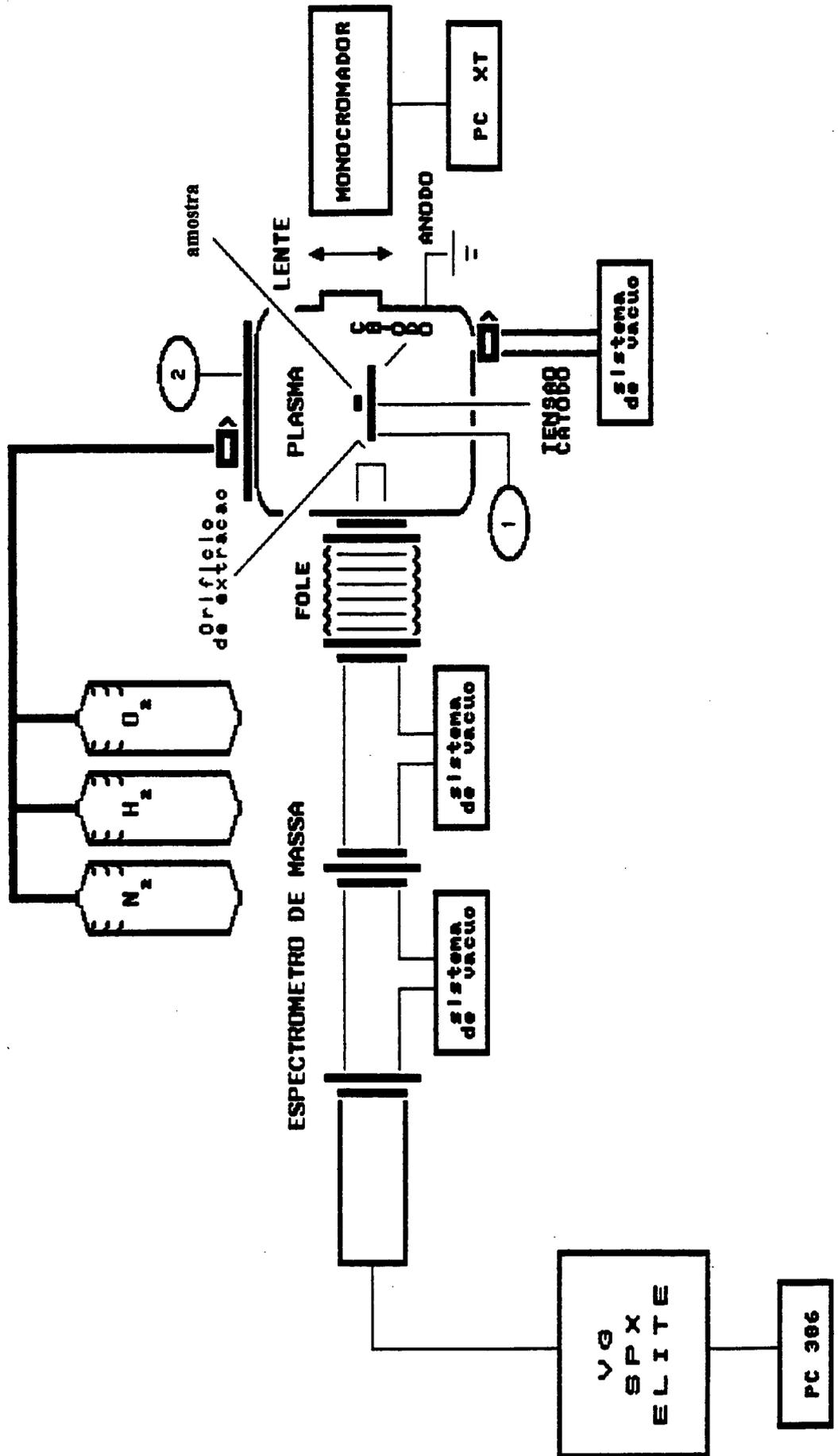
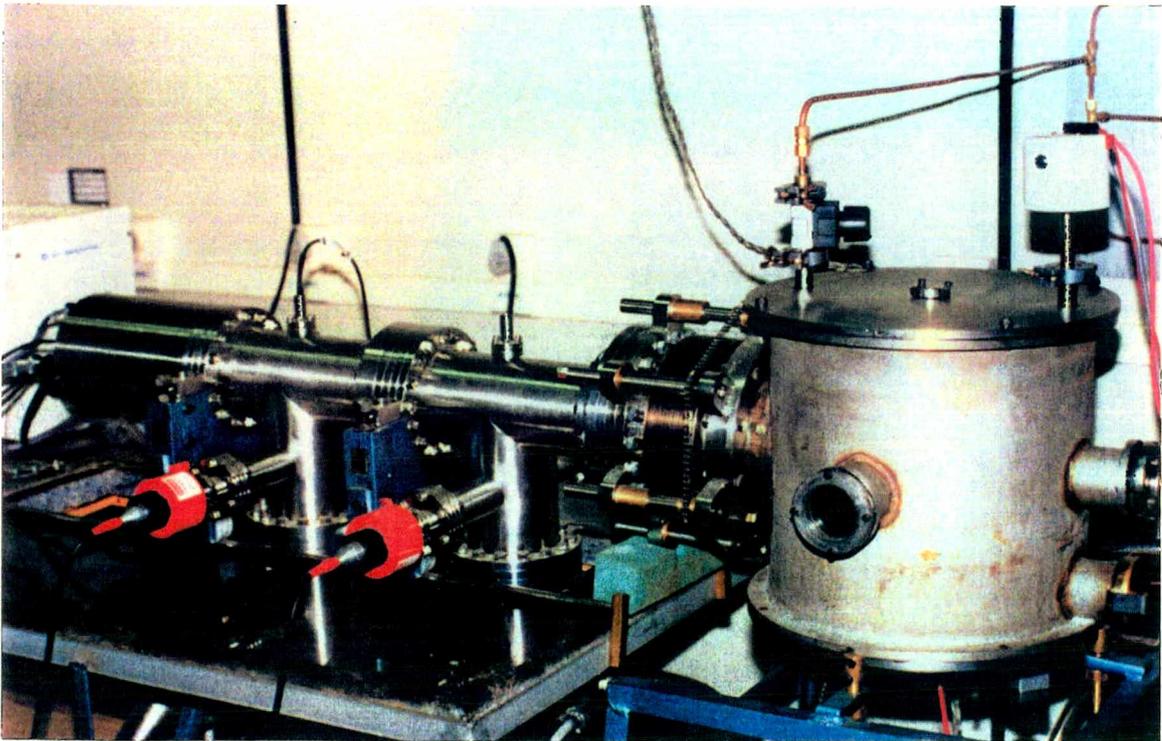
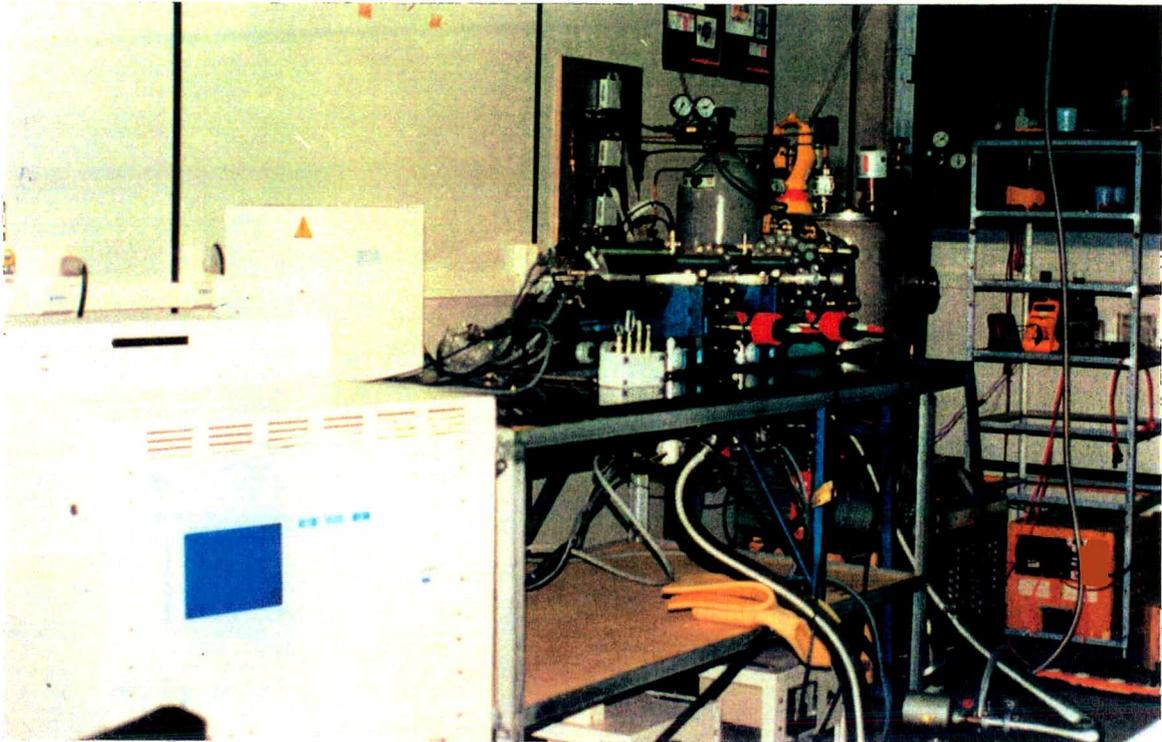


FIG.9 - ESQUEMA GERAL DA EXPERIENCIA



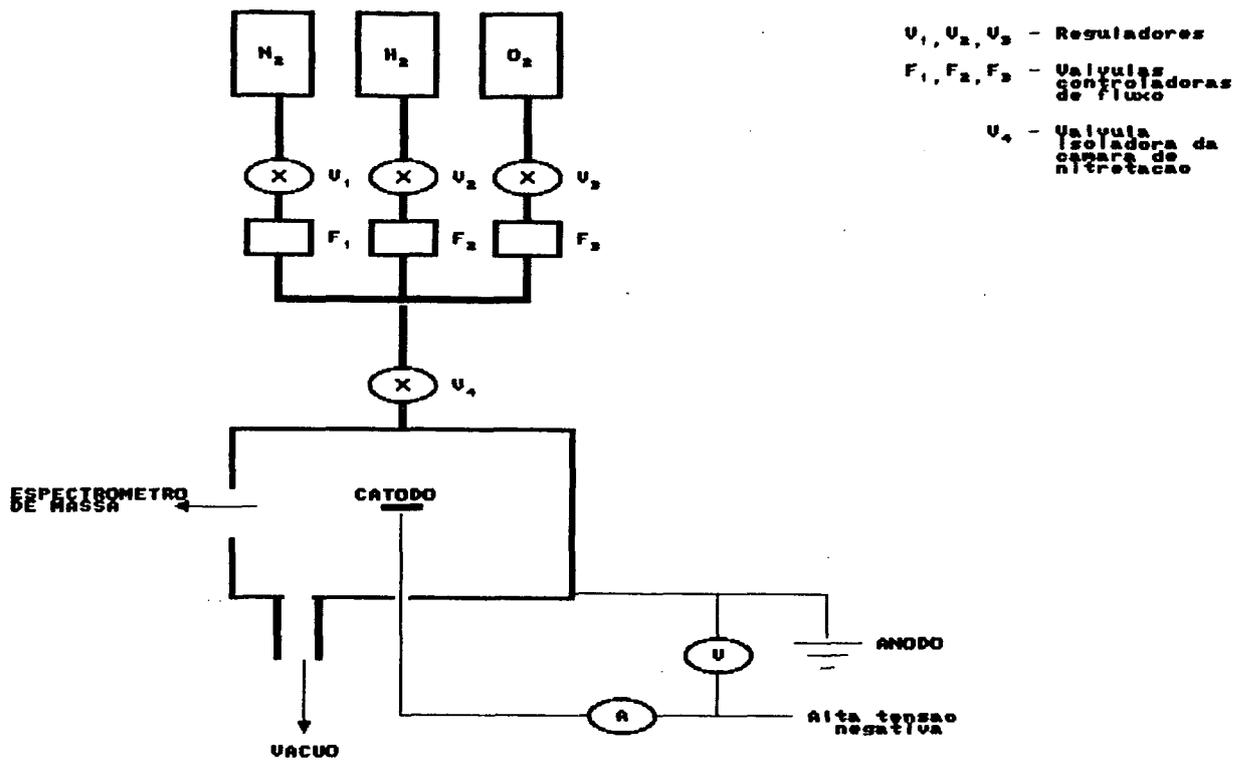


Fig 9(b)-Circuito Elétrico

## 1.2. Condições experimentais típicas

Estamos diante de um trabalho motivado quase que essencialmente pelo processo de nitretação. Na busca de resultados que possam ser correlacionados com os trabalhos via análise Metalográfica/Microscopia Eletrônica do material tratado, as condições de trabalho ficam limitadas àquelas que definem-se como ideais para tal processo. Assim sendo, as medidas são feitas nas mesmas condições de trabalho utilizadas na tese de doutorado de Ana Maliska [ 22 ] que, utilizando-se da mesma câmara, fez um estudo das amostras tratadas, via Metalografia/Microscopia Eletrônica de peças nitretadas.

Normalmente, o processo da nitretação é realizado em uma mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio ( 90% N<sub>2</sub> e 10% H<sub>2</sub> ). A pressão total da câmara do plasma é mantida constante, aproximadamente 3 Torr, e em regime de fluxo. A corrente elétrica e a tensão são da ordem de 200 mA e 500 V, respectivamente, e a temperatura da amostra é mantida em torno de 500°C durante a realização das medidas. Além disso, afim de investigar a influência do oxigênio no processo, o mesmo é introduzido em concentrações que variam de 0 a 5%. A seguir, apresenta-se a tabela ( 2 ) contendo as condições típicas, do experimento, onde utiliza-se uma descarga pulsada realizada em uma mistura gasosa de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, com introdução de O<sub>2</sub>, mantendo constante a temperatura da amostra e a pressão total no reator.

### Características da descarga

- \* Pressão:  $p \cong 3$  Torr
- \* Densidade de espécies neutras:  $N \cong 10^{17}/\text{cm}^3$
- \* Grau de ionização:  $\eta \cong ( 10^{-6}-10^{-5} )$
- \* Densidade de elétrons:  $n_e \cong 10^6/\text{cm}^3$
- \* Tempo de residência:  $\tau_r \cong 1\text{min}$
- \* Tempo de difusão:  $\tau_d \cong 1\text{min}$
- \* Livre percurso médio:  $LPM \cong 0,005\text{cm}$
- \* Comprimento de Debye:  $\lambda_d \cong ( 0,003-0,01\text{cm} )$
- \* Potencial de plasma:  $V_p \cong 10\text{V}$
- \* Potencial do catodo:  $V \cong 500\text{V}$
- \* Temperatura da amostra:  $T \cong 500^\circ\text{C}$
- \* Gama de massa : ( 1-45 u.m.a.)

$\phi_{N_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	$\phi_{H_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	$\phi_{O_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	V(V)	i(mA)
1,40	0,15	0,0066	470	190
1,40	0,15	0,0133	470	190
1,40	0,15	0,0200	470	190
1,40	0,15	0,0266	490	190
1,40	0,15	0,0333	490	190
1,40	0,15	0,0400	524	194
1,40	0,15	0,0466	524	194
1,40	0,15	0,0533	520	200
1,40	0,15	0,0600	516	210
1,40	0,15	0,0666	518	218
1,40	0,15	0,0800	518	220

Tabela ( 2 )- Condições Experimentais Típicas

## 2. Câmara do Plasma

### 2.1. Esquema da câmara

A câmara do plasma é feita em aço-inox, com dimensões mostradas na figura ( 10 ). Lateralmente, possui uma abertura, onde o sistema contendo o espectrômetro de massa foi acoplado. Possui também janelas de vidro de espessura 5mm, onde podemos adaptar o espectrômetro óptico. Na parte superior, uma abertura contendo uma válvula de diafragma ( Edwards ) operada manualmente, permite a introdução das misturas gasosas. Nesta mesma parte do reator, um medidor de pressão absoluto do tipo barocel (Edwards  $\leq 10$  Torr ) está conectado. Na parte inferior, outra válvula manual está adaptada na saída para a bomba mecânica, permitindo um controle na pressão da câmara. Um tubo de vidro-pirex ( de diâmetro e espessura aproximadamente iguais a 4,5mm e 2mm, respectivamente ) permite a introdução de um termopar acoplado à amostra, fig.( 10 ), fornecendo sua temperatura.

Todas estas conexões com o reator são vedadas com a utilização de o-rings constituídos de neoprene, e que são trocados periodicamente afim de evitar vazamentos decorrentes de desgaste provocado pelo calor.

A descarga é feita entre o catodo, constituído pelo suporte contendo as amostras, fixado na parte central da base do reator, e o anodo, que corresponde às paredes do reator, e que normalmente encontra-se aterrado.

O suporte das amostras é feito de aço-inox, e as peças a serem nitretadas, de ligas sinterizadas ( Fe-1,5%Si )

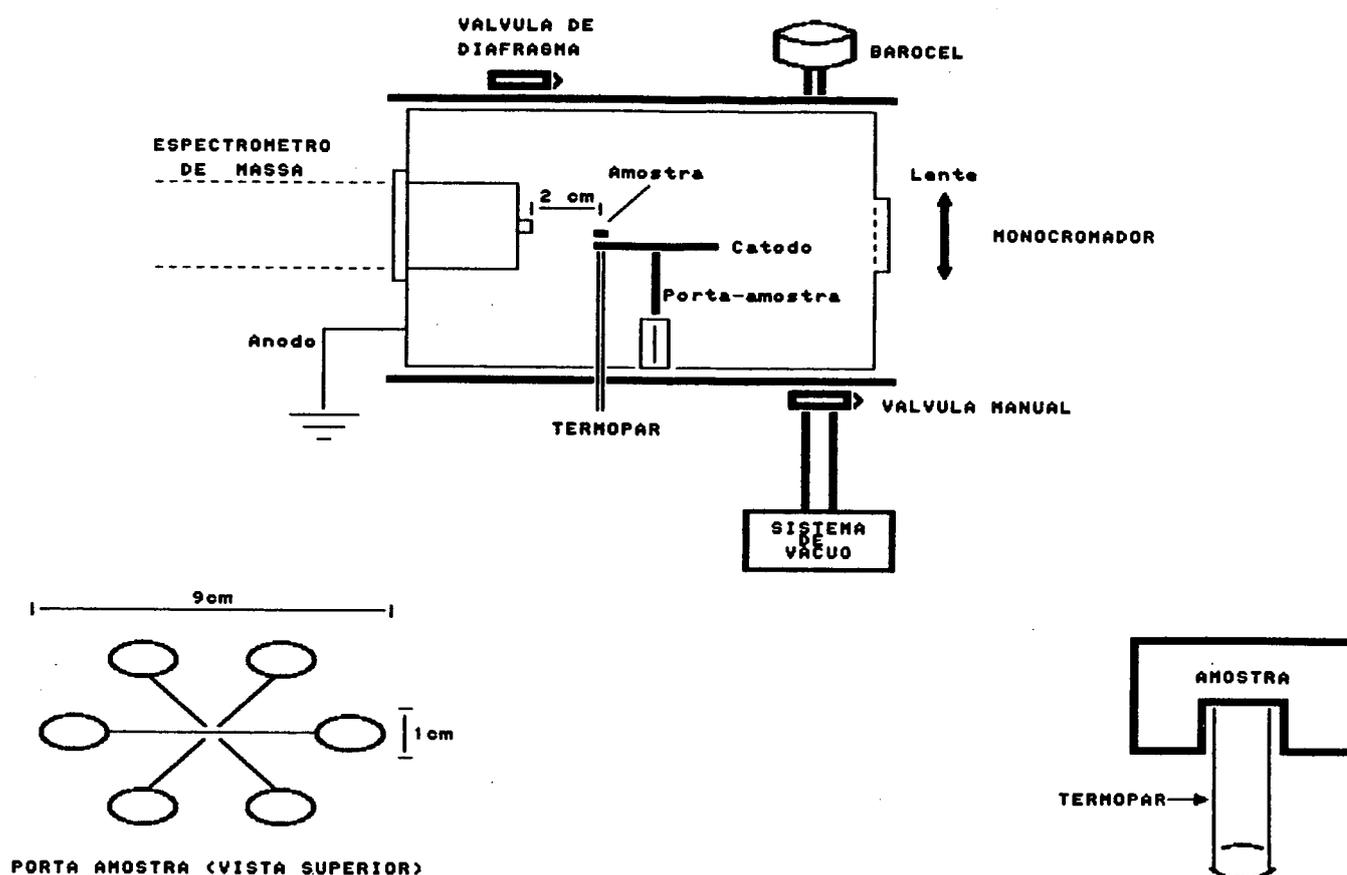


Fig 10- Câmara do plasma e Porta-amostras

## 2.2. Limpeza

No que se refere a estabilização da descarga, torna-se indispensável uma boa limpeza na câmara do plasma e de suas peças constituintes, para que se consiga um melhor desempenho da mesma.

A limpeza deve ser iniciada com a retirada de óxidos que ficam depositados nas peças que são formados devido a introdução de oxigênio na mistura gasosa

durante a descarga. A remoção destes óxidos é feita com a ajuda de uma lixa de metal-320, sendo necessário, anteriormente, mergulhar as peças de vidro numa solução de ácido clorídrico- HCl ( 10% ), por alguns minutos. Em seguida, as peças são introduzidas em um recipiente contendo álcool ou acetona, e colocadas na cuba de ultra-som por mais alguns minutos. Neste banho elimina-se moléculas de água e de gordura contidas nas superfícies dos materiais. Finalmente, inicia-se a secagem das peças, o que é feito com o auxílio de um secador de ar quente.

As paredes internas da câmara do plasma também devem ser limpas sempre que o depósito com óxidos seja significativo ( aproximadamente de 15 em 15 dias ). Da mesma forma que nas peças, remove-se os óxidos com uma lixa para metais-320, seguido por um banho de acetona e secagem com ar quente.

Uma descarga efetuada na câmara de plasma, contendo apenas hidrogênio, é fundamental para a conclusão da limpeza. Esta descarga remove moléculas ( água, gordura, ... ), que encontram-se adsorvidas nas superfícies das peças, e que acabariam produzindo arcos na descarga durante a realização das medidas. Uma impureza qualquer, perturba a descarga que encontra-se aproximadamente a 500 V, ou acaba participando do processo de nitretação, o que também deve ser evitado.

Uma descarga em hidrogênio, típica para limpeza, deve ser realizada a uma pressão de aproximadamente 1,7 Torr, com fluxo constante de 0,6 cm<sup>3</sup>/s, corrente elétrica e tensão de 200 mA e 550 V, respectivamente, atingindo-se assim uma temperatura na amostra de 350°C.

### 2.3. Bombeamento na Câmara

A câmara do plasma é bombeada através de uma bomba mecânica (Edwards, E2M5-duplo estágio, velocidade de bombeamento de 5,6 m<sup>3</sup>/h ), atingindo uma pressão final na mesma de aproximadamente 3x10<sup>-2</sup> Torr.

Alguns problemas são evidenciados na eficiência deste bombeamento. Esta câmara apresenta um número grande de conexões que acabam, muitas vezes, provocando vazamentos. Além do problema de vazamentos, é bem provável que moléculas de óleo, provenientes da bomba mecânica, sejam introduzidas para dentro do reator por retrodifusão. Verifica-se, então, que, além dos gases provenientes da mistura gasosa, as medidas são realizadas na presença de impurezas, que eventualmente podem estar participando do processo de nitretação.

A partir destas observações, pode-se concluir que modificações na câmara do plasma se fazem necessárias na realização de trabalhos futuros, que visam a obtenção de parâmetros mais precisos sobre os diversos processos.

## 2.4. Obtenção das Misturas

O estudo é realizado, inicialmente, na mistura gasosa de interesse,  $N_2/H_2/O_2$  e, posteriormente, complementado com as misturas  $N_2/H_2$  e  $N_2/O_2$ . Estas últimas são utilizadas para comprovação ou abandono de suposições levantadas na interpretação das medidas obtidas com a primeira mistura.

Os gases utilizados na experiência foram fornecidos pela White-Martins e possuem as características a seguir:

# Nitrogênio: 99,999% de pureza

# Hidrogênio: 99,995% de pureza

# Oxigênio: 99,999% de pureza

A mistura gasosa é feita antes da entrada na câmara do plasma, conforme esquema mostrado anteriormente ( fig 9 ). As conexões, que levam os gases à câmara do plasma, são constituídos de tubos de cobre com 6mm de diâmetro. Antes de ser efetuada a mistura, os gases passam pelos respectivos fluxímetros, cujos limites máximos de detecção são respectivamente:  $N_2$ : 500 sccm  $H_2$ : 500 sccm  $O_2$ : 20 sccm. Em seguida, a mistura é introduzida no reator da nitretação, onde é mantida uma pressão constante de 3 Torr, em regime de fluxo contínuo.

Nas tabelas abaixo apresenta-se, detalhadamente, os percentuais de cada um dos componentes para as três misturas utilizadas.

$N_2/H_2/O_2$ 

Nesta mistura mantêm-se constantes os fluxos de nitrogênio e de hidrogênio, e variamos o fluxo de oxigênio.

A pressão total no reator é manida constante ( aproximadamente 3 Torr ). Através da tabela ( 3 ) pode-se ver como ficam os percentuais destes gases nesta mistura.

$\phi_{N_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	$\phi_{H_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	$\phi_{O_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	$\phi_T(\text{cm}^3/\text{s})$	%N <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub>	%O <sub>2</sub>
1,40	0,15	0,0066	1,5566	89,94	9,64	0,42
1,40	0,15	0,0133	1,5633	89,55	9,59	0,86
1,40	0,15	0,0200	1,5700	89,17	9,55	1,28
1,40	0,15	0,0266	1,5766	88,80	9,51	1,69
1,40	0,15	0,0333	1,5833	88,42	9,47	2,11
1,40	0,15	0,0400	1,5900	88,05	9,43	2,52
1,40	0,15	0,0466	1,5966	87,68	9,39	2,93
1,40	0,15	0,0533	1,6033	87,32	9,35	3,33
1,40	0,15	0,0600	1,6100	86,95	9,32	3,73
1,40	0,15	0,0666	1,6166	86,60	9,28	4,12
1,40	0,15	0,0800	1,6300	85,89	9,20	4,91

Tabela ( 3 )- Mistura N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

$N_2/O_2$ 

Analogamente, o fluxo de nitrogênio é mantido constante, e o fluxo de oxigênio variável. Veja a tabela ( 4 ):

$\phi_{N_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	$\phi_{O_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	$\phi_T(\text{cm}^3/\text{s})$	%N <sub>2</sub>	%O <sub>2</sub>
1,40	0,0066	1,4066	99,53	0,47
1,40	0,0133	1,4133	99,06	0,94
1,40	0,0200	1,4200	98,59	1,41
1,40	0,0266	1,4266	98,14	1,86
1,40	0,0333	1,4333	97,67	2,33
1,40	0,0400	1,4400	97,22	2,78
1,40	0,0466	1,4466	96,78	3,22
1,40	0,0533	1,4533	96,33	3,67
1,40	0,0600	1,4600	95,89	4,11
1,40	0,0666	1,4666	95,46	4,54
1,40	0,0800	1,4800	94,59	5,41

Tabela ( 4 )- Mistura N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

$N_2/H_2$ 

Nesta mistura, trabalha-se com a variação do fluxo de nitrogênio, mantendo-se constante o fluxo de hidrogênio. Os dados sobre esta mistura estão detalhados na tabela ( 5 ).

$\phi_{N_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	$\phi_{H_2}(\text{cm}^3/\text{s})$	$\phi_T(\text{cm}^3/\text{s})$	%N <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub>
1,5000	0,1500	1,6500	90,91	9,09
1,3333	0,1500	1,4833	89,89	10,11
1,1666	0,1500	1,3166	88,61	11,39
1,0000	0,1500	1,1500	86,95	13,05
0,8333	0,1500	0,9833	84,74	15,26
0,6666	0,1500	0,8166	81,63	18,37
0,5000	0,1500	0,6500	76,92	23,08
0,3333	0,1500	0,4833	68,96	31,04
0,1666	0,1500	0,3166	52,62	47,38

Tabela ( 5 )- Mistura N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>

## 2.5. Temperatura da amostra

Embora o início da coleta de resultados seja feito somente quando atinge-se uma pressão de 3 Torr na mistura gasosa dentro da câmara, a ignição da descarga é iniciada a uma pressão de aproximadamente 1 Torr. A partir daí, começa o trabalho de busca da temperatura típica da amostra. A pressão e a corrente elétrica são aumentadas gradativamente, até que se alcance os valores típicos desejados.

O comportamento da descarga nas três diferentes misturas é bastante diferenciado. Quando se trabalha com a descarga na mistura gasosa que não contém hidrogênio, enfrenta-se muitos problemas, devido a instabilidade da mesma. Uma limpeza não eficiente, ou seja, peças do reator contendo impurezas, acaba provocando arcos na descarga, que resultam, muitas vezes, na danificação de peças de vidro. Este problema é preocupante, visto que um aumento na pressão da câmara do plasma provoca também um aumento na pressão da câmara de análise do espectrômetro de massa. Este último não deve permanecer ligado nestas condições, sob risco de ser seriamente danificado.

A etapa que consiste em atingir-se uma temperatura típica para o processo de nitretação é simples, desde que se respeite os cuidados a serem tomados relativos à limpeza das partes que compõem o reator. Caso contrário, pode-se perder dias de trabalho.

## 3. Câmara de Análise

### 3.1. O Esquema da Câmara

O esquema da câmara de análise encontra-se na figura ( 11 ) onde diferencia-se as partes que a compõem. O sistema de análise está acoplado ao reator de nitretação através de um fole de aço-inox, permitindo um deslocamento axial ( em relação ao eixo de simetria da sonda do analisador ) no volume do plasma. Este movimento permite uma varredura linear de aproximadamente 8cm, de diferentes regiões, aproximando ou afastando a sonda de análise ( e portanto a flange contendo o orifício de extração ) em relação à superfície da amostra submetida à nitretação. Este trabalho foi realizado a uma distância de 2 cm da amostra. Todo o sistema é constituído de aço-inox , e possui duas câmaras que encontram-se interligadas por um orifício de 1mm de diâmetro, de forma a melhorar a eficiência de bombeamento na segunda câmara. Esta constitui de fato a câmara de análise, onde a pressão deve ser mantida a um valor  $\leq 10^{-6}$  Torr. A primeira câmara nada contém em seu interior, e é conectada ao reator através de um orifício de 100 $\mu$ m,

correspondente ao orifício de extração mencionado anteriormente. O alto vácuo é então alcançado na câmara contendo o espectrômetro, através de um bombeamento diferencial entre as duas câmaras, conforme será explicado no próximo item. O sistema permite trabalhar também com as câmaras diretamente interligadas, uma vez que possui um tubo flexível lateralmente, contendo uma válvula manual, unindo as mesmas.

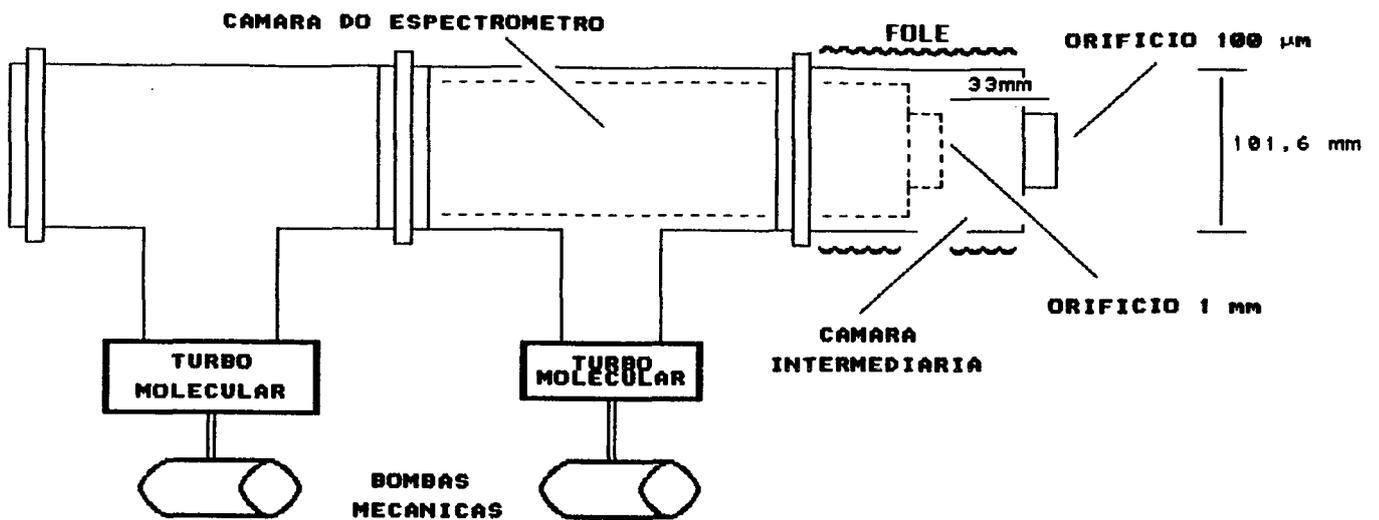


FIG.11 - CAMARA DE ANALISE

### 3.2. Bombeamento nas Câmaras

O conjunto do sistema de análise possui um bombeamento diferencial eficiente, com um sistema de bombeamento independente para cada câmara, e o qual mantém uma pressão adequada ao trabalho com o espectrômetro de massa.

A **câmara intermediária**, situada entre a câmara do plasma e a câmara onde encontra-se o espectrômetro quadripolar, possui uma bomba mecânica ( Edwards, E2M-duplo estágio, velocidade de bombeamento  $2,8 \text{ m}^3/\text{h}$  ) conectada a uma bomba turbo molecular ( Balzers, TPH/TPU 60, velocidade de bombeamento  $60 \text{ l/s}$  ), que permite atingir-se uma pressão residual da ordem de  $10^{-6}$  Torr.

A **câmara de análise**, onde encontra-se o espectrômetro quadripolar e, portanto, onde a análise será feita, possui uma bomba mecânica ( Edwards, E2M-duplo estágio, velocidade de bombeamento  $2,8 \text{ m}^3/\text{h}$  ) associada à bomba turbo molecular ( Balzers, TPH/TPU 240, velocidade de bombeamento  $240 \text{ l/s}$  ), onde atinge-se a pressão residual da ordem de  $10^{-7}$  Torr.

Quando uma mistura gasosa a 3 Torr é introduzida no reator de nitretação, as pressões nas câmaras, intermediária e do espectrômetro, são mantidas, respectivamente, na ordem de  $10^{-5}$  e  $10^{-7}$  Torr. A cada câmara encontra-se acoplado um medidor de pressão do tipo penning ( Edwards, escala  $10^{-2}$  -  $10^{-7}$  Torr).

Este sistema possui junções vedadas com anéis de cobre, adequando-se ao vácuo necessário ao desenvolvimento da experiência. Uma melhora neste vácuo é alcançada através de um aquecimento nas paredes da câmara de até  $200^\circ\text{C}$ , antes da realização de cada experimento. Isto é alcançado através de uma fita de resistência de aquecimento que envolve externamente as paredes da câmara de análise. Através deste aquecimento\*, consegue-se a liberação de parte de moléculas de água que encontram-se adsorvidas nas paredes da câmara. A partir daí, tem-se a liberação destas moléculas a uma taxa menor do que antes do aquecimento, alcançando-se uma pressão menor.

---

\* O sistema de bombeamento possui válvulas elétricas que automaticamente abrem-se ao desligar-se as bombas, permitindo a entrada de ar nas duas câmaras até que a pressão atmosférica seja atingida. A entrada de ar, no entanto, acarreta um problema: impurezas como moléculas de água que foram expulsas com o aquecimento, acabam por novamente adsorver-se nas paredes das câmaras. Este problema deverá ser solucionado no futuro.

### 3.3. Extração e transporte das Partículas do Plasma

Como já foi mencionado, neste tipo de plasma, encontra-se uma grande variedade de espécies que podem estar sob forma de íons e neutros (espécies excitadas, radicais, ... ). Devido a presença de espécies carregadas e não carregadas, há dois modos distintos de extração das mesmas para dentro da câmara de análise. Considerando que apenas o estudo de espécies neutras é pertinente a este trabalho, a descrição é limitada apenas ao modo de extração para estas espécies.

As partículas neutras presentes no plasma penetram na câmara intermediária através do orifício cônico de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro, por efusão do gás, que encontra-se no reator a uma pressão da ordem de  $10^5$  vezes maior do que a da câmara. Ao contrário da extração de partículas carregadas, a extração de partículas neutras não apresenta maiores problemas, visto que neste caso não há necessidade de campos elétricos para transporte das partículas do reator para o espectrômetro. Depois de atingirem a câmara intermediária, que se encontra a uma pressão da ordem de  $10^{-5}$  Torr, sem sofrerem colisões, penetram na câmara de análise, onde são ionizadas, focalizadas, e então analisadas no filtro de massas.

A detecção dos íons é feita através de um multiplicador de elétrons do tipo channeltron, localizado no final do filtro, conectado para amplificar a corrente medida ( ganho da ordem de  $10^6$  vezes ).

A curva de transmissão do aparelho está na figura ( 12 ), onde pode ser verificado que, para massas variando de 1 a 45 u.m.a, a transmissão é constante.

Conforme figura ( 9 ), a experiência é monitorada através de um computador AT 386, utilizando um software( Quasar ) elaborado pela VG. Os espectros, com resolução de aproximadamente 50%, são registrados na memória deste computador, podendo, além do mais, serem registrados através de uma impressora.

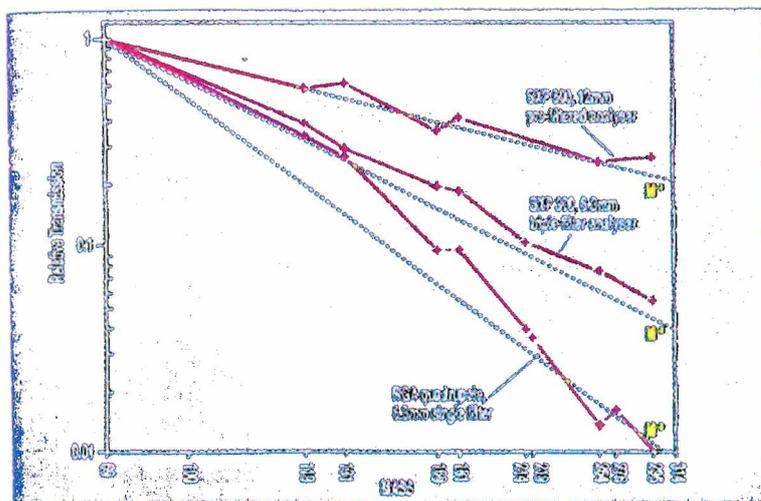


Fig.12- Curva de Transmissão do Espectrômetro de Massa

#### 4. Procedimento Experimental

O procedimento a ser adotado em cada experimento é o seguinte. Pela manhã, inicia-se com a realização de uma limpeza na câmara do plasma e seus constituintes ( vidros, porta-amostras e amostras ). Segue-se o bombeamento na câmara do plasma, bem como nas câmaras que compõem o sistema de análise onde encontra-se o espectrômetro. Um aquecimento nas paredes da câmara do espectrômetro é realizado através da fita de resistência envolvendo a mesma externamente. Após uma dessorção razoável dos gases das paredes, consegue-se atingir uma pressão menor dentro desta câmara, melhorando assim as condições para a análise. Quando atinge-se um vácuo favorável para o trabalho, normalmente no período da tarde, ou no outro dia, registra-se um espectro de massa do gás residual da câmara de análise. Em seguida, a mistura gasosa é introduzida na câmara do plasma e mantém-se a mesma a 1 Torr, em regime de fluxo, com a ajuda de uma válvula que se encontra na parte inferior do reator, na saída para a bomba mecânica. A descarga é ligada e inicia-se, então, o aquecimento da amostra. Aumenta-se gradativamente a pressão e a corrente da descarga até atingir-se, respectivamente, 3 Torr e 200 mA, que correspondem às condições necessárias para alcançar-se a temperatura de 500°C na amostra. A partir daí, inicia-se a etapa de realização de medidas, variando-se o percentual de oxigênio ( 0 até 5%) na descarga, ou seja, registra-se um espectro de massa, para cada percentual de oxigênio fixado ( dez medidas são efetuadas em cada mistura utilizada ).

A descarga é então desligada e, ainda com a mistura a pressão de 3 Torr, obtém-se espectros de massa durante o tempo de resfriamento da amostra. Através deste procedimento, consegue-se observar as variações no espectro, devido as diferentes etapas da experiência ( introdução do gás, descarga ligada, variação de oxigênio, descarga desligada e resfriamento da amostra ). Finalmente, a entrada da mistura gasosa é fechada e o gás é todo bombeado atingindo-se novamente a pressão residual dentro do reator, quando um espectro de massa é novamente registrado.

#### 5. Calibração

Calibração de massas e de outros parâmetros são feitas para o desenvolvimento do experimento. As medidas do presente trabalho, são realizadas aplicando-se uma tensão de 2200V no multiplicador de elétrons.

Passado alguns meses, durante a realização de testes, verifica-se que com este potencial no multiplicador, o sinal apresenta-se bastante fraco, não mais fornecendo os resultados já apresentados. Inicia-se então, um estudo de intensidades detectadas,

quando 3 Torr de nitrogênio são introduzidos no reator. Observa-se que somente com 2400V, os resultados já encontrados anteriormente podem ser repetidos. A tabela ( 6 ) mostra os resultados destas medidas. Pode ser observado que, para um potencial de 2500V, o espectro fragmentado de nitrogênio apresenta intensidades coerentes com o esperado baseado na literatura [ 18 ].

Embora tenham sido utilizadas duas tensões diferentes no multiplicador de elétrons, os resultados já obtidos não perdem sua validade, visto que os estudos são qualitativos e, a calibração é levada em conta para as diferentes tensões.

V(V)	I <sub>28</sub>	I <sub>14</sub>	(I <sub>14</sub> /I <sub>28</sub> )x100
2300	15350	1730	11,3%
2400	128600	9700	7,5%
2500	603900	29800	4,9%
2600	1837400	42700	2,3%
2700	4517000	70000	1,5%
2800	6422000	104000	1,6%
2900	7220000	146000	2,0%

Tabela ( 6 )- Intensidades medidas para diferentes valores de potenciais aplicados no multiplicador de elétrons

## 6. Considerações sobre erros e correções

Antes de utilizar-se os resultados nas análises, é necessário que se conheça os desvios associados aos mesmos. Podemos, seja determinar o erro de cada medida individual, e computá-lo nos resultados decorrentes, seja fazer uma avaliação geral do erro máximo para um grupo de medidas, desde que isto não implique em risco nas análises e conclusões inferidas a partir dessas medidas. No presente trabalho:

# o número de espectros registrados é relativamente grande (mais de 200 espectros foram analisados), cada um deles contendo aproximadamente dez picos de interesse;

# as medidas foram feitas em três misturas gasosas diferentes. Em cada mistura a variação do erro é pequena em relação ao valor absoluto, sendo que nas misturas contendo hidrogênio ele possui aproximadamente o mesmo valor. Além do

mais, em um mesmo espectro, as medidas possuem aproximadamente o mesmo erro.

# apenas a análise qualitativa é de interesse. Interessamo-nos pela evolução qualitativa de cada espécie investigada, particularmente, por **aumentos e decréscimos** das intensidades correspondentes.

Dessa forma, a comparação entre valores correspondentes a espécies diferentes está, em princípio, fora de cogitação.

# pelo que se pode observar, o erro dominante é devido a oscilação das intensidades das correntes iônicas correspondentes aos picos de massa detectados.

Considerando as observações acima, optou-se por fazer-se uma avaliação geral do erro, atribuindo-se um valor, ao mesmo, para as medidas obtidas nas misturas contendo hidrogênio, e outro para a mistura  $N_2-O_2$ . No caso desta última, a avaliação mostrou-se mais delicada, devido a instabilidade apresentada pela descarga nesta mistura ( cap.4, parágrafo 2.3 ). Cada espectro foi avaliado separadamente de acordo com a instabilidade apresentada, e espectros de pouca confiabilidade foram desprezados. Em um mesmo espectro, medidas obtidas durante a ocorrência de instabilidades (visíveis a olho nu através de janelas de vidro) foram desprezadas. Entretanto, como as medidas nesta mistura eram de caráter complementar, usadas no auxílio de interpretação de espectros, o erro variável (e de difícil avaliação) não constituiu um obstáculo em si. Correções de intensidades relativas através de valores de secções de choque somente foram introduzidas na normalização da concentração quando trabalhou-se na mistura  $N_2-H_2$  ( cap.4, parágrafo 3.1 ), inclusive pela dificuldade em se encontrar, na literatura, os valores correspondentes às energias de interesse para o nosso estudo.

Erros sistemáticos não foram considerados. Entretanto, a deterioração do sinal como consequência da utilização prolongada do channeltron (gerando desgaste) foi monitorada e levada em consideração. Tal acompanhamento foi muito importante na comparação de espectros obtidos em períodos muito diferentes. Cabe ainda lembrar que o ganho correspondente a diferentes íons pode variar bastante em um multiplicador de elétrons; varia também para diferentes tensões de operação, bem como para diferentes multiplicadores, o que dificulta (mas não impede) a obtenção de valores absolutos confiáveis.

Após avaliação, foram atribuídos os seguintes valores para as incertezas nas intensidades medidas:

-mistura  $N_2-H_2$ : +/- 20%

-mistura  $N_2-O_2-H_2$ : +/- 20%

-mistura  $N_2-O_2$ : variável (apenas valores confiáveis foram aproveitados)

# **CAPÍTULO 4**

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

#### 1. MISTURA N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

##### 1.1. Considerações Iniciais

A obtenção desta mistura encontra-se explicada em parágrafo anterior (cap.3, parágrafo 2.4), bem como uma tabela contendo características apresentadas pela descarga para percentuais de oxigênio variando de 0 a 5%. Esta introdução de oxigênio leva a modificações nos espectros de massa, possivelmente, devido a espécies criadas ou destruídas no plasma durante o processo de nitretação. Não se pode, a priori, afirmar se estas espécies têm ou não alguma relação com o processo de nitretação. Antes de mais nada, os espectros devem ser cuidadosamente interpretados, de maneira a poder-se identificar as espécies presentes nos mesmos. Para isso, deve-se analisar espectros de massa antes, durante e após a descarga (residual, mistura gasosa, descarga, resfriamento da descarga).

A interpretação dos espectros que pode levar à identificação de espécies presentes no processo estudado, precisa ser efetuada através de diferentes métodos como será visto a seguir.

##### 1.1.1. Evolução das intensidades relativas

A primeira análise é feita através da evolução dos picos de massa referentes a razões massa/carga (  $m/z$  ) de interesse. Com o aumento/ diminuição de um pico, evidencia-se a criação/destruição de uma determinada espécie. Escolhe-se então um determinado pico (  $m/z$  ) que serve como referência para qualquer variação no espectro. Esta análise é favorável já que, do ponto de vista qualitativo, qualquer discriminação de massa que possa estar havendo na transmissão, é mascarada. Além do mais, neste experimento utilizamos condições ideais especificadas pelo fabricante do instrumento.

Como as intensidades são relativas, não há necessidade de procedimentos posteriores para a determinação de concentrações absolutas.

$$I_{\text{relativo}} = I_{\text{medido}} / I_{\text{referência}}$$

Nesta mistura, toma-se o pico  $m/z=28$  ( $N_2$ ) como referência, pois o mesmo é favorável à função. O fluxo de nitrogênio introduzido é constante e este gás encontra-se em maior concentração dentro da câmara do plasma (aproximadamente 90%). Além do mais, a possibilidade de mistura de outras espécies com  $m/z=28$  é muito pequena nas condições experimentais presentes. Qualquer modificação existente neste pico, no decorrer da experiência, deve ser pequena comparada com a intensidade inicial do mesmo.

### 1.1.2. Separação das espécies com o mesmo valor de $m/z$

Uma segunda análise no estudo dos espectros, pode ser realizada através de alguns cálculos. Existem picos onde podem estar presentes mais de uma espécie, como por exemplo  $m/z=17$  ( $OH^+$ ;  $NH_3^+$ ); ou ainda picos com espécies iguais porém de origens diferentes, como por exemplo,  $OH^+$  proveniente da ionização dissociativa (no caso, fragmentação por impacto eletrônico) de  $H_2O$  (do gás residual e/ou formado no plasma) e  $OH^+$  formado a partir da ionização direta de radical  $OH$  formado no plasma. Para a identificação das espécies presentes nestes casos, utiliza-se valores de percentuais de intensidades encontrados na literatura, segundo ref.[ 18 ], relacionados a dissociação das espécies, quando são submetidas à análise via espectrometria de massa (explicação no cap.2, parágrafo 2.2.2.3). Através de um cálculo relativamente simples, pode-se determinar a existência ou não de mais de uma espécie para o mesmo valor de  $m/z$ .

### 1.1.3. Identificação de espécies através do potencial de ionização

A terceira forma de análise dos espectros é através da realização de testes com a variação do valor da energia dos elétrons responsáveis pela ionização das espécies antes da análise. Uma vez conhecidos os potenciais necessários à ionização das diferentes espécies presentes no mesmo pico, consegue-se a eliminação de uma delas se o potencial escolhido não for suficiente a sua ionização. A utilização desta técnica nem sempre é possível pois existem picos com potenciais de ionização muito próximos e a manipulação torna-se muito delicada nesses casos, ficando praticamente impossível a diferenciação entre as duas espécies.

Para exemplificar, considera-se o caso do pico  $m/z=17$ . Neste pico, diferentes espécies podem estar presentes, quando estuda-se uma descarga  $N_2-H_2-O_2$ . Encontra-se  $OH^+$  resultante da ionização dissociativa da água,  $OH^+$  resultante da ionização direta de  $OH$  formado no plasma, e também  $NH_3^+$  resultante da ionização direta de  $NH_3$  formado no plasma. Na tentativa de identificar as espécies presentes neste pico, torna-se necessária a realização de testes com potencial de ionização. Através da tabela ( 1 ), verifica-se que, dos potenciais necessário à ionização para

cada uma das três espécies envolvidas, o potencial para formação de  $\text{NH}_3^+$  é o mais baixo (10,2 eV), seguido de  $\text{OH}^+$ -radical (13,5 eV) e  $\text{OH}^+$  da água (18,1 eV). É fácil perceber que a espécie com potencial de ionização inferior é a espécie favorável à identificação. A medida que a energia dos elétrons é diminuída, a partir de 70 eV ( ionização máxima ), tem-se uma diminuição de intensidade de todo espectro. Quando a energia é inferior a 18 eV, OH deixa então de ser detectado no pico  $m/z=17$ , produzindo assim uma queda na intensidade do mesmo. Porém, esta queda é também resultante da diminuição de 70 para 18 eV e portanto também da secção de choque de ionização, ficando difícil, então, a identificação de OH através do teste com potenciais de ionização. A mesma análise é válida para  $\text{OH}^+$  resultante da ionização da água, sobrando apenas  $\text{NH}_3$  que apresenta o potencial mais baixo das possíveis espécies presentes no pico. Se a energia dos elétrons for diminuída para 11 eV e ainda for detectada alguma intensidade no pico, fica comprovada a presença de  $\text{NH}_3$ , já que com esta energia os elétrons só podem ionizar esta espécie das possíveis espécies analisadas. Constata-se assim que somente a espécie com potencial inferior pode ser identificada com este método.

## 1.2. Observações sobre a descarga

A descarga elétrica realizada na mistura  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$  apresenta-se estável, favorecendo assim o alcance do valor de temperatura desejado para a amostra. Também observa-se, nesta mistura, um resfriamento da amostra, a medida que introduz-se o oxigênio. As razões para este resfriamento não são claras e constituirá objeto de estudo no futuro. Esta questão é abordada brevemente em um artigo a ser submetido para publicação, anexo ( 1 ).

### 1.2.1. $m/z=18$

Em análises via espectrometria de massa, para que conclusões sobre um determinado pico possam ser tiradas, fazem-se necessárias observações nas diferentes etapas da experiência.

As etapas são as seguintes: gás residual, introdução da mistura gasosa, ignição da descarga, variação de oxigênio, descarga desligada, resfriamento da amostra e, novamente, gás residual.

Quando qualquer modificação é produzida com a mistura gasosa no reator, este pico, referente à espécie iônica  $\text{H}_2\text{O}^+$ , apresenta uma variação na sua intensidade residual. Com a ignição da descarga, observa-se um aumento no mesmo que mantém-se durante a introdução de oxigênio. Entretanto, o comportamento apresentado por este pico mostrou-se bastante variável, não sendo possível tirar conclusões confiáveis. Para ter-se uma idéia, após a introdução da mistura, ainda

sem descarga, a intensidade deste pico mantinha-se abaixo(!!) do valor observado para o gás residual.

O espectro de massa da água, além de  $m/z=18$  ( $H_2O^+$ ), apresenta também os picos  $m/z=17$  ( $OH^+$ ),  $m/z=16$  ( $O^+$ ) e  $m/z=2$  ( $H_2^+$ ) resultantes de sua fragmentação por impacto de elétrons.

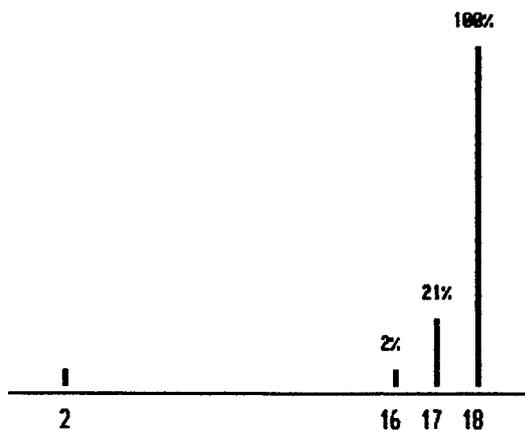


Fig.13- Espectro da Água [ 18 ]

### 1.2.2. $m/z=17$

Este pico é constituído pelo íon  $OH^+$  proveniente da fragmentação de  $H_2O$  ( $PM=18$ ) e, certamente, de alguma outra espécie a ser ainda identificada. A presença de outra espécie, além de  $OH^+$  oriundo da água, é constatada através de cálculos realizados com as intensidades dos espectros. Pela literatura, ref. [ 18 ], sabe-se que, nas condições experimentais presentes ( $E_e=70$  eV), a intensidade deste pico deve ser aproximadamente igual a 21% da intensidade de  $m/z=18$ . Os resultados apresentados na figura ( 14 ) mostram que mesmo no espectro de gás residual tem-se, no pico  $m/z=17$ , uma intensidade proximadamente igual a 30% do pico  $m/z=18$  ( espectro 1 ).

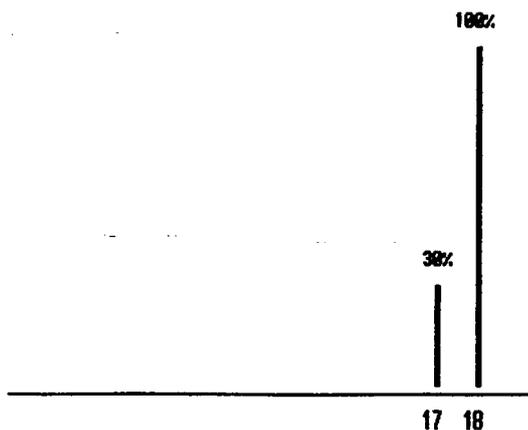


Fig. 14- Pico  $m/z=17$  no espectro residual

Embora esta intensidade esteja acima do valor esperado, ela não indica a presença de outra espécie além do  $\text{OH}^+$  proveniente da fragmentação da água. Conforme explicação dada na calibração do sistema ( cap.3, parágrafo5 ), este resultado é devido a utilização de um potencial inadequado no multiplicador de elétrons (channeltron). Assim, o espectro da água ao apresentar uma intensidade de  $m/z=17$  de 30% de  $m/z=18$ , corresponde ao espectro de referência onde encontra-se somente  $\text{OH}^+$  resultante da decomposição da água ao sofrer a ionização.

Quando a mistura gasosa (  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$  ) é introduzida no reator, o espectro de massa detectado apresenta, neste pico, uma intensidade também de 30% em relação a  $m/z=18$ . A descarga é ligada e, o pico, passa a apresentar uma intensidade de 40% de  $m/z=18$  ( espectro 2 ).

Durante a descarga e, portanto, com a variação de oxigênio na mistura, modificações são evidenciadas. Este pico apresenta uma diminuição de intensidade, passando aproximadamente, de 40 para 30% do pico  $m/z=18$ , quando a concentração de oxigênio aumenta. Durante o resfriamento da amostra, a intensidade deste pico mantém-se em 30% da intensidade de  $m/z=18$ , o que corresponde ao espectro de referência da  $\text{H}_2\text{O}$  ( considerando-se a calibração do channeltron ).

### 1.2.3. $m/z=16$

Na análise deste pico deve-se ter algum cuidado porque o mesmo pode estar relacionado à presença de duas espécies neutras no reator. A intensidade de  $m/z=16$  pode referir-se as espécies  $\text{O}^+$  e  $\text{NH}_2^+$  cada qual possuindo mais de uma origem.

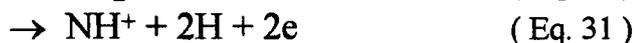
Sobre o oxigênio atômico (  $\text{O}^+$  ), pode-se afirmar que é oriundo pelo menos de duas fontes. Já no espectro de gás residual, há  $\text{O}^+$  resultante da ionização dissociativa da  $\text{H}_2\text{O}$ .

Lembra-se de outra parte, que o oxigênio está sendo introduzido na mistura, e portanto,  $\text{O}^+$  aparece também devido a fragmentação de  $\text{O}_2$  ao ser ionizado.

Além do mais, possivelmente, alguma contribuição em  $m/z=16$  deve estar relacionada com as reações que ocorrem com oxigênio no plasma. Não se pode excluir a formação de  $\text{O}^+$  por ionização direta de oxigênio atômico que seria formado na descarga.

Se houvesse a certeza de que em  $m/z=16$  somente  $\text{O}^+$  estivesse presente, uma análise de interpretação deste pico poderia ser tentada. Porém existem fortes suspeitas que também  $\text{NH}_2^+$  esteja presente neste pico. Neste caso, existem duas possibilidades plausíveis quanto a sua origem:

(1) como produto da fragmentação de  $\text{NH}_3$  ( este, formado no plasma ) e (2) como resultado da ionização de  $\text{NH}_2$ , o qual também seria formado como decorrência de reações no plasma.



#### 1.2.4. $m/z=15$

Este pico apresenta um crescimento aproximadamente igual a 60% de sua intensidade relativa inicial durante a realização da descarga. A presença deste pico, muito provavelmente está relacionada de forma preponderante com o nitrogênio e o hidrogênio presentes na mistura, como será discutido no próximo capítulo. De fato, há suspeitas de que a espécie neutra NH ( PM=15 ) forma-se durante a nitretação em uma mistura gasosa  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$ , e que esta esteja envolvida em tal processo. Não se pode deixar de observar aqui o fato de que, apesar do oxigênio não fazer parte do composto referente a  $m/z=15$  (  $m/z$  para  $\text{O}_2=32$  ) a intensidade do pico apresenta uma evolução em função da concentração de oxigênio. A análise deste pico precisa ser complementada através do estudo das misturas  $\text{N}_2\text{-H}_2$  e  $\text{N}_2\text{-O}_2$ .

#### 1.2.5. $m/z=14$

O espectro de massa de referência do nitrogênio apresenta os picos  $m/z=28$  ( $\text{N}_2^+$ ) e  $m/z=14$  ( $\text{N}^+$  e  $\text{N}_2^{++}$ ).

Devido à pequena seção de dupla ionização por impacto eletrônico, para N o íon  $\text{N}_2^{++}$  forma-se com uma intensidade relativa insignificante, o que possibilita referir-se ao pico  $m/z=14$  como uma intensidade de  $\text{N}^+$  na sua totalidade.

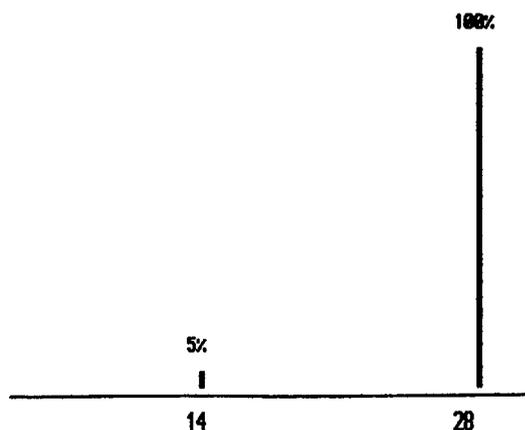


Fig. 15- Espectro do Nitrogênio [ 18 ]

Em qualquer espectro de massa registrado, o pico  $m/z=14$  apresenta, em sua intensidade, uma concentração de nitrogênio atômico ( $N^+$ ) proveniente da ionização dissociativa do nitrogênio. Esta intensidade é de aproximadamente 5% da intensidade de  $N_2^+$  quando somente este estiver presente. Através de cálculos realizados no espectro de massa residual, encontra-se, para  $m/z=14$ , uma intensidade aproximadamente igual a 8% do pico  $m/z=28$  (Espectro 2).

Conforme explicação dada no item referente a calibração do sistema (cap.3, parágrafo 5), esta intensidade apresenta-se com um valor acima do esperado, devido ao potencial inadequado utilizado no multiplicador de elétrons (channeltron). Na realidade, nas condições experimentais presentes em nosso experimento, um espectro de nitrogênio que apresente uma intensidade de  $m/z=14$  com 8% da intensidade de  $m/z=28$ , corresponde a um espectro de referência onde somente  $N^+$ , proveniente da fragmentação de nitrogênio molecular é encontrado.

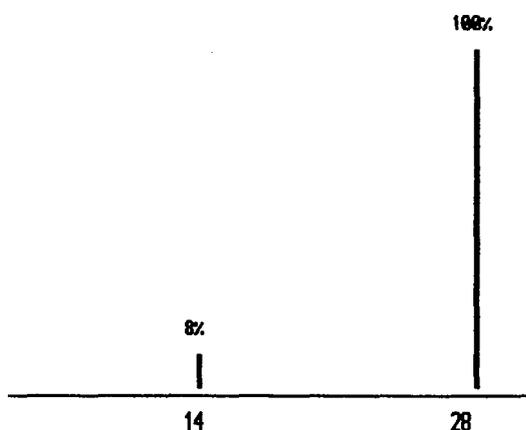


Fig. 16- Pico  $m/z=14$  no espectro residual

Ao introduzir-se a mistura gasosa ( $N_2-H_2-O_2$ ) no reator, esta intensidade mantém-se em 8% da intensidade de  $m/z=28$ . A descarga é ligada já contendo uma pequena concentração de oxigênio (aproximadamente 0,5%), e o pico  $m/z=14$  passa a apresentar uma intensidade relativa de 13%.

Durante a introdução de oxigênio em concentrações maiores na mistura, este pico não apresenta nenhuma variação, e sua intensidade permanece em aproximadamente 13% da intensidade de  $m/z=28$  (Espectro 2). Através desta análise evidencia-se a presença de outra espécie neutra, formada, ao que tudo indica, após a ignição da descarga.

#### 1.2.6. $m/z=30$

A intensidade relativa do pico  $m/z=30$  apresenta um crescimento de aproximadamente 350% da sua intensidade inicial, durante a realização da descarga

efetuada nesta mistura. É provável que este aumento esteja relacionado com o oxigênio introduzido em concentrações maiores, e que a espécie formada durante o processo seja NO.

Este pico também será analisado nas misturas N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Durante o resfriamento da amostra, a intensidade deste pico diminui lentamente.

#### 1.2.7. m/z=44

O pico m/z=44 apresenta uma intensidade residual referente a concentração da espécie neutra CO<sub>2</sub>, anterior à introdução da mistura gasosa. Durante a realização da descarga, ou seja, com a introdução de oxigênio, há um crescimento de sua intensidade relativa de aproximadamente 250%. Este aumento é indicador de uma provável formação de CO<sub>2</sub>, e/ou degaseificação desta espécie, durante o processo da nitretação. Esta formação não é evidente pois a origem do carbono necessário à reação não está clara em nossas condições experimentais. Depois de desligada a descarga, sua intensidade diminui muito lentamente, bem como a temperatura da amostra. Este fenômeno mostra que existe, ao menos, uma degaseificação envolvida, contribuindo para as variações evidenciadas neste pico.

Quando estudos são realizados para distâncias maiores ( 3 e 4 cm ) entre o orifício do espectrômetro de massa e a amostra, resultados significativos são obtidos. A intensidade deste pico diminui, a medida que o orifício afasta-se da amostra, indicando novamente um envolvimento da superfície da mesma com o comportamento da espécie CO<sub>2</sub>.

Outros resultados referentes à formação de CO<sub>2</sub> através de reações durante a descarga, são obtidos. Através de estudos em descarga elétrica em regime estacionário\*, na mistura N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, obtêm-se um crescimento do pico m/z=44.

#### 1.2.8. m/z=2

O pico m/z=2, referente a espécie iônica H<sub>2</sub><sup>+</sup>, apresenta uma diminuição aproximadamente igual a 60% de sua intensidade inicial relativa durante a introdução de oxigênio na mistura onde está sendo realizada a descarga. Quando a descarga é desligada, imediatamente a intensidade deste pico cresce retomando sua intensidade inicial ( aproximadamente 3min ). Este comportamento mostra que esta espécie está participando de reações durante o processo da nitretação ( Espectros 3 e 4 ).

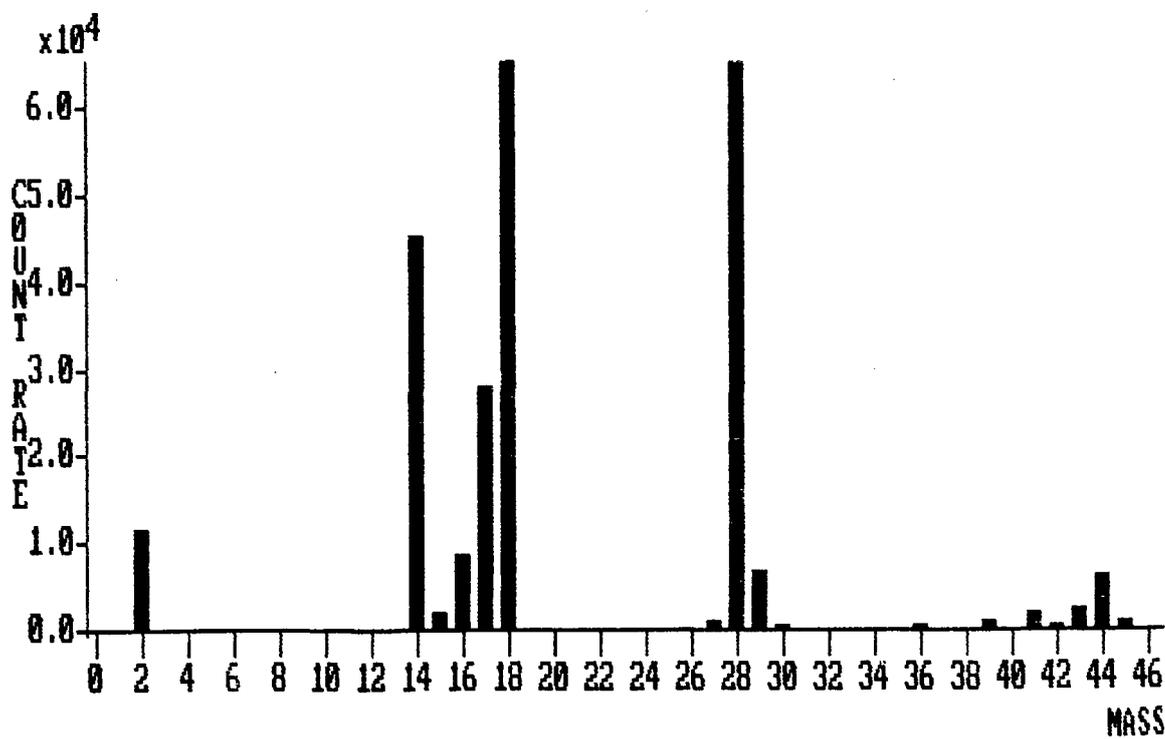
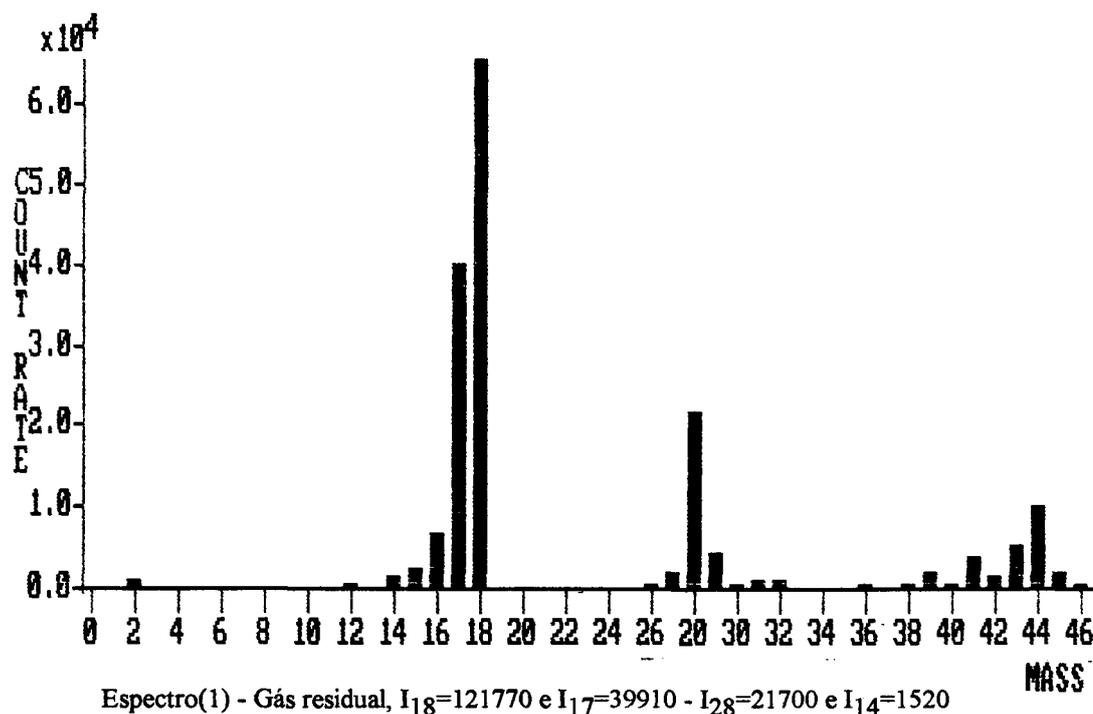
---

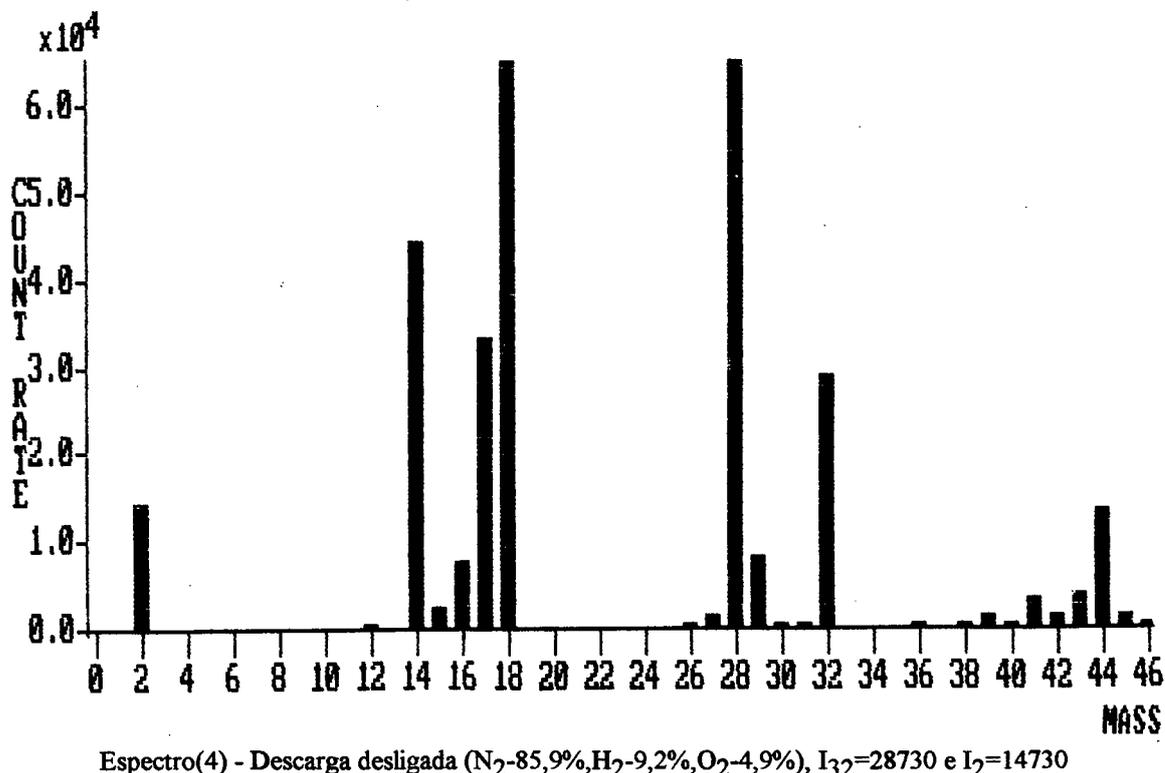
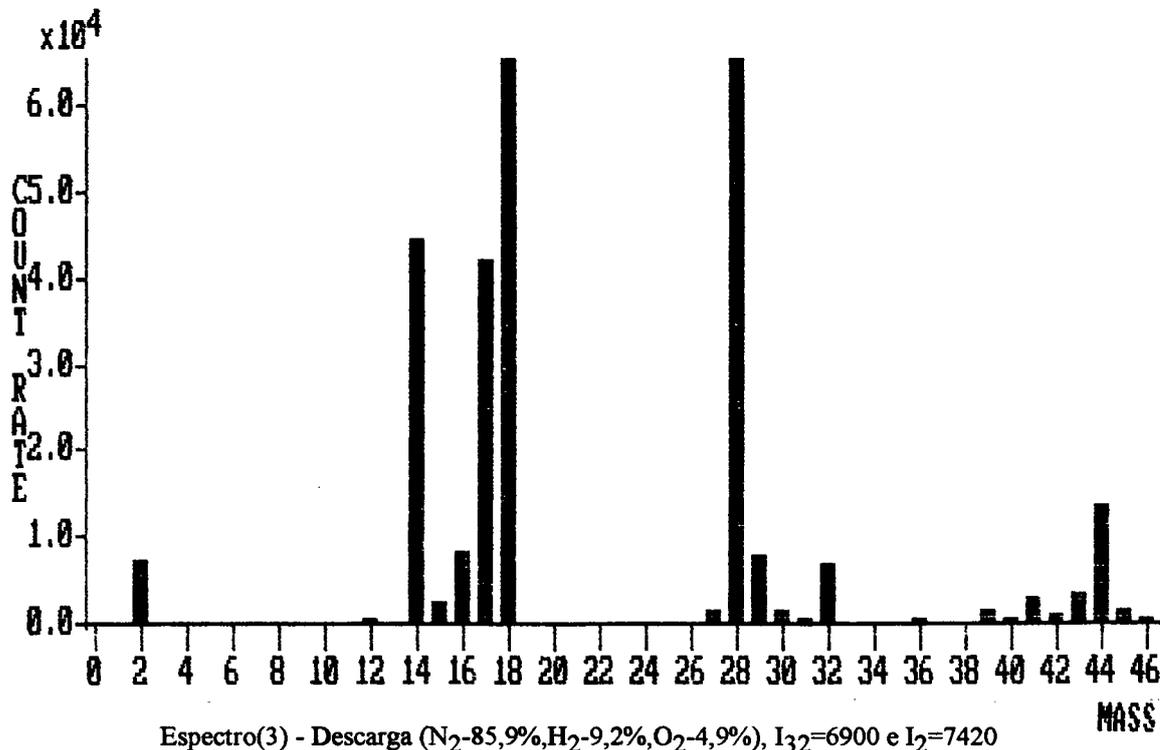
\* O regime estacionário é alcançado, quando a descarga elétrica é efetuada em uma mistura gasosa que não é mantida em fluxo, mas sim em regime fechado, dentro do reator.

### 1.2.9. $m/z=32$

A intensidade relativa deste pico, que está associado a espécie neutra  $O_2$ , apresenta um crescimento de aproximadamente 1700%, na descarga, comportamento que está relacionado com o aumento na concentração de oxigênio (0 a 5 %) na mistura.

Entretanto, o aumento observado na intensidade não acompanha, na mesma proporção, o acréscimo na concentração de oxigênio introduzidos. Ao desligar-se a descarga, evidencia-se um novo aumento na sua intensidade relativa, de aproximadamente 300%, comprovando o consumo desta espécie durante a realização do processo de nitreção [ Espectros 3 e 4 ].





## 2. MISTURA N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

### 2.1. Considerações Iniciais

O estudo da descarga elétrica efetuada nesta mistura gasosa tem como objetivo complementar a interpretação das medidas obtidas na mistura N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

Novamente, a forma de obtenção da mistura e uma tabela contendo as características da descarga, ao introduzir-se oxigênio a concentrações variáveis, encontram-se detalhadas em item anterior ( cap.3, parágrafo 2.4 ). O aumento da concentração de oxigênio em percentuais variando de 0 a 5%, em uma mistura N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, produz modificações significantes nos espectros de massa, indicativo de espécies criadas ou destruídas durante a nitretação.

A interpretação destes espectros, que leva à identificação das espécies envolvidas, precisa ser realizada através de diferentes métodos. A evolução relativa dos picos referentes a determinados valores de m/z, cálculos relacionados com a fragmentação de espécies ao serem ionizadas e testes realizados com a utilização de diferentes potenciais de ionização conhecidos de cada espécie, constituem os métodos utilizados e estão explicados em parágrafos anteriores ( 1.1.1,1.1.2,1.1.3; cap.4 ).

O pico ( m/z ) de referência utilizado nesta mistura também é m/z=28 ( N<sub>2</sub> ), exatamente como feito anteriormente na mistura N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

### 2.2. Observações sobre a descarga

Ao contrário da mistura anterior, a descarga elétrica efetuada na mistura gasosa N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> apresenta-se muito instável, dificultando o processo para a obtenção da temperatura desejada na amostra. É provável que esta instabilidade na descarga esteja relacionada com a ausência de hidrogênio na mistura onde está sendo realizada.

Sabe-se que o hidrogênio possui a capacidade de "limpar" componentes do reator, quando presente em uma descarga elétrica. Esta limpeza refere-se a depósitos de óxidos formados e gordura presentes nas peças. Nesta descarga, observa-se um aquecimento da amostra, quando há um aumento na concentração de oxigênio na mistura. Neste caso, de forma a manter a temperatura constante, reduz-se a tensão de descarga ( e, portanto, também a corrente ).

Este comportamento, também contrário ao observado na mistura N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, deve estar relacionado com fluxos de diferentes espécies na região catódica, quando misturas diferentes são utilizadas.

### 2.2.1. $m/z=18$

Quando observa-se o comportamento deste pico nas diferentes etapas da experiência ( gás residual, introdução da mistura gasosa, ignição da descarga, variação do fluxo de oxigênio, descarga desligada, resfriamento da amostra e novamente gás residual ) evidencia-se novamente uma variação da sua intensidade residual, quando qualquer modificação é efetuada na mistura gasosa contida no reator, não sendo possível tirar conclusões confiáveis.

A evolução relativa de  $m/z=18$  referente a espécie  $H_2O^+$ , apresenta um aumento de intensidade quando é dada a ignição da descarga. Este crescimento mantém-se durante a introdução de oxigênio a concentrações variando de 0 a 5% .

O espectro de massa de referência de  $H_2O$  (  $PM=18$  ), segundo ref [ 18 ] está contido no parágrafo ( 1.3.1. ), deste capítulo.

### 2.2.2. $m/z=17$

O espectro da água apresenta também o pico  $m/z=17$  que refere-se ao íon  $OH^+$ , resultante da ionização dissociativa de  $H_2O$ . A intensidade deste pico é de aproximadamente 21% da intensidade de  $m/z=18$  (  $H_2O^+$  ), quando somente esta espécie está presente, ou no espectro de gás residual.

Também nesta mistura, a intensidade do pico  $m/z=17$  apresenta-se com aproximadamente 30% da intensidade de  $m/z=18$ , quando um espectro residual é obtido ( Espectro 5 ). Este resultado é decorrente da utilização de um potencial inadequado no multiplicador de elétrons ( channeltron ), conforme explicação feita anteriormente ( cap.3, parágrafo 5 ).

Assim sendo, um espectro da água onde a intensidade de  $m/z=17$  apresente 30% da intensidade de  $m/z=18$ , corresponde a um espectro de referência com  $OH^+$  proveniente apenas da fragmentação da água.

Também observa-se que, durante a descarga, com a introdução de oxigênio, a sua intensidade permanece inalterada, mantendo-se a 30% da intensidade de  $m/z=18$  ( Espectro 6 ). Conclui-se que esta espécie iônica, o  $OH^+$ , não altera sua concentração relativa a  $H_2O^+$ , nem quando a descarga é ligada, nem tampouco também quando o oxigênio é introduzido em fluxos maiores na mistura gasosa. Em outras palavras, o pico  $m/z=17$  está associado apenas a presença de  $H_2O$ , contrariamente ao que foi observado na mistura contendo hidrogênio.

### 2.2.3. $m/z=16$

Conforme discussão realizada na mistura anterior, o estudo deste pico é muito complexa. Embora nesta mistura o hidrogênio não esteja presente, o que, a

priori, inviabiliza a formação de  $\text{NH}_2^+$  ( também com  $m/z=16$  ), as diferentes origens de  $\text{O}^+$  acabam impossibilitando o estudo.

#### 2.2.4. $m/z=15$

Contrariamente ao que foi observado na mistura  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$ , a intensidade deste pico apresenta-se inalterada durante a realização da descarga na mistura  $\text{N}_2\text{-O}_2$ , o que é um indicativo de que nenhuma espécie com  $m/z=15$  é formada ou destruída na descarga. Este resultado reforça a hipótese feita com respeito à espécie formada em  $m/z=15$  na mistura  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$ . Ou seja, sua dependência com o hidrogênio ausente na mistura atual.

#### 2.2.5. $m/z=14$

O espectro de nitrogênio está representado no parágrafo ( 1.3.5. ) deste capítulo, devido a fragmentação ao sofrer a ionização.

Através de cálculos realizados no espectro residual, encontra-se para  $m/z=14$  uma intensidade de aproximadamente 8% da intensidade de  $m/z=28$  ( Espectro 5 ). Este resultado corresponde a um espectro de referência, onde encontra-se presente apenas nitrogênio atômico oriundo da fragmentação de nitrogênio, devido ao potencial utilizado no multiplicador de elétrons.

Quando a mistura é introduzida, ainda com uma pequena concentração de oxigênio, novamente o espectro de massa registra  $m/z=14$  com 8% de  $m/z=28$ .

A descarga é ligada e o fluxo de oxigênio variável, atinge concentrações de 0 a 5% da mistura. Os espectros relativos a esta etapa mostram que a intensidade de  $m/z=14$  permanece invariável, porém com aproximadamente 40% da intensidade de  $m/z=28$  ( Espectro 6 ). Este resultado comprova a presença de outra espécie no pico  $m/z=14$ , além do nitrogênio atômico (  $\text{N}^+$  ) proveniente do nitrogênio molecular ( $\text{N}_2^+$ ).

#### 2.2.6. $m/z=30$

O comportamento deste pico ao trabalhar-se na mistura  $\text{N}_2\text{-O}_2$ , é semelhante ao da mistura  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$ . A intensidade relativa cresce de aproximadamente 570% da sua intensidade inicial, durante a realização da descarga, quando o oxigênio é introduzido em concentrações variando de 0 a 5% na mistura. Durante o resfriamento, depois de desligada a descarga, sua intensidade diminui lentamente, ao contrário da quase totalidade das espécies estudadas.

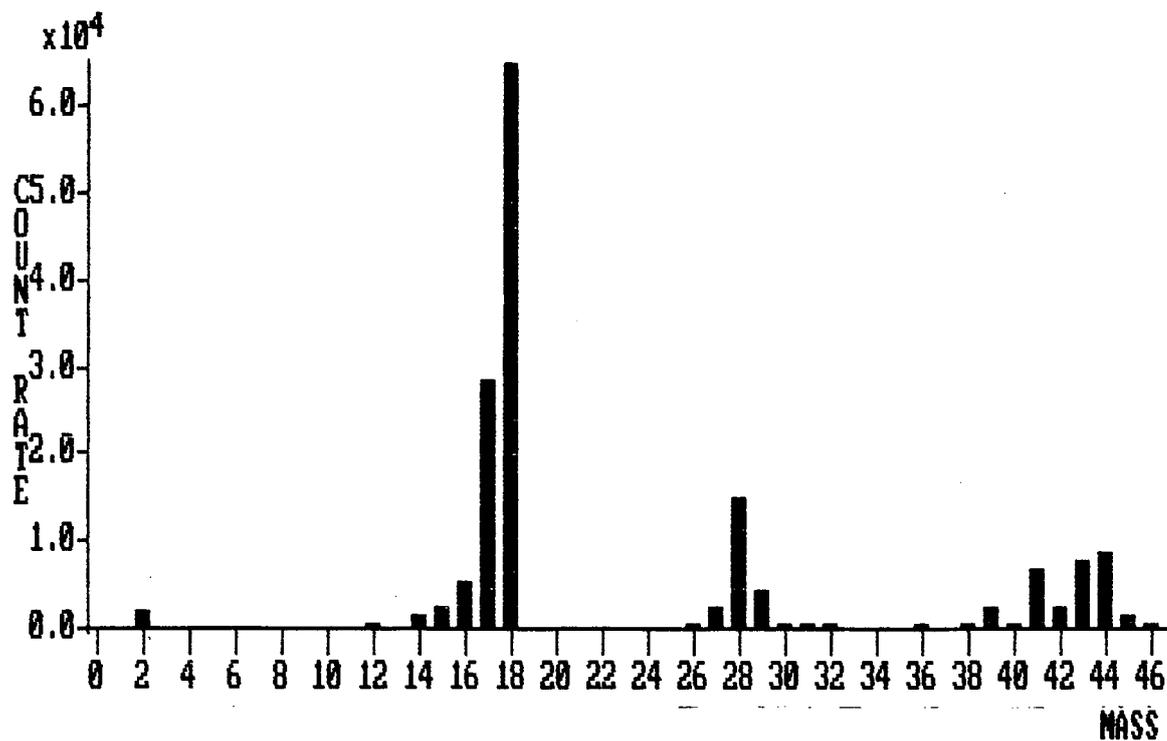
### 2.2.7. $m/z=44$

A intensidade residual deste pico refere-se a concentração de  $\text{CO}_2$  presente, antes da introdução da mistura gasosa. O aumento de sua intensidade relativa de aproximadamente 500%, durante a realização da descarga ( com introdução de oxigênio ), sugere a formação de  $\text{CO}_2$ , ou outro fenômeno relacionado com a espécie, como por exemplo uma degaseificação devido ao aquecimento da amostra . Depois de desligada a descarga, durante o resfriamento da amostra, sua intensidade diminui lentamente, retornando ao valor original ao final de aproximadamente 30 minutos.

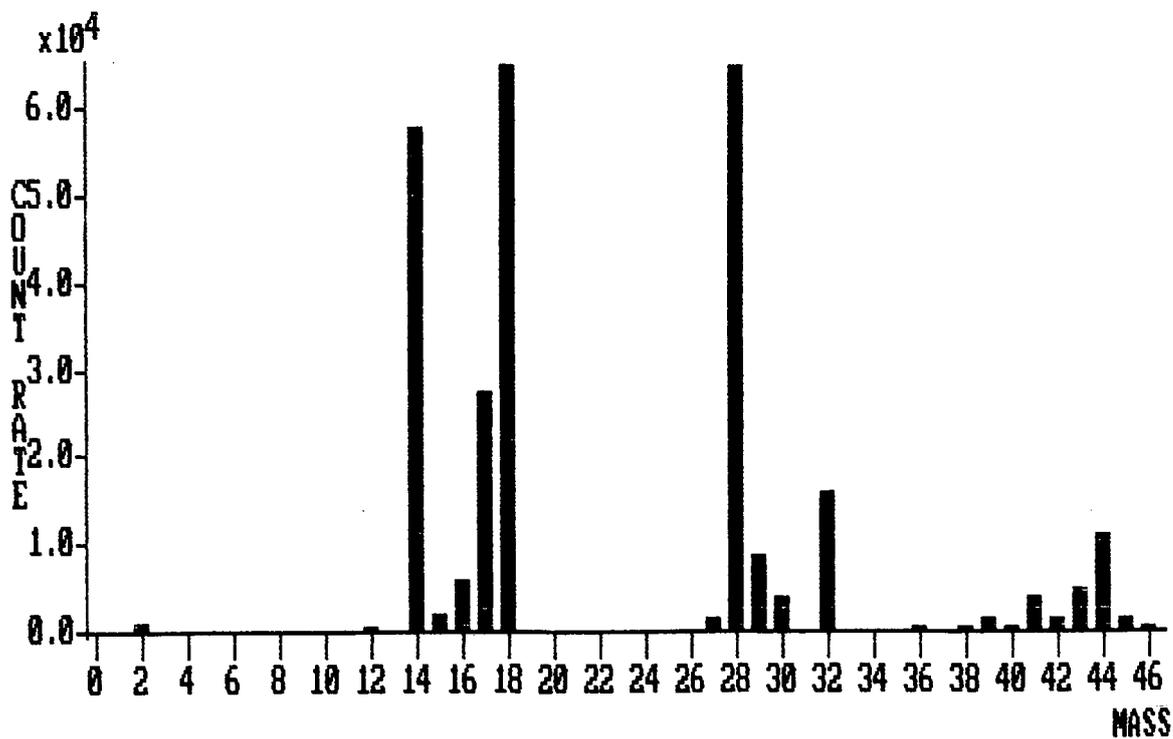
Quando as medidas são realizadas, também nesta mistura, para distâncias maiores ( 3 e 4 cm ) entre o orifício do espectrômetro e a amostra, os resultados obtidos na mistura  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$  são novamente observados. A intensidade do pico diminui, a medida que o orifício afasta-se da amostra, indicando um envolvimento da superfície no comportamento desta espécie.

### 2.2.8. $m/z=32$

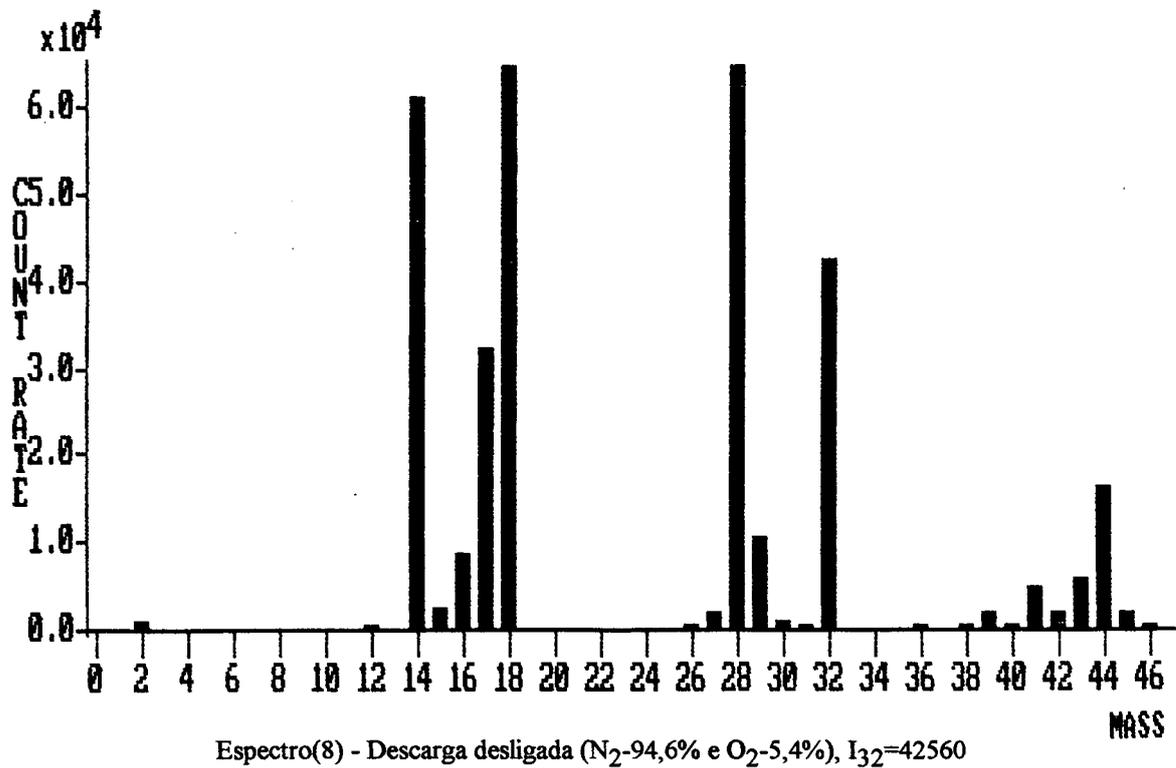
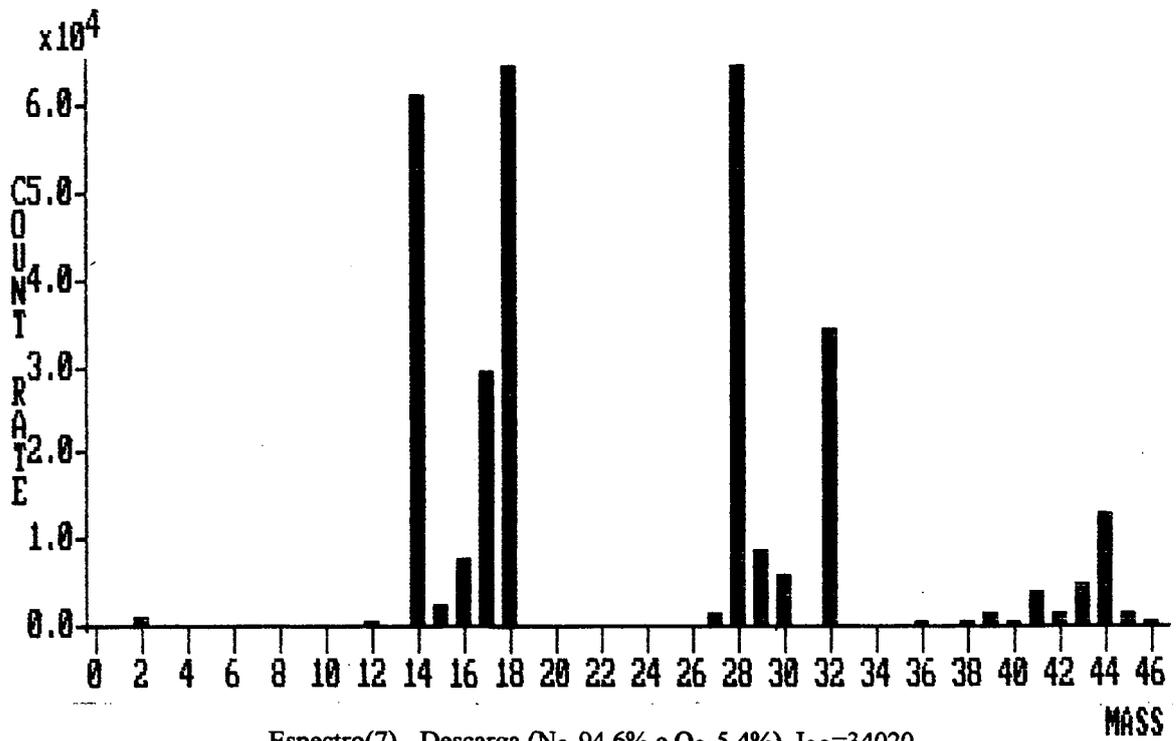
O pico  $m/z=32$  (  $\text{O}_2^+$  ) apresenta um acréscimo na sua intensidade relativa de aproximadamente 2000%, representando o aumento da concentração de oxigênio na mistura, quando é realizada a descarga elétrica. Ao desligar-se a mesma, o comportamento deste pico, na mistura  $\text{N}_2\text{-O}_2$ , diferencia-se da mistura  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$ , por apresentar um aumento menor de intensidade ( aproximadamente 25% ) do que na mistura contendo hidrogênio. Os espectros ( 7 e 8 ) mostram o comportamento, que sugere a utilização de  $\text{O}_2$  na formação de outras espécies, através de reações ocorrendo no plasma. Através deste resultado pode-se concluir que, na presença de hidrogênio, a participação de oxigênio, nestas reações, é maior.



Espectro(5) - Gás residual , I<sub>18</sub>=95920 e I<sub>17</sub>=28630 - I<sub>28</sub>=15040 e I<sub>14</sub>=1440



Espectro(6) - Descarga (N<sub>2</sub>-97,2%,O<sub>2</sub>-2,8%), I<sub>18</sub>=93180 e I<sub>17</sub>=27400 - I<sub>28</sub>=131730 e I<sub>14</sub>=57450



### 3. MISTURA N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>

#### 3.1. Considerações iniciais

Assim como no caso da mistura N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, o estudo da descarga elétrica c.c. realizada na mistura gasosa N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> também possui o objetivo de complementar a interpretação das medidas obtidas feitas em N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

A obtenção desta mistura difere das demais, já que neste caso tem-se variação nos fluxos de nitrogênio e de hidrogênio, que acabam produzindo alterações significativas nos espectros de massa registrados. Detalhes sobre a obtenção desta mistura e também uma tabela contendo características da descarga efetuada na mesma são encontradas no capítulo 3 ( parágrafo 2.4 ).

A escolha do pico de referência desta mistura também sofre modificações das demais, uma vez que temos alterações no fluxo de nitrogênio, escolhido como referência em N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Mantendo constante a pressão dentro do reator, atinge-se mudanças nas concentrações de nitrogênio e hidrogênio, respectivamente, 50 a 90% ( aumento ) e 50 a 10% ( diminuição ). Conclui-se então que o pico m/z=28 não é, neste caso, uma boa escolha para um referencial.

As correções dos picos nos espectros de massa, ou as medidas das intensidades relativas, ficam determinadas com um referencial resultante da soma das intensidades de m/z=28 ( N<sub>2</sub><sup>+</sup> ) e m/z=2 ( H<sub>2</sub><sup>+</sup> ), corrigidas pela sua seção de choque\*. Este referencial pode ser utilizado porque, embora exista um consumo de hidrogênio na descarga, a concentração do mesmo no reator, praticamente não é afetada (fig. 12 - pag. 60).

Novamente utiliza-se os diferentes métodos ( descritos nos parágrafos 1.1.1, 1.1.2 e 1.1.3; cap.4 ) de análise dos espectros que levam a identificação de espécies formadas ou destruídas durante a descarga efetuada nesta mistura.

#### 3.2. Observações sobre a descarga

Esta mistura é favorável à realização da descarga elétrica, acredita-se, devido a presença de hidrogênio na mesma. A descarga apresenta-se bem estável e a temperatura desejada na amostra é facilmente alcançada a cada variação no fluxo de nitrogênio.

---

\*Seção de choque para ionização total de nitrogênio a 70 eV:  $q \cong 9,6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ , ref. [ 20 ]

Seção de choque para ionização total de hidrogênio a 70 eV:  $q \cong 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , ref. [ 20 ]

### 3.2.1. $m/z=18$

Também nesta mistura, o pico  $m/z=18$  sofre variações quando alguma modificação é efetuada na mistura gasosa contida no reator, antes da ignição da descarga. A intensidade relativa deste pico, durante a descarga elétrica realizada em  $N_2-H_2$ , apresenta-se invariável. Este pico refere-se a espécie  $H_2O^+$  e, devido sua fragmentação, o espectro da água apresenta também os picos  $m/z=17$  ( $OH^+$ ),  $m/z=16$  ( $O^+$ ) e  $m/z=2$  ( $H_2^+$ ).

### 3.2.2. $m/z=17$

A intensidade de  $m/z=17$  apresenta certamente uma concentração relacionada à espécie iônica  $OH^+$ .

A porcentagem desta espécie no espectro residual de referência da água é de 30% e não de 21% da intensidade de  $m/z=18$ , por razões já explicadas anteriormente ( cap.3, parágrafo 5 ).

A mistura ( $N_2-H_2$ ) é introduzida no reator e a relação entre  $m/z=17$  e  $m/z=18$  é mantida. Quando é dada a ignição da descarga, a porcentagem relativa da intensidade deste pico passa de 30 para 40% ( espectros 9 e 10 ). Com a diminuição da concentração de hidrogênio e o aumento de nitrogênio, o mesmo apresenta um decréscimo, passando de 40 para 35% da intensidade de  $m/z=18$ .

### 3.2.3. $m/z=16$

Conforme já foi descrito nas outras misturas, a análise deste pico é complexa. A realização de testes com potenciais de ionização talvez possibilite alguma identificação. O pico apresenta um decréscimo que não pode ser avaliado.

### 3.2.4. $m/z=15$

O pico  $m/z=15$ , cuja identidade mais plausível é  $NH^+$ , apresenta resultados coerentes nas três misturas. A intensidade relativa deste pico diminui aproximadamente 50% da sua intensidade relativa inicial, durante a realização da descarga em  $N_2-H_2$ . Este decréscimo, provavelmente está relacionado com a diminuição da concentração do hidrogênio, componente minoritário na mistura gasosa.

### 3.2.5. $m/z=14$

O espectro de massa do nitrogênio, devido a fragmentação sofrida, apresenta os picos  $m/z=28$  ( $N_2^+$ ) e  $m/z=14$  ( $N^+$ ), ref [ 1 ].

Novamente, através de cálculos no espectro residual encontra-se uma intensidade para  $m/z=14$  de 8% da intensidade de  $m/z=28$  ( Espectro 9 ). Este, corresponde ao espectro de referência, onde para  $m/z=14$  somente nitrogênio atômico está presente. A intensidade residual de  $m/z=14$  apresenta-se com 8% e não 5% devido a razões já explicadas ( cap.3, parágrafo 5 ).

Quando é dada a ignição da descarga, esta intensidade relativa apresenta um aumento, passando para 11% da intensidade de  $m/z=28$ , indicando a presença de outra espécie neutra ( Espectro 10 ). Durante a realização da descarga, ou a variação da concentração de nitrogênio e hidrogênio, mantém-se invariável.

### 3.2.6. $m/z=30$

A intensidade do pico  $m/z=30$ , relacionada com a espécie neutra NO (candidato provável), apresenta-se invariável durante a realização da descarga nesta. Este resultado está coerente, uma vez que não há oxigênio presente nesta mistura gasosa. Está coerente também com a identidade atribuída à espécie formada em  $m/z=30$  na mistura  $N_2-H_2-O_2$ .

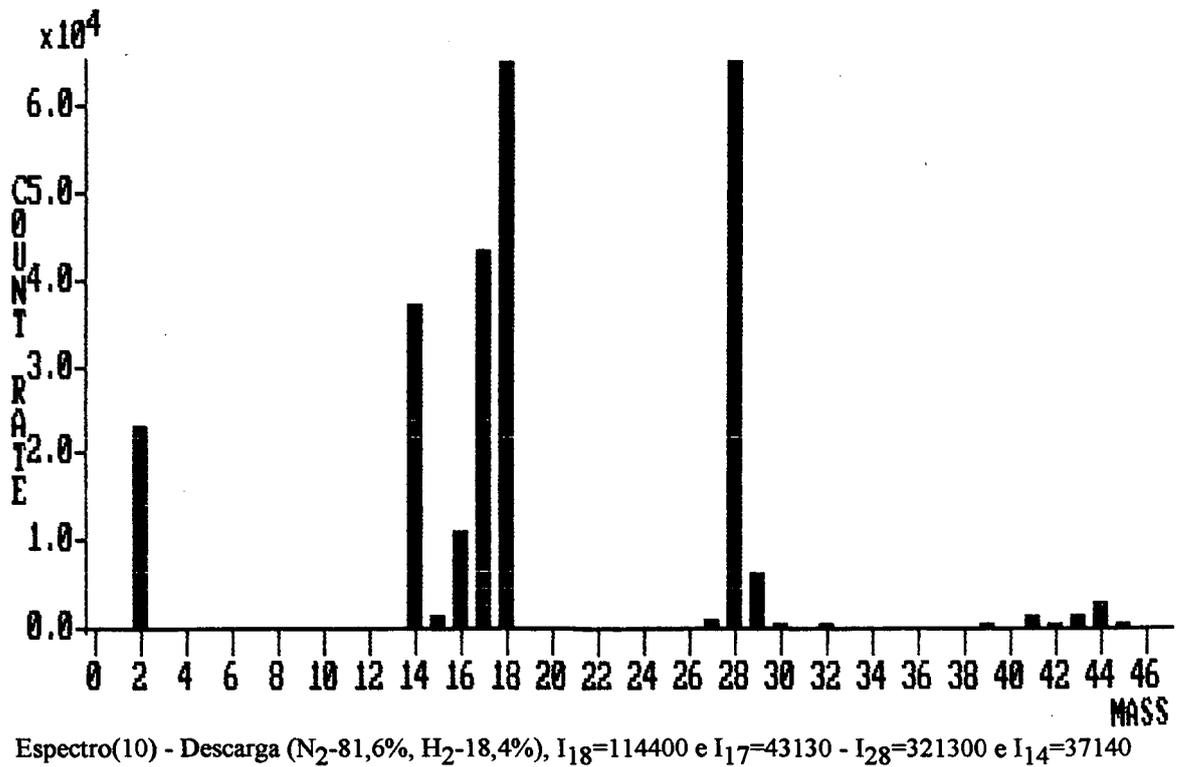
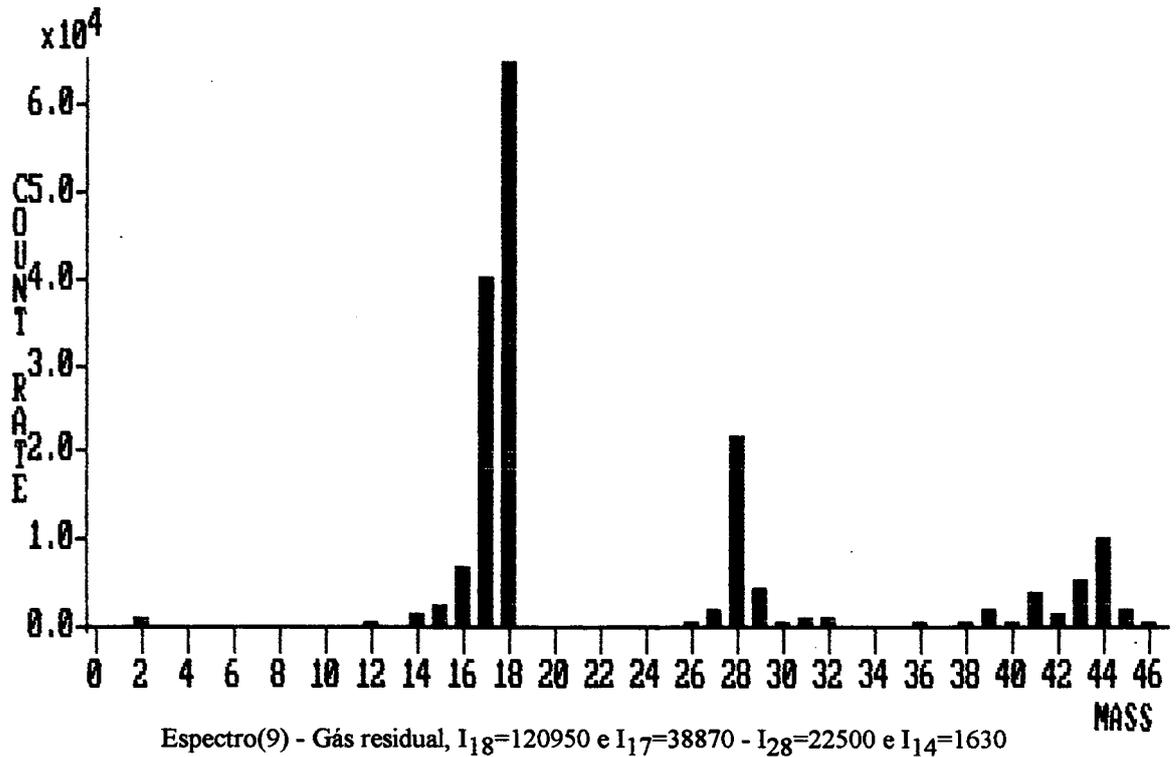
### 3.2.7. $m/z=44$

A intensidade residual do pico  $m/z=44$  referente a espécie  $CO_2^+$  também apresenta-se invariável nesta descarga, ao contrário do que foi observado nas misturas anteriores. Este fato possivelmente deve ser explicado através da ausência de oxigênio na mistura gasosa presente.

Quando as medidas são realizadas em regime estacionário, na mistura  $N_2-H_2$ , a intensidade deste pico também mantém-se inalterada, reforçando a hipótese de formação de  $CO_2$ , através de reações na descarga.

### 3.2.8. $m/z=2$

A diminuição apresentada por este pico fica explicada através da forma como desenvolve-se esta experiência e também através de sua participação em reações no plasma. Durante a realização da descarga, as concentrações de nitrogênio e hidrogênio sofrem alterações, ou seja,  $N_2$  passa de 50 para 90% e  $H_2$  de 50 para 10% da pressão total do reator. Além disso, o hidrogênio participa de reações provavelmente formadoras de  $NH$ ,  $NH_2$ ,  $NH_3$  e  $OH$ .



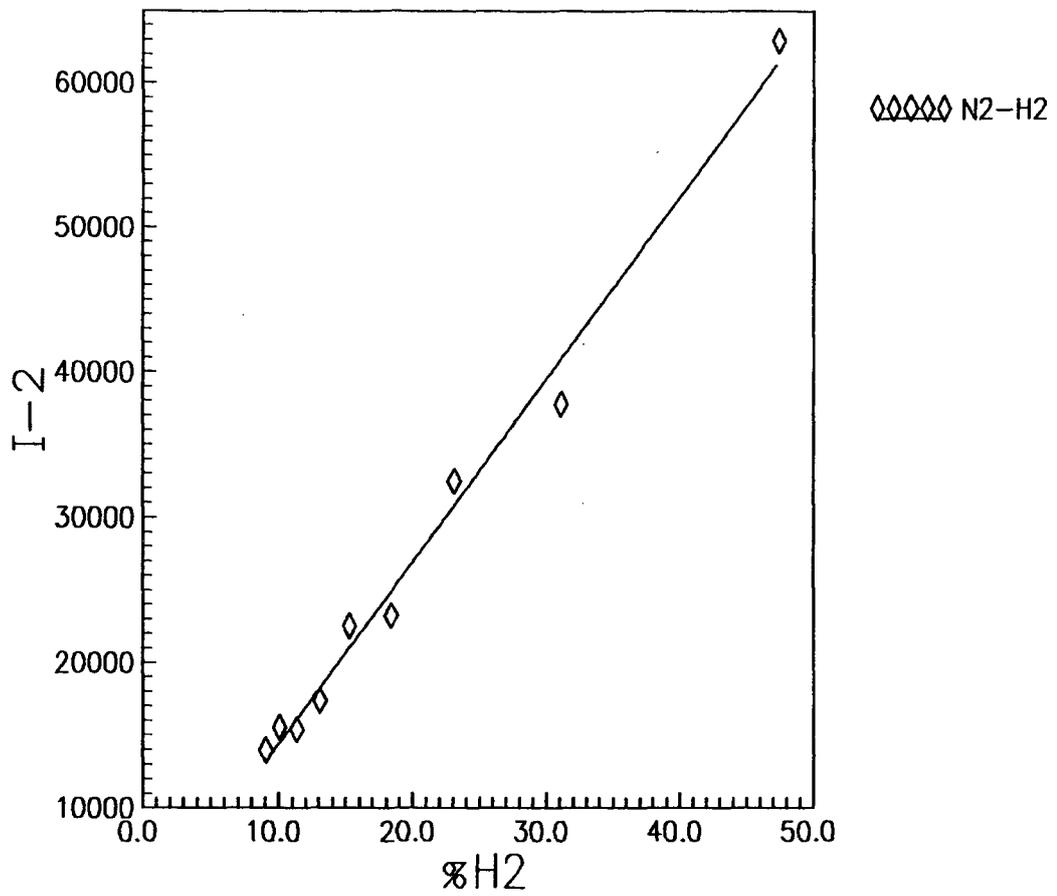


Fig.17 - Curva da intensidade de hidrogênio versus a concentração do mesmo, durante a descarga efetuada na mistura N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>

# **CAPÍTULO 5**

## CAPÍTULO 5

### ANÁLISE E DISCUSSÃO

#### 1. Síntese de Monóxido de Nitrogênio ( NO )

A apresentação da evolução do pico  $m/z=30$ , referente às medidas nas misturas  $N_2-H_2$ ,  $N_2-O_2$  e  $N_2-H_2-O_2$ , é feita através da figura ( 17 ). Devido ao comportamento do mesmo, a espécie neutra associada foi identificada como sendo monóxido de nitrogênio ( NO ), de massa molecular igual a 30. Observa-se claramente, através da figura, que apenas nas misturas contendo oxigênio o pico  $m/z=30$  sofre alterações. Outra espécie com a mesma massa molecular, é o etano ( $C_2H_6$ ), que não deve ser encontrado em misturas como estas. De fato, o espectro de fragmentação do etano não é observado nos resultados obtidos.

A formação da espécie neutra NO ocorre na descarga e inicia-se quando o oxigênio é introduzido na mistura gasosa. Sua intensidade relativa apresenta um acréscimo a cada aumento no percentual de oxigênio na mistura, representando assim uma formação maior desta espécie nestas condições. Através da figura ( 17 ), observa-se uma formação maior de NO na mistura  $N_2-O_2$ , onde hidrogênio não é introduzido. Estes resultados levam a pensar que, quando o hidrogênio está ausente na mistura gasosa, o consumo de oxigênio é menor. Conforme será visto mais adiante, este comportamento é explicado pela formação do radical OH, resultante de reações entre o hidrogênio e o oxigênio na mistura  $N_2-H_2-O_2$ .

Finalmente, o fato de que o NO formado nas misturas  $N_2-H_2-O_2$  e  $N_2-O_2$  desaparece lentamente após desligar-se a descarga, é indicativo de que algum efeito de superfície ( paredes/amostra ) deve ser considerado neste caso. A mistura é introduzida em regime de fluxo contínuo e o tempo de residência de uma molécula no reator é de aproximadamente 1 minuto. Nestas condições, qualquer espécie formada em pontos diversos no interior do reator deverão ter um tempo de residência de no máximo 1 minuto. No presente experimento, vários minutos são necessários até que a intensidade do pico  $m/z=30$  retorne ao seu valor residual após desligada a descarga. Este comportamento sugere que, após o desligamento da descarga, NO é "dessorvido" a um ritmo decrescente da superfície das paredes do reator ou da amostra, à medida em que a temperatura das mesmas retorna ao valor da temperatura ambiente. Este fenômeno será discutido novamente no item correspondente ao caso do  $CO_2$  ( item 8 ) deste capítulo.

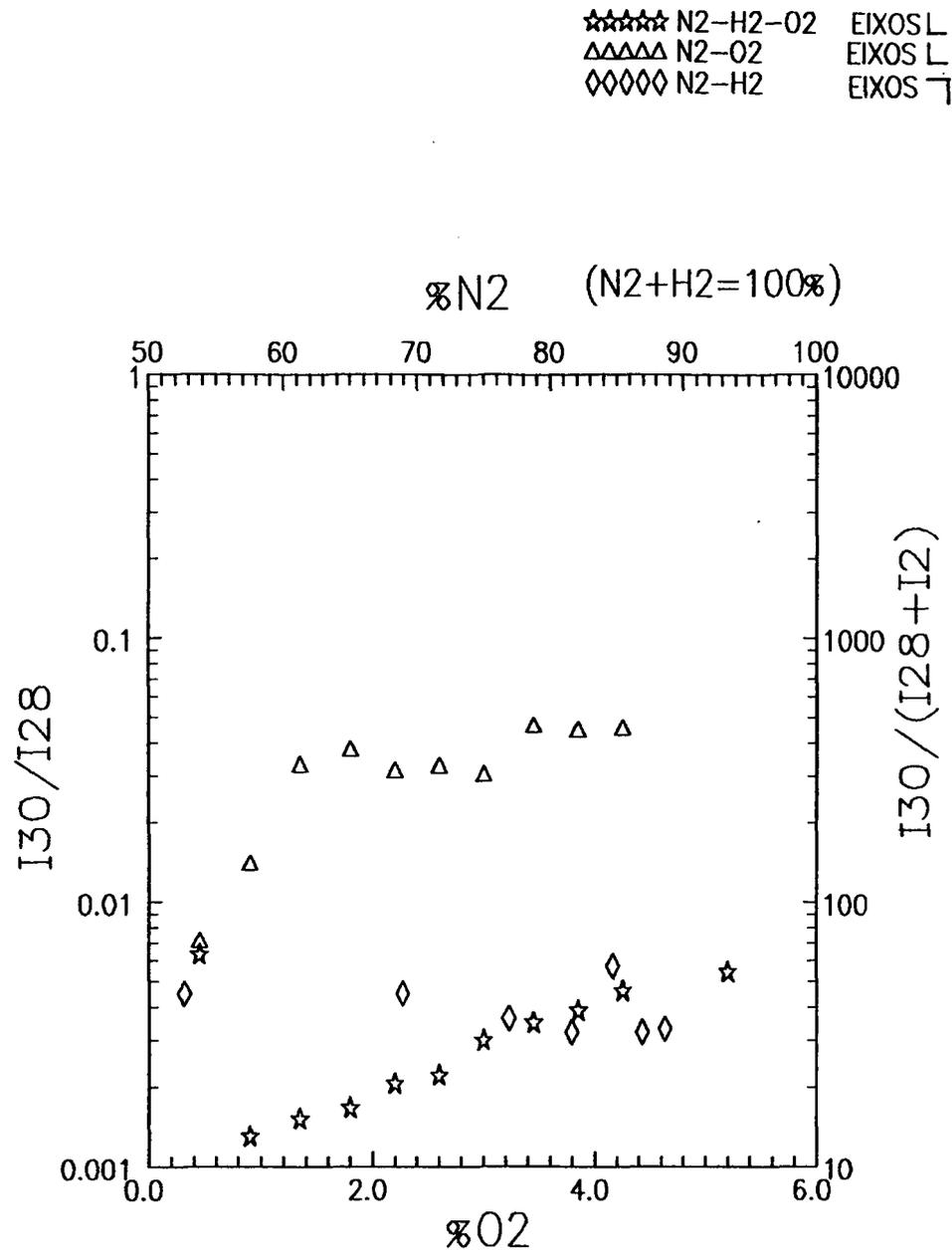


Fig. 18- Evolução da intensidade relativa de  $m/z=30$  nas diferentes misturas gasosas

## 2. Hidrogênio ( H<sub>2</sub> )

A espécie referente ao pico  $m/z=2$  é  $H_2^+$ , proveniente da ionização de  $H_2$ . Sua evolução, nas diferentes misturas gasosas, apresenta-se na figura (18). Com exceção da mistura  $N_2-O_2$ , onde o hidrogênio presente corresponde apenas à fração que compõe o gás residual, além de uma quantidade minoritária, presente como impureza da própria mistura, a presença deste pico em quantidade superior a residual, deve-se a introdução do hidrogênio.

Os resultados mostram que parte do hidrogênio introduzido é utilizado na formação de outras espécies durante a realização da descarga. Sua intensidade relativa apresenta um decréscimo a partir da ignição da descarga e esta é mantida durante a introdução de oxigênio nas misturas que o contêm. A evidência deste fato é estabelecida, quando, ao desligar-se a descarga, observa-se um aumento na intensidade deste pico. O hidrogênio é consumido durante a descarga para formar espécies tais como  $NH$ ,  $NH_2$ ,  $NH_3$ ,  $OH$ ,... que serão discutidas posteriormente.

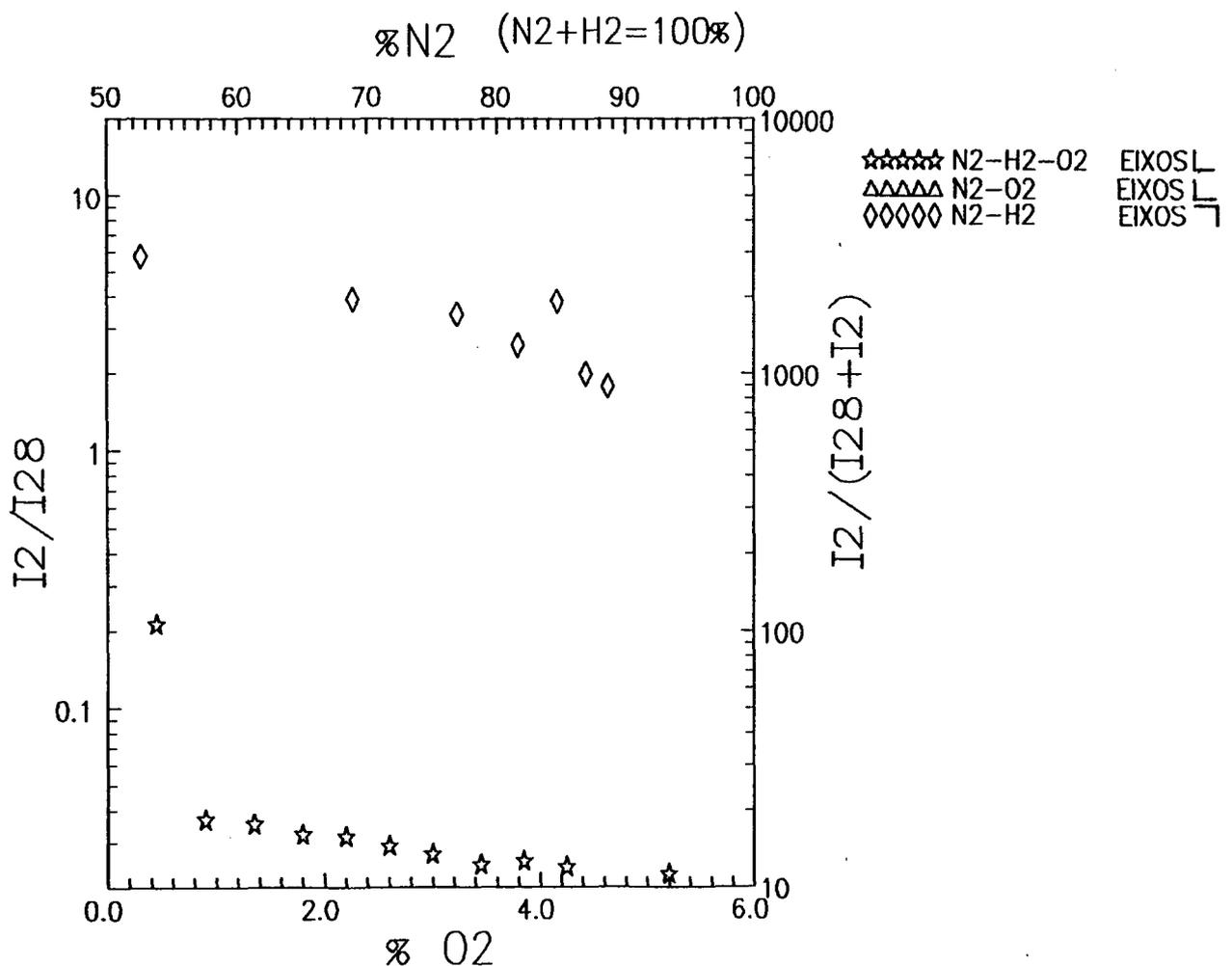


Fig. 19- Evolução da intensidade relativa de  $m/z=2$  nas diferentes misturas gasosas

### 3. Síntese de ( NH )

A identificação das espécies correspondentes ao pico  $m/z=15$  é resultante da análise efetuada no comportamento do mesmo nas diferentes misturas onde foi realizada a descarga ( fig. 19 ). O pico apresenta uma intensidade relacionada à presença de duas espécies neutras no plasma durante a nitretação. O íon  $NH^+$  aparece em decorrência da ionização dissociativa da amônia  $NH_3$  ( o pico  $m/z=15$  apresenta 8% do pico  $m/z=17$  ) e, principalmente, resultante da ionização direta de NH. A espécie iônica identificada como  $NH^+$ , apresenta um crescimento apenas nas misturas contendo hidrogênio.

Tanto a amônia (  $NH_3$  ) quanto o radical NH são formados via reações de síntese que ocorrem na própria descarga. Lembra-se aqui que, a priori, nenhum destes dois compostos devem estar presentes no gás residual, nem tampouco são mencionados como impurezas dos gases utilizados na experiência.

Através de testes com os potenciais de ionização ( tabela 1 ) identifica-se as espécies NH e  $NH_3$  na descarga. Para ionizar a espécie NH, formada na descarga elétrica, bastam 13,4 eV, enquanto que o potencial de ionização para formação de  $NH^+$  a partir de  $NH_3$  ( também formado na descarga ) é de 17,2 eV. A identificação de  $NH^+$  originada de  $NH_3$  é feita, indiretamente, através da própria identificação de  $NH_3$  ( item 5 ). Sabe-se que a fragmentação desta espécie resulta em :  $NH_3^+$  ( 100% ),  $NH_2^+$  ( 80% ),  $NH^+$  ( 8% ),  $N^+$  ( 2% ). Uma vez identificada a formação de  $NH_3$ ,  $NH^+$  estará implicitamente presente nos espectros registrados.

Ao baixar a energia dos elétrons para 16 eV ( inferior ao potencial de ionização para formação de  $NH^+$  a partir de  $NH_3^+$  ), durante a realização de uma descarga onde  $NH^+$  está presente, o pico  $m/z=15$  continua sendo detectado. Como este potencial é inferior ao potencial necessário à ionização dissociativa da amônia,  $NH^+$  oriundo de  $NH_3$  está portanto excluído nessas condições. Enquanto que, se o valor de 13 eV ( inferior ao potencial de ionização para formação de  $NH^+$  a partir de NH ) é selecionado para a energia dos mesmos, nenhuma intensidade aparece.

Desta forma fica confirmada a formação de NH no plasma, já que:

i) o pico  $m/z=15$  subsiste para energias abaixo de 17,0 eV (  $PI=17,2$  eV para  $NH^+$ /amônia )

ii) o pico  $m/z=15$  desaparece para energias abaixo de 13,0 eV (  $PI=13,4$  eV para  $NH^+$ /NH )

É importante esclarecer, baseado nos testes acima, que, na intensidade do pico  $m/z=15$ , a contribuição de NH proveniente de reações na descarga é bem maior do que a de  $NH_3$ .

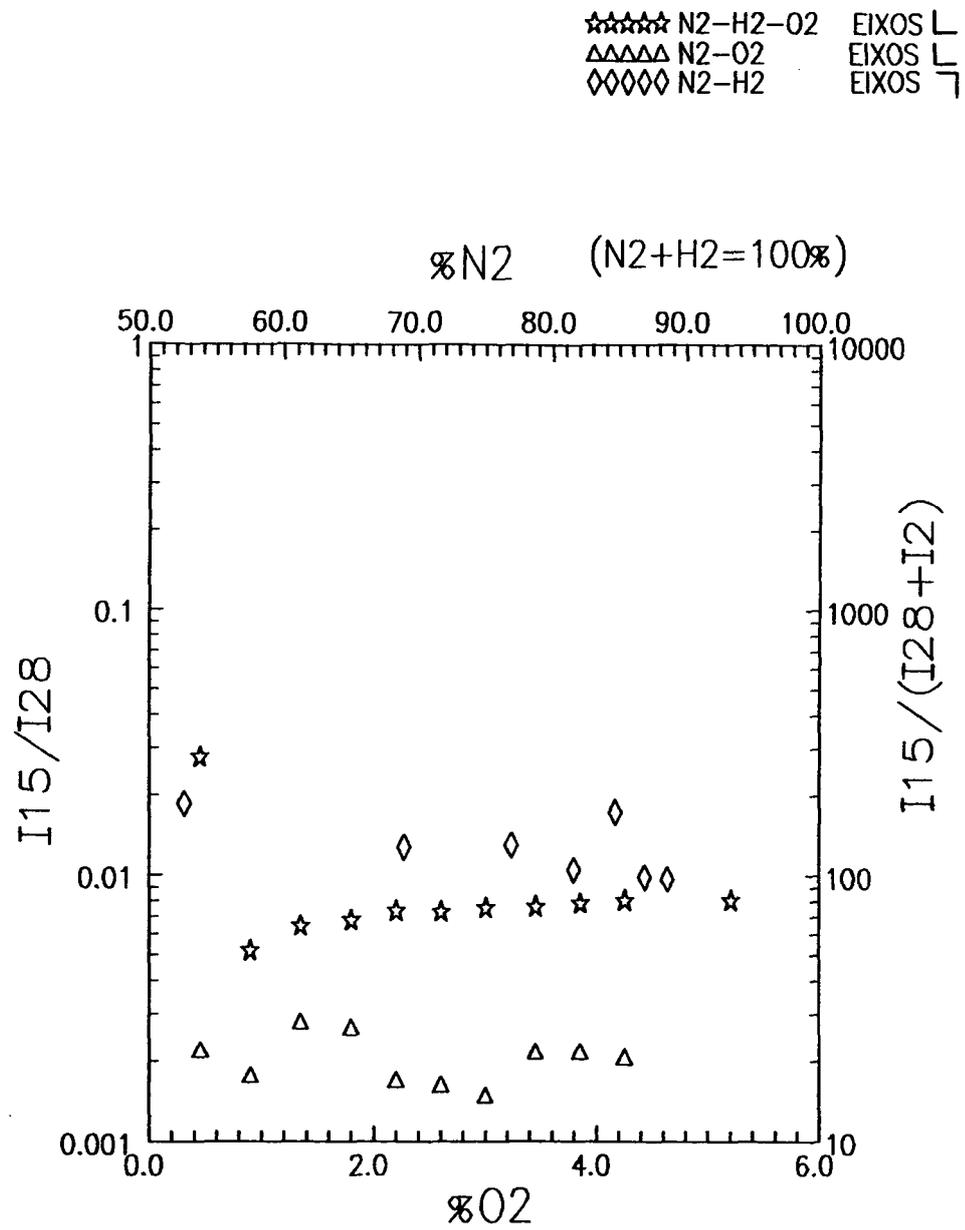


Fig. 20- Evolução da intensidade relativa de  $m/z=15$  nas diferente misturas

#### 4. Síntese de ( $\text{NH}_2$ )

A análise deste pico é complexa devido as possíveis espécies presentes no mesmo. De acordo com sua razão  $m/z=16$ , pode-se encontrar as espécies iônicas  $\text{O}^+$  e  $\text{NH}_2^+$ . A dificuldade, no entanto, é devido às diferentes origens que estas espécies podem apresentar. Pode-se ter  $\text{NH}_2^+$  resultante da ionização direta de  $\text{NH}_2$ , como também proveniente da ionização dissociativa resultante da fragmentação de  $\text{NH}_3$ . Estas duas espécies neutras,  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}_3$  estariam sendo formadas no plasma\*.

O íon  $\text{O}^+$  também pode apresentar origens diferentes. Da fragmentação da água pode-se ter  $\text{O}^+$ . Além do mais, sabe-se que, na obtenção das misturas, é introduzido oxigênio em diferentes percentuais. Pode-se, portanto, encontrar  $\text{O}^+$  resultante da fragmentação de  $\text{O}_2$  ao sofrer a ionização. E, finalmente, pode-se ter a formação de oxigênio atômico, devido a reações ocorrendo na descarga elétrica, o que resultaria na formação de  $\text{O}^+$  por ionização direta de  $\text{O}$ .

Estudos deste pico através da evolução do mesmo nas curvas dadas nas figuras ( 20 ), não nos fornecem muitas informações, devido ao número de diferentes possibilidades no que se refere às fontes de  $\text{NH}_2^+$  e  $\text{O}^+$ . Lembra-se ainda que o oxigênio está sendo introduzido, o que acarreta uma variação no pico  $m/z=16$  ( devido à formação de  $\text{O}^+$  ), e portanto também uma dificuldade a mais na sua análise. No entanto, a realização de testes efetuados com os potenciais de ionização destas espécies envolvidas, durante a realização da uma descarga, mostra a formação de  $\text{NH}_2$  proveniente de reações no plasma. Baixando-se a energia de ionização para 12 eV a intensidade em  $m/z=16$  será proveniente somente de  $\text{NH}_2$  formado no plasma, já que esta espécie possui um potencial de ionização aproximadamente igual a 11,5eV e todas as outras possuem um potencial de ionização superior a 12 eV ( tabela 1 ). Os resultados levam portanto a concluir que, dentre as possibilidades para o pico  $m/z=16$ , pelo menos  $\text{NH}_2$  está sendo formado.

---

\*A formação de  $\text{NH}_3$  foi confirmada de fato ( item5 ) deste capítulo.

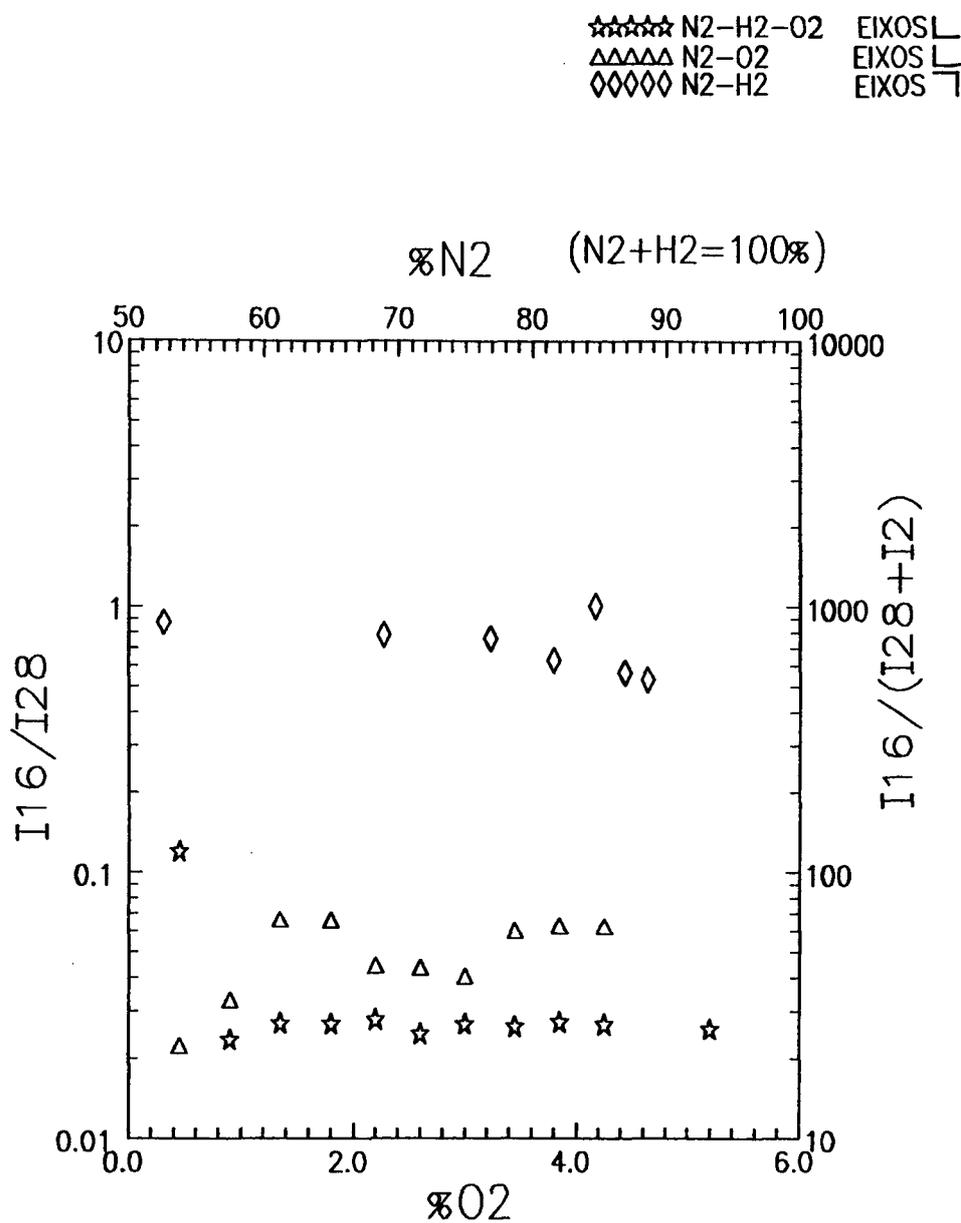


Fig. 21- Evolução da intensidade relativa de m/z=16 nas diferentes misturas gasosas

## 5. Síntese de ( $\text{NH}_3$ ) e ( $\text{OH}$ )

Nas condições do presente experimento, as possíveis espécies presentes no pico  $m/z=17$  são  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{OH}^+$ . Estas espécies são resultantes da ionização direta de  $\text{NH}_3$  e  $\text{OH}$  que, por sua vez, podem ser oriundas de reações ocorrendo no plasma. Ou ainda, no caso de  $\text{OH}^+$ , proveniente da fragmentação da água ao sofrer a ionização.

Através das curvas ( fig 21 ) tem-se a evolução deste pico nas diferentes misturas gasosas utilizadas. À medida em que o oxigênio é introduzido em percentuais maiores, observa-se um crescimento de  $m/z=17$  na mistura contendo hidrogênio. Este aumento pode ser ocasionado tanto devido a formação de  $\text{OH}$  como também de  $\text{NH}_3$  no plasma, já que, para  $\text{NH}_3$  o fenômeno é semelhante ao da formação de  $\text{NH}$  no plasma. Ainda em relação ao íon  $\text{OH}^+$  deve-se lembrar que este pode ter duas origens, já mencionadas acima.

A hipótese da presença de  $\text{OH}^+$  proveniente apenas da fragmentação da água deve ser abandonada, uma vez que cálculos realizados nos percentuais dos picos  $m/z=18$  e  $m/z=17$  mostram que, durante a descarga, existe outra(s) espécie(s) presente(s):

MISTURA	$(I_{17}/I_{18}) \times 100$
$\text{N}_2\text{-H}_2\text{-O}_2$	40% $\Rightarrow$ 30%
$\text{N}_2\text{-O}_2$	30%
$\text{N}_2\text{-H}_2$	40% $\Rightarrow$ 35%

Enquanto que, ao trabalhar-se nas misturas sem a ignição da descarga tem-se 30%, valor que corresponde ao espectro residual de referência.

Porém, ainda faltam informações para a identificação desta(s) espécie(s). Através dos testes com potenciais de ionização ( ver tabela 1 ), apenas  $\text{NH}_3$  pode ser identificado. Quando aplica-se uma energia de 11 eV para os elétrons que irão ionizar as espécies envolvidas, consegue-se ainda detectar uma pequena intensidade que somente pode estar relacionada com a formação de  $\text{NH}_3$ . O potencial necessário à ionização desta espécie é 10,2 eV ( tabela 1 ). Observa-se que é bem mais fácil identificar a formação da amônia na descarga através do estudo do pico  $m/z=17$ , do que através do pico  $m/z=16$ .

É possível que também  $\text{OH}$  esteja sendo formado durante a descarga. Foi visto no capítulo de resultados que o maior consumo de oxigênio ocorre na mistura contendo hidrogênio, e que este último também foi parcialmente consumido. Isto leva a pensar na possibilidade de formação do radical  $\text{OH}$ , que, no entanto resta a ser confirmada.

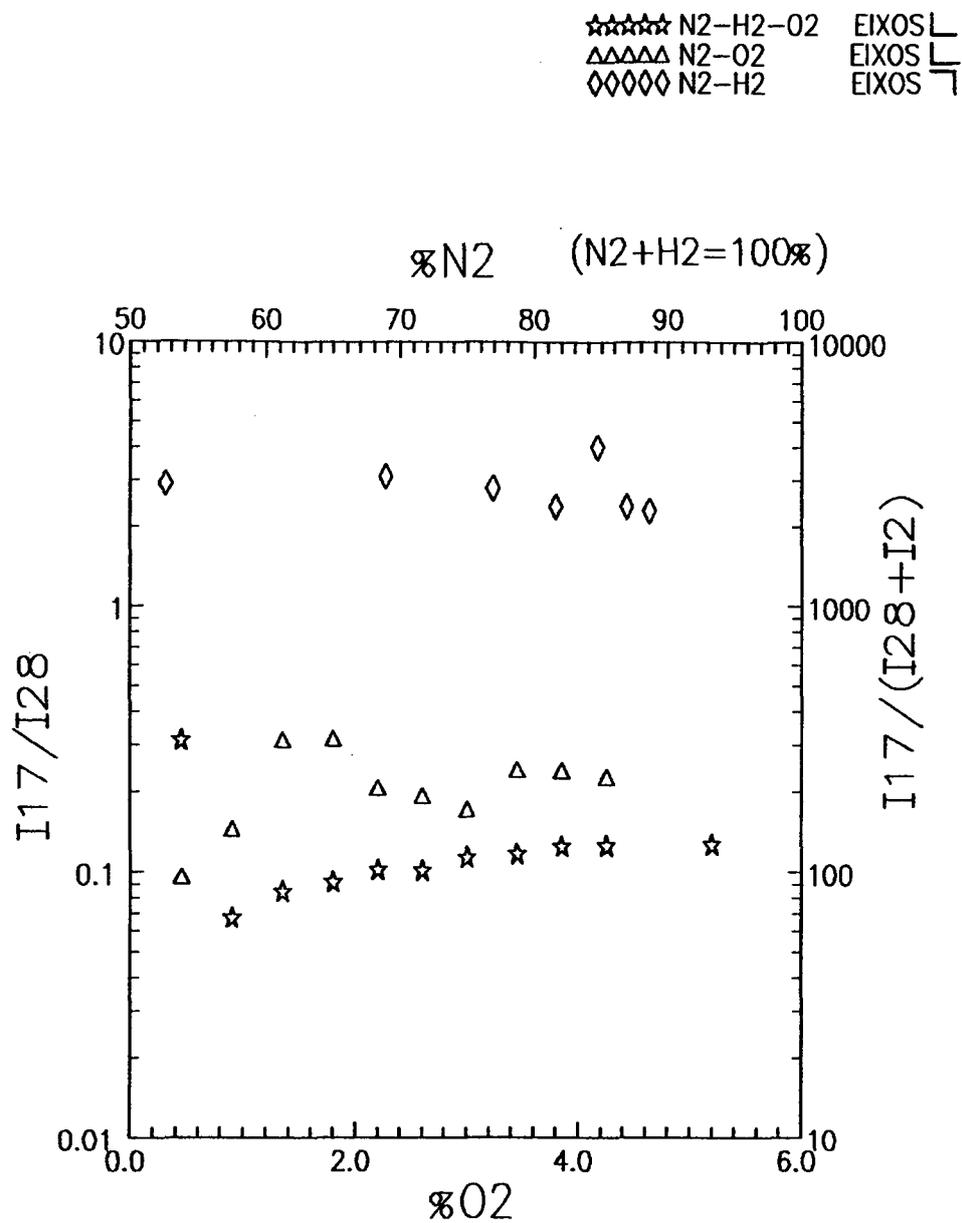


Fig.22- Evolução da intensidade relativa de m/z=17 nas diferentes misturas gasosas

## 6. Água ( $H_2O$ )

O caso da água é o que mais deixa dúvidas quanto as conclusões que podem ser inferidas a partir dos resultados. Analisemos inicialmente os resultados das misturas contendo oxigênio.

Em primeiro lugar, o fato da intensidade do pico  $m/z = 18$  diminuir quando se introduz a mistura gasosa não encontra explicação aceitável. Caso a mistura gasosa introduzida na câmara do reator não contenha água como impureza, a intensidade do pico correspondente à  $H_2O$  ( $m/z = 18$ ) deverá manter-se constante. A água residual provém da dessorção a partir das paredes do espectrômetro de massa, e não pode "desaparecer" quando se introduz uma mistura gasosa no reator. Em resumo, a intensidade deste pico poderá manter-se constante, igual ao valor residual, ou poderá aumentar, caso moléculas de água sejam introduzidas em forma de impureza da mistura, ou sejam dessorvidas das paredes do reator. Mas não espera-se a sua diminuição.

Em segundo lugar, o fato desta mesma intensidade aumentar ( fig 22 ) com a introdução de oxigênio na descarga tampouco pode levar-nos indubitavelmente à inferir que água esteja sendo formada, já que em uma das misturas contendo oxigênio o hidrogênio encontra-se ausente ( $N_2-O_2$ ).

Já na mistura sem oxigênio ( $N_2-H_2$ ), o fenômeno da queda de intensidade do pico  $m/z = 18$  não é observado, o que tende a reforçar a hipótese de que a presença de oxigênio na mistura está relacionada com o fenômeno. O que, em princípio, exclui a hipótese de eventuais "problemas" com a leitura deste pico. É bom lembrar que esta queda chega a 70% do valor da intensidade residual, apesar de apresentar instabilidades.

As conclusões quanto a este pico ficam portanto em aberto, e deverão ser alvo de investigação no futuro.

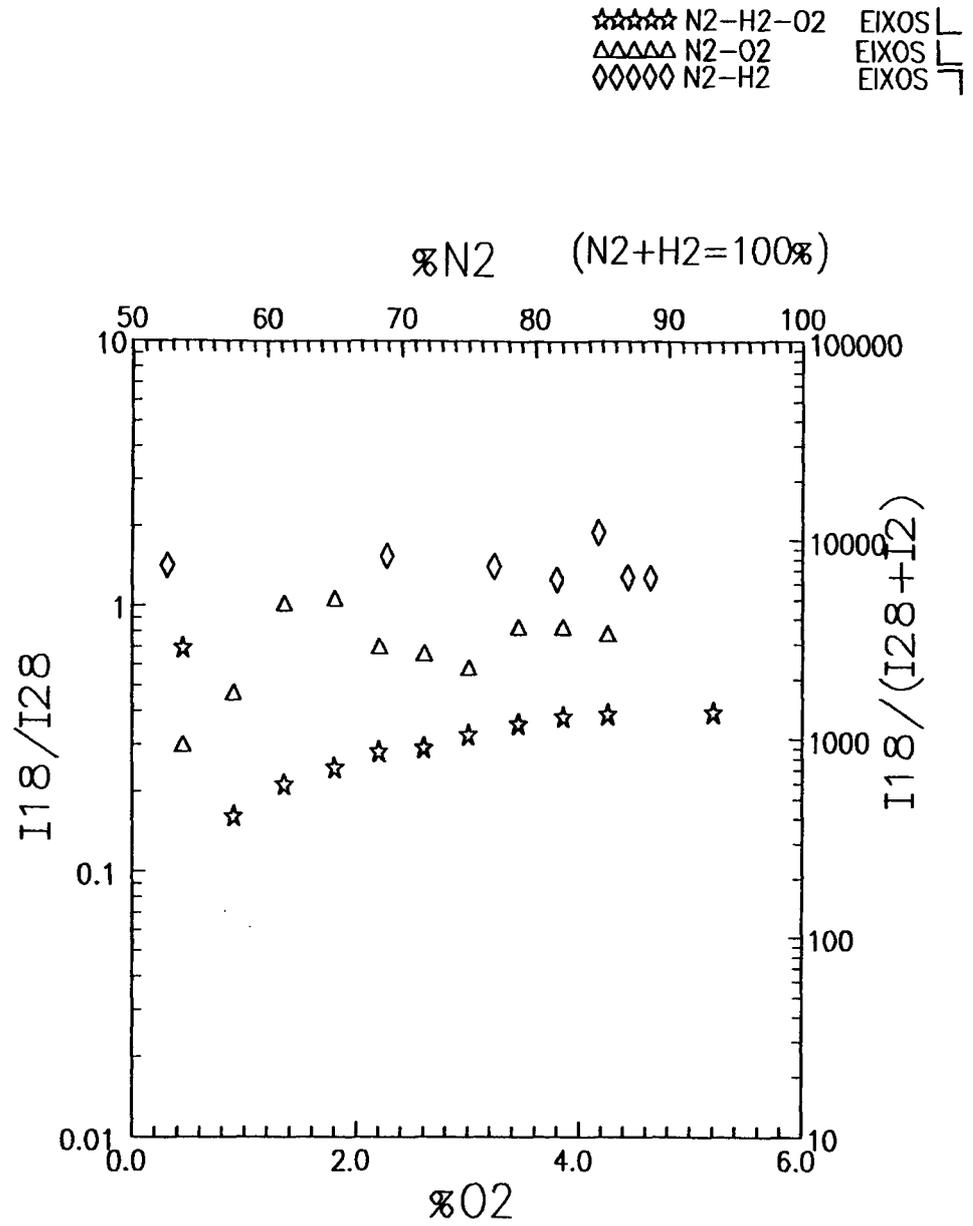


Fig.23- Evolução da intensidade relativa de  $m/z=18$  nas diferentes misturas gasosas

## 7. Síntese de Nitrogênio Atômico ( N )

A intensidade do pico  $m/z=14$  refere-se a espécie iônica  $N^+$ . Esta espécie pode ser oriunda da fragmentação de  $N_2$  ou então resultante da ionização direta de N. Neste último caso, a presença da espécie neutra N seria decorrente de reações no plasma. A presente identificação é feita através de cálculos e testes.

Através destas curvas ( fig. 23 ) pode-se verificar que a concentração desta espécie permanece inalterada durante as modificações provocadas nestas misturas. Porém, os cálculos realizados nos espectros mostram que a intensidade de  $m/z=14$  em relação a  $m/z=28$ , durante a descarga é:

MISTURA	$(I_{14}/I_{28}) \times 100$
$N_2-H_2-O_2$	13%
$N_2-O_2$	40%
$N_2-H_2$	11%

Através de testes efetuados nas misturas gasosas sem a ignição da descarga, evidencia-se um percentual de 8% ( valor do espectro de referência ) de  $m/z=14$  para  $m/z=28$ .

Estes resultados indicam a formação de nitrogênio atômico na descarga e que na ausência de hidrogênio na mistura gasosa, este efeito é ainda maior. Resultados sobre a formação de nitrogênio atômico, provenientes da dissociação de  $N_2$  foram obtidos por Kumar e Ghosh [ 11 ] em um estudo realizado também em descarga c.c.

Embora os resultados obtidos sejam favoráveis à formação de nitrogênio atômico em uma descarga elétrica, deve-se afirmar que na realização de outros testes, estes resultados não se repetiram, impossibilitando a comprovação da formação. Estes testes foram feitos recentemente, e, como o objetivo era apenas uma comprovação de algo já obtido, não houve muito rigor nos parâmetros da descarga. A corrente utilizada é inferior ( aproximadamente a metade ) ao valor utilizados nas medidas. Conforme os resultados presentes, optou-se por mencionar, então, apenas uma provável formação de nitrogênio atômico ( N ), em regime de descarga elétrica.

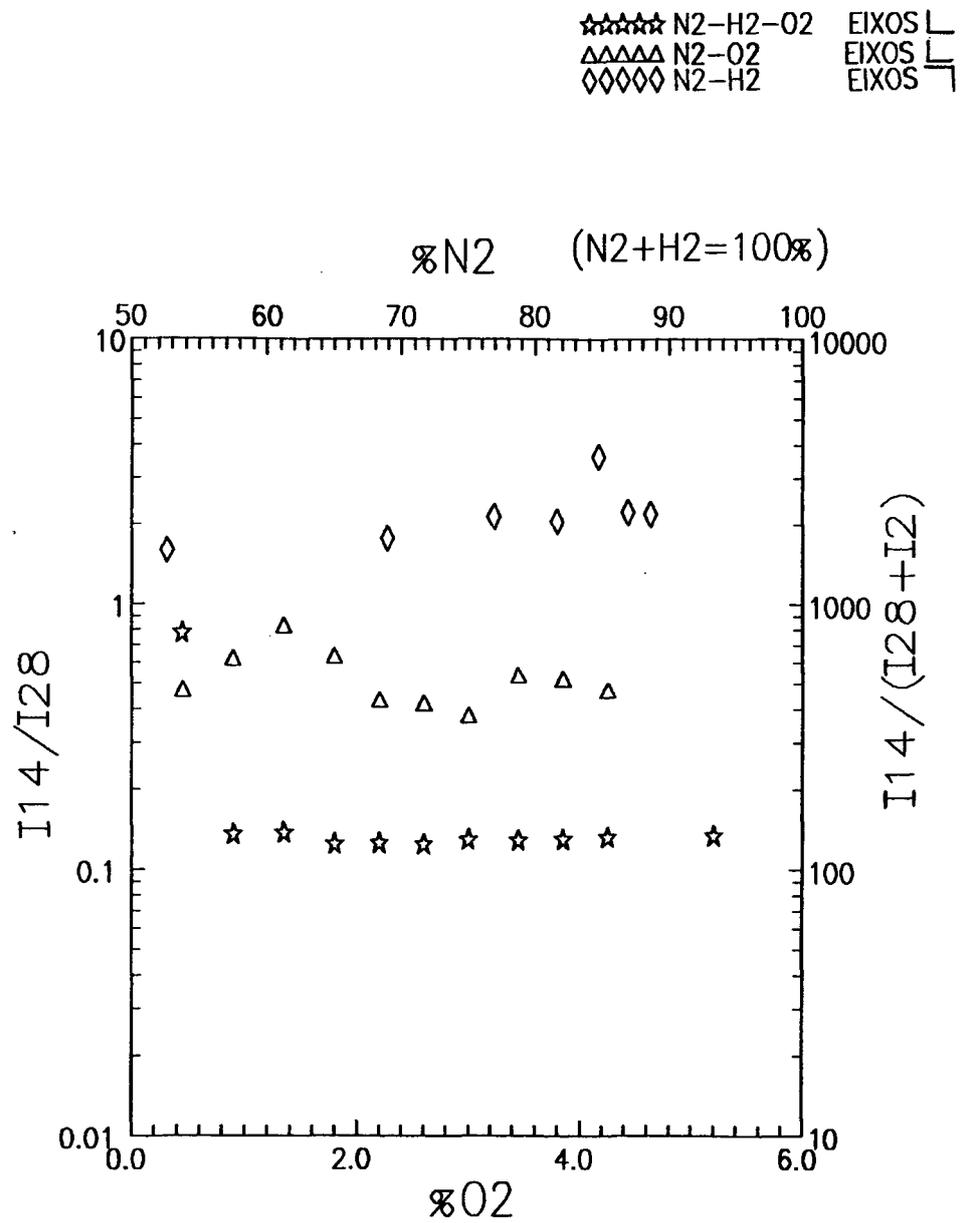


Fig.24- Evolução da intensidade relativa de m/z=14 nas diferentes misturas gasosas

## 8. Síntese de Dióxido de Carbono ( CO<sub>2</sub> )

A intensidade deste pico  $m/z=44$ , identificado como a espécie iônica CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, apresenta a evolução dada pelas curvas abaixo ( figura 24 ). Através das curvas, observa-se que, na mistura onde o oxigênio está ausente, a intensidade relativa de CO<sub>2</sub> não varia. Este resultado pode levar a conclusão de que esta espécie está sendo formada na descarga. Para tal, seria necessário átomos de carbono que, neste caso, seriam fornecidas pela amostra.

A realização de testes também fornecem importantes resultados sobre a espécie CO<sub>2</sub>. Durante o aquecimento da amostra, até atingir a temperatura desejada, de 500°C, a intensidade deste pico também apresenta um crescimento. Este fato possivelmente está relacionado com uma degaseificação de CO<sub>2</sub> das paredes da amostra e/ou reator. Através do aquecimento, o dióxido de carbono, que pode encontrar-se adsorvido nas paredes, estaria sendo liberado. Resultados similares foram obtidos em estudos realizados, segundo ref.[ 21 ]. Outra evidência da degaseificação é o fato da intensidade de  $m/z=44$  apresentar uma demora na queda, ao desligar-se a descarga elétrica. Este resultado leva a uma relação de CO<sub>2</sub> com o resfriamento da amostra e paredes do reator.

As medidas realizadas em função da distância entre o orifício de extração e a superfície da amostra fornecem um dado complementar importante. Como a intensidade de CO<sub>2</sub> diminui com o aumento desta distância ( veja os espectros 11 e 12 ), a hipótese de envolvimento da superfície da amostra na "formação"de CO<sub>2</sub> é reforçada.

Estes resultados podem estar relacionados tanto a uma degaseificação, quanto a uma formação através de reações. Entretanto, é pouco provável que ao atingir-se 500°C a amostra ainda esteja desorvendo CO na quantidade observada durante todo o tempo de observação. Resta então a hipótese de formação desta espécie na superfície da amostra, a qual é reforçada por resultados obtidos por microscopia eletrônica [ 22 ]. As análises de micrografia indicaram um acúmulo anormal de carbono na superfície das amostras nitretadas\* ( fig. 25 e 26 ). Este carbono localizado na camada superficial a 500°C poderia então reagir com o oxigênio incidente, resultando finalmente na formação de CO<sub>2</sub>. Um estudo da interação físico-química entre o oxigênio e a superfície é necessário de maneira a que possamos compreender o que de fato ocorre na situação apresentada.

---

\*Segundo Maliska, uma hipótese para este acúmulo observado, seria a migração de carbono do interior para a superfície da amostra durante o processo de nitretação. Hipótese que ainda está por ser verificada.

Em suma, a análise dos resultados indica a existência de duas fontes de  $\text{CO}_2$  na descarga:

- i) A degaseificação da espécie devido ao aquecimento da amostra;
- ii) A formação da espécie através de reações na descarga, possivelmente com um envolvimento da superfície da amostra ( temperatura ).

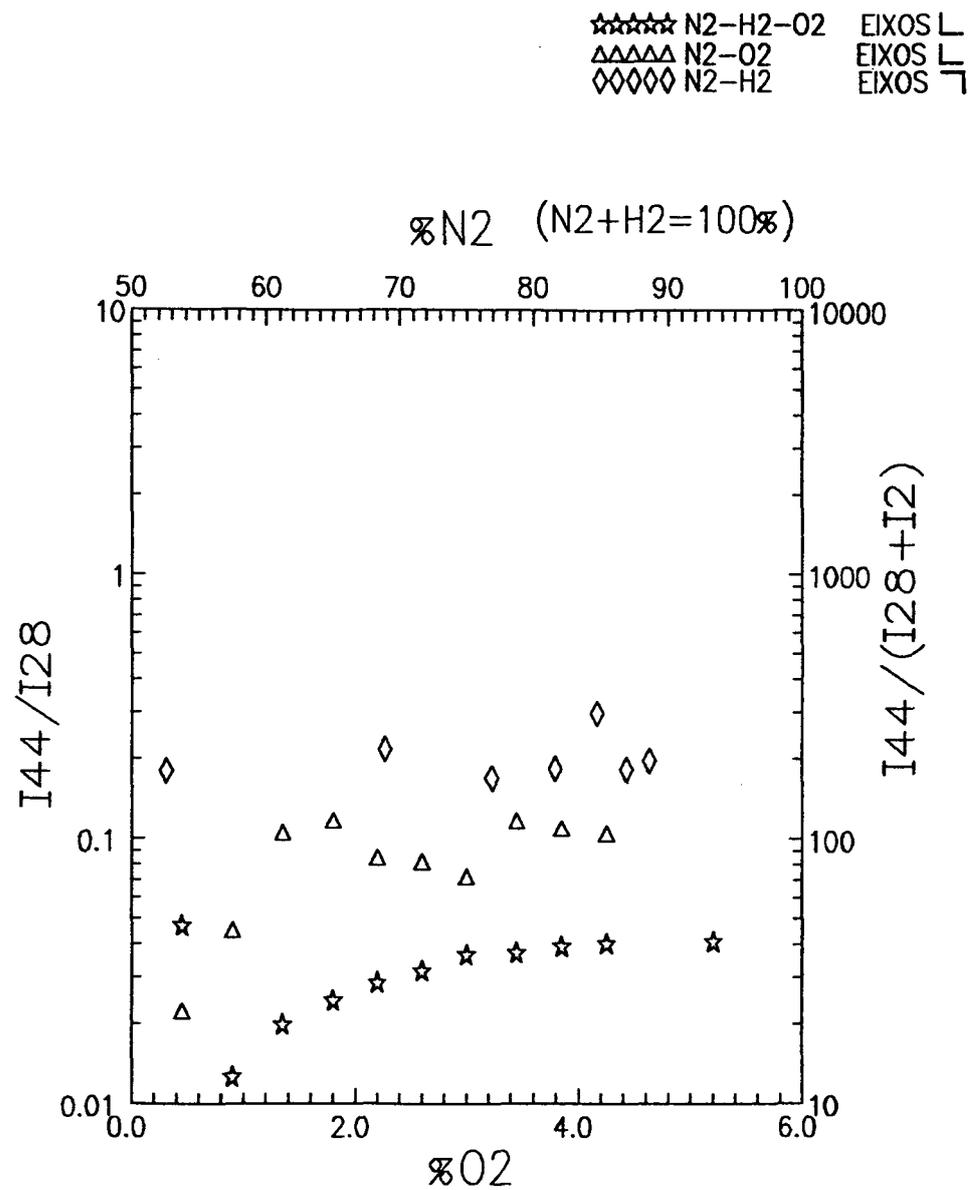
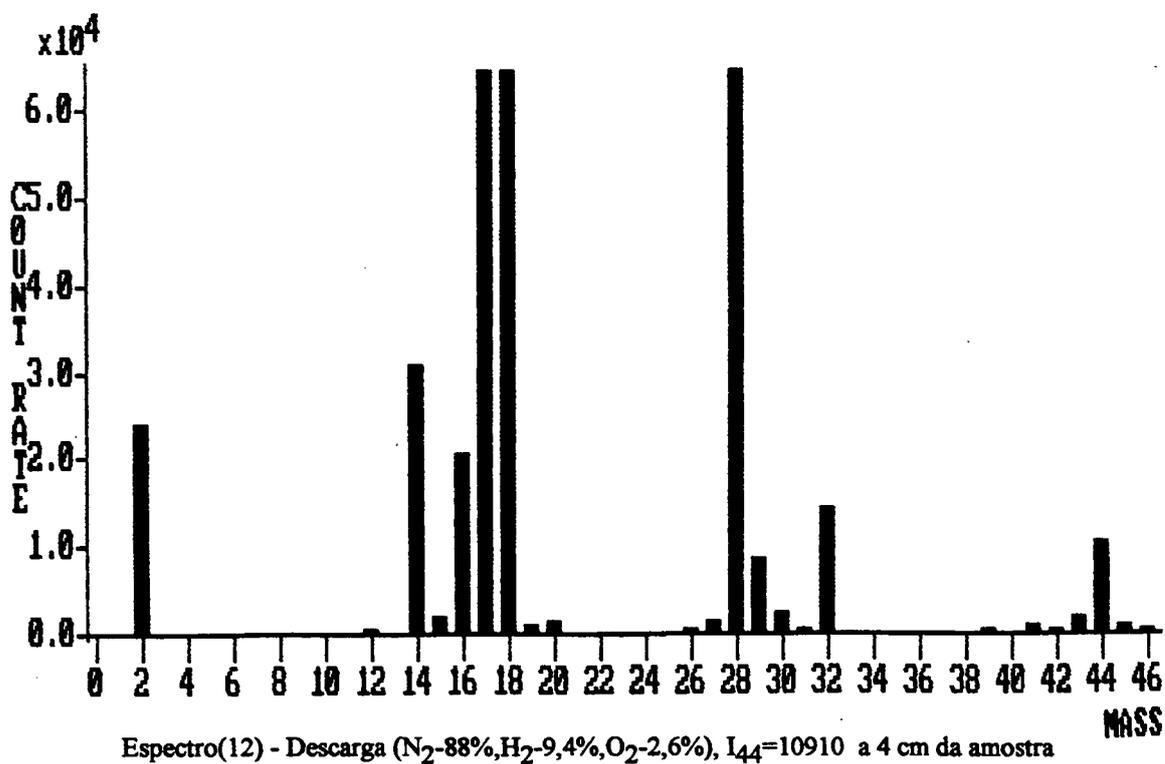
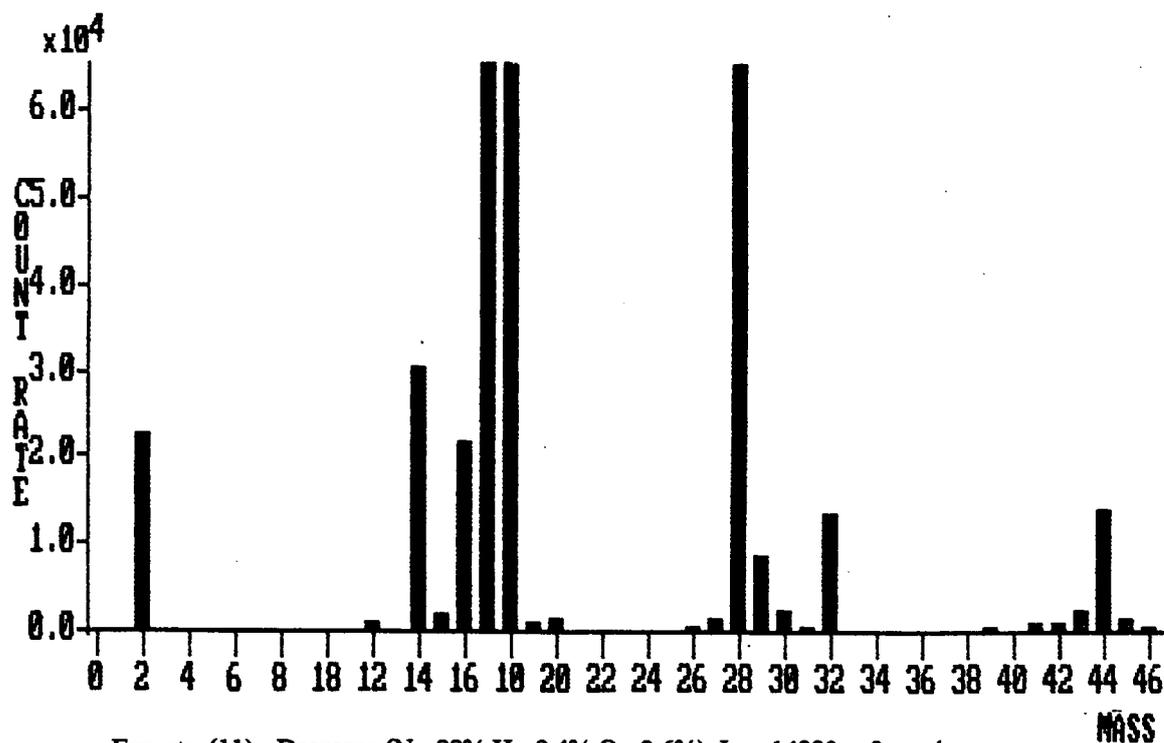


Fig.25- Evolução da intensidade relativo de  $m/z=44$  nas diferentes misturas gasosas



## 9. Correlação ( Espectrometria de massa/Microscopia eletrônica )

Depois de apresentar-se os resultados obtidos para cada espécie individualmente, se fará agora uma discussão geral onde estes resultados obtidos via espectrometria de massa são correlacionados com resultados obtidos via microscopia eletrônica relativos à amostra tratada.

Nos estudos realizados com a descarga elétrica, utiliza-se a espectrometria de massa para a identificação de espécies neutras presentes durante o processo da nitretação. O trabalho é realizado em condições iguais às utilizadas para um trabalho, realizado na mesma experiência, de análise das peças nitretadas via microscopia eletrônica e metalurgia [ 22 ]. Assim, os resultados do plasma, obtidos através da espectrometria de massa podem ser correlacionados com resultados da amostra alcançados através da microscopia eletrônica. Isto possibilita um estudo do processo da nitretação abrangendo o meio reativo ( plasma ) e o meio nitretado (peça).

No estudo do plasma, identifica-se espécies presentes durante o processo da nitretação nas diferentes misturas (  $N_2-H_2-O_2$  ), (  $N_2-H_2$  ) e (  $N_2-O_2$  ). Resultados importantes aparecem nas misturas com e sem hidrogênio, na presença de oxigênio ( concentração de 0 a 5% na mistura gasosa ). Primeiramente, a presença de oxigênio é fundamental, por representar as impurezas que podem ser encontradas em estudos como este. Conforme discussão anterior, sabe-se que o oxigênio está presente no ar. Além do mais, problemas de vazamento no reator da nitretação são freqüentes. É fundamental conhecer quais são as consequências ocasionadas pela presença de oxigênio durante processos de nitretação iônica.

A espectrometria de massa mostra que o oxigênio, quando presente em uma mistura gasosa onde é efetuada a descarga, pode formar espécies tais como NO, OH ( desde que hidrogênio esteja presente ) e  $CO_2$ .

Os resultados tornam-se mais interessantes quando comparados nas misturas com e sem hidrogênio. Observa-se claramente que, na presença de  $H_2$ , há um consumo maior de oxigênio através de reações ocorrendo na descarga elétrica. Este desaparecimento de oxigênio, significativo apenas quando o hidrogênio está presente na mistura, pode ser atribuído à formação de OH no plasma.

Por outro lado, os resultados obtidos por microscopia eletrônica [ 22 ], das peças tratadas nas misturas com e sem hidrogênio, também podem ser correlacionados. De acordo com as análises realizadas, apresentadas em maiores detalhes em artigo apresentado no apêndice, há uma dependência da camada nitretada não somente com a introdução de oxigênio, mas também com a concentração de hidrogênio na mistura gasosa.

Comprova-se que na mistura onde o hidrogênio está presente, a camada nitretada praticamente não é afetada, para concentrações de oxigênio inferiores a aproximadamente 3-4% ( fig.26 ). No entanto, quando o hidrogênio está ausente e,

na presença de oxigênio, não há formação da camada nitretada, o que indica o envolvimento do oxigênio neste caso ( fig.27 ).

Estes resultados são importantes, uma vez que mostram as consequências causadas pela presença de impurezas, como o oxigênio, em processos de nitretação. E também, a presença fundamental do hidrogênio, que apresenta a capacidade de anular este papel destrutivo do oxigênio.

Além do estudo sobre a influência de impurezas, outros resultados foram obtidos através da espectrometria de massa. Descargas elétricas em misturas onde o hidrogênio esteja presente, juntamente com o nitrogênio, pode formar espécies neutras como  $NH$ ,  $NH_2$  e  $NH_3$ . Os estudos realizados neste trabalho via espectrometria de massa identificam espécies presentes durante o processo da nitretação, porém não indicam quais delas poderiam estar fazendo parte do mesmo. Para um estudo destes, seriam necessárias modificações na experiência. O estudo de espécies neutras envolvidas no tratamento a que a amostra está submetida, requer a identificação de espécies "capturadas" através de um orifício na própria peça nitretada. Estes resultados farão parte de trabalhos futuros, juntamente com estudos de partículas carregadas presentes durante o processo da nitretação.

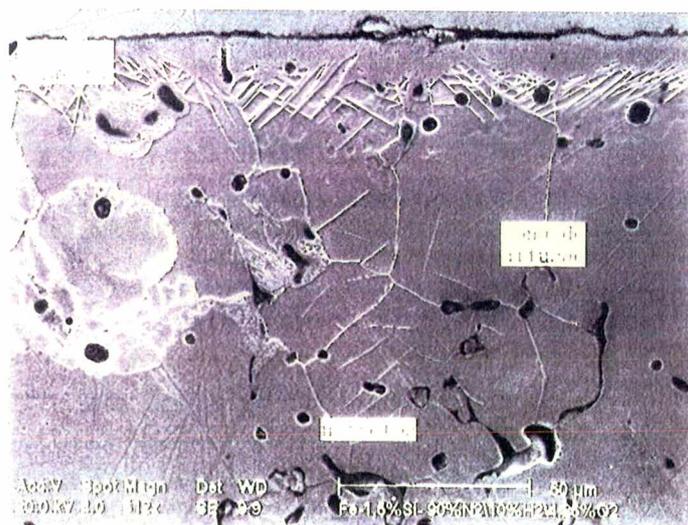


Fig. 26(a) - Amostra nitretada ( $N_2 - H_2 - O_2$  )



Fig. 26(b) - Amostra nitretada ( $N_2 - H_2 - O_2$  )

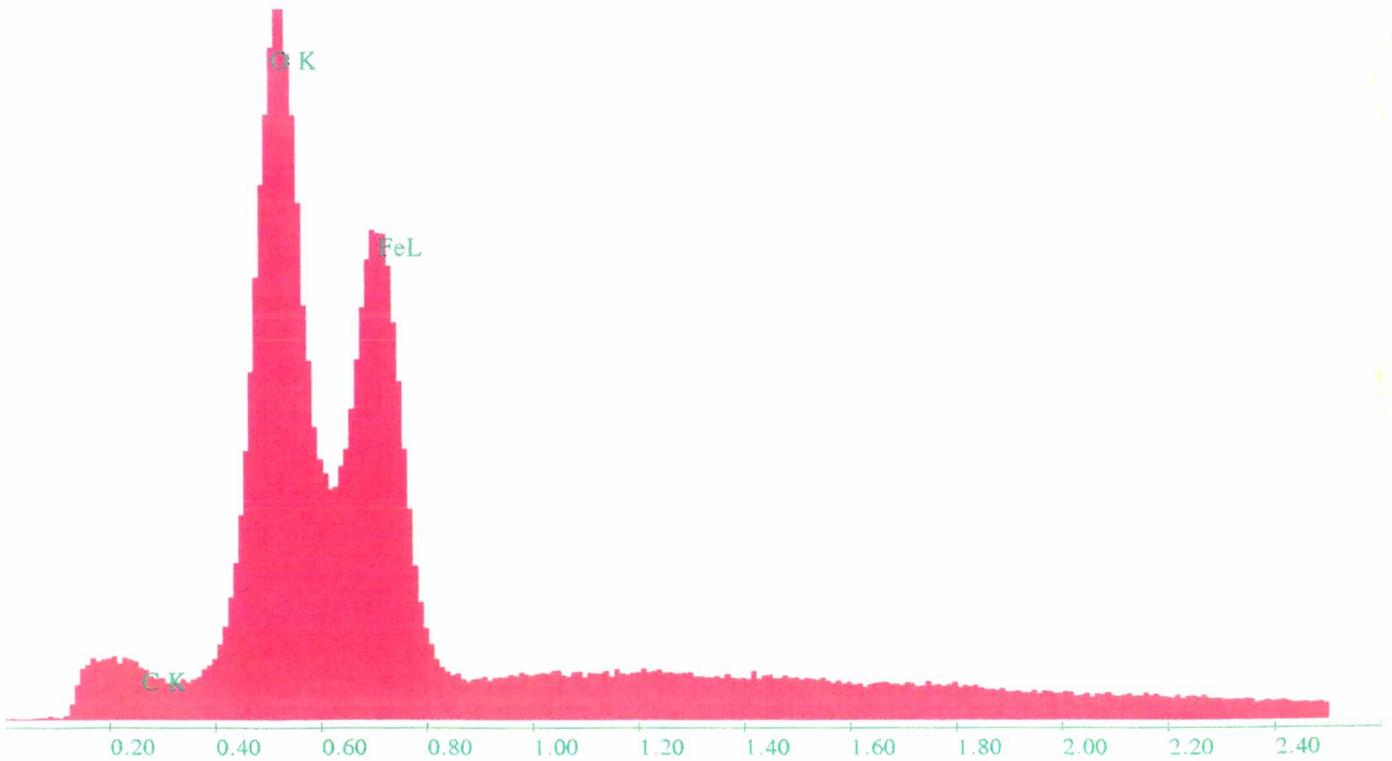
Label : Fe-1.5%Si - 90%N2\10%H2\4,25%O2 - camada composta

Preset : None

Live Time :235

10:59:30

12-22-94



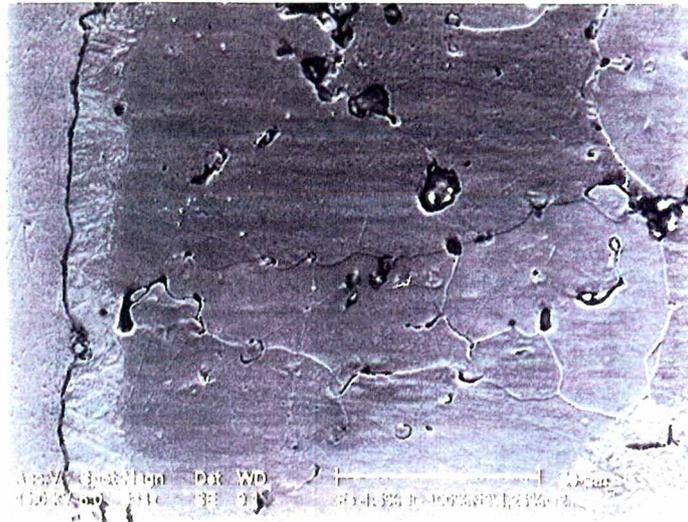


Fig. 27 - Amostra nitretada (N<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> )

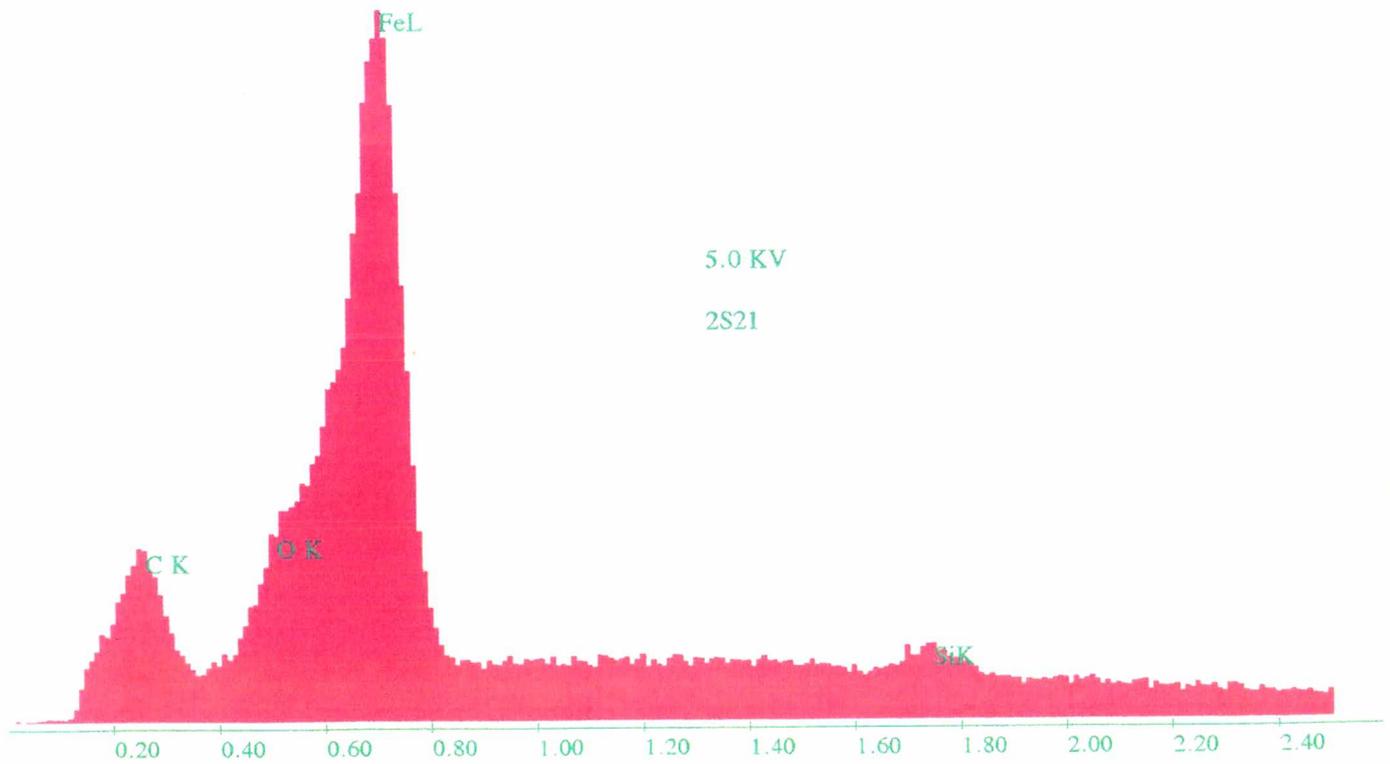
Label : Fe-1.5%Si - 96.15%N<sub>2</sub>\4,25%O<sub>2</sub> - camada composta - 2S21

Preset : None

Live Time :79

15:23:15

12-22-94



## 10. O comportamento da descarga nas diferentes misturas gasosas

Conforme observações levantadas no capítulo 4 ( parágrafos 1.3.,2.3. e 3.3.), quando diferentes misturas são utilizadas na realização de uma descarga elétrica, estas apresentam comportamentos também diferentes.

Na tentativa de manter a amostra a uma determinada temperatura, diferentes procedimentos são necessários quando o oxigênio é introduzido nas misturas com e sem hidrogênio. Como a mistura com hidrogênio (  $N_2-H_2-O_2$  ) apresenta um resfriamento e a mistura sem hidrogênio (  $N_2-O_2$  ) apresenta um aquecimento a medida que o oxigênio é introduzido em concentrações maiores, se faz necessário um aumento e uma diminuição de corrente, respectivamente, a cada aumento na concentração de oxigênio na mistura, de forma a manter a temperatura constante.

A temperatura do catodo ( amostra ) é garantida através das colisões de íons e neutros com a superfície do mesmo. Os íons atravessam a bainha acelerados por uma diferença de potencial existente entre o volume do plasma e o catodo e, neste caminho, podem sofrer reações de troca de carga e geração de neutros rápidos. Devido a estas reações, podem ocorrer variações no fluxo destas espécies e, conseqüentemente, variações na corrente. Quando misturas diferentes são utilizadas, reações ocorrem com diferentes espécies ( massas diferentes ) e, portanto, a quantidade de movimento transferida em consequência destas reações são também diferentes. Desta forma, tenta-se justificar os diferentes comportamentos apresentados pelas diferentes misturas (  $N_2-H_2-O_2$  e  $N_2-O_2$  ).

# **CAPÍTULO 6**

## CONCLUSÃO

Após a realização do trabalho, conclui-se que:

# espécies neutras são formadas durante o processo da nitretação e identificadas como, OH ( provavelmente ), NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N(provavelmente), CO<sub>2</sub>, NO.

# algumas espécies são formadas devido ao oxigênio presente na descarga, mostrando as consequências da presença de impurezas ( O<sub>2</sub> ) no meio onde está sendo efetuada a nitretação.

# através das correlações dos resultados obtidos com a espectrometria de massa ( plasma ) com aqueles obtidos pela microscopia eletrônica ( amostra ), conclui-se que impurezas como o oxigênio podem, dependendo das condições utilizadas\*, prejudicar ou até mesmo impedir a nitretação.

# novamente, através das correlações fica comprovada a importância da presença de hidrogênio em misturas onde efetua-se a nitretação. Quando a mistura contém hidrogênio, mesmo na presença de oxigênio, ocorre a formação da camada nitretada. Os resultados sugerem que o hidrogênio reage com o oxigênio, anulando, dessa forma, o efeito prejudicial deste último.

# gases industriais podem ser utilizados com segurança, uma vez que a concentração de impurezas de oxigênio são inferiores a 5%. Desta forma pode-se diminuir o custo de produção na realização do processo de nitretação.

# também deve-se salientar que problemas como pequenos vazamentos nos sistemas onde efetua-se a nitretação não são significativos, desde que a mistura contenha hidrogênio ( a concentração de oxigênio no ar é de aproximadamente 20% ).

# a implantação da técnica de espectrometria de massa foi realizada para a análise de neutros e revelou-se muito útil para estudos relacionados ao plasma da nitretação.

Em trabalhos futuros, deve-se investigar o envolvimento destas espécies identificadas com o processo da nitretação, bem como possíveis mecanismos de reações existentes. Também estudos de íons presentes nas descargas devem ser realizados, no intuito de correlacioná-los com as camadas de nitretos formadas. Finalmente, o trabalho mostrou a necessidade de interação com pesquisadores de outras áreas, quando a busca é sobre a interação físico-química entre as espécies do plasma e a superfície da amostra.

---

\* Existe pouca influência quando as concentrações de oxigênio, na mistura gasosa, são inferiores a 4%.

APÊNDICE

INFLUENCE OF OXYGEN IN A PLASMA  
NITRIDING PROCESS

A M. MALISKA<sup>\*,†,1</sup>, P. EGERT<sup>‡,2</sup>, A.R. DE SOUZA<sup>2</sup>,  
C.V. SPELLER<sup>2</sup> and A.N. KLEIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Depto. de Eng. Mecânica/LABMAT, Universidade Federal de Sta. Catarina, 88040-900  
Florianópolis-SC, Brazil

<sup>2</sup> Depto. de Física/LABMAT, Universidade Federal de Sta. Catarina, 88040-900  
Florianópolis-SC, Brazil

---

\*Supported by a grant from CNPq/RHAE.

†Corresponding author

‡Supported by a grant from CNPq.

### Abstract

The influence of oxygen on the nitride layer formation on sintered steels was studied in a plasma nitriding reactor as a function of the gas mixture and sample composition. The nitride layers were characterized by metallographic and electronic microscopy techniques.

The thickness, composition and microstructure of the layer were determined for three gas mixtures (100%  $N_2$ , 75%  $N_2 + 25\% H_2$  and 90%  $N_2 + 10\% H_2$ ) in plain sintered iron and in Fe-1.5% Si sintered alloy. The plasma chemistry was studied by optical spectroscopy and mass spectrometry as a function of the oxygen concentration in the atmosphere in the range 0-4%. It was observed that for low oxygen concentrations ( $O_2 \lesssim 4\%$ ), the layer thickness remain practically inalterd for the mixtures containing hydrogen, whereas the layer obtained when  $H_2$  was not used is completely damaged if oxygen is present in the gas mixture.

When the gas discharge is in a  $N_2 - H_2$  mixture, a loss of oxygen is detected by mass spectrometry. These results are correlated with the sample analysis, and the depletion of the oxygen is interpreted in terms of oxygen-hydrogen reactions.

# 1 INTRODUCTION

Plasma nitriding has been largely used in the metallurgical industries as an alternative to more conventional nitriding, such as gas nitriding, for the case hardening of steel [1,2]. The plasma nitriding method is explained by several authors [3-7]. Typically, it is produced by an abnormal low pressure gas discharge in a  $N_2 - H_2$  gas mixture, where the workpiece is the cathode and the vacuum chamber wall is the anode itself, connected to ground. This process presents a series of advantages in relation to other conventional nitriding process. Worthy of note is that there is no generation of pollutant residues, less gas and energy consumption, high repeatability of the process, and reduced cycle time.

In spite of the very good industrial results of this process, several questions remain unexplained, such as (1) the role of the different reactive species present in the gas discharge and (2) the impurity influence on the layer formation. For the first question, several theories based on experimental data have been proposed [8-10]. In relation to the second question, we did not find any literature references. Nevertheless, some workers [6-8] have given special attention to the gas purity as an important parameter and have used ultra pure gases (99.999%) in their experiments. In an industrial process, the gas purity can be an important economic limitation of the applicability of this method. Consequently, it is very important to determine the allowed purity limits of the gases in such a process, as well as the influence of the impurities on the plasma chemistry of the  $N_2 - H_2$  discharge. Moreover, since oxygen is an important atmospheric constituent, we can suppose that it constitutes the principal impurity present in nitriding reactors.

Our purpose in presenting this paper is to point out the influence of oxygen, present in all processes as an impurity, in the nitrated layer formation and plasma parameters. We present results of the influence of the oxygen introduced as impurity, on the electrical plasma parameters and gas temperature, obtained by optical spectroscopy. We also compare the

plasma parameters with the nitride layer microstructure for oxygen concentrations ranging from 0 to 4% for three  $N_2 - H_2$  gas mixtures ( $[H_2] \equiv 25\%$ ,  $[H_2] \equiv 10\%$  and  $[H_2] \equiv 0\%$ ).

## 2 EXPERIMENTAL

In the present study the desired sintered alloys were produced using as a base material ASC 100.29 iron powder. Due to its high oxygen affinity, the alloying element, Si, was introduced into sintered steels through ferrosilicon powder with 14.5% Si, producing a final composition of Fe-1.5% Si. The test samples consist of cylinders of 10 mm height and 10 mm diameter, and were produced by conventional P/M processing. Mixing of the powders, including the addition of 0.6% zinc stearate for lubrication, was performed in a laboratory mixer. The samples were compacted at 600 MPa. For Fe-1.5% Si, sintering was performed in a laboratory furnace at 1200°C for two hours in a  $Al_2O_3$  tube in ultrapure hydrogen atmosphere. In the case of pure iron, sintering was done at 1150°C, for one hour, in a pre-purified hydrogen atmosphere.

The samples were nitrided in a plasma reactor constituted of a stainless steel cylinder with 30 cm inner diameter and 30 cm height. This vacuum chamber was pumped by a mechanical 10 l/h backstream protected vacuum pump. The experimental set-up is presented in figure 1.

Before each nitriding run, the samples were cleaned by ultrasound for 10 minutes in acetone. Furthermore, to assure the complete desorption of surface impurities, they were subjected to a low pressure (0.5 Torr) glow discharge (in  $H_2$  or Ar) during 15 min in the nitriding reactor.

The nitriding treatment was done for two hours in a pulsed dc glow discharge at 3 Torr. We used three gas mixtures with hydrogen concentrations of 25%, 10% and 0%, respectively. For each substrate composition and gas mixture, the samples were nitrided in conditions

where the oxygen concentration was varied from 0% to 4%, while the total pressure and the nitrogen-hydrogen composition were kept constant. To control the sample temperature a thermocouple was placed directly in the substrate through a small hole. This temperature was correlated with the gas temperature of the luminescent region which was determined by spectroscopy analysis of the rotational structure of the  $N^+(B) \rightarrow N^+(X)$  electronic transition. For our experimental conditions, the rotational temperature, can be correlated with that of the the plasma [11]. To do so, we have used a Jobin-Yvon HR640 monochromator, provided with a 1200 grooves/mm holographic grating and a photocounting system which allow resolution of the electronic-rotational emissions lines of the  $N_2^+(B, 0, J') \rightarrow N_2^+(X, 0, J'')$  transition. The intensities are then used to determine the rotational temperature [11].

Simultaneous mass spectrometry analysis was used to monitor the plasma-chemistry during the treatment time as well as to determine the influence of the oxygen on the radical concentrations ( $NH_x, N, NO$ , etc.) formed during the process in the discharge. The mass spectrometer was a VG-Quadrupole SXP 600, directly coupled to the plasma reactor through a position controlled probe as showed in figure 1.

The microstructure and thickness of the nitrated layers were analysed by standard optical metallography techniques, scanning electron microscopy and energy dispersive microprobe analysis.

## 3 RESULTS

### 3.1 Plasma Nitriding Parameters

In order to control the nitriding process, we have investigated the evolution of the electrical discharge parameters, such as the cathode voltage, the current density and the gas temperature, as a function of the oxygen concentration. Figure 2 shows the general trend of these parameters, in the  $75\%N_2 - 25\%H_2$  mixture, for  $O_2$  concentrations varying from 0 to

4%. We observe that the current density is almost independent of the  $O_2$  concentration. However, the cathode potential necessary to maintain the current at a constant value, corresponding to the desired value of the sample temperature, increased almost linearly with oxygen concentration. This variation is attributed to changes in the ion composition in the cathode region, which in turn leads to a change in the ion flux on the sample surface. This fact will be the subject of future studies in our laboratory. Similar results were obtained for 90% $N_2$  – 10% $H_2$  mixtures. However, for the discharge in pure  $N_2$ , again the necessary potential to maintain the temperature at 550° C had to be increased significantly. In addition, in accordance with reference [11], the rotational temperature could not be correlated with the sample temperature. It is important to emphasize that in these conditions the plasma is not always stable. For this reason, only three points were measured. It can be observed in figure 2 that, for the hydrogen containing mixture, there is a very good correlation between the rotational temperature with the temperature measured using a thermocouple inserted directly into the sample.

## 3.2 Microstructural Analysis of the Samples

Due to the incomplete homogenization of alloying elements during the sintering process, sintered steels produced by powder mixture usually show a heterogeneous microstructure. Consequently, the microstructure of sintered samples show different phases, except in pure iron, which presents only a ferritic phase and pores, as shown in figure 3a. The microstructure of Fe-1.5% Si (figure 3b) can be considered almost totally ferritic with some perlitic grains, due to the presence of carbon as an impurity (0.4%) in the ferrosilicon powder.

### 3.2.1 Plasma Nitrided Samples Without Oxygen Addition

The heterogenous microstructure influences the nitrided layer formation during the nitriding process. As already discussed by Maliska et al. [12], and as figure 4b clearly shows, there is

a penetration of the compound layer through the boundaries of the original iron particles, which are enriched with silicon as a consequence of liquid phase spreading in the plasma nitrided Fe-Si alloy. This compound layer also surrounds those perlites situated very close to the surface. The outermost pores, as well, are envolved by the compound layer. In pure iron the layer also grows along open pores, but this effect is not so pronounced. The nitrided layer of pure iron samples showed a large amount of iron nitride needles well distributed in the diffusion zone, as shown in figure 4a. Despite the presence of these nitrided needles and small precipitates, the increase in the hardness in pure iron was very modest. It is speculated that the cause could be the large mean free path between those needles, and the non existence of alloy nitrides.

For both pure iron and Fe-Si, the compound layer obtained in the two hydrogen-nitrogen containing gas mixtures is composed of a monolayer formed by  $\epsilon$  and  $\gamma'$  phases, as detected in the X-ray diffraction profiles carried out on the surface of the treated samples. As for the case of treatment in pure nitrogen, the compound layer is composed of two different regions, as can be seen in figure 5. In this case, the microprobe analysis has shown that the outermost region presents a high concentration of nitrogen.

### 3.2.2 Plasma Nitrided Samples With Oxygen Adition

The introduction of oxygen in the gas discharge caused no significant modification of the nitrided layer formed in the gas containing hydrogen. Tables 1 and 2 presents the main results and modifications produced in different experimental conditions.

Modifications that occurs in the nitrided layer due to impurity addition depends not only on the oxygen concentration but also on the  $N_2 - H_2$  mixture ratio. For the mixture with a high  $H_2$  concentration, as is the case of 75% $N_2$ -25% $H_2$ , no modification of the nitride layer was observed up to 4.0% of  $O_2$ . In this mixture, the compound layer, as well as the diffusion layer, of the pure-Fe and Fe-1.5%Si, showed the same metallographic characteristics

as did the samples nitrated without  $O_2$  addition. These results were corroborated by the EDS microprobe spectra obtained in those regions, which didn't show any traces of oxygen. Even for higher impurity content, represented by 4.25% of  $O_2$  (which corresponds to 20.0% of atmospheric air in the reactor), the presence of a thin oxide layer was only detected in the outermost region of the compound layer of the pure-Fe samples. In spite of this layer, all the remaining compound layer and the diffusion zone showed normal appearance, with abundant nitride needle precipitation.

In the mixture 90% $N_2$ -10% $H_2$ , where the hydrogen content is lower, the oxygen addition caused few modifications in the nitrated layer for both alloys, as can be seen in tables 1 and 2. Only for oxygen concentration higher than 3.0% (which corresponds to 15% of air), the compound layer of pure iron showed microstructural modification, with two distinct regions with different oxygen contents (figure 6). In this case, the compound layer was much more porous and fragile. For the Fe-1.5%Si sample, no microstructural modification of the nitrated layer was observed. The compound layer as well as the diffusion zone, showed normal aspects, except for traces of oxygen in the compound layer, detected in the EDS spectrum and which cause some fragilization of the compound layer.

For the mixture without  $H_2$ , the effect of the presence of oxygen during the plasma nitriding process is much more accentuated in the formation of the nitrated layer. Even for oxygen contents on the order of 2.0%, for the pure iron sample, the compound layer exhibit a double layer with higher oxygen content in both regions, as can be seen in the spectrum of figure 7. This higher oxygen concentration makes the compound layer very fragile. The diffusion zone is also modified, with less precipitation of nitride needles and the presence of oxygen in the region close to the interface between the diffusion and the compound layer. For oxygen content over 3.0%, the compound layer fragilization is much more accentuated (figure 8.a). In the case of the Fe-Si alloy, no gradual modification of the nitrated layer was observed but no layer is formed for oxygen content over 3.0% (figure 8.b).

### 3.3 Plasma Chemistry Analysis

In order to determine the chemical identity of the different species, a systematic study was done with the mass spectrometer, which allowed the determination of some of the neutral species formed in the discharge. A summary of the results pertinent to this work, which were presented at the 47th GEC [13], will be given here. The complete work on the subject shall be published elsewhere.

Although the species were sampled about 2 cm away from the substrate, it seems very unlikely that they were formed on the sample surface. This was inferred from considerations on the specie residence and lifetime under the experimental conditions used, particularly those related to the flow regime. Therefore, the spectra composition obtained must be considered as representative of the discharge chemistry, which in principle excludes any perturbation from the nitriding process itself. The simultaneous discharge chemistry study during the nitriding process in our experiment only serves to establish a correlation of the gas discharge chemistry with the sample layer microstructure results. It is thus expected that a systematic determination of the chemical identity of the principal species shall allow a better understanding of the physical chemistry involved in the nitriding process, as will be shown in the next paragraph.

#### *Formation of OH from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*

The mass spectrometric results presented hereafter can be summarized as follows: in a mixture of N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub> with traces of O<sub>2</sub>, the intensity of the peak corresponding to m/z = 17 (presumably OH<sup>+</sup> formed by ionization of radical OH) increases, while those of the peaks corresponding to m/z = 2 and 32 (identified as hydrogen and oxygen) decrease when the discharge is switched on. If hydrogen is not present in the mixture, the oxygen consumption is much less and a peak m/z = 30 (identified as NO) is formed.

Figure 9 shows two spectra, for "pure" nitrogen and for a 90% $N_2$  – 10% $H_2$  mixture, respectively, at a total pressure of 3 Torr and  $O_2$  concentration of 1.3%. In order to interpret the results, a spectrum was always scanned before starting the discharge, which represented the initial neutral gas composition. Peaks with mass to charge ratio  $m/z = 17$  and 18 correspond to ion fragments from the residual water ( $OH^+$  and  $H_2O^+$ , respectively) of the analysis chamber. For a given electron energy of the mass spectrometer ion source (70 eV in the present case), there will be a definite relative intensity between these two peaks, which, for the present purpose, we will call the "water reference".

For the hydrogen containing spectrum (figure 9a), it was observed that, when the discharge was switched on, the relative intensity  $I(17)/I(18)$  increased by about 33% above the water reference value. Since presumably  $I(18)$  can correspond only to the residual water, and thus is supposed to be constant in the mass spectrometer chamber, new measurements were undertaken in order to identify the unknown specie affecting the intensity corresponding to  $m/z = 17$ . Either another specie with the same  $m/z$  as that for  $OH^+$  (from  $H_2O$ ) was being formed, or this same specie was formed via another reaction mechanism (not from  $H_2O$ ). Both alternatives would lead to an increase in the intensity of  $m/z = 17$ .

The presence of  $NH_3$ , which yields  $NH_3^+$  ( $m/z = 17$ ) by direct ionization in the ion source, was confirmed by checking the appearance potential (or the ionization potential) of the unknown specie<sup>1</sup>. However, it corresponds to a minor fraction of the observed difference, which means that at least one more specie has to be considered in order to explain this difference. The strongest candidate is  $OH^+$  (second alternative given), which would result from the direct ionization of OH. This radical can be formed in the discharge by reactions involving  $O_2$  and  $H_2$ .

---

<sup>1</sup>Besides  $NH_3^+$ , the spectrum of  $NH_3$  also yields  $NH_2^+$ ,  $NH^+$  and  $N^+$  in smaller fractions. However, since the fraction of  $NH_3$  present was very small, it was difficult to observe the ammonia spectrum with sufficient accuracy to ensure its identification from the spectra. For this reason the appearance potential method was used.

The behavior of the oxygen and the hydrogen peaks,  $m/z = 32$  and  $m/z = 2$ , supports this assumption. Indeed, in addition to the increase of peak 17, a decrease of the relative<sup>2</sup> intensities of  $I(32)$  and  $I(2)$  were readily observed in the spectra when the discharge was turned on. Hydrogen decreased by a factor of about 3 for oxygen addition varying from 0 to 5%. As should be expected, the interpretation of the whole set of available spectra lead us to conclude that,  $m/z = 32$  and  $m/z = 2$ , corresponded to the main peaks of  $O_2$  and  $H_2$ , respectively. The decrease of the hydrogen peak is consistent with the assumption made above connecting it to the reduction of oxygen. Based on the above assumptions, we conclude that any other possibility for  $m/z = 17$  is excluded under the present experimental conditions.

For oxygen concentration above 1.3%, the relative concentration of  $m/z=17$  ( $OH^+$  from  $OH$ ) decreased continuously: for  $[O_2] \equiv 4\%$ , it was only 1% above the water reference, and 0%, for  $[O_2] \equiv 5\%$ . In other words, the formation of  $OH$  would be negligible for  $[O_2] \gtrsim 4\%$ . These results seem to be correlated to those of the preceding section, where a relation was observed between the oxygen modification of the nitride layer and oxygen concentration for values larger than approximately 3-4%.

At this point it is important to point out that in pure nitrogen (figure 9b) the reduction of oxygen was much less important than in the presence of hydrogen (this can be inferred from comparison between spectra 9a and 9b), which also suggests a relation between the presence of hydrogen and the loss of oxygen. Nevertheless, the relative intensity corresponding to  $m/z = 30$  (presumably  $NO$ ) increased, particularly when hydrogen was not present in the discharge, which suggests a second channel for oxygen consumption.

The interpretation of the above results can be summarized as follows:

- a) If sufficient  $H_2$  is present in the gas mixture, the concentration of oxygen introduced in

---

<sup>2</sup>Unless otherwise stated, all peaks are measured relatively to peak  $m/z = 28$ , which is related to nitrogen. Since nitrogen has a constant and well definite partial pressure, close to the total pressure value, it can be considered a good reference for all peaks.

the discharge decreases significantly (maximum of a factor of 4 in the present conditions) when the discharge is turned on.

b) The reduction of oxygen is accompanied by a simultaneous reduction of hydrogen itself, while the intensities of the peaks 17 (presumably  $OH^+$ ) and, in a lesser extent, 30 (identified as  $NO^+$ ), increase.

## 4 DISCUSSION

The presence of several radical species formed in the discharge during the nitriding process renders the chemical analysis of the plasma very complex. Although the initial gas mixture of  $N_2-H_2$  is a relatively simple one before starting the discharge, the number of reactive species involved, neutral and ionic, can be very large during the time the discharge is on. In addition to the the species formed in the "pure" mixture, contamination by  $O_2$  or other gases such as  $CO_2$ , from air or from wall degassing, can also contribute to increase the complexity of the chemistry, due to the formation of new reactive species. Finally, as we will see below, the chemical evolution of the plasma can induce electrical changes, which need to be controlled during the process.

In this section we will attempt to explain our experimental results on the basis of the the plasma parameters and the layer characteristics.

### *Sample Temperature*

Regarding the electric potential and the current density, we can affirm that in our experiment the temperature is correlated with the current density, irrespective of the oxygen concentration over the experimental interval. In an abnormal glow discharge, the heating of the substrate sample is the result of its bombardment by ions accelerated in the cathode fall region (which corresponds roughly to 300-400 V in the present experimental conditions) as

well as by rapid neutrals "heated" by charge transfer collisions in the cathode fall [14]. As explained in the preceding section, the cathode potential was varied in order to compensate any variation of the monitored temperature.

The decrease of the temperature as a function of the  $O_2$  concentration can be explained by changes in ionic and neutral composition, which may result from charge transfer collisions. The former one probably modifies the potential sheath distribution in the cathode region, and thus the ion flux (current density); as for the second one, it will modify the "heated" neutral flux, thus also affecting the sample temperature. The same argument is valid for the effect of hydrogen on the temperature.

However, this variation does not affect the characteristics of the layer, provided the same current density (i.e. the same substrate temperature) is used.

It is important to note that either decrease of  $H_2$  concentration or the increase of  $O_2$  concentration leads to an increase of the characteristic potential. Either of these two changes can produce discharge instabilities which in turn will increase the arc probability in the different reactor parts, thus rendering more difficult the surface treatment. This behavior is critical for a pure-nitrogen discharge.

Another important result is related to the correlation of the rotational temperature (obtained by spectroscopy) with that of the sample (measured with a thermocouple). For the  $H_2$  containing discharge, the two values are practically the same, but for pure  $N_2$  or  $N_2$  containing  $O_2$ , they are different. These results are consistent with those reported in reference [11], where the interpretation is given in terms of the kinetics of the  $N_2^+(B)$  state.

### *O<sub>2</sub> Depletion*

We have observed that the nitrated layer remains practically unaltered with oxygen addition if the gas discharge is produced in a  $N_2 - H_2$  mixture. These surprising results may

be explained in terms of the plasma chemistry. For low oxygen concentration, the presence of oxygen was not detected in the samples and figure 9 allows us to explain this result. We observe a very important decrease of the oxygen concentration by the action of the gas discharge. The significant decrease of the oxygen concentration by the action of the hydrogen, prevents the layer oxidation. The apparent oxygen loss in the layer can be explained by reactions involving hydrogen in molecular or atomic states with atomic and molecular oxygen, producing  $H_2O$  and  $OH$ . In fact, we have detected an increase of the peaks  $m/z = 17$  and  $18$  and a consequent decrease of the peak  $m/z = 2$  corresponding to  $OH$ ,  $H_2O$  and  $H_2$  respectively. The  $NO$  formation from  $N_2(X, v > 13) + O(^3P) \rightarrow N + NO$  is another path of oxygen depletion. Nevertheless, this reaction is not sufficient to explain our results, since we also observe the formation of  $NO$  in the pure-nitrogen discharge, but in this case the layer oxidation is very important. For a relatively high oxygen concentration ( $O_2 \gtrsim 4\%$ ), we have detected oxygen in the nitrided layer. This fact is probably due the saturation of the reduction reactions. The layer is completely destroyed if no hydrogen is present in the gas mixture, even for low oxygen concentration.

In industrial processes, the economic aspects are very important. The level of oxygen impurity found in commercial gases should not affect the nitriding process and no sophisticated vacuum system is required. The limitations due to oxygen contamination can be ignored if we use a sufficient quantity of  $H_2$  in the mixture.

## 5 CONCLUSION

Analysing the results on the addition of oxygen to the nitriding atmosphere for pure-Fe and Fe-1.5% Si, we can point out some important conclusions about its effect on the nitrided layer.

- The composition of the nitride layer due to the presence of oxygen in the nitriding process depends not only on the oxygen concentration, but also on the amount of hydrogen in the mixture, as well as on the elements present in the alloy.
- The presence of hydrogen in the gaseous mixture prevents the prejudicial effect of oxygen in the formation of the nitrified layer. Mass spectrometric results strongly suggests that the radical OH is formed from hydrogen and oxygen in the discharge, thus contributing to neutralize the oxygen effect on the layer. Formation of NO could also contribute, to a lesser extent, to the depletion of oxygen.
- In pure iron, increase of oxygen concentration in the mixture first causes the formation of an oxide layer, followed by gradual microstructural modification of the nitrified layer. For alloys with high oxygen affinity elements (as is the case of Si), no gradual modification of the nitrified layer was observed as the concentration of oxygen was increased during the nitriding process. It disappeared in rather abrupt way.
- Oxygen contamination is not a limiting factor in a plasma nitriding process provided the gas discharge is produced in  $N_2 - H_2$  mixtures ( $H_2 > 10\%$ ). For oxygen concentration of the order of 3% (which corresponds to 15% of air in the chamber) no influence on the layer was observed.
- The potential characteristic of the cathode sheath may be modified to produce the same temperature for all gas mixture. The temperature is the fundamental parameter to produce a good nitrified layer.

Finally, we can point out that we can use economical commercial gases to produce good nitrified layers, which is very important for industrial applications.

## 6 REFERENCES

1. SPALVINS, T. Tribological and Microstructural Characteristics of Ion Nitriding Steels, *Int. Conf. on Metallurgical Coatings*, San Diego, CA, USA, (1983) 157-163.
2. EDENHOFFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding. Part 1 - *Heat Treatment of Metals 2* ( 1974) 23-28.
3. JONES, C.K et al. Ion Nitriding, Heat Treatment'73, London, *The Metal Society*, (1975) 71-79.
4. JINDAL, P.C. Ion Nitriding of Steel, *J. Vac. Sci. Technol.* 15(2) (1978) 313-317.
5. ROBINO, C.V. and INAL, O.T. Ion Nitriding of Several Low Alloy Steels, *Material Science and Engineering*, 59 (1983) 79-90.
6. METIN, E and INAL, O.T. Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion Nitriding, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 2782-2788.
7. BOCCHINI, G.F., MOLINARI, A., TESI, B. and BACCI, T. Ion-Nitriding of Sintered Steels. Present Situation and Perspectives, *MPR* (1990) 772-778.
8. HUDIS, M. Study of Ion-Nitriding. *J. Appl. Phys.* 44(4) (1973) 1489-1496.
9. TIBETS, G.G. Role of Nitrogen Atoms in Ion-Nitriding. *J. Appl. Phys.* 45(11) (1974) 5072-5073.
10. PETITJEAN, L. and RICARD, A. Emission Spectroscopy Study of  $N_2 - H_2$  Glow Discharge for Metal Surface Nitriding. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 17 (1984) 919-929.
11. BRAND, A.B., MUZART, J.L.R. and DE SOUZA, A.R. Note on the Temperature Measurements in Surface Treatment Reactors Using Spectroscopy Methods. *J. Phys. D* 23 (1990) 1334-1335.

12. MALISKA A.M., SOUZA A.R. and KLEIN A.N. Microstructural Characterization of Plasma Nitriding Surface of Sintered Steels Containing Si, *J. Surf. and Coat. Tech.* (to be published)
13. SPELLER, C.V., EGERT, P., DE SOUZA and A.R., MUZART, J.L. Mass Spectrometric Diagnostic of a DC Electrical Discharge During a Plasma Nitriding Process, 47th Gaseous Electronics Conference, Gaithersburg-MD/USA. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 39(6) (1994) 1453.
14. POINTU, A.M. Application aux Lasers et au Traitement de Surfaces. in Réactivité dans les Plasmas (École d'Été d'Aussois, 1983). Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1984.

## Figure captions

- **Figure 1.** Schematic diagram of plasma nitriding apparatus.
- **Figure 2.** Current density, cathode voltage and rotational temperature in function of oxygen concentration.
- **Figure 3.** Optical micrograph of sintered pure-Fe (a) and Fe-1,5%Si (b).
- **Figure 4.** Optical micrograph of pure-Fe (a) and Fe-1.5%Si (b) nitrided for 2 h.
- **Figure 5.** Electron microscopy of compound layer of pure iron plasma nitrided in 100% $N_2$ .
- **Figure 6.** Electron microscopy microstructure of nitrided layer in mixture of 90% $N_2$ -10% $H_2$  of (a) pure iron (b) and Fe-1.5%Si.
- **Figure 7.** EDS spectra of the compound layer in pure nitrogen with 2.0% of oxygen.
- **Figure 8.** Electron microscopy of nitrided layer in pure nitrogen with 3.0% of oxygen in pure iron (a) and Fe-1.5%Si (b).
- **Figure 9.** (a) Mass spectra of a 90% $N_2$ -10% $H_2$  mixture with 1.3% of added oxygen; (b) mass spectra of "pure" nitrogen with 1.3% of added oxygen.

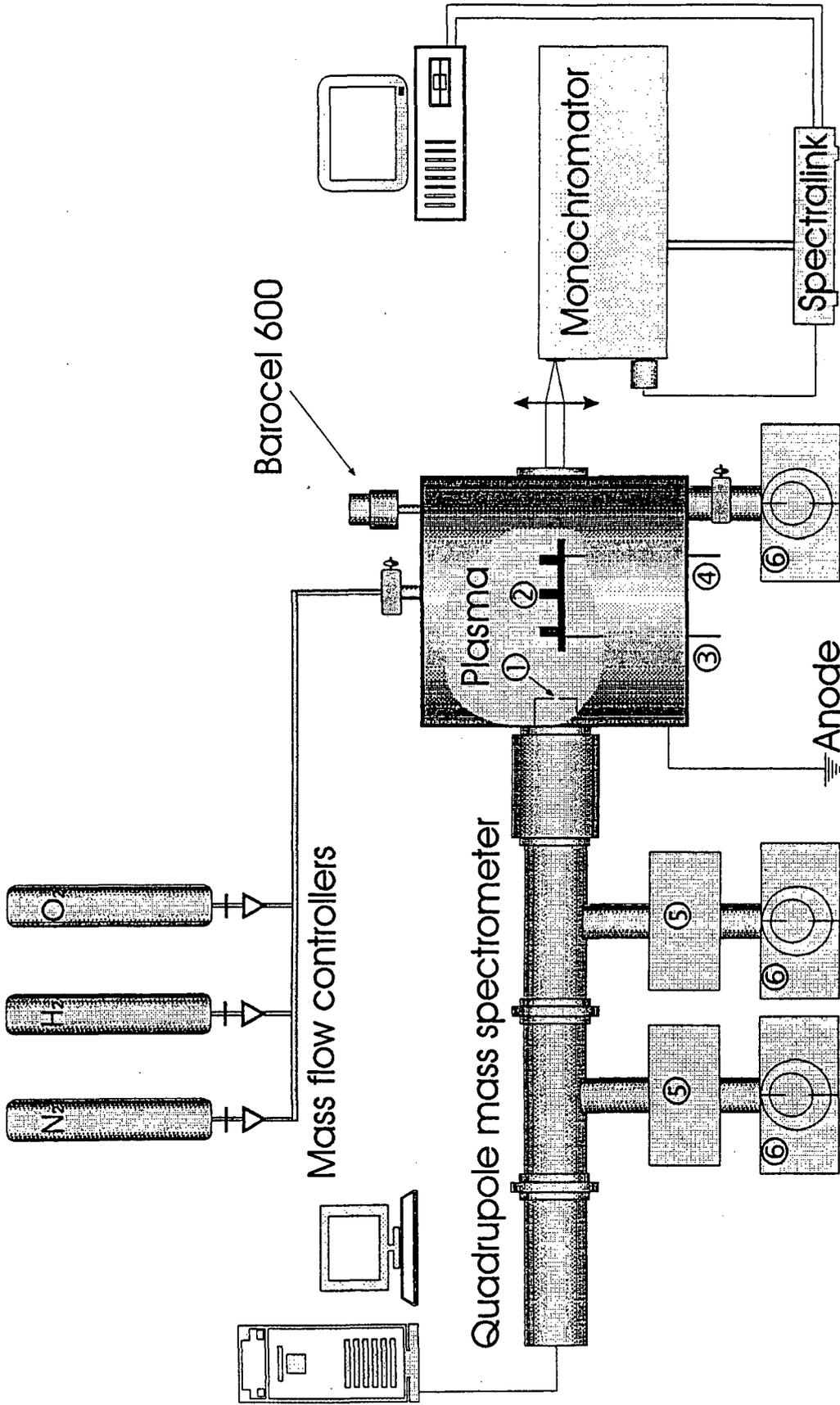
## TABLES

**Table 1.** Nitrided layer characterization of the pure-Fe with impurity addition.

Mixture $N_2/H_2$	Impurity %O <sub>2</sub>	Compound layer			Diffusion layer		
		width ( $\mu\text{m}$ )	characteristics	O <sub>2</sub> presence	width ( $\mu\text{m}$ )	nitrides presence	O <sub>2</sub> presence
75/25	0.00	8.0	mono	absent	450	abundant	absent
	1.42	9.0	mono	absent	400	abundant	absent
	2.48	8.5	mono	absent	390	abundant	absent
	4.25	7.5	mono	absent	450	abundant	absent
90/10	0.00	6.0	mono	absent	350	abundant	absent
	0.67	8.0	mono	absent	400	abundant	absent
	2.00	7.5	mono	absent	500	accentuated	absent
	3.33	7.0	double/fragile	accentuated	450	accentuated	absent
100/00	0.00	14.0	double	absente	200	abundant	absent
	1.90	10.0	double/fragile	accentuated	250	rares	present
	3.85	13.5	triple/fragile	accentuated	-	absent	present

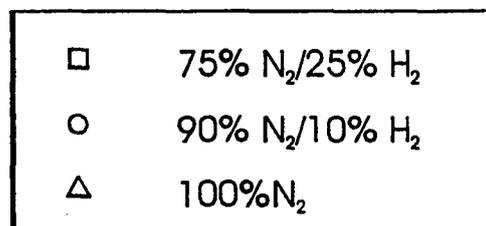
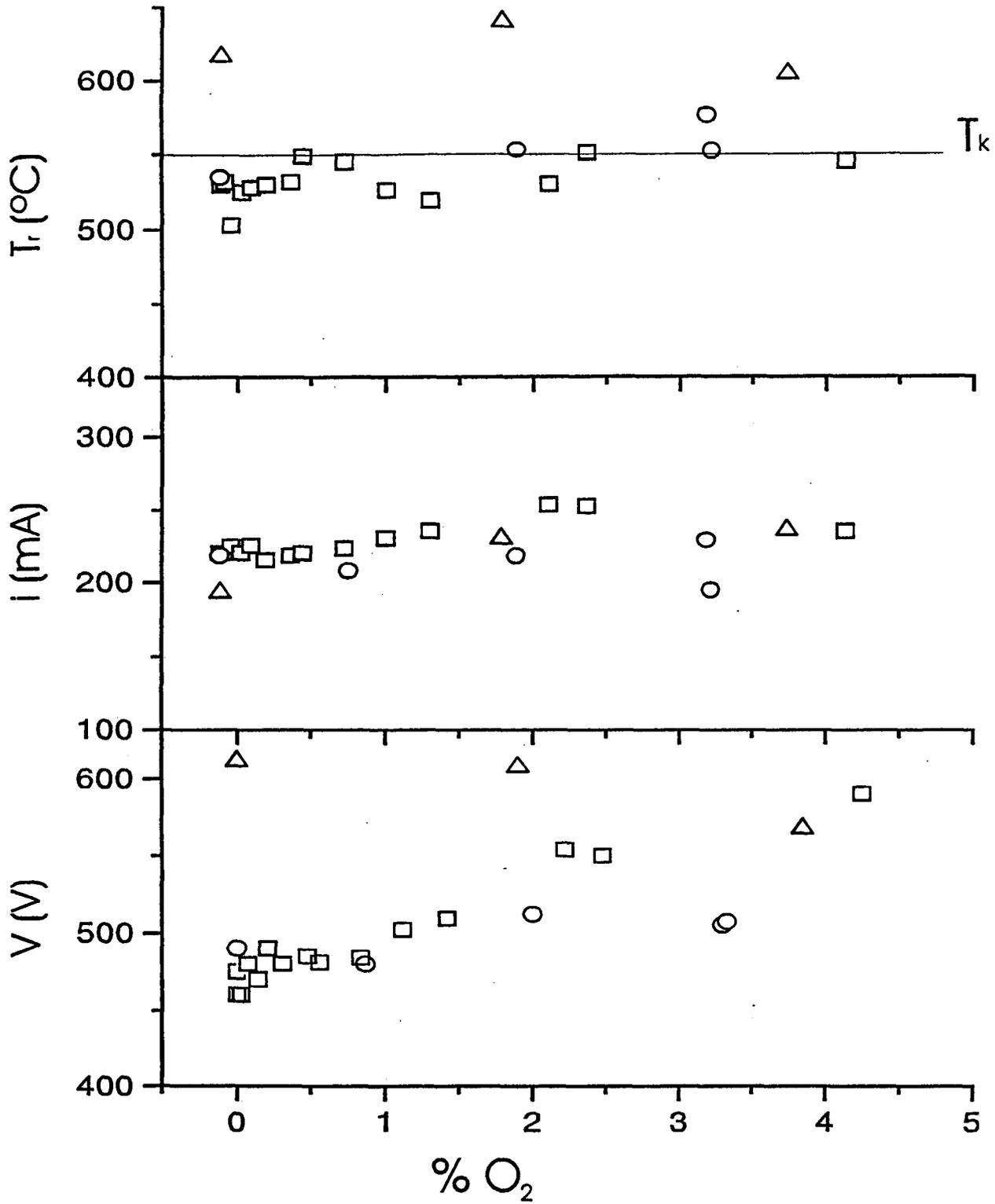
**Table 2.** Nitrided layer characterization of the Fe-1,5%Si alloy with impurity addition.

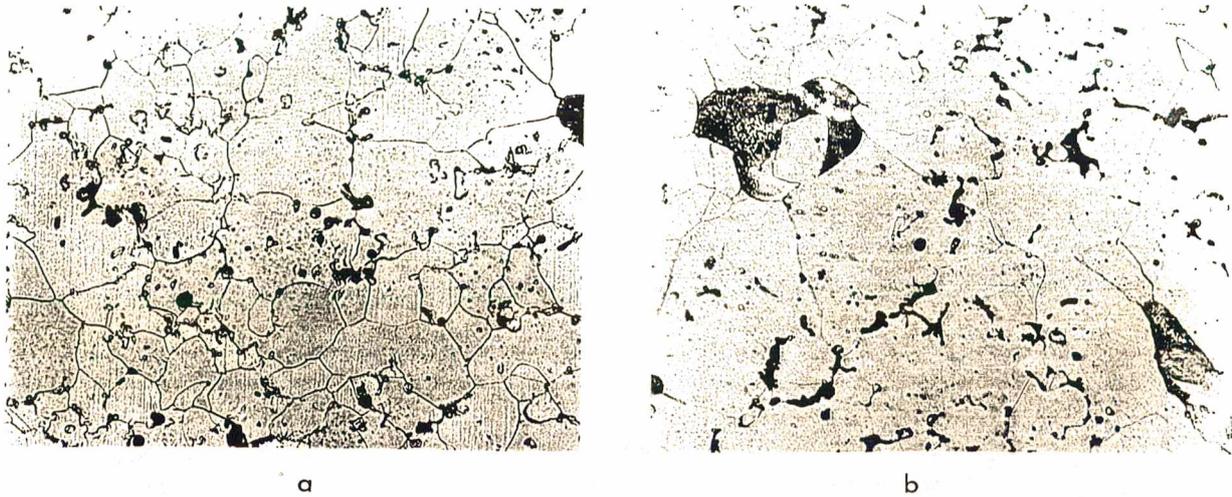
Mixture $N_2/H_2$	Impurity %O <sub>2</sub>	Compound layer			Diffusion layer		
		width ( $\mu\text{m}$ )	characteristics	O <sub>2</sub> presence	width ( $\mu\text{m}$ )	nitride presence	O <sub>2</sub> presence
75/25	0.00	10.0	mono	absent	380	normal	absent
	1.42	10.0	mono	absent	340	normal	absent
	2.48	8.0	mono	absent	350	normal	absent
	4.25	9.0	mono	absent	360	normal	absent
90/10	0.00	10.0	mono	absent	380	normal	absent
	0.67	9.0	mono	absent	350	normal	absent
	2.00	10.0	mono	absent	340	normal	absent
100/00	3.33	8.0	mono/fragile	rares	300	normal	absent
	0.00	10.0	mono	absent	350	normal	absent
	1.90	8.5	mono	absent	-	absent	absent
	3.85	-	absent	rares	-	absente	rares



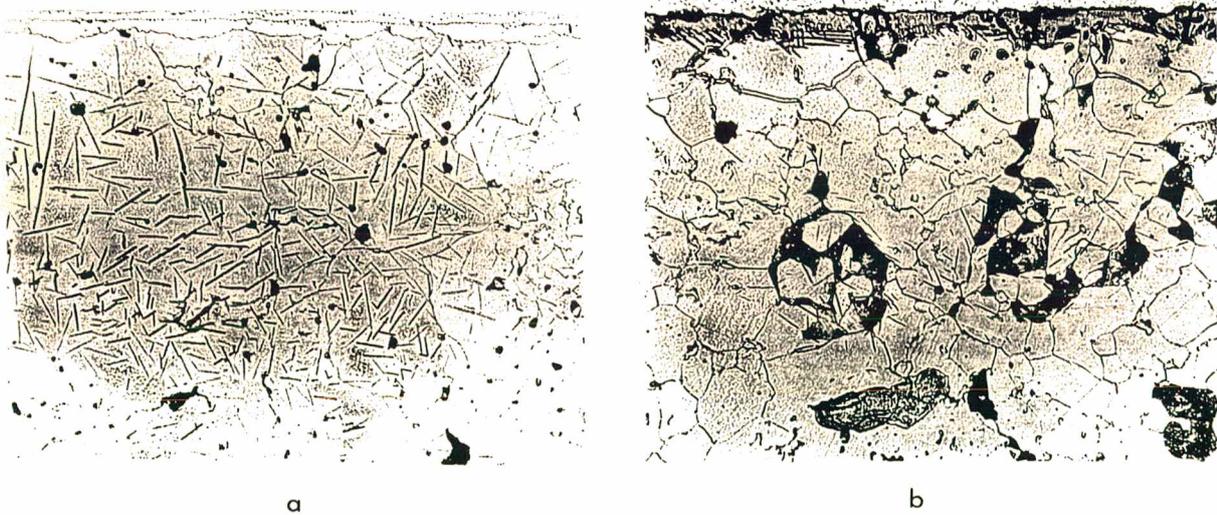
- ① Extraction hole
- ② Samples
- ③ Termocouple

- ④ High voltage
- ⑤ Turbomoleculares pumps
- ⑥ Rotary pumps

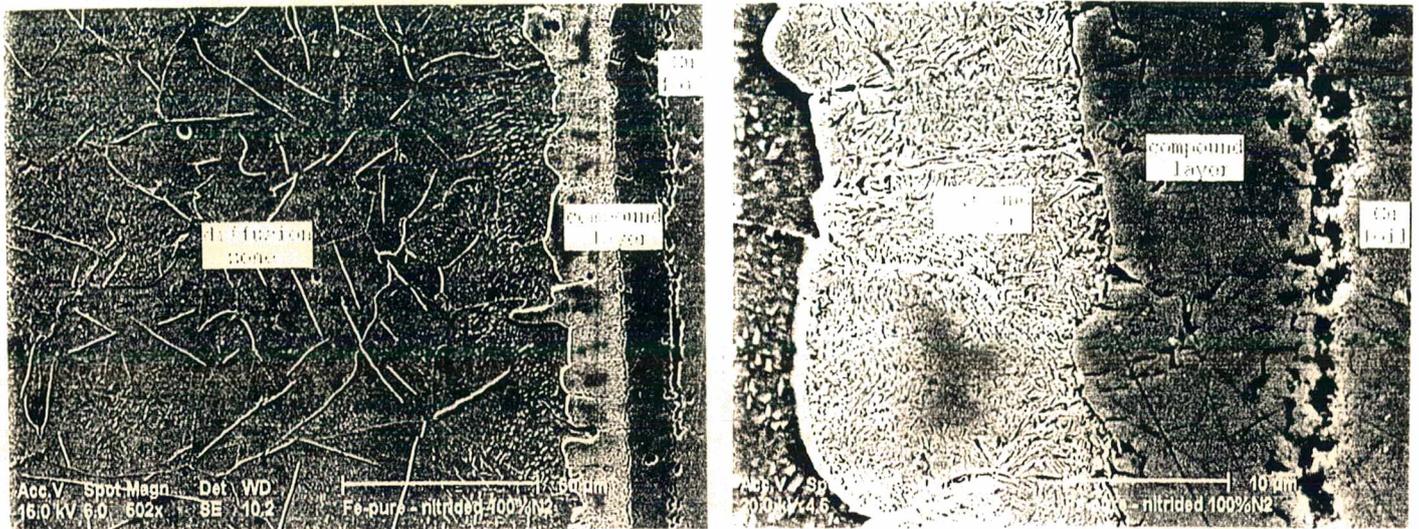




**Figure 3.** Optical micrograph of sintered pure-Fe (a) and Fe-1.5%Si (b).



**Figure 4.** Optical micrograph of sintered pure-Fe (a) and Fe-1.5%Si (b) nitrided for 2 hours.



**Figure 5.** Electron microscopy of compound layer of pure iron plasma nitrided in 100% $N_2$ .

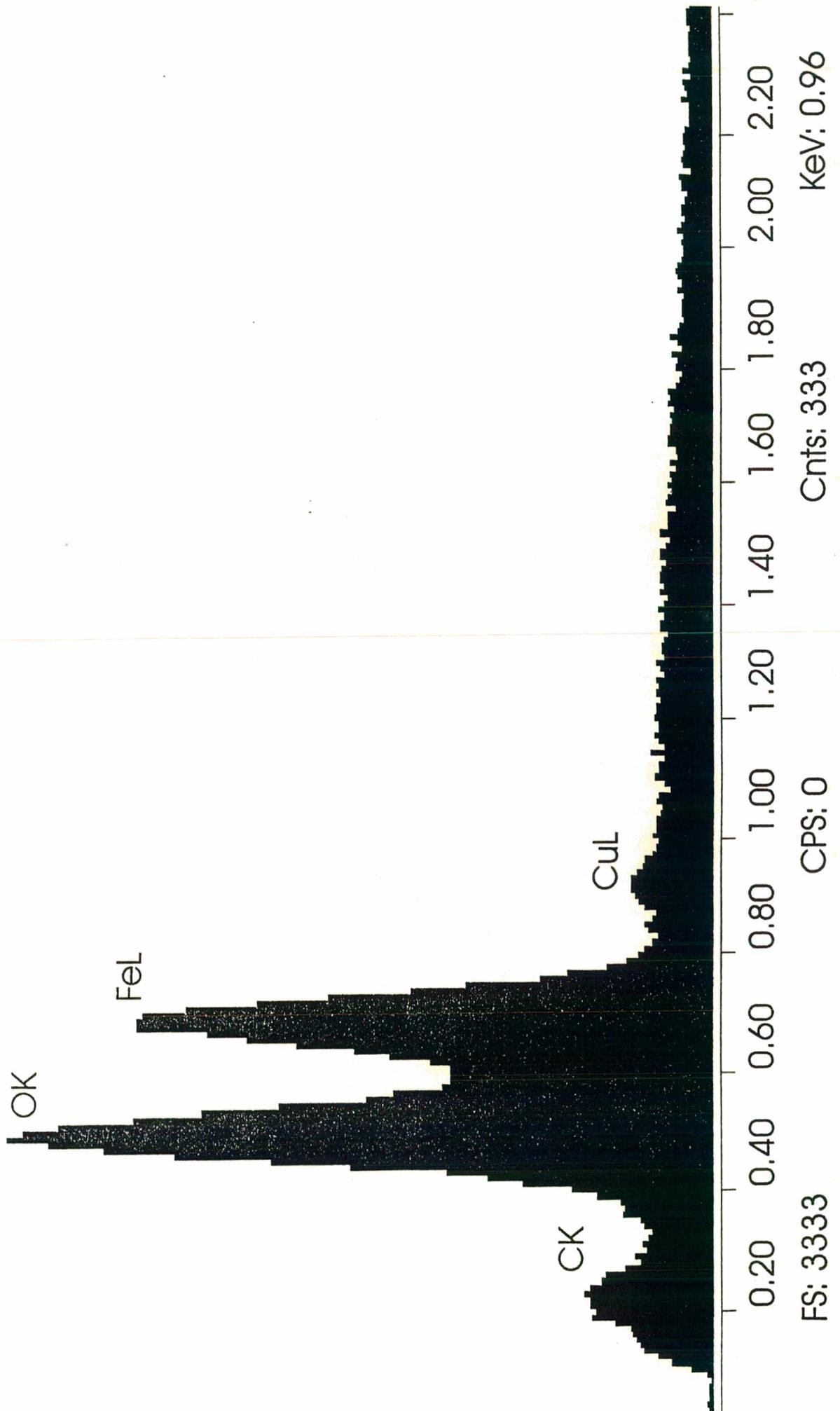


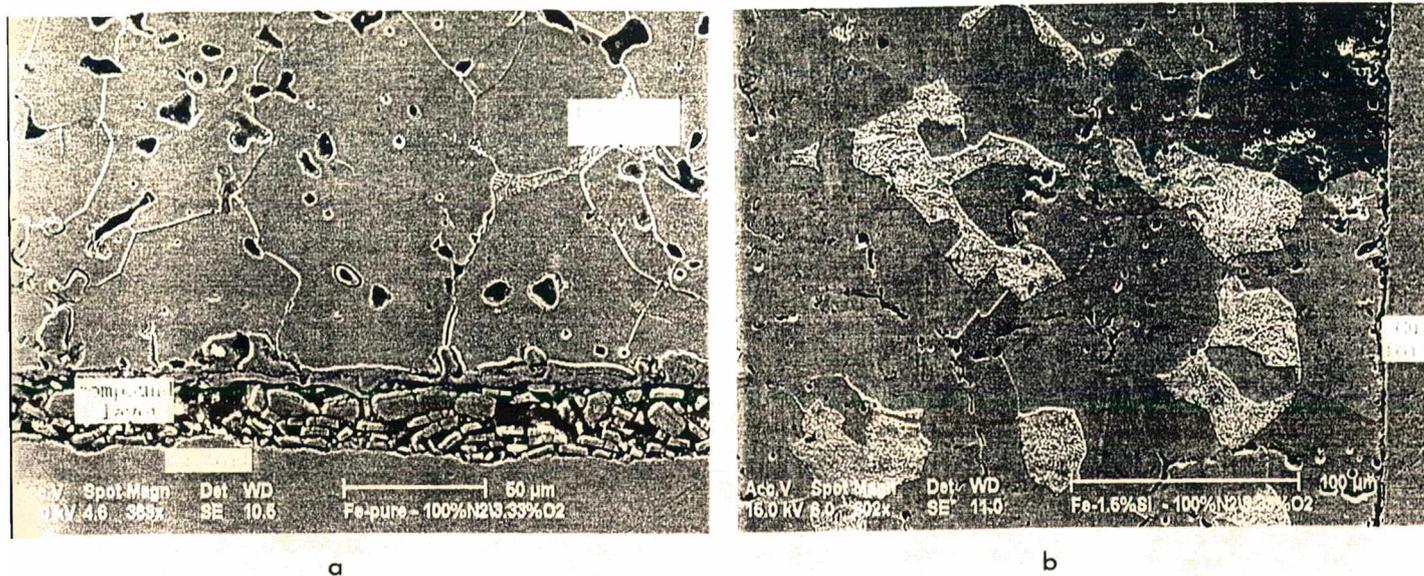
**Figure 6.** Electron microscopy of nitrided layer in a mixture of 90% $N_2$ /10% $H_2$  with 3.3% of oxygen in pure iron (a) and Fe-1.5%Si (b).

Label: Fe pure - external white layer - 90% N<sub>2</sub>/10% H<sub>2</sub>/3.33% O<sub>2</sub>

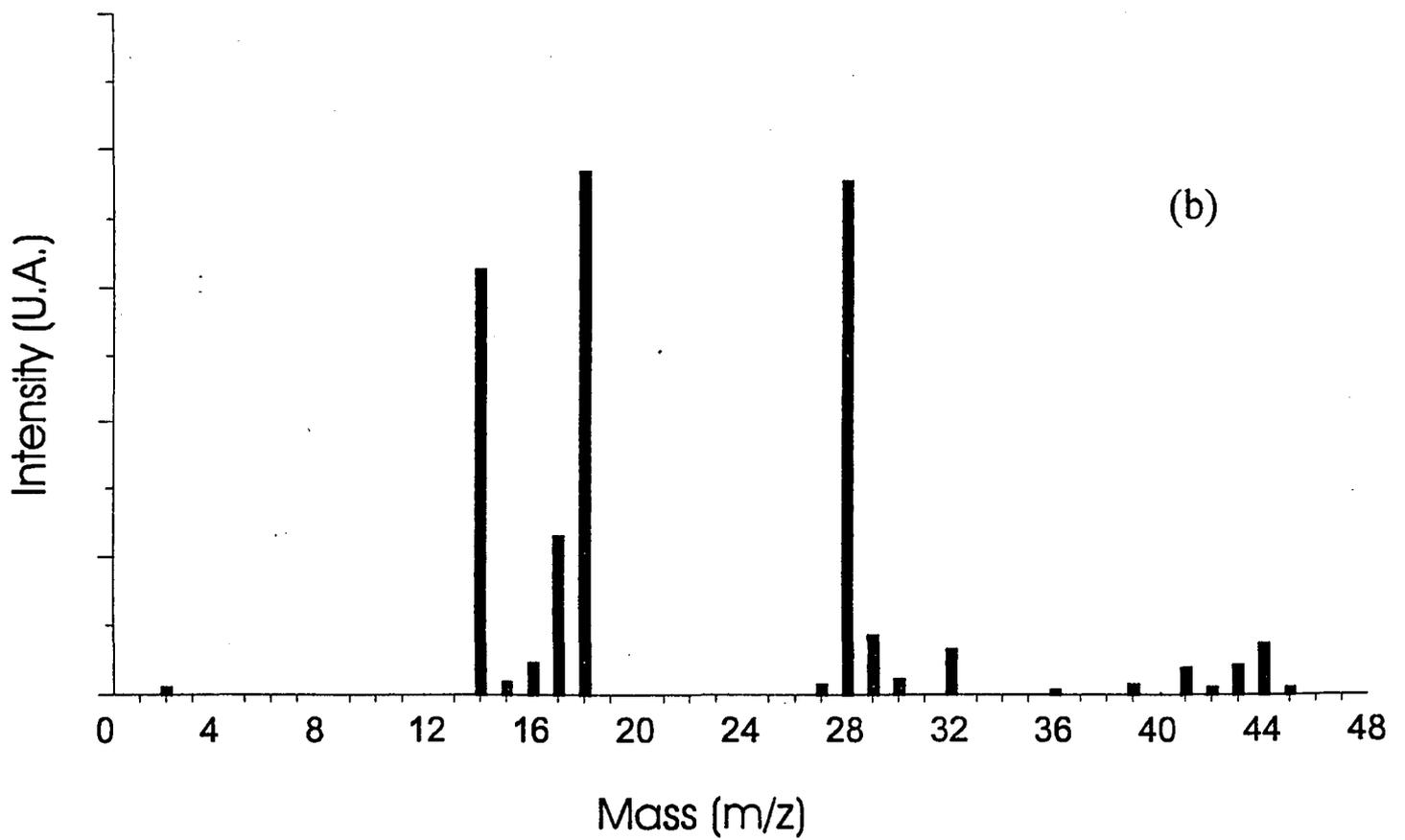
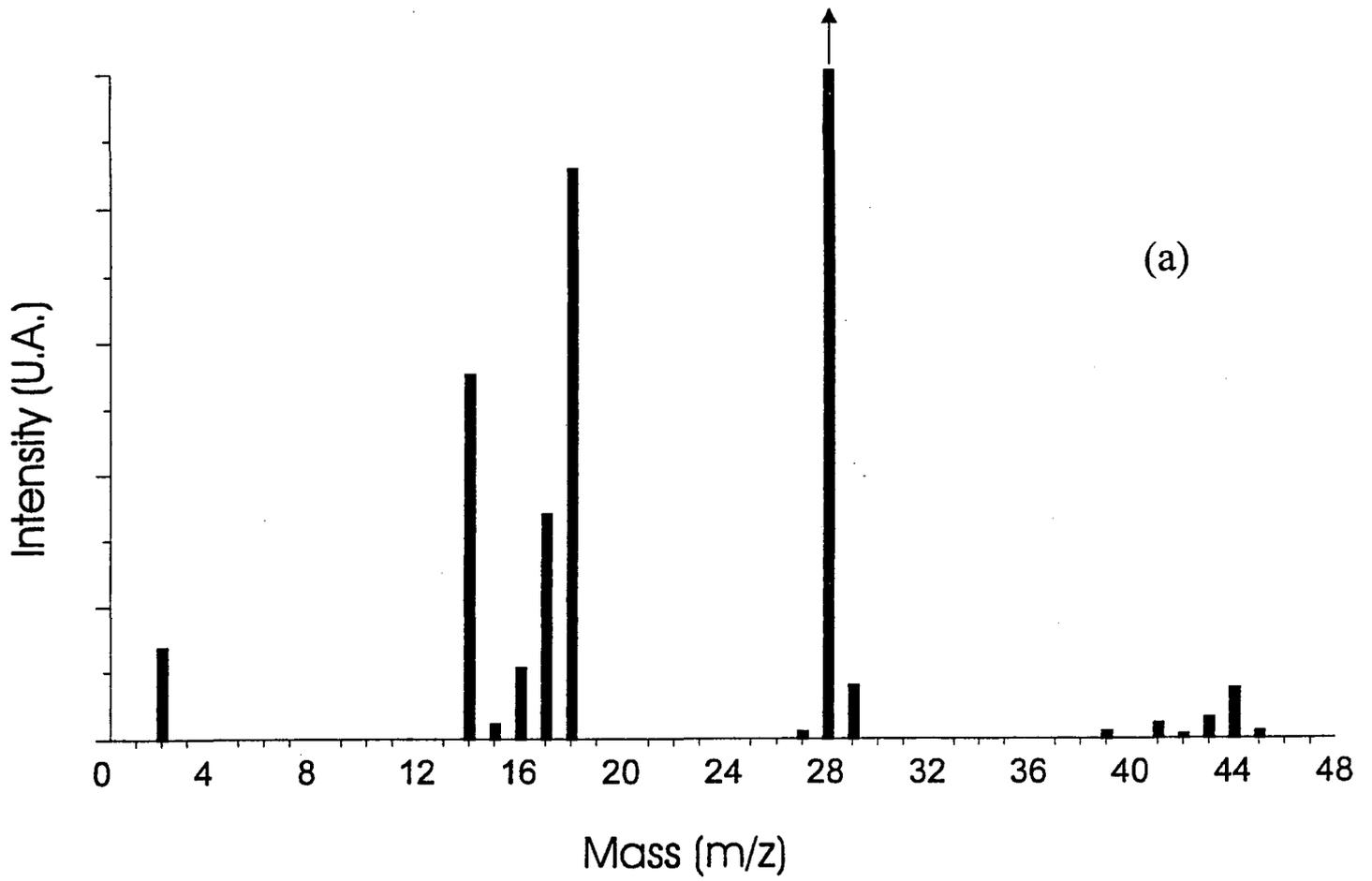
Preset Live: 100.0

Live Time: 81





**Figure 8.** Electron microscopy of nitrided layer in pure nitrogen with 3.3% of oxygen in pure-iron (a) and Fe-1.5%Si (b).



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [ 1 ] THOMSON, J.J., Philos. Mag. V, 44, 293 ( 1897 ).
- [ 2 ] THOMSON, J. J., Camb. Philos. Soc., 9, 243 ( 1897 ).
- [ 3 ] THOMSON, J. J., The discharge of Electricity through Gases, London, ( 1898 ).
- [ 4 ] BEYNON, J. H. and MORGAN, R. P., Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 27, 1-30 ( 1978 ).
- [ 5 ] MÄRK, T. D. and HELM, H., Acta Phys. Austriaca, 40, 158-180 (1974).
- [ 6 ] HELM, H., MÄRK, T. D. and LINDINGER W., Pure & Appl. Chem., 52, 1739-1757 ( 1980 ).
- [ 7 ] HASTED, J. B., Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 16, 3-14 ( 1975 ).
- [ 8 ] BÖHME, D. K. and GOODINGS, J. M., J. Appl. Phys., 37, 4261- 4268 ( 1966 ).
- [ 9 ] MILLOY, H. B. and ELFORD, M. T., Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 18, 21-31 ( 1975 ).
- [ 10 ] SMITH, D. and PLUMB, J. C., J. Phys. D: Appl. Phys., 6, 1431- 1446 ( 1973 ).
- [ 11 ] KUMAR, S. and GHOSH, P. K., J. Phys. D: Appl. Phys., 26, 1419-1426 ( 1993 ).
- [ 12 ] HUDIS, M., J. Appl. Phys., 44, 1489-1496 ( 1973 ).
- [ 13 ] TIBBETTS, G.G., J. Appl. Phys., 45, 5072-5073 ( 1974 ).
- [ 14 ] SPALVINS, T., ASM, 189-198 ( 1987 ).
- [ 15 ] JONES, C. K. et alli., Ion Nitriding, 71-79

- [ 16 ] CHAPMAN, B., Glow Discharge Processes, ( 1980 ).
- [ 17 ] DELCROIX, J. L., Physique des plasmas-2, ( 1966 ).
- [ 18 ] NIST, valores fornecidos pela espectroteca do instrumento, extraídos do manual de espectro de referência do NIST.
- [ 19 ] RHODA, D. L and LIAS, S. G., NBS, Ionization Potencial and Appearance potencial measurements, (1971-1981).
- [ 20 ] DUNOD, Electrotronic Cross- sections Macroscopic Coefficients, (1971).
- [ 21 ] MASON, R. S., PICHILINGI, M., GILMOUR, D., CROALL, N., WESTACOTT, M., and RICHARDS, D. C., Applications of Plasma Source Mass Spectrom. II, 140-149 ( 1993 ).
- [ 22 ] MALISKA, A. M., Tese de doutorado- defesa prevista para março de 1995.
- [ 23 ] DAVIS, R, and FREARSON, M., Mass Spectrometry, ( 1992 ).
- [ 24 ] PERRIN, J. et SCHMITT, J., Réativité dans les Plasmas, 91-171, (1983).
- [ 25 ] LEWIN, G., Fundamentals of Vacuum Science and Technology, (1965 ).
- [ 26 ] CONSTANTIN, E. and SCHNELL, A., Spectrometrie de Masse, (1986).
- [ 27 ] HANDBOOK OF MASS SPECTROM. APPl., Channeltron Electron Multiplier.
- [ 28 ] KURZ, E. A., Channel Electron Multipliers.
- [ 29 ] COLLINS, R. D., vacuum, 19, 105-111, ( 1969 ).
- [ 30 ] BATEY, J. H., Vacuum, 37, 659-668 ( 1987 ).