

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA EXPERIMENTAL PARA O  
ESTUDO DA INTERAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE UTILIZANDO A  
TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ALLAN SEEBER**

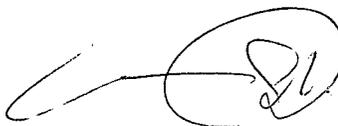
**FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 1997**

---

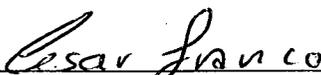
**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA EXPERIMENTAL PARA O  
ESTUDO DA INTERAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE UTILIZANDO  
A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA**

**ALLAN SEEBER**

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



PROF. DR. CARLOS VIANA SPELLER - ORIENTADOR

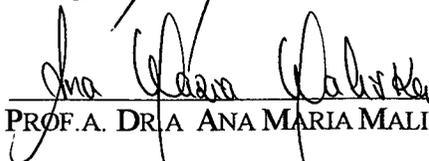


PROF. DR. CÉSAR VITÓRIO FRANCO - COORDENADOR

**BANCA EXAMINADORA**



PROF. DR. ANTÔNIO ROGERIO DE SOUZA - PRESIDENTE



PROF. A. DR. A ANA MARIA MALISKA



PROF. DR. MILTON JOSÉ CINELLI

"O QUE A NATUREZA TEM DE MAIS INCOMPREENSÍVEL  
É O FATO DE SER COMPREENSÍVEL"  
(ALBERT EINSTEIN)

À minha mãe, pois graças a seus sacrifícios e apoio cheguei onde estou e a meu pai, pela sua presença em espírito.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Carlos V. Speller, pela paciência, dedicação com que orientou este trabalho e principalmente pela amizade com que acompanhou o meu crescimento profissional.

Ao Prof. Abio V. A. Pinto, por compartilhar de seus conhecimentos em muitos momentos de incertezas.

À Paola Egert, pelo incentivo durante todo o trabalho.

Ao Hannes, pela criatividade e pelo apoio na parte computacional do trabalho.

Aos amigos, Ivani, Ieda, Luciano, Emerson pelo companheirismo.

À todos os colegas do laboratório pelo permanente acompanhamento e pelas sugestões oferecidas ao trabalho.

À Denisi, que apesar da distância e das dificuldades, sempre esteve presente em meu coração mostrando como é importante lutarmos por aquilo que almejamos.

A CAPES, pelo suporte financeiro, proporcionando meios para que este trabalho prosseguisse de forma plena e crescente.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO I - OBJETIVOS DO TRABALHO.....</b>	<b>16</b>
<b>1. OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVO ESPECÍFICO.....</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO II - ASPECTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>18</b>
<b>1. TEORIA DE PLASMA.....</b>	<b>18</b>
1.1 INTRODUÇÃO .....	18
1.2 O PLASMA .....	18
1.2.1 <i>A Descarga c.c.</i> .....	20
1.3 ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	23
1.3.1 <i>Introdução</i> .....	23
1.3.2 <i>Análise por Espectrometria de Massa</i> .....	24
1.3.3 <i>Ionização da Moléculas</i> .....	26
1.3.4 <i>Fragmentação de Moléculas</i> .....	28
1.3.5 <i>Espectros de Massa</i> .....	30
1.4 DIFUSÃO .....	32
1.4.1 <i>Introdução</i> .....	32
1.4.2 <i>Soluções Reais e Ideais</i> .....	32
1.4.3 <i>Mecanismos de Difusão</i> .....	33
<b>CAPÍTULO III - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>2. REATOR PARA TRATAMENTO SUPERFICIAL .....</b>	<b>38</b>
2.1 CARACTERÍSTICAS DO REATOR.....	38
2.2 PASSADOR DE CORRENTE E TENSÃO .....	39
2.3 SISTEMA DE VÁCUO .....	40
2.4 PORTA AMOSTRA .....	40

<b>3.</b>	<b>ESPECTRÔMETRO DE MASSA .....</b>	<b>42</b>
3.1	CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA.....	42
3.2	FONTE DE ÍONS.....	44
3.3	ANALISADOR QUADRUPOLO .....	44
3.4	MULTIPLICADOR DE ELÉTRONS.....	45
3.5	SISTEMAS DE AQUISIÇÃO DE DADOS .....	45
	3.5.1 <i>Varredura em Histograma</i> .....	45
<b>4.</b>	<b>SISTEMAS DE CONTROLE DO REATOR.....</b>	<b>47</b>
4.1	INTRODUÇÃO .....	47
4.2	CONTROLE DE ENTRADA DE GASES.....	47
4.3	CONTROLE DE PRESSÃO DO REATOR.....	48
4.4	CONTROLE DE TEMPERATURA DA AMOSTRA .....	49
4.5	CONTROLE DA TENSÃO E CORRENTE DA DESCARGA.....	50
<b>5.</b>	<b>CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TÍPICAS .....</b>	<b>51</b>
5.1	INTRODUÇÃO .....	51
5.2	CARACTERÍSTICAS DA DESCARGA.....	51
5.3	DESCARGA AR - O <sub>2</sub> .....	52
<b>6.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>53</b>
6.1	LIMPEZA DO REATOR.....	53
6.2	LIMPEZA DA AMOSTRA.....	53
6.3	MEDIDAS REALIZADAS .....	54
	6.3.1 <i>Medidas de Evolução de CO e CO<sub>2</sub> em Diferentes Materiais</i> .....	54
	6.3.2 <i>Medidas com Potencial de Ionização</i> .....	55
	<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>56</b>
<b>1.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....</b>	<b>56</b>
<b>2.</b>	<b>DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>57</b>
2.1	PRIMEIRA ETAPA - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PRELIMINAR.....	57
2.2	SEGUNDA ETAPA - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL MELHORADO .....	60
2.3	RESULTADOS DE ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	65
	2.3.1 <i>Comparação com Resultados Anteriores</i> .....	65
	2.3.2 <i>Evolução de CO e CO<sub>2</sub> durante o Aquecimento da Amostra</i> .....	67
	2.3.3 <i>Síntese/Desorção de CO e CO<sub>2</sub></i> .....	70

<b>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....</b>	<b>75</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>77</b>
<b>1. ANALISADOR QUADRUPOLO.....</b>	<b>77</b>
<b>2. MULTIPLICADOR DE ELÉTRONS.....</b>	<b>78</b>
<b>3. FONTE DE ÍONS.....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXO - PUBLICAÇÃO .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da blindagem eletrostática do plasma.....	19
Figura 2 - Curva característica da descarga luminescente segundo Jones [30]. .....	20
Figura 3 - Distribuição de potencial em uma descarga c.c. ....	21
Figura 4 - Representação da trajetória das partículas neutras na "cabeça" da .....	25
Figura 5 - Esquema da trajetória das espécies neutras através do .....	25
Figura 6 - Eficiência de ionização para alguns gases [29]. .....	26
Figura 7 - Curva de seção de choque para ionização parcial.....	28
Figura 8 - Representação da energia de ionização $a$ , segundo Davis [32]. .....	29
Figura 9 - Espectro de massa da água [45,46]. .....	31
Figura 10 - Plano em uma estrutura cfc mostrando.....	33
Figura 11 - Posições que os átomos intersticiais de Carbono ocupam no.....	34
Figura 12 - Estes dois modelos mostram a movimentação de um átomo para a.....	35
Figura 13 - Efeito combinado da difusão volumétrica ( $\Leftrightarrow$ ) e .....	36
Figura 14 - Esquemática do dispositivo experimental.....	37
Figura 15 - Visualização do experimento. ....	38
Figura 16 - Visão externa do reator de nitretação. ....	39
Figura 17 - Posição do eletrodo. Visão interna do reator.....	40
Figura 18 - Representação do porta-amostra.....	41
Figura 19 - Representação dos isolantes elétricos utilizados na montagem do porta amostra. .41	
Figura 20 - Amostra utilizada no estudo da interação plasma - superfície.....	42
Figura 21 - Representação esquemática do Espectrômetro de Massa (SXP - ELITE 600). .....	43
Figura 22 - Representação do interior do espectrômetro de massa. ....	43
Figura 23 - Representação de um espectro de Varredura Linear.....	46
Figura 24 - Espectro de Varredura Logarítmica. ....	46
Figura 25 - Representação de um espectro de Monitoramento Múltiplo de Íons. ....	47
Figura 26 - Representação da tubulação de gás.....	48
Figura 27 - Sistema de Controle e Monitoramento de pressão.....	49
Figura 28 - Sistema de controle da temperatura. ....	50
Figura 29 - Controle de tensão e corrente.....	51
Figura 30 - Montagem inicial (ligação com porta-amostras). ....	57
Figura 31 - Tendência de formação de CO em aço AISI 1020. ....	58
Figura 32 - Tendência de formação de CO em aço AISI 1045. ....	58

Figura 33 - Tendência de formação de CO <sub>2</sub> em aço AISI 1020. ....	59
Figura 34 - Tendência de formação de CO <sub>2</sub> em aço AISI 1045. ....	60
Figura 35 - Comparação entre as duas montagens para medidas de CO, para o aço . ....	65
Figura 36 - Comparação entre as duas montagens para medidas de CO, ....	66
Figura 37 - Comparação entre as duas montagens para medidas de CO <sub>2</sub> , ....	66
Figura 38 - Comparação entre as duas montagens para medidas de CO <sub>2</sub> , ....	67
Figura 39 - Monitoramento por EM da evolução de CO e CO <sub>2</sub> durante o aquecimento de uma amostra de. ....	68
Figura 40 - Monitoramento por EM da evolução de CO e CO <sub>2</sub> durante o aquecimento de uma amostra de. ....	69
Figura 41 - Evolução de CO e CO <sub>2</sub> para o tratamento de uma amostra de aço AISI 1045 em descarga de Ar-O <sub>2</sub> (0-6%) com temperatura desconhecida. ....	70
Figura 42 - Aço AISI 1045 tratado em descarga Ar-O <sub>2</sub> (1%), ....	71
Figura 43 - Evolução de CO e CO <sub>2</sub> para uma amostra de aço AISI 1045. Temperatura de 220°C. ....	72
Figura 44 - Evolução de CO e CO <sub>2</sub> para uma amostra de aço AISI 1045. ....	73
Figura 45 - Analisador Quadrupolo [48]. ....	77
Figura 46 - Diagrama de estabilidade (rf e dc) [48]. ....	78
Figura 47 - Multiplicador de elétrons [53]. ....	79
Figura 48 - Multiplicador tipo Channeltron [54]. ....	79
Figura 49 - Fonte de íons com simetria radial (RGA) [48]. ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros da descarga.....	51
Tabela 2 - Energia de ionização de algumas espécies. ....	55
Tabela 3 - Condições experimentais típicas.....	57
Tabela 4 - Dados do teste 02.....	61
Tabela 5 - Dados teste 03.....	62
Tabela 6 - Dados do teste 04.....	63
Tabela 7 - Dados do Teste 05.....	64

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma montagem experimental, projetada para desenvolver o estudo sobre a interação plasma-superfície em tratamentos superficiais por plasma reativo em metais. Este estudo foi realizado utilizando-se a técnica de espectrometria de massa para análise de espécies neutras formadas durante o processamento do material, e aplicado na investigação da descarbonetação de ligas Fe-C, observada na nitretação destes materiais.

A primeira etapa deste trabalho consistiu em desenvolver um porta amostra adequado para este tipo de experimento, tendo em vista que a amostra deveria ser acoplada a sonda do espectrômetro de massa, além de ser submetida a alta tensão e alta temperatura. A segunda etapa, consistiu na realização de testes para verificação da funcionalidade do sistema. Para isso, escolhemos o caso da descarbonetação de ligas Fe-C em um plasma obtido numa mistura Ar-O<sub>2</sub>, tema de pesquisa desenvolvido anteriormente em nossos laboratórios. A partir destes testes foi possível avaliar o funcionamento do sistema e a partir daí, determinar as modificações necessárias para sua viabilização em relação aos objetivos propostos acima. Neste trabalho serão apresentados os resultados referentes ao desenvolvimento deste sistema experimental, bem como dos testes realizados.

## ABSTRACT

This work presents an experimental assembly to investigate the plasma -surface interaction on reactive plasma treated metals surface. Mass spectrometry was employed to diagnose the neutral composition related to chemical species formed during material processing. This diagnostics technique was then applied in the investigation of the decarborization of Fe-C alloys, which was previously observed in the nitride materials in our laboratory.

In the experiment the sample was directly coupled to the head of the mass spectrometer. In addition it was submitted to high voltage and high temperature. Therefore, the first step was to develop a suitable sample carrier capable of satisfying all these conditions. Secondly, a series of tests for checking the good functioning of the system was performed. For this, we have chosen the study of the decarburization in Fe-C alloys in Ar-O<sub>2</sub> mixtures; theme of research previously developed in this laboratory. This allowed us to evaluate the functioning of the system thereafter to determine the necessary modifications to achieve the initial proposed objectives. In this work we will present the results regarding the development of the experimental system as well the performed tests.

## INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, a grande diversidade de aplicações dos aços na indústria estimula a pesquisa de processos que sejam capazes de melhorar cada vez mais as propriedades mecânicas destes materiais. Um destes processos de tratamento é a nitretação por plasma.

Nesses últimos anos, um grande número de estudos foram realizados para mostrar as vantagens da nitretação [1-4]. Existem na literatura modelos que tentam explicar estes mecanismos [5-9]. No entanto, ainda é muito difícil provar experimentalmente, a veracidade destes modelos. Sabe-se, porém, que a formação da camada de nitreto altera a microestrutura do material [10-12], e que estas alterações se devem, principalmente, aos processos de difusão que ocorrem no interior da solução sólida pela qual o material é composto [13]. Já é um fato conhecido que a difusão é um processo que depende da temperatura da amostra e da concentração dos elementos que constituem [14-19]. Sabe-se que, tanto o Carbono quanto o Nitrogênio, se difundem no Ferro através de um mesmo mecanismo [14]. Alguns modelos indicam que na nitretação de certas ligas existe uma movimentação de átomos na superfície do material, permitindo a difusão do Nitrogênio para formação de nitretos [20-22].

É possível observar, em amostras de ligas Fe-C aquecidas à temperatura de nitretação (500 - 560°C), que existe uma região muito pobre em Carbono próxima de sua superfície [23]. O que ainda não se conhece é qual o principal mecanismo reacional que extrai o Carbono dessa região superficial da amostra. Existem alguns estudos que mostram que o Carbono pode ser retirado formando compostos, tais como, CO e CO<sub>2</sub> [23-25], quando existe a presença de Oxigênio na descarga de Nitrogênio.

Nos processamentos de materiais por plasma, duas regiões distintas foram bastante investigadas. Uma delas é o plasma. Já é possível encontrar na literatura uma grande quantidade de informações sobre o comportamento de descargas, suas propriedades e aplicações. Do mesmo modo a região pertinente ao material, suas alterações microestruturais, mudanças nas propriedades mecânicas, entre outras informações, também já são acessíveis. No entanto, a interface entre estas duas regiões ainda pode ser considerada "um prato cheio" para pesquisadores que se interessam por interações do plasma com a superfície dos materiais. Muito pouco ainda se conhece sobre os mecanismos de reações químicas, formas de controle destes mecanismos, tipos de interações entre partículas, técnicas mais adequadas para este tipo de estudo, etc.

Este trabalho mostra, justamente, a tentativa de acoplar uma técnica muito utilizada na identificação de espécies químicas, ao estudo da interação plasma-superfície. Para tanto, um

dispositivo experimental apropriado teve que ser desenvolvido. Todos os detalhes sobre essa montagem, além de testes e sugestões para solução de alguns problemas, são aqui apresentados. No capítulo I, temos a descrição dos objetivos do trabalho. No capítulo II, apresentamos uma revisão teórica dos tópicos envolvidos. No capítulo III, podemos encontrar uma descrição detalhada da montagem experimental, bem como a procedimento utilizado para a realização do experimento.

No capítulo IV, são mostrados os resultados obtidos com a montagem realizada e tanto algumas discussões sobre estes resultados. Já no capítulo V, encontramos as conclusões obtidas a partir dos testes realizados e também dos resultados das medidas de espectrometria de massa.

# CAPÍTULO I

## OBJETIVOS DO TRABALHO

Em muitos estudos sobre o processo de nitretação por plasma, tem-se um interesse muito grande em determinar os mecanismos através dos quais é formada a camada de nitreto. É possível encontrarmos alguns destes modelos em literaturas especializadas. Na maioria destes, acredita-se que os mecanismos de difusão oferecem uma grande contribuição. No entanto, a maneira como estes mecanismos de difusão interferem no tratamento da peça ainda carecem de novos meios de investigação e não estão muito bem estabelecidos. Sabe-se porém que a difusão Carbono e do Nitrogênio são muito importantes para a nitretação, pois é através da movimentação e incorporação destes elementos que torna-se possível a formação das camadas de nitreto e/ou carbonitreto.

### 1. OBJETIVO GERAL

---

---

O objetivo geral deste trabalho é de estudar a interação do plasma com a superfície em ligas Fe-C durante tratamento térmico superficial realizado em um plasma, através da análise por espectrometria de massa.

Normalmente, estes plasmas oferecem condições que favorecem a formação de espécies contendo Carbono. A formação destas espécies por sua vez, pode alterar a microestrutura do material na região próxima a superfície. Um exemplo disto é a descarbonetação durante o processamento por plasma das ligas citadas acima.

### 2. OBJETIVO ESPECÍFICO

---

---

O objetivo específico deste trabalho é desenvolver um dispositivo experimental que permita a investigação de espécies neutras obtidas a partir da interação do plasma com a

superfície do material. Neste trabalho mostramos de que forma este dispositivo foi construído e apresentamos alguns resultados que mostram o funcionamento do sistema.

## CAPÍTULO II

### ASPECTOS TEÓRICOS

#### 1. TEORIA DE PLASMA

---

##### 1.1 Introdução

Devido ao fato do processo de tratamento superficial, utilizado neste trabalho, possuir como fonte de aquecimento um plasma em regime anormal, um breve estudo de descargas elétricas será realizado afim de entendermos as propriedades físicas aqui mencionadas. No entanto, não se faz necessário uma revisão detalhada de todos os conceitos, já que existe uma vasta literatura [26-28] sobre os fundamentos do plasma.

Nesta revisão teórica não temos a intenção de identificar novas características fundamentais do plasma, mas sim, utilizá-lo como uma "ferramenta" para o processo de tratamento de superfícies metálicas.

##### 1.2 O Plasma

Segundo Chapman [29], "o plasma é definido como um gás parcialmente ionizado contendo a mesma densidade de carga positiva ( $N_i$ ) e negativa ( $N_e$ ), além de um grande número de espécies neutras ( $N_o$ ), caracterizados pelo seu grau de ionização ( $\eta = N_i/(N_o + N_i) \sim 10^{-5}$  para descargas c.c.". Além disso, é um sistema de equilíbrio térmico, onde cada espécie (elétron, íon ou neutros) pode estar a uma temperatura diferente, mas que no entanto, elas subsistem em um estado de estacionário. Esta igualdade na densidade média dos íons e elétrons, confere ao plasma uma neutralidade do ponto de vista macroscópico. Quando se estuda o plasma, percebe-se que ele aparentemente "possui vida própria", pois para perturbações externas aplicadas, ele, o plasma, sempre encontra uma forma de reagir mantendo a sua neutralidade característica. Podemos dizer que todas as partículas que compõem um plasma se movem livremente no seu interior e que a soma de todas as interações entre elas tendem a se cancelar.

Por outro lado, do ponto de vista microscópico, se considerarmos um íon positivo, por exemplo, verificamos que esta neutralidade não é mantida. Esse íon cria em torno de si um campo eletrostático radial que faz com que haja um rearranjo de partículas carregadas no interior do plasma. Em geral, diversos tipos de interações podem ser associadas aos processos de excitação e relaxação, ionização e recombinação. Cada tipo de interação depende principalmente da energia e quantidade de espécies envolvidas.

Como podemos perceber, existem várias grandezas relevantes quando se estuda um plasma, tais como: composição química, grau de ionização das espécies, etc. Em particular, uma das grandezas que mostra como as forças de interação do tipo coulombiana, entre íon e elétrons, são importantes pode ser caracterizada pelo comprimento de Debye, definido por:

$$\lambda_D^2 = \frac{KT_e \epsilon_0}{n_e e} \quad (1)$$

Para melhor entender essa definição, consideremos por exemplo um potencial positivo aplicado em um ponto no interior do plasma isotrópico. Quando isso acontece, uma grande quantidade de elétrons tende a migrar para em torno desse ponto, criando uma esfera de carga negativa, como mostra a figura 1.

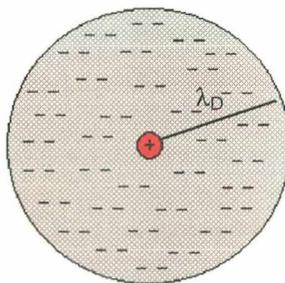


Figura 1- Representação da blindagem eletrostática do plasma.

No interior desta esfera, as forças de interação são do tipo coulombiana e o raio desta esfera pode ser representado por  $\lambda_D$ , e chamado de comprimento de Debye. Esse rearranjo espacial de cargas possibilita ao plasma manter a sua neutralidade macroscópica.

A geração de um plasma sempre é feita objetivando algum estudo específico. Dependendo destes objetivos, os plasmas podem possuir características muito distintas. Em nosso trabalho adotamos um plasma gerado em uma descarga elétrica do tipo c.c., cujas características e propriedades serão apresentadas a seguir.

### 1.2.1 A Descarga c.c.

A descarga elétrica c.c. é gerada pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Dessa forma, criam-se condições favoráveis para que processos de geração de pares elétron-íon e subseqüentes interações inelásticas, entre partículas do gás e elétrons energéticos, possam ocorrer. Dependendo da relação entre a tensão aplicada e a corrente gerada no plasma, observamos propriedades específicas para a descarga. Na figura 2, apresentamos a curva característica em termos da tensão e da corrente.

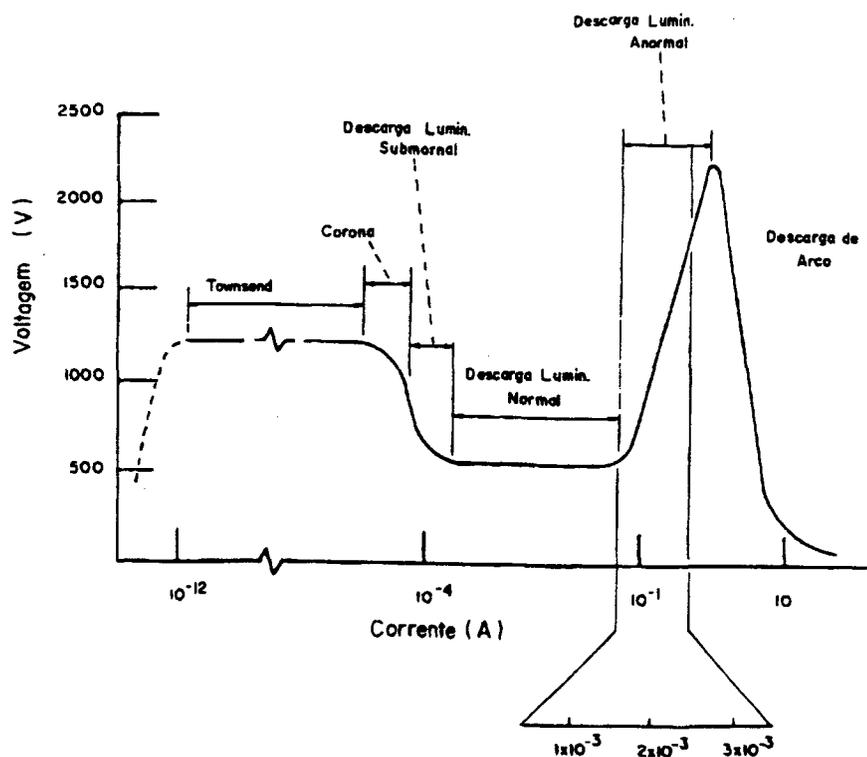


Figura 2 - Curva característica da descarga luminescente segundo Jones [30].

Notamos que uma das regiões de descarga interessante a ser utilizada para o tratamento de superfícies, mais propriamente para a nitretação, é a descarga luminescente em regime anormal. Isso é devido ao fato que este tipo de descarga consegue envolver toda a amostra a ser tratada (colocada como próprio cátodo). Outra propriedade importante desta região é a relação entre a tensão e a corrente aplicada ao plasma. Além disso, a potência transferida para o plasma é maximizada neste tipo de descarga, aumentando assim a eficiência do processo.

### 1.2.1.1 Arquitetura da Descarga

O cátodo é colocado em um potencial negativo e o ânodo em um potencial zero (ligado ao terra). Desta forma, obtemos uma distribuição de potencial na descarga conforme é mostrado na figura 3.

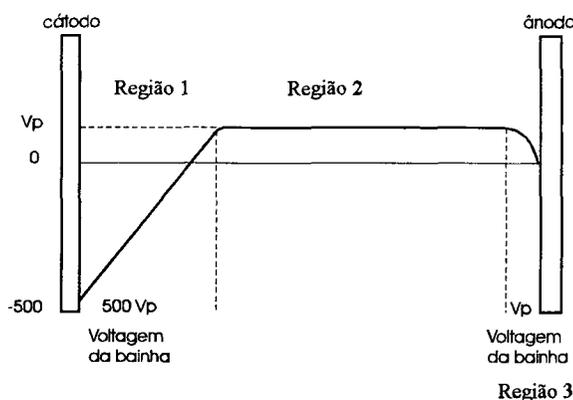


Figura 3 - Distribuição de potencial em uma descarga c.c..

Podemos observar que existem três regiões distintas na descarga: uma região central (Região 2), com uma grande intensidade luminosa, devido as excitações, onde se dá a maior parte das ionizações das partículas do gás e que são responsáveis pela sustentação da descarga; uma região junto ao cátodo (Região 1), onde existe um campo elétrico bastante forte e negativo, que é conhecida como bainha catódica; e uma região semelhante a esta, no ânodo (Região 3), que possui uma espessura bastante reduzida devido a ausência de potencial naquele eletrodo. Cada uma destas regiões apresenta características específicas, como será mostrado posteriormente.

### 1.2.1.2 Manutenção da Descarga

Devido à diferença de potencial estabelecida entre os dois eletrodos, os elétrons e os íons se movimentam no interior da descarga. Durante esse movimento pode ocorrer algum tipo de interação entre as partículas carregadas ou entre as partículas carregadas e as espécies neutras. Dentre estas interações podemos salientar as ionizações que são as maiores responsáveis pela sustentação da descarga.

Para entender de que forma estas ionizações garantem a manutenção da descarga é necessário que conheçamos um outro fenômeno, a emissão de elétrons secundários.

✎ Sempre que partículas colidem com a superfície de um material há emissão de elétrons. Estes elétrons são chamados de elétrons secundários.

Em uma descarga, devido a diferença de potencial aplicada aos eletrodos, observamos que os íons de alta energia incidem sobre o cátodo. Durante a colisão destes íons com o eletrodo, elétrons são ejetados. Estes elétrons são então acelerados devido ao campo elétrico favorável existente próximo ao cátodo, em direção à região luminescente. Quando os elétrons secundários atingem esta região, eles interagem com elétrons primários existentes, transferindo energia e assim, possibilitando a ionização das espécies neutras do gás. Os íons produzidos são acelerados em direção ao cátodo e novos elétrons secundários são emitidos. Este ciclo garante a sustentação da descarga. Se por algum motivo um dos parâmetros da descarga varia, a quantidade de elétrons ejetados é alterada podendo, no caso de mais elétrons serem ejetados, intensificar a descarga. Caso contrário, apagá-la pela falta de elétrons primários para realizar as ionizações.

### 1.2.1.3 A Região Catódica

A região possui este nome devido a proximidade com o eletrodo negativo da descarga, o cátodo, podendo também ser chamada de bainha catódica.

A principal particularidade da bainha catódica é a grande quantidade de íons energéticos existentes nesta região. Apesar de existir uma grande emissão de elétrons secundários do cátodo, as ionizações não ocorrem na bainha catódica pelo fato destes elétrons secundários possuírem alta energia e, conseqüentemente, seção de choque muito pequena [29]. Com isso, a probabilidade de que o elétrons alguma partícula neutra é muito pequena. No entanto, o forte campo elétrico gerado pela diferença de potencial entre o cátodo e o plasma da região luminescente, faz com que estes elétrons ganhem energia durante a travessia da bainha e realizem colisões elásticas com elétrons primários da região luminescentes, transferindo energia cinética. Essa preferência de interação entre elétrons secundários e elétrons primários é devido a grande quantidade deste último tipo de partícula na região luminescente. O tipo de colisão mais evidente na bainha catódica é a colisão com troca de carga entre um íon e uma espécie neutra.

#### 1.2.1.4 A Região Anódica

Da mesma forma que nas proximidades do cátodo existe uma região com algumas características específicas, próximo ao ânodo. Esta região é chamada de bainha anódica ou região anódica. As duas regiões, bainha catódica e bainha anódica, se comportam da mesma forma. No entanto, a d.d.p. na bainha anódica é muito pequena, contribuindo em muito pouco para manutenção da descarga.

#### 1.2.1.5 A Região Luminescente

Esta região é a responsável pela maior parte das ionizações ocorridas no plasma. Essas ionizações se devem em grande parte aos elétrons primários que ganham energia dos elétrons secundários provenientes da bainha catódica e que atravessam a região luminescente.

Uma propriedade interessante desta região é a de se manter em um potencial mais positivo em relação ao ânodo. Como consequência, pode aprisionar os elétrons primários, o que contribui para manter o máximo possível de ionizações. A esse potencial da região luminescente damos o nome de **potencial de plasma ( $V_p$ )**. Que normalmente é da ordem de alguns volts. Com isso, podemos perceber que quando ao cátodo é aplicado um potencial de -500V, por exemplo, a diferença de potencial que acelera os elétrons é de  $-(V + V_p)$ . Ou seja, se  $V_p$  for, por exemplo, igual a 10V, então  $-(V + V_p) = -510V$ . Enquanto que, para o caso do ânodo temos  $-(V + V_p) = 10V$ , pois o potencial do ânodo normalmente é nulo.

Além das ionizações, outros tipos de interações ocorrem nesta região, tais como excitação e relaxação de átomos ou moléculas, assim como recombinação dos íons produzidos com elétrons lentos dentro da esfera de Debye, descrita anteriormente.

## 1.3 **Espectrometria de Massa**

---

### 1.3.1 Introdução

A espectrometria de massa é uma técnica que vinha sendo utilizada para a análise de compostos orgânicos [31, 32], assim como identificador de espécies que compunham a atmosfera existente em processos que utilizam câmaras de vácuo [26].

No entanto, a partir das últimas décadas, a espectrometria de massa passou a ser utilizada também para análise de espécie inorgânicas [33-35]. Além disso, podemos fazer uso desta técnica para analisar espécies que nem sempre se encontram no estado gasoso, apesar

deste ser o estado exigido para análise com um espectrômetro de massa. Por exemplo, é possível investigar através da espectrometria de massa, a composição de um material sólido quando realizado a vaporização do seu substrato. Esta técnica é conhecida como **Espectrometria de Massa com Fonte de Descarga Luminescente**<sup>1</sup> [31 - 39]. Outra variação da técnica é capaz de analisar amostras líquidas. Quando utilizada desta forma a técnica é conhecida como **Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Induzido**<sup>2</sup> [40,41]. Estes são alguns exemplos de como a espectrometria de massa pode ser uma “ferramenta” útil no estudo de composições elementares de materiais, bem como da atmosfera de seus sistemas de tratamento.

No presente estudo, utilizamos a espectrometria de massa para análise de um plasma que é usado como meio de tratamento de superfícies metálicas.

### 1.3.2 Análise por Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa como técnica de diagnóstico de plasmas, é fundamentada na análise de espécies neutras e iônicas presentes em um determinado meio gasoso. Quando as espécies coletadas são neutras, elas atravessam uma câmara de ionização no interior do espectrômetro de massa onde são ionizadas e posteriormente classificadas. Já, quando as espécies são íons gerados no ambiente que está sendo analisado, eles são extraídos do sistema diretamente para o analisador de massa. No entanto, neste estudo não utilizaremos a análise de espécies iônicas. Portanto, não entraremos em detalhes sobre este modo de operação do espectrômetro de massa.

É importante lembrar que o sistema de extração das espécies químicas é composto de uma sonda “mergulhada” no plasma por onde, através de um orifício, as espécies são coletadas. A extração de espécies neutras é realizada através de um gradiente de pressão entre o reator, onde encontra o plasma e o interior da sonda, como mostra a figura 4.

---

<sup>1</sup> Esta técnica pode ser encontrada na literatura pelo título em Inglês: Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS).

<sup>2</sup> Também conhecida como Induce Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICPMS).

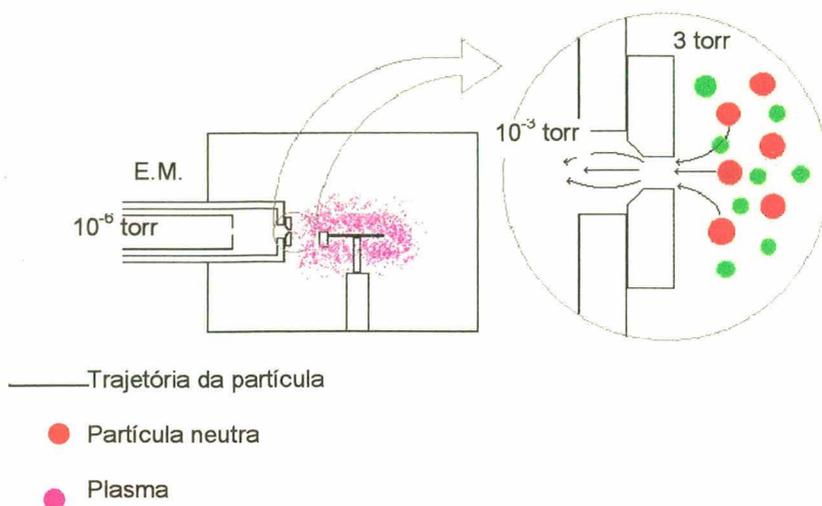


Figura 4 - Representação da trajetória das partículas neutras na "cabeça" da sonda do espectrômetro de massa.

Durante o processo de tratamento superficial da amostra, o interior do reator encontra-se a uma pressão da ordem de 2 a 3 Torr<sup>3</sup>, enquanto que o interior da sonda encontra-se a pressão, da ordem de 10<sup>-6</sup> Torr. Este gradiente de pressão produz uma efusão das espécies neutras, do plasma para dentro do espectrômetro de massa. Em seguida, essas moléculas são ionizadas por impacto eletrônico dentro do espectrômetro de massa e subseqüentemente examinadas e selecionadas segundo sua razão massa/carga ( $m/q$ ). Podemos perceber então, que, em certas condições, a espectrometria consiste em uma técnica intrusiva para a análise de plasmas, pois ela interfere diretamente no plasma através de uma sonda. Essa interferência acarreta alterações no campo elétrico e distribuição de potencial da descarga. Além disso, as espécies coletadas são fragmentadas e/ou ionizadas, alterando suas características físicas iniciais.

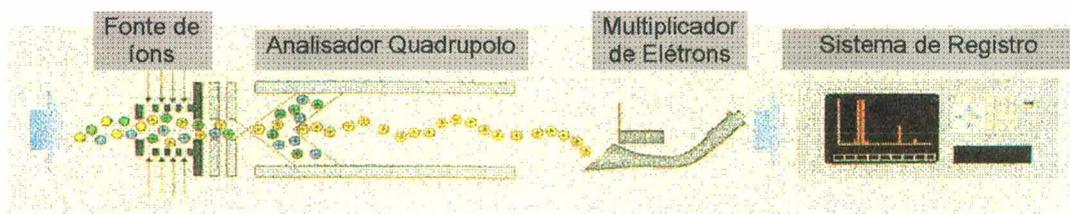


Figura 5 - Esquema da trajetória das espécies neutras através do espectrômetro de massa segundo Balzers

<sup>3</sup> 1 torr = 1,33mbar

### 1.3.3 Ionização da Moléculas

#### 1.3.3.1 Ionização Simples

Após terem penetrado na câmara do espectrômetro de massa, todas as espécies passam por uma fonte de ionização (detalhes sobre esta fonte de ionização no Apêndice A). Onde, por impacto eletrônico, estas espécies dão origem a íons positivos pela remoção de um elétron da molécula ou átomo original [32]. Podemos representar este processo através da reação esquemática abaixo:



onde  $e_i$  corresponde ao elétron incidente, M representa uma molécula ou átomo neutro e  $e_r$  representa o elétron removido. É conveniente escolhermos uma energia para os elétrons de 70eV, pois este valor corresponde, aproximadamente, ao máximo de eficiência de ionização para a maioria dos gases, como podemos observar na figura 6.

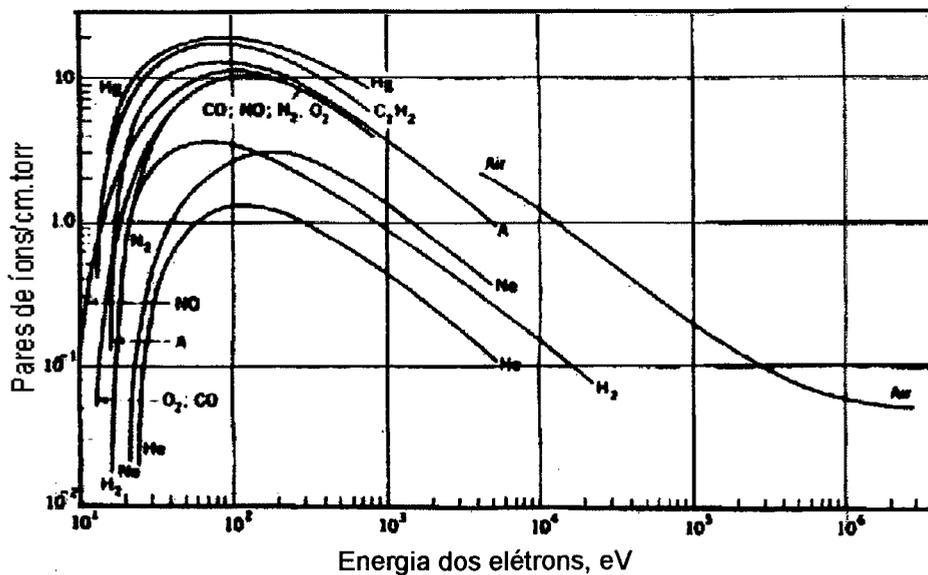


Figura 6 - Eficiência de ionização para alguns gases [29].

Quando apenas um elétron é retirado da molécula ou átomo neutro, obtemos uma ionização chamada de *ionização simples*. No entanto, elétrons com energias maiores do que a energia mínima necessária para arrancar um elétron da molécula ou átomo neutro, podem

produzir outros efeitos sobre elas. Um deles é o de fragmentação, outro possível efeito é o de dupla ionização.

Depois de produzidos, os íons são extraídos da fonte de ionização e acelerados por meio de lentes eletrostáticas para um analisador do tipo quadrupolo (detalhes no apêndice A). Este dispositivo é capaz de classificar os íons a partir da razão massa/carga ( $m/q$ ) de cada um deles. Para o caso de ionizações simples, o valor da carga é 1 e, portanto, o íon coletado representa a própria molécula ou átomo.

### 3.3.2 Ionização Dupla

Quando elétrons que são acelerados colidem com moléculas neutras, eles produzirem íons. Normalmente, no fonte de ionização de um espectrômetro de massa, são produzidos íons através de ionizações simples, conforme descrito no item anterior. No entanto, alguns dos elétrons que vão gerar os íons podem possuir energia suficiente para arrancar dois elétrons da molécula neutra numa única colisão. Os íons produzidos a partir destas interações possuirão duplas carga ou seja, eles possuirão uma *ionização dupla*.

Esse processo pode ser representado pela reação esquemática abaixo:



onde  $e_i$  possui energia menor do que a inicial.

Para que esse tipo de ionização possa ocorrer em grande quantidade é necessário que os elétrons possuam alta energia, a qual pode ser estabelecida na fonte de ionização do espectrômetro de massa. Apesar disso, alguns gases são capazes de serem ionizados duplamente em colisões com elétrons que possuem em torno de 70eV de energia. Um exemplo é o Nitrogênio. Entretanto, a quantidade de espécies duplamente ionizadas é, normalmente, muito pequena. Tanto que, praticamente, não influenciam nas análises dos espectros de massa.

Apesar de, freqüentemente, não serem consideradas as moléculas duplamente ionizadas podem ser de grande utilidade na identificação de espécies. Pois o espectro de massa de cada substância, corresponde a sua "impressão digital". Desta forma, é possível comparar espectros de massa registrados com espectros de massa padrões. No espectrômetro de massa, a energia dos elétrons pode ser selecionada de tal forma que a ionização passa a ser um processo controlado. Com a espectrometria de massa analisamos espécies com relação a sua massa, somente as ionizações simples são desejadas. Dessa forma, podemos

garantir que um determinado pico, encontrado na massa 40, por exemplo, corresponde a uma espécie que possui exatamente a massa de 40 u.m.a.. Por esse motivo, conferimos aos elétrons uma energia que possibilite o máximo de ionizações simples. Além disso, a quantidade de ionizações duplas obtidas com essa energia fornecida ao elétrons é muito pequena.

Na figura 7 apresentamos uma comparação entre as energias dos elétrons para a ionização simples e dupla para o caso do Nitrogênio.

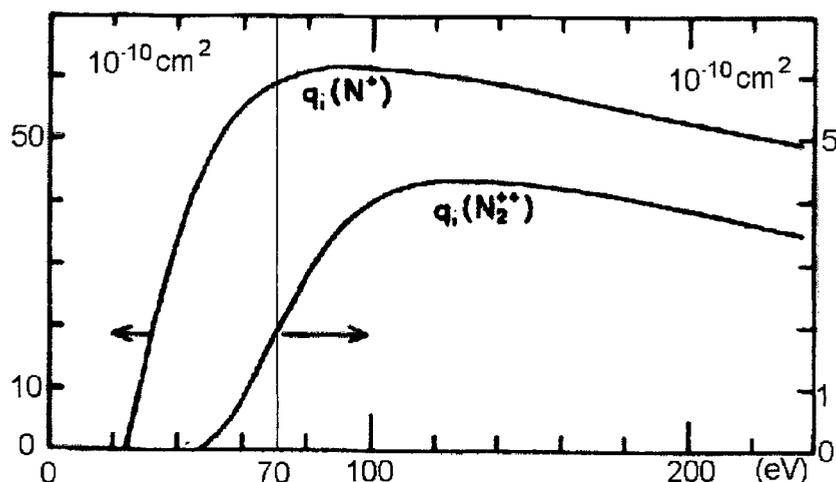


Figura 7 - Curva de seção de choque para ionização parcial do Nitrogênio, segundo Dunod [42,43].

Como podemos observar na figura acima, mesmo com 70eV existe dupla ionização. Porém, a quantidade de íons duplamente ionizados é muito pequena em relação a ionização simples e, praticamente, não representa nenhuma alteração no espectro de massa.

#### 1.3.4 Fragmentação de Moléculas

Para formar um íon a partir de uma molécula neutra é necessário uma quantidade mínima de energia. Essa energia é conhecida com *energia de ionização*<sup>4</sup>. Na figura 8, temos uma representação dessa energia de ionização.

<sup>4</sup> É possível encontrar na literatura como energia de aparecimento.

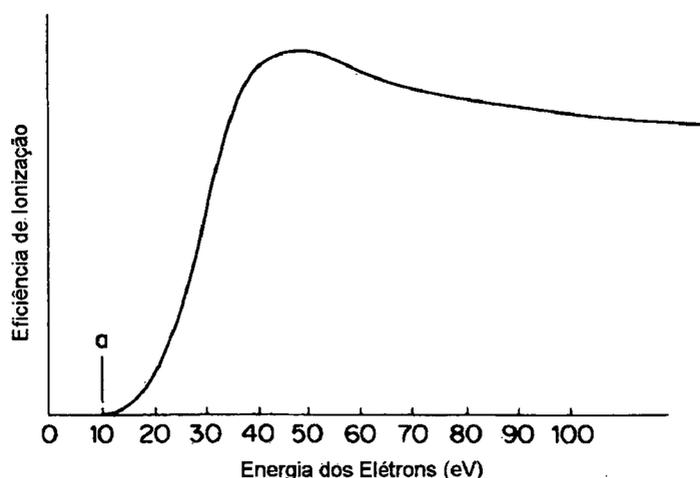


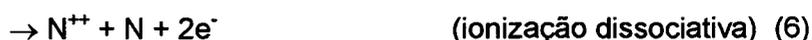
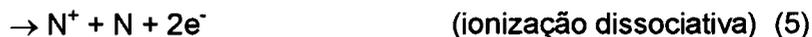
Figura 8 - Representação da energia de ionização  $a$ , segundo Davis [32].

O ponto  $a$  na figura acima, representa a energia a partir da qual os elétrons começam a produzir ionizações em moléculas neutras. Podemos tomar como exemplo o caso do Hélio, cujo o potencial de ionização é de 24,58eV [44]. No entanto, quase sempre a energia fixada aos elétrons é muito superior a este valor.

A técnica de espectrometria de massa, normalmente utiliza elétrons energia de 70eV para produzir ionizações. Quando um íon é produzido a partir dessa energia, parte dela é transferida para ele na forma de energia interna (rotacional e/ou vibracional). O íon que possui algum estado excitado é instável e portanto propenso a dissociar-se. Além disso, se o excesso de energia for vibracional, a molécula pode ter uma amplitude de vibração maior do que o limite elástico e acabar se dissociando. Este tipo de dissociação é chamado de *fragmentação*.

As reações esquemáticas abaixo mostram exemplos de fragmentação [44].

- NITROGÊNIO:



→ No espectro do Nitrogênio são observados os picos  $m/q = 28$  ( $\text{N}_2^+$ ) e  $m/q = 14$  ( $\text{N}^+$  e  $\text{N}^{++}$ ).

- ÁGUA:





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

- OXIGÊNIO



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

Como podemos notar, os espectros de massa apresentam tanto íons moleculares como íons provenientes de fragmentação.

### 1.3.5 Espectros de Massa

Os espectros de massa representam “quais são e quantas são” as espécies gasosas existentes em um determinado sistema. Na prática, a análise quantitativa é difícil de ser realizada devido ao grande número de variáveis que encontramos em um sistema experimental. Frequentemente, a análise qualitativa é mais utilizada. Com este tipo de espectro podemos determinar o componente de maior intensidade e, a partir dele, estabelecer as quantidades relativas das outras espécies encontradas na atmosfera do sistema investigado.

Na figura 9 apresentamos o espectro de massa da água, onde podemos observar os picos  $m/q = 18$ ,  $m/q = 17$ ,  $m/q = 16$  e  $m/q = 2$ , citados anteriormente.

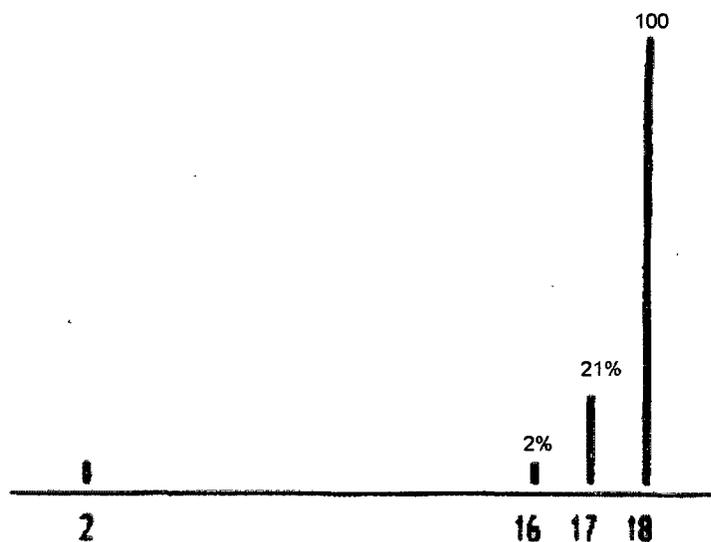


Figura 9 - Espectro de massa da água [45,46].

Nesse espectro observamos que o pico de maior intensidade corresponde ao íon  $\text{H}_2\text{O}^+$ , com  $m/q = 18$  u.m.a.. Por ser o maior pico, estabelecemos a ele uma intensidade de valor 100. O pico de  $m/q = 17$  u.m.a., corresponde ao íon  $\text{OH}^+$ , que é proveniente da fragmentação de  $\text{H}_2\text{O}$ .

No espectro da água, o pico  $m/q = 17$ , corresponde a 21% do pico principal. O pico  $m/q = 16$ , que corresponde ao íon  $\text{O}^+$ , possui 2% do pico principal. A presença desse íon no espectro pode estar relacionado a dissociação da água, conforme as reações (9) e (10), mostradas anteriormente.

Além dos picos mencionados, observamos ainda o pico  $m/q = 2$ . Ele corresponde principalmente ao íon  $\text{H}_2^+$  que poder proveniente da fragmentação de  $\text{H}_2\text{O}$ , conforme indica a reação (11).

Os espectros de massa, quando obtidos ao longo do tempo, permitem observar a evolução das espécies. Isso pode ser de grande importância na identificação de reações químicas ocorridas em um dispositivo. No entanto, esse tipo de estudo nos obriga a conhecer detalhadamente o dispositivo utilizado, assim como a composição exata da atmosfera do sistema.

## 1.4 Difusão

---

### 1.4.1 Introdução

O estudo da difusão de átomos em soluções sólidas é de grande importância no entendimento de mecanismos de transporte em materiais. Podemos entender a difusão como sendo a movimentação de átomos em uma solução [14,15].

A difusão em soluções sólidas pode ser dividida basicamente em difusão intersticial e difusão substitucional. Dependendo dos elementos utilizados na composição de um material e de sua estrutura cristalina, podemos notar a preferência por um ou outro tipo de difusão.

### 1.4.2 Soluções Reais e Ideais

A difusão pode ser melhor compreendida quando estudada a partir de uma solução sólida ideal. Na realidade, sabemos que este tipo de solução é hipotética. O que se verifica na prática são soluções que apresentam um comportamento próximo ao de uma solução ideal.

Encontramos na literatura [14,15], que uma solução é dita ideal quando cada elemento que compõe a liga, não apresenta preferência pela natureza dos seus vizinhos. Uma solução desse tipo apresentaria uma energia livre dada pela soma das energias livres molares parciais dos seus componentes. Supondo que a solução seja formada por dois tipos de elementos, temos:

$$G = N_A G_B + N_B G_A \quad (14)$$

onde,

$$G_A = G_A^{\circ} + RT \ln N_A \quad (15)$$

e

$$G_B = G_B^{\circ} + RT \ln N_B \quad (16)$$

sendo  $G_A^{\circ}$  e  $G_B^{\circ}$  as energias livres molares dos elementos A e B puros e  $N_A$  e  $N_B$  as frações molares de cada elemento.

Na prática, o que se observa é que os elementos que compõem uma solução, apresentam preferência por determinados vizinhos. Dessa forma, não podemos esperar que a

energia livre dependa somente das frações molares dos componentes na solução, mas sim de sua atividade. Portanto,

$$G_A = G_A^{\circ} + RT \ln a_A \quad (17)$$

e

$$G_B = G_B^{\circ} + RT \ln a_B \quad (18)$$

Podemos entender a atividade  $a$ , de cada elemento, como sendo o indicador de quanto a solução se afasta da idealidade [15].

### 1.4.3 Mecanismos de Difusão

O processo de difusão de um elemento em uma solução sólida monofásica se deve, principalmente, a gradientes de concentração existentes. No entanto, a mudança na posição de um átomo pode ocorrer aleatoriamente em qualquer uma das direções  $x$ ,  $y$ , e  $z$  do plano cristalino. Esta mudança de posição pode ocorrer através de diferentes mecanismos dependendo do tipo e dimensão dos elementos, além da forma da sua estrutura cristalina [14].

#### 1.4.3.1 Difusão Intersticial

Quando, por exemplo, em uma solução sólida binária, os átomos do soluto são muito menores do que os átomos do solvente, a difusão pode ocorrer entre os interstícios do reticulado. Podemos observar esse tipo de movimento atômico em ligas como Fe-C, onde os átomos de Carbono são muito menores do que os de Ferro e movimentam-se conforme mostra a figura 10.

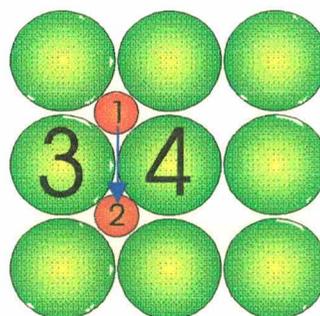


Figura 10 - Plano em uma estrutura cfc mostrando o caminho da difusão intersticial [14].

Numa estrutura cristalina cúbica de corpo centrado como a do Ferro, por exemplo, átomos de Carbono ou Nitrogênio podem ocupar o espaço entre os dois átomos de solvente. A figura 11 representa esta situação.

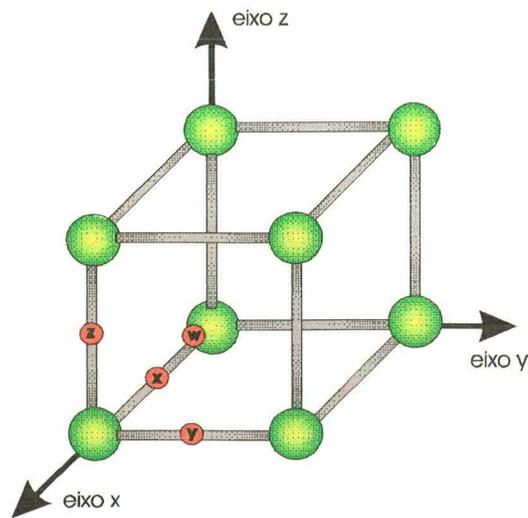


Figura 11 - Posições que os átomos intersticiais de Carbono ocupam no reticulado do Ferro ccc [14].

Como podemos observar, os átomos de Carbono ou de Nitrogênio podem ocupar as posições tanto no meio da aresta do cubo como nos centros das faces. É possível perceber que estas posições são cristalograficamente equivalentes.

Por outro lado, pode acontecer de o espaço entre os átomos do solvente ser menor do que o diâmetro do átomo do soluto. Isso acarreta uma deformação no reticulado, aumentando o tamanho do cristal na direção do eixo onde se encontra o átomo de soluto. Essa movimentação dos átomos, depende do grau de agitação dos átomos que compõem o reticulado. A movimentação dos átomos de soluto é medida através do coeficiente de difusão deste elemento, que pode ser determinado através da equação mostrada a seguir

$$D = D_0 e^{-(Q/RT)} \quad (19)$$

onde  $D_0$  é o fator de frequência e  $Q$  é a energia de ativação para a difusão. Essa expressão é obtida a partir das equações de Fick para difusão [14,15].

### 1.4.3.2 Difusão Substitucional

Nos cristais, alguns sítios podem estar desocupados. Estes sítios desocupados são chamados de vacâncias. Quando isso ocorre, pode acontecer de algum átomo de solvente saltar para essa lacuna (vacância). Esse tipo de movimento é chamado de difusão substitucional e pode ser observado na figura 12.

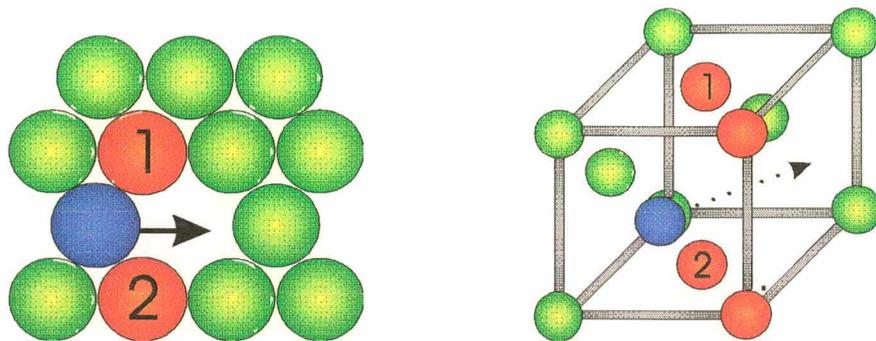


Figura 12 - Estes dois modelos mostram a movimentação de um átomo para a vacância em uma estrutura cfc, característica da difusão substitucional [14].

Na difusão substitucional a distorção causada pelo movimento de um átomo de solvente é pequena. No entanto, este processo pode ser considerado como o mecanismo dominante de difusão em metais cuja a estrutura é do tipo cfc ou em ligas com estrutura cristalina ccc ou hcp [14].

### 1.4.3.3 Difusão em Contornos de Grão

É um fato conhecido que as difusões em contornos de grão e superfícies livres da amostra são bem mais evidentes. Podemos encontrar na literatura [14,15], dados que mostram que a difusão superficial e em contorno de grão obedecem a lei de ativação dada por:

$$D_s = D_{s0} e^{-(Q_s/RT)} \quad (20)$$

e

$$D_{CG} = D_{CG0} e^{-(Q_{cg}/RT)} \quad (21)$$

Onde  $D_s$  e  $D_{CG}$  são as difusividades superficiais e em contorno de grão, respectivamente;  $D_{so}$  e  $D_{CGo}$  são os fatores de frequência respectivos e  $Q_s$  e  $Q_{cg}$  são as energias de ativação da difusão superficial e em contorno de grão, respectivamente.

Pode-se perceber que pelo fato de em uma amostra existir uma área de contorno de grão muito maior do que de superfícies livres, a difusão é mais rápida nos contornos do que no interior do cristal e que as velocidades de difusão em superfícies são ainda maiores [15].

A difusão em uma amostra policristalina não pode ser considerada uma simples soma das difusões através do cristal e ao longo do contorno de grão, devido a diferença na velocidade de difusão. A difusão nos contornos de grão progride muito mais rapidamente do que a difusão através do cristal. No entanto, quando a concentração de átomos de soluto nos contornos cresce, ocorre uma perda de átomos do contorno para o metal que o circunda [15]. Podemos observar na figura 13 como estes dois tipos de difusão ocorrem simultaneamente.

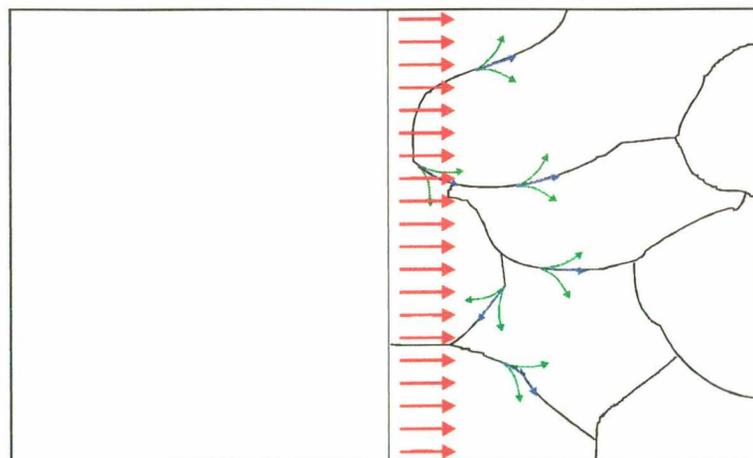


Figura 13 - Efeito combinado da difusão volumétrica (→) e da difusão por contorno de grão (↗).

É possível perceber, a partir da figura acima, que quanto menor o tamanho do grão, maior a área efetiva de contorno disponível para a difusão. Portanto, maior é a importância dos contornos no processo de difusão.

## CAPÍTULO III

### DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

#### 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do dispositivo experimental adotado nesta pesquisa teve como objetivo principal possibilitar a análise das espécies neutras existentes na região plasma-superfície, durante o tratamento térmico superficial por plasma reativo de materiais metálicos. Uma configuração apropriada foi desenvolvida afim de diminuir a quantidade de impurezas e também de permitir a análise do plasma na região da interface entre o plasma e a superfície da amostra. Nas figuras 14 e 15, temos uma representação esquemática da experiência e também uma fotografia mostrando os equipamentos utilizados.

De uma forma geral, podemos dividir este experimento em quatro partes: reator para tratamento superficial da amostra, espectrômetro de massa, sistema de controle do espectrômetro de massa e sistema de controle do reator. Cada um destes itens serão descritos nestes capítulo.

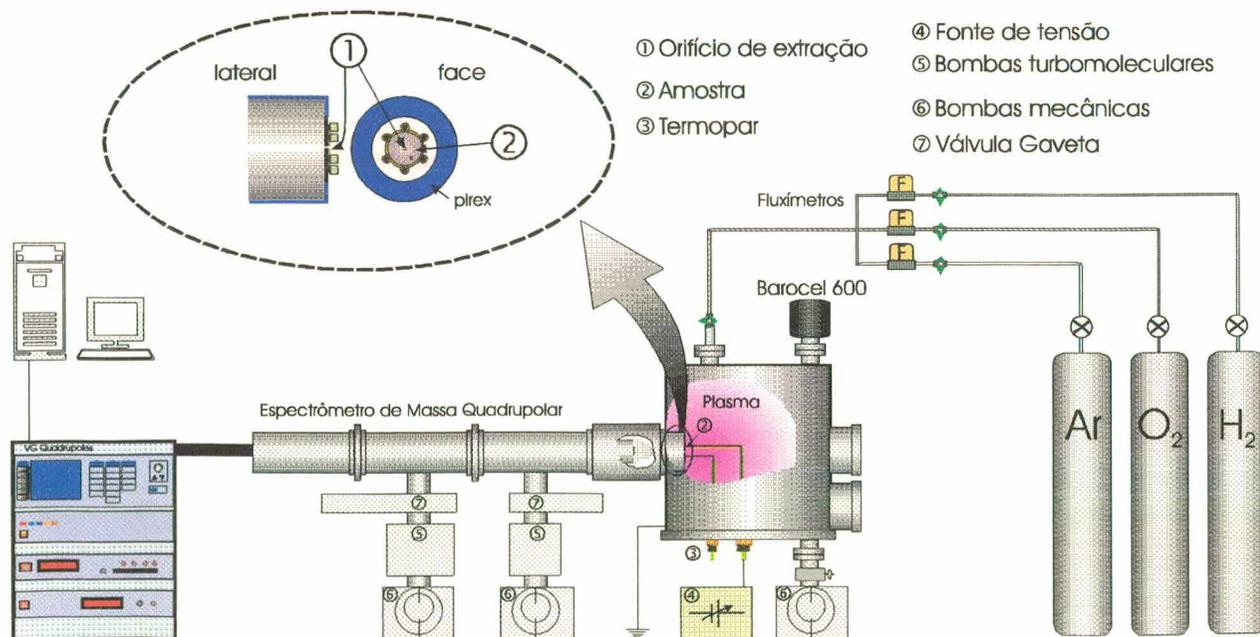


Figura 14 - Esquematização do dispositivo experimental.

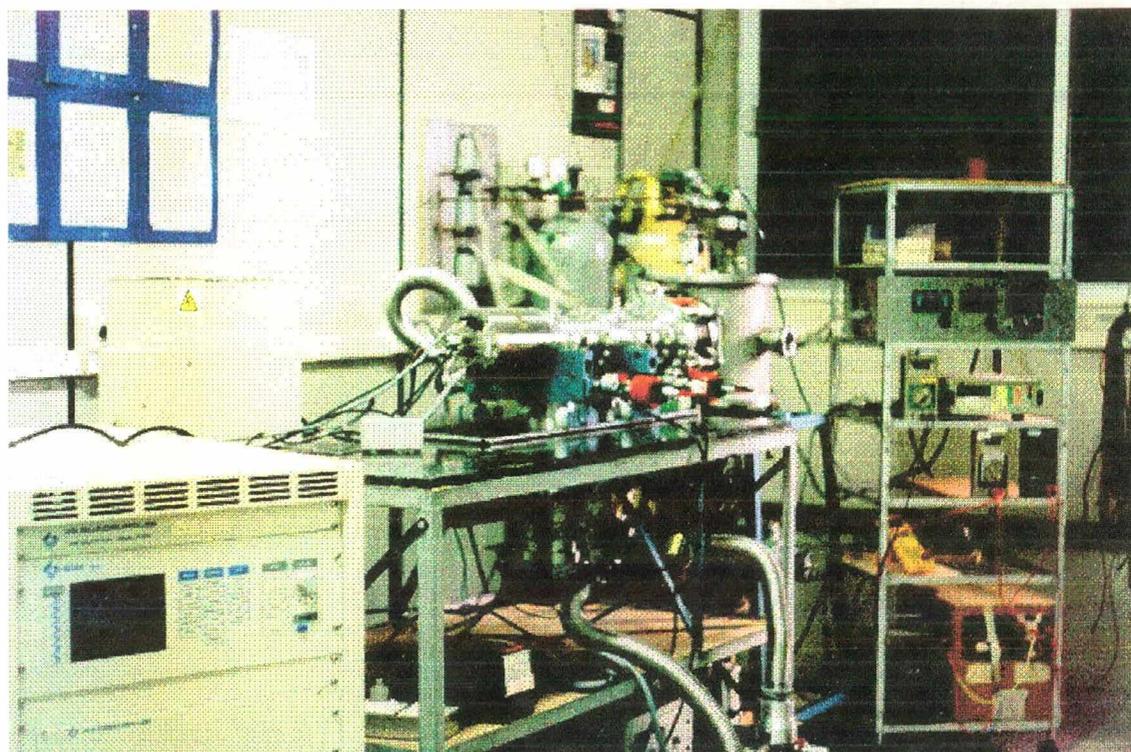


Figura 15 - Visualização do experimento.

## **2. REATOR PARA TRATAMENTO SUPERFICIAL**

---

### **2.1 Características do Reator**

O reator consiste em um recipiente de formato cilíndrico, em aço inox, onde é realizado o tratamento superficial da amostra a ser estudada (figura 16). Lateralmente, possui uma abertura onde é acoplado o espectrômetro de massa, e ainda duas janelas de vidro (com diâmetro de 60mm e espessura em torno de 5mm), através das quais é feito o acompanhamento visual da descarga e também onde pode ser acoplado um monocromador para análise de espectroscopia ótica. Na parte superior do reator existem duas flanges, onde são conectados: uma válvula de diafragma (v1), marca Edwards, que permite o controle de entrada de gás e um medidor absoluto de pressão do tipo Baratron, próprio para medir pressões no intervalo de  $10^{-1}$  a 10 Torr.

Na parte inferior, o reator possui três aberturas. Duas destas aberturas servem para conectar o Termopar e o passador de corrente/tensão; à terceira é acoplada uma válvula de

diafragma que faz a conexão entre o reator e o seu sistema de vácuo. Todos estes itens mencionados acima, serão descritos em detalhes posteriormente.

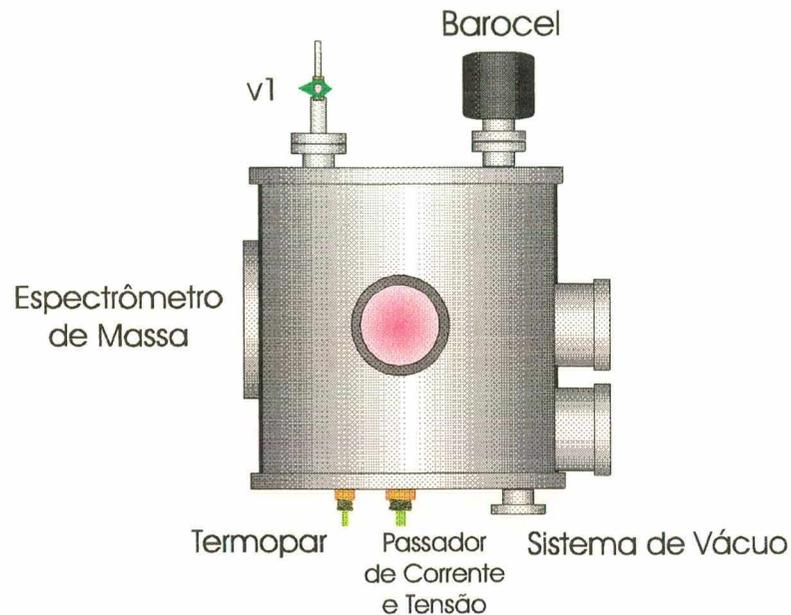


Figura 16 - Visão externa do reator de nitretação.

## 2.2 Passador de Corrente e Tensão

Para permitir a passagem de corrente elétrica e tensão para o interior do reator, fez-se o uso de um eletrodo. Este eletrodo era constituído por um fio de aço inox com 0,8mm de diâmetro. O suporte de fixação consistia de um flange, também de aço inox. A escolha deste tipo de eletrodo se deve aos seguintes fatores: baixo custo, fácil aquisição dos componentes para a montagem, boa condutividade.

O isolamento elétrico do corpo do eletrodo é feito com um tubo de vidro de borossilicato, que tem a finalidade de prevenir a formação de arcos voltaicos entre o eletrodo e a parede do reator, além de um tubo de quartzo colocado na parte superior do passador. Na figura 17, podemos observar a parte interna do reator, onde se encontra o eletrodo.

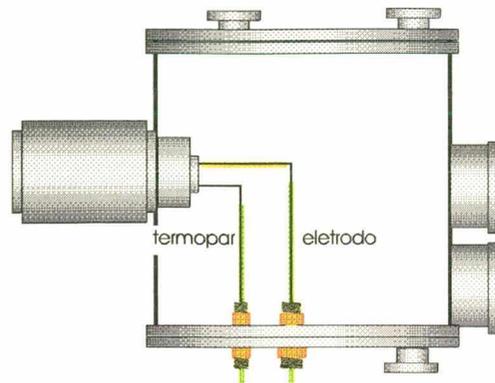


Figura 17 - Posição do eletrodo. Visão interna do reator.

### 2.3 Sistema de Vácuo

O bombeamento é realizado através de uma abertura localizada na parte inferior do reator. Uma bomba mecânica do tipo rotativa, marca Edwards, com velocidade de bombeamento de 5,6m<sup>3</sup>/h, é conectada à válvula de diafragma anteriormente mencionada. Na figura 14, podemos observar a disposição da bomba mecânica e da válvula de diafragma. Com a utilização desta válvula, é possível regular a pressão no interior do reator, além de evitar a penetração de vapor de óleo quando se efetua o desacionamento da bomba mecânica.

### 2.4 Porta Amostra

Em sua dissertação de mestrado, P. Egert [44] estudou as espécies neutras provenientes do plasma durante o tratamento de uma amostra metálica colocada a cerca de ( 2cm do orifício da sonda do espectrômetro de massa. No entanto, este tipo de configuração não permitia a análise das espécies existentes na região próxima a superfície da amostra devido a existência da bainha catódica. Pois, caso a sonda fosse aproximada da amostra haveria uma perturbação na descarga, provocando alteração na distribuição de campo elétrico e potencial, no interior do reator, comprometendo assim os resultados obtidos.

Na montagem atual, a amostra passou a ficar acoplada a sonda, como mostra a figura 18.

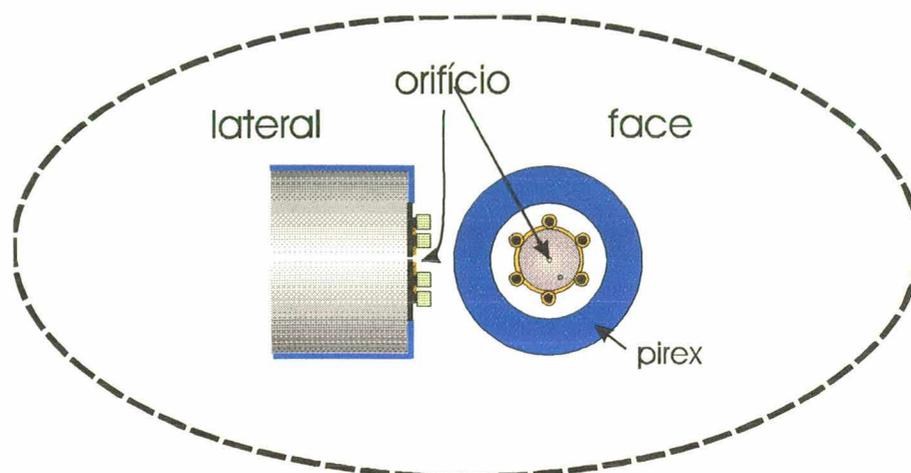


Figura 18 - Representação do porta-amostra.

Esta amostra é separada da sonda do espectrômetro por um isolamento elétrico, constituído de 6 arruelas e 1 lâmina todos de cerâmica. As arruelas têm a finalidade de proteger de um possível contato elétrico os parafusos que fixam a flange (que contém o orifício de entrada da sonda) à “cabeça” do espectrômetro, além de servir de suporte para a amostra. Já a lâmina de alumina (que possui uma espessura  $\cong 0.5\text{mm}$ ), é colocada entre a amostra e a flange para realizar o isolamento elétrico. Esta lâmina possui um formato circular e um furo central, como mostra a figura 19, o qual permite a passagem das espécie coletadas, além de produzir o isolamento elétrico.

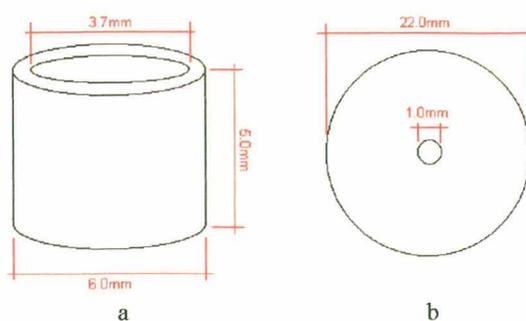


Figura 19 - Representação dos isolantes elétricos utilizados na montagem do porta amostra.

Arruela de cerâmica (a) e lâmina circular de cerâmica (b).

Para evitar a formação de algum depósito metálico e descargas elétricas indesejadas sobre a “cabeça” do espectrômetro, ela foi recoberta com um tubo de vidro borossilicato e uma lâmina de vidro temperado (parte em azul), conforme mostra a figura 18.

Para que a amostra pudesse ser encaixada entre as arruelas de cerâmica, adotou-se o formato de disco conforme mostra a figura 20.

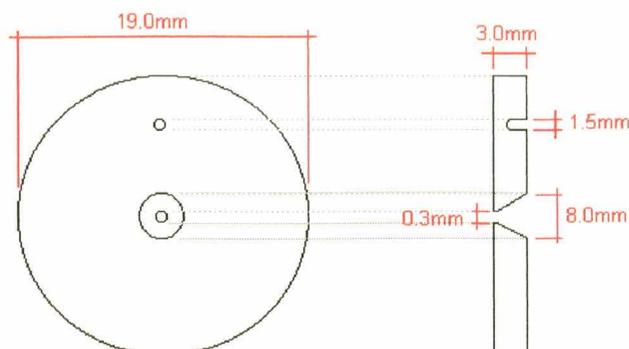


Figura 20 - Amostra utilizada no estudo da interaçãoplasma - superfície.

O furo superior serve de ponto de encaixe do fio condutor de alta tensão que liga o eletrodo e a amostra. A pequena espessura da amostra e também o pequeno diâmetro do furo central visam criar condições que impeçam a ocorrência de uma descarga em seu interior, por onde são extraídas as espécies que serão analisadas. O “efeito de cátodo oco” como é chamado esse tipo de descarga em orifícios, causa um aumento muito grande de temperatura, além de possuir características totalmente diferentes das encontradas no plasma utilizado no tratamento da superfície da amostra.

### 3. ESPECTRÔMETRO DE MASSA

#### 3.1 Características do Espectrômetro de Massa

Neste dispositivo experimental utilizamos um espectrômetro de massa (EM) quadrupolar, marca VG Instruments, modelo SXP - ELITE 600, para analisar as espécies neutras coletadas do plasma durante o processo de tratamento da amostra. Este é um equipamento com o qual é possível realizar estudos qualitativos, e mesmo quantitativos das espécies gasosas, a partir da relação massa/carga.

O EM utilizado nesta experiência possui um filtro de massa do tipo quadrupolo e um multiplicador de elétrons do tipo Channeltron, cujas características e propriedades são descritas detalhadamente no Apêndice A. Na figura 21, apresentamos uma visão esquemática deste equipamento.

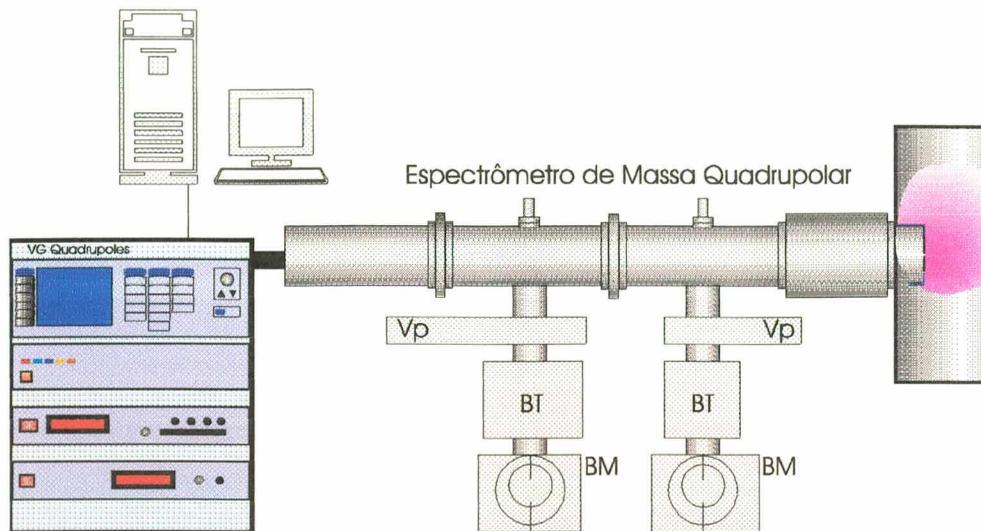


Figura 21 - Representação esquemática do Espectrômetro de Massa (SXP - ELITE 600).

O acoplamento do EM ao reator é feita através de um fole de aço inox que permite o movimento da sonda na direção axial (em relação ao eixo de simetria da sonda). Essa característica é de grande importância quando o objeto de análise é o volume do plasma. No entanto, nesta nova configuração essa função não foi utilizada.

O EM é constituído de duas câmaras que são interligadas apenas por um furo de 1 mm (orifício 1), conforme mostra a figura 22.

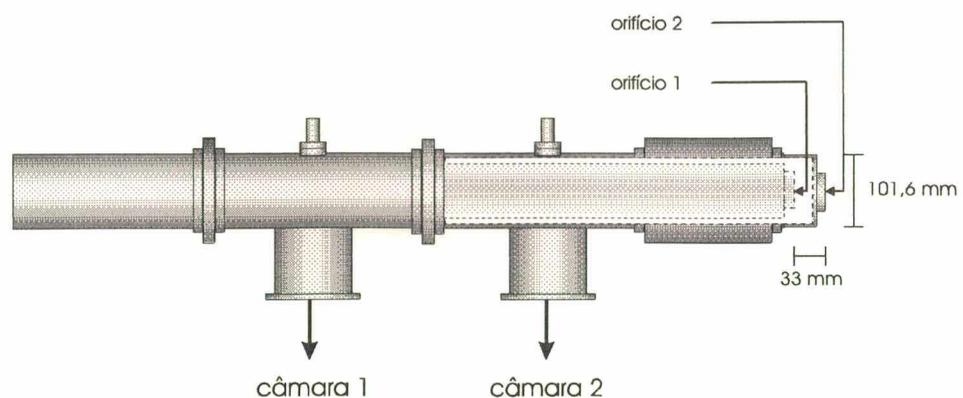


Figura 22 - Representação do interior do espectrômetro de massa.

A câmara 1 é onde se encontra todo o sistema de análise de massas do EM. Normalmente, a pressão de trabalho para o funcionamento do analisador, é de aproximadamente 10<sup>-6</sup> Torr ou menor. Seu bombeamento principal é feito por uma bomba turbomolecular, marca Balzers, modelo TPH/TPU 240, cuja velocidade de bombeamento é de

240 l/s. O bombeamento primário é realizado por uma bomba mecânica rotativa com duplo estágio, marca Edwards, modelo EM2, com velocidade de bombeamento de 2,8 m<sup>3</sup>/h.

A câmara 2 consiste simplesmente em uma câmara intermediária, cuja pressão fica em torno de 10<sup>-4</sup> Torr quando o analisador de massa está em funcionamento. O bombeamento principal desta câmara é feito com uma bomba turbomolecular, marca Balzers, modelo TPH/TPU 60, com velocidade de bombeamento de 60 l/s. Já seu bombeamento primário é feito com o mesmo tipo de equipamento utilizado na câmara 1.

O monitoramento da pressão nas câmaras é realizado através de medidores de pressão, marca Edwards, modelo Penning, acoplados à cada câmara.

O orifício 2 é o elemento que permite a conexão do sistema analisador ao plasma. Consiste em um furo de 100 μm, localizado no centro da flange. Os dois orifícios são posicionados axialmente em relação ao eixo de simetria da sonda.

O sistema de controle do espectrômetro de massa é constituído de um software elaborado pela VG Instruments, através do qual é possível estabelecer as condições específicas para a aquisição de dados e análise do plasma. Com a utilização deste programa é possível, por exemplo, analisar a energia dos íons no interior do espectrômetro, variar o ganho e a tensão aplicada no quadrupolo, etc..., além do monitoramento da descarga através de várias formas de aquisição de dados.

### **3.2 Fonte de Íons**

Como já sabemos, o espectrômetro de massa é um dispositivo capaz de identificar íons. Estes íons podem ser produzidos externamente ao EM ou em seu interior. Esta seleção é feita dependendo do tipo de espécie que se deseja analisar. Para a análise de espécies neutras de um sistema gasoso, utiliza-se uma câmara de ionização existente no interior do equipamento.

Quando as partículas neutras entram no espectrômetro de massa, elas obrigatoriamente passam por essa câmara de ionização e são bombardeadas por elétrons, produzindo íons.

### **3.3 Analisador Quadrupolo**

O quadrupolo é a parte do espectrômetro de massa que destina-se a análise das espécies que são coletadas. Ele é composto por quatro barras cilíndricas, sob as quais é aplicada uma combinação de um potencial contínuo e de um potencial alternado. Quando um

íon entra na região do quadrupolo, ele é aprisionado pelo campo elétrico gerado por essa combinação de potenciais e selecionado pelo analisador segundo a razão massa/carga do íon.

### **3.4 Multiplicador de Elétrons**

Os multiplicadores de elétrons, basicamente, são dispositivos utilizados para a amplificação de sinal eletrônico. Em um Espectrômetro de Massa, o sinal corresponde a um íon gerado na câmara de ionização ou coletado de um sistema externo. Essa amplificação é uma característica de cada multiplicador, mas em média é da ordem de  $10^5$  a  $10^{10}$  vezes o sinal incidente. Em nosso caso,  $\sim 10^7$ .

Maiores detalhes da fonte de íons, analisador quadrupolar e multiplicador de elétrons são fornecidos no apêndice A.

### **3.5 Sistemas de Aquisição de Dados**

#### **3.5.1 Varredura em Histograma**

##### **3.5.1.1 Varredura Linear**

No modo de aquisição de dados chamado de Varredura Linear (Linear Scan), os espectros de massa são obtidos um a um conforme o ganho determinado, para cada condição estabelecida no reator. Um espectro deste tipo é mostrado na figura 23. Esta forma de aquisição de dados apesar de trabalhosa, já que para cada alteração nas condições de descarga é necessário o registro em um novo espectro. No entanto, permite o monitoramento de todas as massas, no intervalo estabelecido. A partir dos resultados obtidos nestes espectros, escolhe-se os valores de massas a serem estudados, transfere-se estes dados para um programa de análise gráfica e observa-se a evolução das espécies selecionadas.

Esta forma de aquisição de dados é muito útil no que se refere às análises iniciais do plasma, onde não se conhece o comportamento das espécies envolvidas e nem suas intensidades relativas.

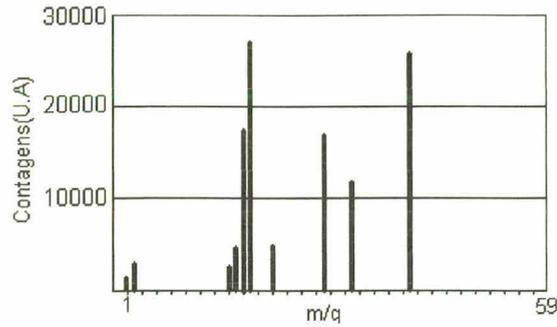


Figura 23 - Representação de um espectro de Varredura Linear.

### 3.5.1.2. Varredura Logarítmica

Outra forma de aquisição de dados é chamado de Varredura Logarítmica (Logarithmic Scan). Essa opção permite o espectrômetro selecionar qual o melhor ganho para medir uma determinada massa, bastando para isso estabelecer o intervalo permitido.

Na figura 24, apresentamos um espectro obtido no modo Logarithmic Scan.

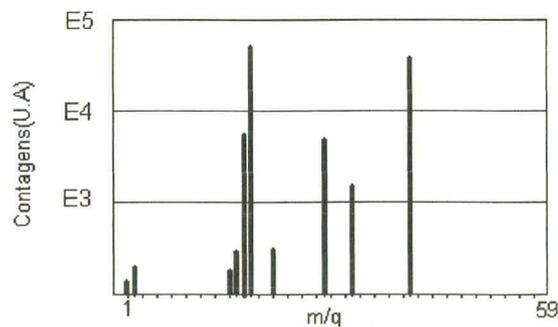


Figura 24 - Espectro de Varredura Logarítmica.

### 3.5.2. Monitoramento Múltiplo de Íons

Uma terceira maneira de se fazer a aquisição de dados é chamada de monitoramento Múltiplo de Íons (Multiple Ion Monitoring), como mostra a figura 25. Este tipo de aquisição permite o monitoramento de determinadas massas, previamente escolhidas, durante todo o tempo de realização do processo de tratamento da amostra, em um mesmo espectro. Esta função estabelece um gráfico de intensidade versus tempo (aqui chamado de ciclos).

Esta forma é indicada quando, a partir dos primeiros espectros (Varredura Linear ou Varredura Logarítmica), já se conhece o comportamento aproximado das espécies

selecionadas e se deseja estudar as suas evoluções temporais. O Monitoramento Múltiplo de Íons pode ser considerado muito menos trabalhoso, pois nele observamos a evolução das espécies em um único espectro durante todo o tempo de duração do processo de tratamento do material, além dele fornecer uma forma mais compacta de arquivo de dados, facilitando assim a análise. Este tipo de espectro também oferece uma maior precisão nos resultados devido ao grande número de pontos registrados no espectro.

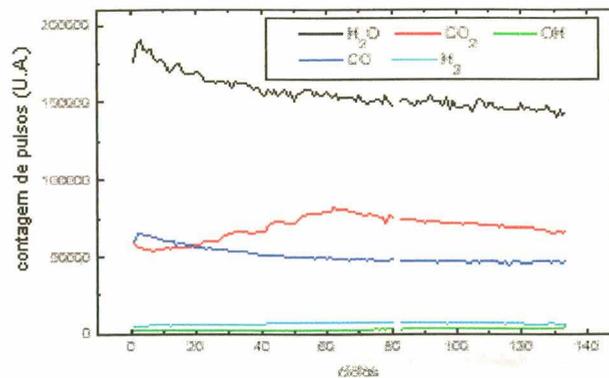


Figura 25 - Representação de um espectro de Monitoramento Múltiplo de Íons.

## 4. SISTEMAS DE CONTROLE DO REATOR

---

### 4.1 Introdução

O sistema de controle do reator envolve um dispositivo de controle de admissão de gases, controle da pressão no reator, monitoramento da temperatura da amostra e sistema de controle de tensões que geram a descarga. Todo o gerenciamento é realizado por controles manuais e monitorados por mostradores digitais que fornecem os valores nominais de cada parâmetro.

### 4.2 Controle de Entrada de Gases

Os gases utilizados neste experimento (Ar, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), foram escolhidos a partir de diretrizes pré-estabelecidas, como estudo da descarbonetação de aços convencionais. Daí a

preferência pelo Argônio que é um gás inerte e não reage com a superfície do material. A função principal do Argônio na descarga elétrica utilizada é o aquecimento da amostra. O Oxigênio teve sua aplicação na investigação da formação de CO e CO<sub>2</sub>, principalmente. Para a realização do tratamento da amostra, foi adotado uma descarga elétrica gerada a partir de um regime de fluxo dos gases mencionados acima.

O controle do fluxo dos gases foi feito por fluxímetros de 500sccm para Argônio e Hidrogênio, e 5sccm para o Oxigênio. A tubulação utilizada foi de aço inox 304, de ¼” de diâmetro externo com conexões tipo NPT de ¼”, também em aço inox. A escolha deste material foi devido a sua maior resistência a oxidação.

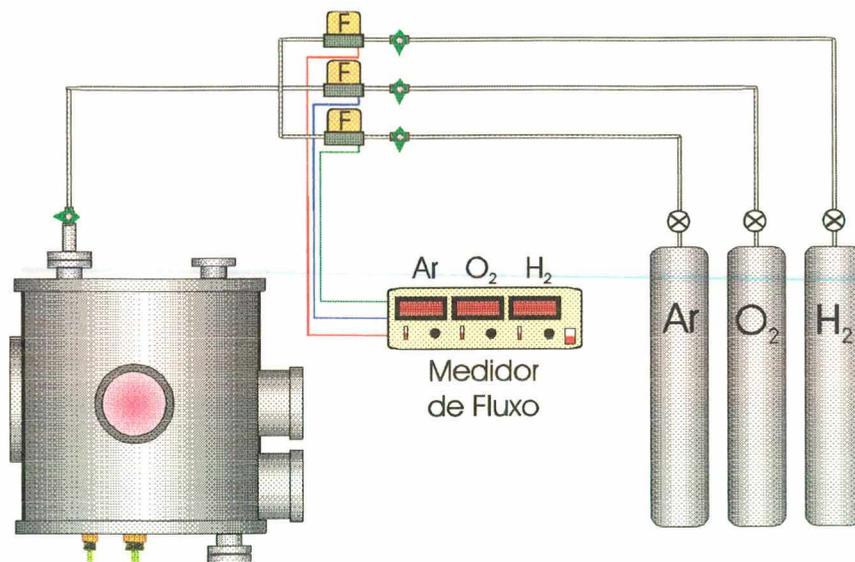


Figura 26 - Representação da tubulação de gás.

#### 4.3 Controle de Pressão do Reator

A pressão do reator é controlada através de uma válvula de diafragma disposta na parte inferior do reator. Todo o controle é manual e o valor da pressão é monitorado por um sensor do tipo Baratron acoplado na parte superior do reator e ligado a um multímetro digital. Esse tipo de sensor possibilita a medida da pressão no intervalo entre  $10^{-1}$  - 10 Torr. Uma representação do controle de pressão no reator é mostrado na figura 27.

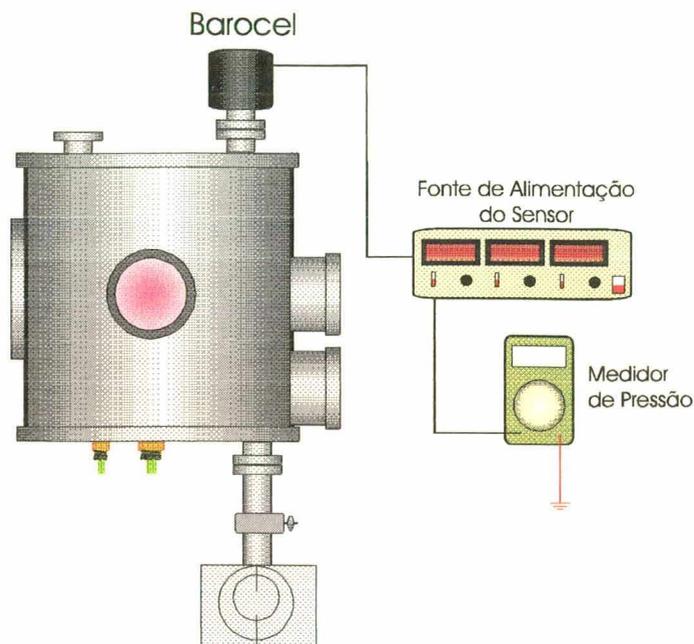


Figura 27 - Sistema de Controle e Monitoramento de pressão.

#### 4.4 Controle de Temperatura da Amostra

O monitoramento da temperatura da amostra é feito por intermédio de um termopar de Cromel-Alumel, ligado a um multímetro digital. A precisão da medida de temperatura está relacionada principalmente com a precisão do multímetro, que é de duas casas decimais. A medida fornecida pelo multímetro é dada em milivolts, que corresponde a diferença de potencial entre a ponta do termopar junto a amostra e uma base de referência a 0°C. Através de uma tabela de conversão é determinado o valor da temperatura em °C. A parte do termopar que estava próxima a amostra é envolvida por um tubo de vidro borossilicato com a finalidade de evitar possível contato elétrico.

Na figura 28 é mostrado uma representação do sistema de monitoramento da temperatura.

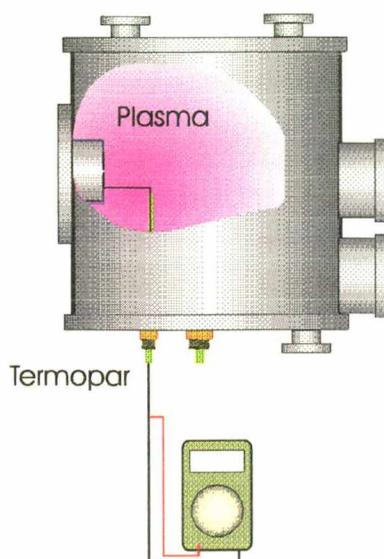


Figura 28 - Sistema de controle da temperatura.

Como a temperatura da amostra estava diretamente relacionada aos valores de pressão, corrente e tensão aplicados, portanto, seu controle é feito pela modificação destes parâmetros. Pode-se dizer que esse procedimento requer alguns cuidados qualquer alteração em algum parâmetro, por menor que seja, modificava o valor da temperatura. Um exemplo é a adição de Oxigênio a mistura durante o processamento da amostra. O aumento da pressão parcial deste gás acarreta uma pequena diminuição da temperatura. Porém, após alguns minutos, tanto a descarga quanto a temperatura da amostra volta a estabilizar.

#### 4.5 Controle da Tensão e Corrente da Descarga

O sistema de alimentação de corrente e tensão é feito através de uma fonte de tensão composta por um transformador de tensão variável de 0 - 5000V, uma ponte retificadora e um resistor variável tipo Variak, que permitia o controle da tensão aplicada à descarga.

O monitoramento dessas grandezas é realizado por multímetros digitais. Uma representação deste dispositivo é mostrada na figura 29.

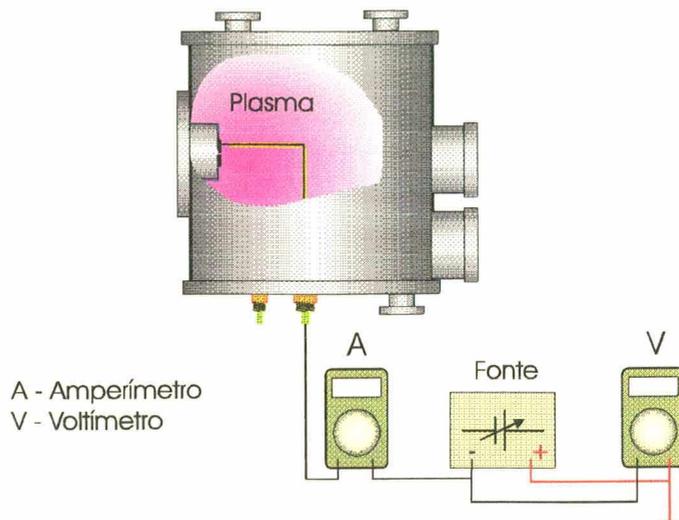


Figura 29 - Controle de tensão e corrente.

## 5. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TÍPICAS

---

### 5.1 Introdução

Para comprovar a viabilidade da nova configuração, descrita anteriormente no início do capítulo (item 2.4), utilizamos o estudo de P. Egert [44] sobre descarbonetação em aços como referência para o teste do nosso sistema. Para tanto, adotou-se uma descarga de Ar - O<sub>2</sub> para o aquecimento e tratamento da amostra. Além disso, as descargas em Argônio puro foram objetos de muitos estudos e serviram para a criação de boa parte dos trabalhos sobre plasmas.

### 5.2 Características da Descarga

De uma maneira geral, os parâmetros típicos que caracterizam uma descarga elétrica em regime anormal a qual é utilizada em nosso estudo.

Tabela 1 - Parâmetros da descarga

Pressão no Reator	$p \cong 3 \text{ Torr}$
Potencial do Cátodo	$V \cong 500 \text{ V}$
Temperatura da Amostra	$T \cong 410^\circ\text{C}$
Fluxo Total de Gás	$\phi \cong 1,4 \text{ cm}^3/\text{min}$
Densidade de Espécies Neutras	$n_o \sim 10^{17}/\text{cm}^2$
Densidade de Elétrons	$n_e \sim 10^{10}-10^{11}/\text{cm}^2$
Grau de Ionização	$\eta \sim 10^{-6} - 10^{-5}$
Tempo de Residência dos Neutros	$\tau_r \cong 1 \text{ min}$
Tempo de Difusão	$\tau_D \cong 1 \text{ min}$
Livre Caminho Médio	$\lambda \cong 0,005 \text{ cm}$
Comprimento de Debye	$\lambda_D \cong (0,003 - 0,01 \text{ cm})$
Potencial de Plasma	$V_p \cong 10 - 20 \text{ V}$

### 5.3 Descarga Ar - O<sub>2</sub>

A descarga em Argônio constitui-se em uma descarga muito estável, do ponto de vista do controle de tensão e corrente. Esse tipo de descarga é muito utilizada em processos de *sputtering*, onde os íons de Ar produzidos na descarga bombardeiam a amostra, arrancando parte do material existente em sua superfície.

O aquecimento da amostra, em uma descarga de Argônio, é bastante rápido. Isso é muito importante devido ao fato de existir pouco tempo para formação de óxidos na superfície do material.

A introdução de Oxigênio na mistura tem somente a finalidade de criar maiores condições para formação de compostos contendo Carbono e Oxigênio, tais como CO e CO<sub>2</sub>. A participação do Oxigênio consiste em, no máximo, 6% da mistura.

Sabe-se, da literatura [26,29], que dependendo do tipo de gás, essa quantidade pode ser suficiente para interferir no processo de ionização. Deste modo, uma pequena concentração de um determinado gás, pode participar das ionizações na descarga da mesma forma que o gás de maior concentração. Neste caso, já não teríamos traços de Oxigênio, por exemplo, mas uma descarga em uma mistura contendo Argônio e Oxigênio.

## **6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

---

### **6.1 Limpeza do Reator**

Durante a descarga, algumas das espécies que se formam, depositam-se sobre as paredes do reator, bem como sobre o eletrodo e os tubos de vidro. Por esse motivo, é necessário que a cada troca de amostra, todo o reator passe por uma limpeza.

As paredes são lixadas com uma lixa fina (tipo 400). Os resíduos são removidos com a ajuda de um papel absorvente embebido em álcool ou acetona. Em seguida, é feita a secagem do reator em um fluxo de ar quente durante alguns minutos.

Em particular o eletrodo passa por um processo de limpeza diferente. Após ser lixado com uma lixa fina e a camada depositada ter sido removida, o eletrodo é colocado em um aparelho de ultra-som, durante aproximadamente 10 minutos, para que os resíduos sejam removidos. Depois de serem retiradas do ultra-som, a peça é novamente lavada com álcool e colocadas para secar por alguns minutos.

As peças de cerâmica que compõem o porta-amostra são mergulhadas em uma solução de ácido clorídrico por 48h. Após este tempo as peças seguem o procedimento descrito acima.

### **6.2 Limpeza da Amostra**

As amostra utilizadas passam pelo mesmo processo de limpeza que o utilizado na preparação de amostra para microscopia ótica. Todos os lados dos discos de aço são lixados com lixas de 120 à 600 até que as ranhuras sejam eliminadas. Durante esta etapa é utilizado água como meio lubrificante.

Depois de serem lixadas, as peças são lavadas com água para remover os resíduos das lixas. Em seguida, a superfície a ser tratada é polida com alumina de  $1\mu\text{m}$  e  $0.3\mu\text{m}$ .

Depois de polida, a peça é lavada com álcool e colocada para secar sob um fluxo de ar quente durante alguns minutos.

### 6.3 Medidas Realizadas

O procedimento adotado para realização de cada experimento foi diferenciado, dependendo do tipo de medida que desejávamos realizar. Podemos dividir os experimentos nos seguintes grupos:

#### 6.3.1 Medidas de Evolução de CO e CO<sub>2</sub> em Diferentes Materiais

Para realização deste tipo de experimento utilizamos amostras de aços AISI 1020 e 1045. Para cada conjunto de medidas foi adotado o seguinte procedimento:

- a) É feito a limpeza do reator e de todas as suas partes móveis (vidros, cerâmicas e eletrodo), conforme descrito no item 6.
- b) Em seguida, é realizado o bombeamento do sistema por um tempo de, aproximadamente, 3h. Esse bombeamento tem a finalidade de desorver algumas espécies existentes nas paredes do sistema, tais como, água e oleosidade decorrente de algum contato manual com os componentes do reator. Além de atingir a pressão de trabalho do espectrômetro de massa.
- c) Após o bombeamento, o espectrômetro de massa é ligado e um espectro residual é obtido.
- d) Realiza-se então, o aquecimento da amostra em descarga de Ar (100%). O aquecimento é realizado mediante aumento da tensão aplicada e da pressão no reator. Este aumento nos valores destes parâmetros, deve ser feito muito lentamente, sempre procurando manter o plasma numa condição de equilíbrio.

Todo esse processo tem uma duração de, mais ou menos, 20 minutos e é monitorado com o espectrômetro de massa na função Monitoramento Múltiplo de Íons.

- e) Depois de atingida a temperatura desejada, inicia-se a introdução de Oxigênio. Essa introdução é feita gradativamente, iniciando-se em 0% até 6%, com uma taxa de variação de 0.5%.

Para cada alteração na concentração, um espectro é obtido, normalmente, no modo Varredura Logarítmica.

- f) Quando o último espectro é obtido, em 6% de O<sub>2</sub>, desliga-se a descarga e um novo espectro é tirado logo em seguida. Com esse procedimento é possível obter em torno de 15 espectros para cada experimento.

A partir daí, desliga-se o espectrômetro de massa e a amostra é resfriada em fluxo de Argônio até atingir a pressão ambiente.

g) Depois de atingir a pressão ambiente, todo o sistema é desligado. A amostra é retirada do reator, catalogada e guardada em um dessecador, sob vácuo.

### 6.3.2 Medidas com Potencial de Ionização

Como o composto CO possui massa = 28 u.m.a., idêntica ao N<sub>2</sub>, algumas medidas com potencial de ionização são necessárias. Na tabela abaixo estão os potenciais de ionização das espécies investigadas.

Tabela 2 - Energia de ionização de algumas espécies<sup>5</sup>.

Espécies	E.I.
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (N <sub>2</sub> )	15,58eV
CO <sup>+</sup> (CO)	11,39eV
CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (CO)	13,7eV

Como a intenção destes experimentos é de refinar as medidas, estabeleceu-se uma energia de 14 eV para elétrons da câmara de ionização. Isso acarreta um decréscimo na intensidade do pico na massa 28, porém podemos garantir a não existência de N<sub>2</sub> nesse pico.

Para esse conjunto de medidas, o procedimento adotado foi:

- a) Limpeza: mesmo do item anterior.
- b) Aquecimento: mesmo do item anterior.
- c) Introdução de Oxigênio na mistura, entre 0% e 1%, com uma taxa de variação de 0,1%.  
Entre 1% e 6%, com uma taxa de variação de 0,5%.
- d) Resfriamento: mesmo do item anterior.
- e) Após resfriada, a amostra é catalogada e guardada em um dessecador.

<sup>5</sup> As espécies entre parênteses representam a origem a partir da qual é formado o íon.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

---

---

A construção desta nova configuração tem como objetivo investigar as espécies existentes na interface entre o plasma e a superfície da amostra. Para isso, uma primeira bateria de testes foi realizada afim de verificar a viabilização dessa montagem. Estes testes iniciais serviram para determinar quais as condições a serem aplicadas a descarga, para possibilitar o desenvolvimento do sistema. Alguns dos resultados destes testes, contendo as alterações realizadas e os problemas encontrados, são apresentados e mostram que este tipo de dispositivo, mesmo em sua configuração inicial, é bastante promissor para o estudo da interação do plasma com a superfície do material.

Pelo fato de um estudo sobre descarbonetação de aços estar sendo realizado em nosso laboratório, optamos por utilizar este fenômeno como instrumento de teste. Além de aproveitar os nossos possíveis resultados para verificação de algumas hipóteses já existentes. Para isso, uma descarga inerte foi utilizada como meio de aquecimento da amostra.

A espécie  $\text{CO}_2$  que havia sido observada [44] como possível produto da reação do Carbono do material com o  $\text{O}_2$  da descarga, foi investigada. No entanto, o novo sistema permitiu observar que existe outra espécie que, provavelmente, também está envolvida no processo de descarbonetação em presença de Oxigênio. Essa espécie é o Monóxido de Carbono (CO).

Uma forma de verificar a dependência da formação de CO e  $\text{CO}_2$  com a concentração de Carbono existente no material, foi utilizar dois tipos de aços: AISI 1020 e AISI 1045. Estes aços contém, respectivamente, ~0,20 e ~0,45% de Carbono.

## 2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

### 2.1 Primeira Etapa - Dispositivo Experimental Preliminar

Após a montagem do protótipo do dispositivo experimental (Figura 30), alguns testes iniciais foram realizados com o objetivo de verificar quais as melhores condições para o seu funcionamento. Estes testes, serviram, principalmente, para mostrar quais os ajustes que deveriam ser efetuados afim de conseguirmos elevar a temperatura da amostra até os valores de operação desejados.

Os primeiros experimentos mostraram que o corpo do espectrômetro de massa age como um grande dissipador de calor, exigindo da fonte uma potência elevada, para o aquecimento da amostra.

As condições experimentais típicas utilizadas durante esta etapa da montagem são mostradas na Tabela 03.

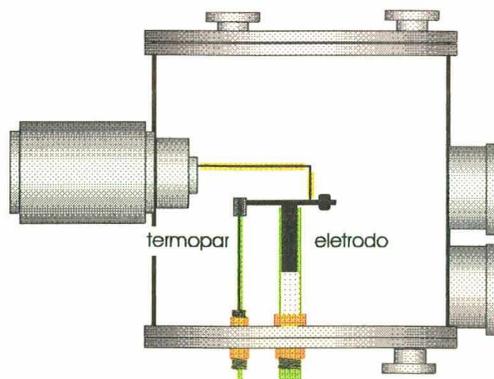


Figura 30 - Montagem inicial (ligação com porta-amostras).

Tabela 3 - Condições experimentais típicas.

Descarga	Ar - O <sub>2</sub> (0-6%)
Pressão do Reator	≅ 3torr
Tensão do Cátodo	≅ - 480V
Corrente do Cátodo	≅ 80mA
Temperatura da Amostra	?

Este dispositivo não permitia medir a temperatura da amostra. Mesmo assim, os resultados espectrométricos mostrados nas figuras 31 e 32 mostram que existe aumento na intensidade de CO, indicando uma possível extração de Carbono da amostra.

- Síntese/Desorção de CO:

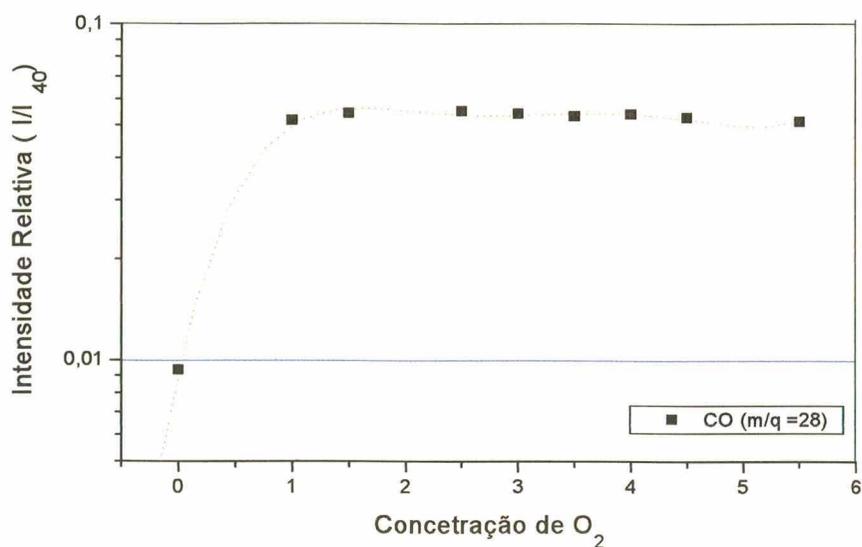


Figura 31 - Tendência de formação de CO em aço AISI 1020.

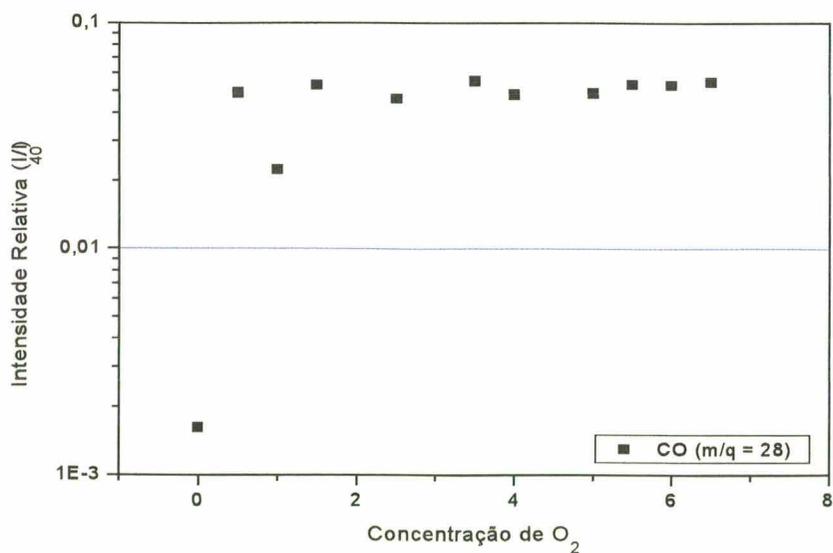


Figura 32 - Tendência de formação de CO em aço AISI 1045.

Para valores de concentração variando de 0 a 1%, existe uma tendência à formação de CO a partir da introdução de Oxigênio na descarga, seguido de uma possível saturação para concentrações mais altas. No entanto, considerando-se o quase total desconhecimento da temperatura da amostra, não se pode, a priori, descartar a hipótese de desorção de CO a partir da superfície do material. Também observa-se uma intensidade maior do espectro para maior concentração de Carbono no material utilizado.

- Síntese/ Desorção de CO<sub>2</sub>

O gráfico 33 não evidencia a formação de CO<sub>2</sub>, talvez devido a menor concentração de Carbono (~0,20%). Já a figura 34 mostra uma pequena formação de CO<sub>2</sub> a partir da introdução de Oxigênio na descarga, entre 0 e 1,5%. Também é possível notar a dependência da intensidade com a concentração de Carbono no material.

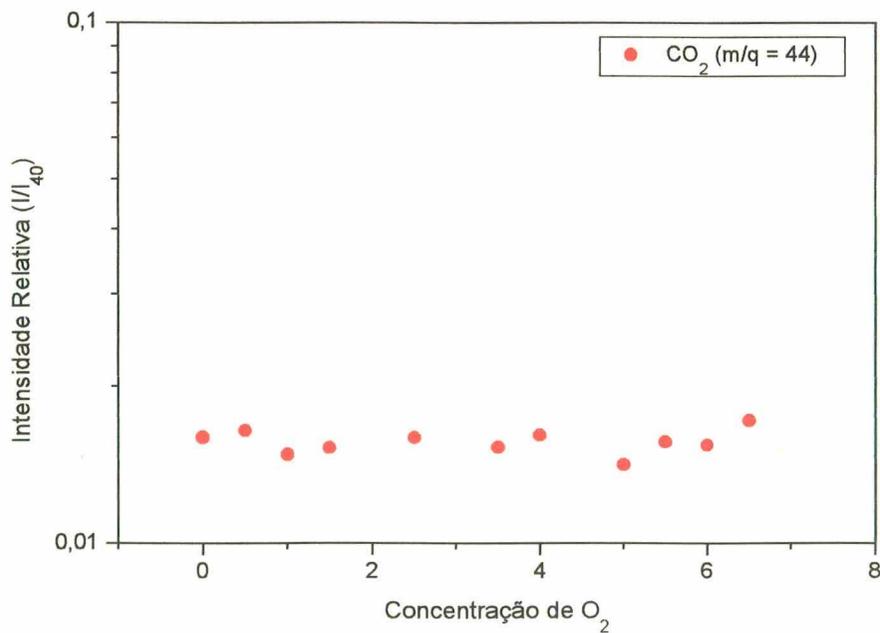


Figura 33 - Tendência de formação de CO<sub>2</sub> em aço AISI 1020.

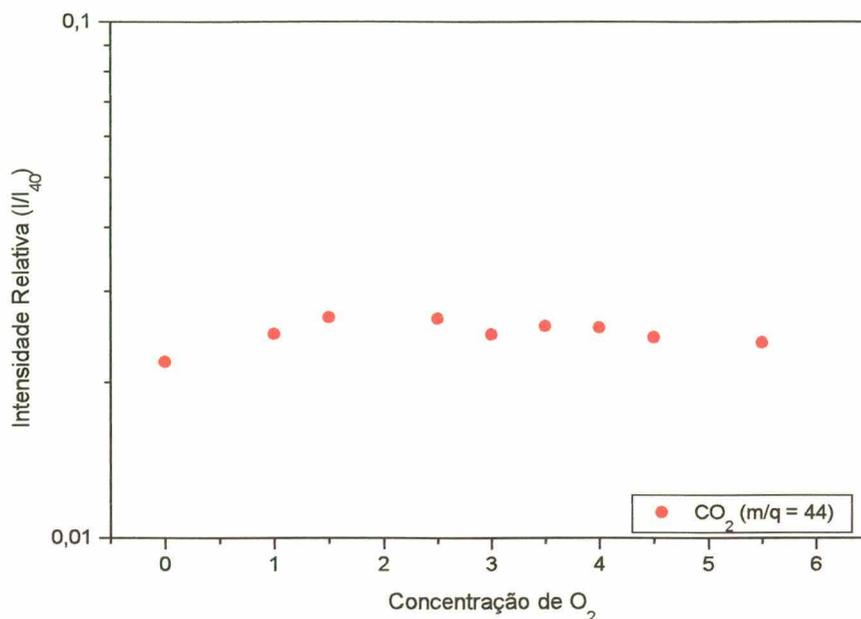


Figura 34 - Tendência de formação de CO<sub>2</sub> em aço AISI 1045.

No entanto, é importante salientar novamente o total desconhecimento do valor da temperatura da amostra durante a realização destes testes. Esse desconhecimento exigiu alterações no dispositivo que permitissem, ao mesmo tempo, medir esta grandeza e com um grau de precisão adequado às necessidades de nosso experimento. Algumas destas alterações e seus resultados são mostrados a seguir.

## 2.2 Segunda Etapa - Dispositivo Experimental Melhorado

Os itens apresentados abaixo, chamados de testes, mostram, resumidamente, as alterações realizadas e os resultados obtidos durante o desenvolvimento desta etapa. A finalidade destas alterações era de tentar elevar a temperatura até um valor próximo dos 500(C, que é a temperatura onde se inicia a maioria dos tratamentos térmicos por plasma.

## A) TESTE 01 - Acoplamento do termopar à amostra

### ☐ Alterações:

- ➔ Para que a temperatura da amostra pudesse ser medida, foi acoplado a ela, um termopar de Cromel-Alumel encapsulado com aço inox 310.
- ➔ Um arame de aço inox 310, recoberto com vidro e cerâmica (Fig. 17), foi utilizado como condutor de tensão à amostra, substituindo o passador de corrente antigo que não era adequado.

### ☐ Problemas encontrados

- ➔ Devido ao revestimento metálico e o contato com a amostra, houve uma descarga sobre o termopar, mascarando a medida de temperatura.

## B) TESTE 02 - Isolamento elétrico do termopar

### ☐ Alterações

- ➔ Para impedir que ocorresse descarga sobre o termopar, uma lâmina de mica, muito fina, foi utilizada como isolante elétrico. Dessa forma, o termopar passou a ter um potencial flutuante, não mais fazendo parte do cátodo.
- ➔ Um disco de mica com, aproximadamente, 0,5 mm de espessura foi utilizado para isolar a amostra do espectrômetro de massa.
- ➔ O orifício central da amostra foi reduzido de 1 para 0,6 mm e, em seguida, para 0,3 mm de diâmetro. Dessa forma, pôde-se evitar o “efeito de cátodo oco” observado quando da utilização do orifício de maior diâmetro. Esse efeito cria uma corrente anômala que pode modificar tanto os resultados de espectrometria (modificação da composição química do plasma) quanto os de metalografia da amostra.

Tais alterações permitiram atingir os seguintes parâmetros:

Tabela 4 - Dados do teste 02.

Pressão do Reator	≅ 3,00 Torr
Corrente do Cátodo	≅ 15,0 mA

Tensão do Cátodo	$\cong - 450V$
Temperatura da Amostra	$\cong 240^{\circ}C$

❑ Problemas Encontrados:

- ➔ Aparecimento de arcos voltaicos na região do isolamento (mica) do termopar.
- ➔ Valor de temperatura muito aquém do desejado ( $<$  ou  $= 400^{\circ}C$ ).

C) TESTE 03 - Isolamento térmico da amostra

❑ Alterações:

- ➔ Substituição do disco de mica por um disco de alumina, de espessura 0,68 mm, com o objetivo de melhorar o isolamento térmico entre a amostra e o corpo do espectrômetro.

Tabela 5 - Dados teste 03.

Pressão (Torr)	Tensão (-V)	Corrente (mA)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
2,98	430	22,7	212
2,98	432	22,2	218
3,00	446	24,8	222
3,02	448	24,6	240

❑ Problemas Encontrados:

- ➔ Aparecimento de arcos voltaicos sobre o isolamento de mica do termopar devido às arestas de um rebaixo de encaixe e sobre o fio condutor que polariza a amostra.
- ➔ Não houve aumento de temperatura em relação a montagem anterior.

## D) TESTE 04 - Revestimento do termopar

 Alterações:

- ➔ Introdução do termopar em um invólucro de quartzo, cuja espessura da parede é de, aproximadamente, 0,8 mm, suprimindo-se assim, a lâmina de mica.
- ➔ Adição de um segundo disco de cerâmica, também com 0,68 mm de espessura, para melhorar o isolamento térmico.

Tabela 6 - Dados do teste 04.

Pressão (Torr)	Tensão (-V)	Corrente (mA)	Temperatura (°C)
1,68	310	5,1	28
2,63	352	12.3	94
2.99	365	14.9	121
3.05	399	20.0	165
2.96	423	22.2	193
3.01	452	26.0	227
3.00	466	27.0	235
2.95	501	31.0	279
2.98	510	33.0	303

 Problemas Encontrados:

- ➔ Aparecimento de microarcos sobre o fio condutor, limitando a tensão aplicada à amostra. No entanto, a temperatura atingida passou de 240 para 303°C. Esse aumento pode não parecer, mas é bastante significativo tendo em vista a grande quantidade de calor dissipada pelo espectrômetro.

## E) TESTE 05 - Melhoramento no eletrodo

 Alterações:

- ➔ Substituição do fio condutor de 0,8 mm por um de 1,4 mm de espessura, visando uma maior robustez do eletrodo.
- ➔ Substituição do isolamento de cerâmica do fio condutor por um tubo de quartzo, para facilitar a limpeza e diminuir a degasagem.

Tabela 7 - Dados do Teste 05.

Pressão (Torr)	Tensão (-V)	Corrente (mA)	Temperatura (°C)
1.51	308	3.0	23
1.97	382	8.7	90
2.30	381	10.0	124
2.48	410	14.6	163
2.52	442	17.5	204
2.56	454	18.7	224
2.60	471	21.0	265
2.63	485	22.8	274
2.65	498	24.8	295
2.61	534	26.0	328
2.62	558	28.2	364
2.64	590	33.5	416
2.65	593	35.0	432

#### ❑ Problemas Encontrados:

- ➔ Aparecimento de microarcos sobre o fio condutor e sobre o isolamento do termopar.
- ➔ A tabela 07 mostra o valor máximo de temperatura que foi possível ser atingido, devido a limitações do equipamento. Principalmente da fonte de tensão.

Estes últimos testes mostraram que apesar de haver microarcos em alguns pontos do dispositivo, para a temperatura atingida (432°C), eles não interferem significativamente na estabilidade da descarga. Portanto, podemos assim assegurar que o dispositivo está otimizado dentro das condições oferecidas para a realização do experimento. A comprovação da funcionalidade do sistema pode ser observada a partir dos resultados espectrométricos mostrados a seguir.

## 2.3 Resultados de Espectrometria de Massa

A análise da síntese/desorção das espécies contendo Carbono foi realizada através da técnica de espectrometria de massa. Foram investigadas espécies neutras provenientes do reator durante as etapas do processo de tratamento do material. A montagem experimental proposta por este trabalho mostrou algumas diferenças dos resultados obtidos em estudos anteriores [44]. O que era esperado. Tanto os resultados da nova montagem quanto as comparações com os resultados anteriores são apresentados a seguir.

### 2.3.1 Comparação com Resultados Anteriores

Como já foi mencionado anteriormente, este trabalho tem a finalidade de desenvolver um dispositivo experimental capaz de analisar a região de interface entre o plasma e a superfície da amostra. Podemos observar nas figuras abaixo, que existem diferenças significativas entre os resultados obtidos com o novo dispositivo e os obtidos com a montagem anterior para o estudo da descarbonetação [44]. Estes resultados comprovam a funcionalidade do sistema.

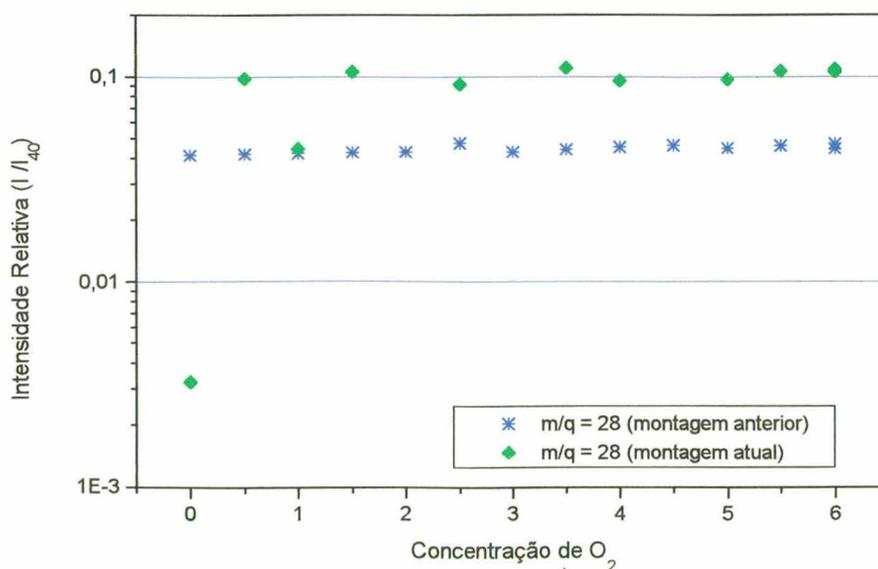


Figura 35 - Comparação entre as duas montagens para medidas de CO, para o aço AISI 1020.

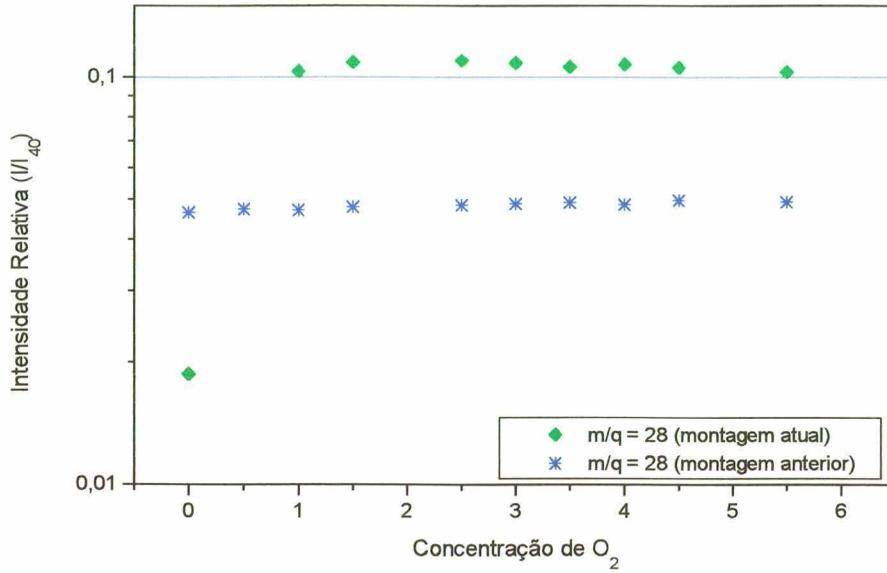


Figura 36 - Comparação entre as duas montagens para medidas de CO, utilizando-se amostra de aço AISI 1045.

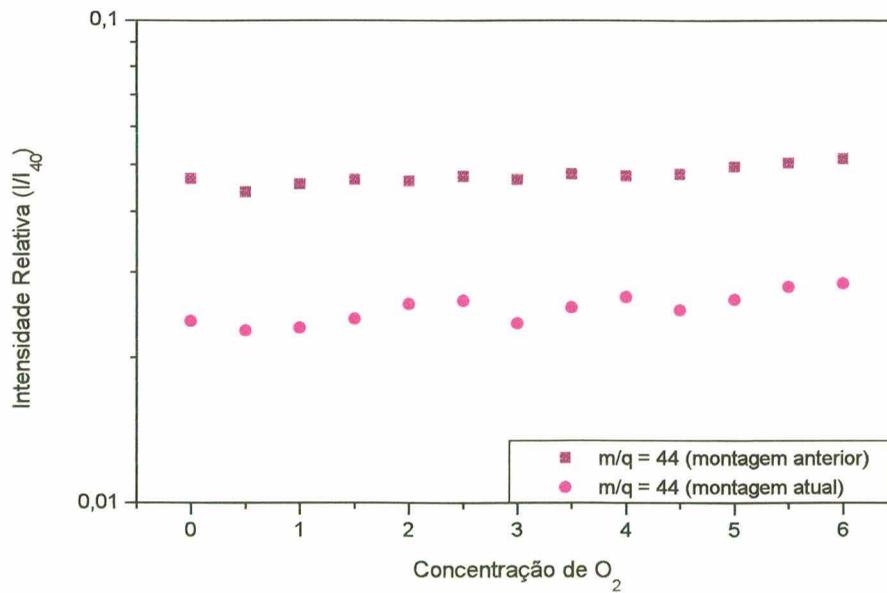


Figura 37 - Comparação entre as duas montagens para medidas de CO<sub>2</sub>, para o aço AISI 1020.

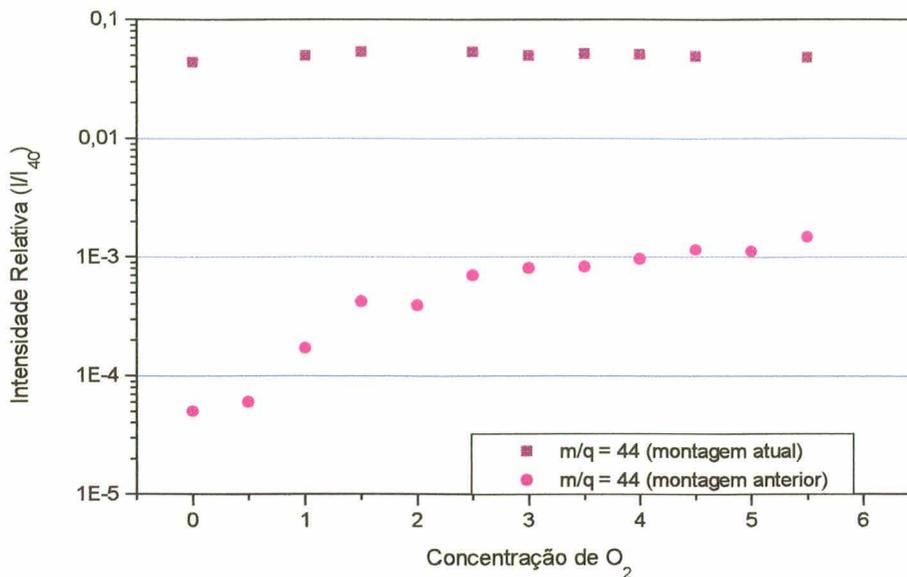


Figura 38 - Comparação entre as duas montagens para medidas de CO<sub>2</sub>, para o aço AISI 1045.

Podemos notar, pelos gráficos das figuras 35 e 36, que existe uma formação muito mais significativa de CO na montagem atual do que na montagem anterior. Enquanto que, para o CO<sub>2</sub>, observa-se uma intensidade maior da curva para a montagem antiga (figuras 37 e 38). Esse fato reforça ainda mais a hipótese de que o CO<sub>2</sub> é formado no plasma. Enquanto que, o CO, é formado na superfície da amostra.

### 2.3.2 Evolução de CO e CO<sub>2</sub> durante o Aquecimento da Amostra

A figura 39 mostra a evolução das espécies CO e CO<sub>2</sub> ao longo do tempo. Este monitoramento foi realizado estabelecendo-se uma energia de 70eV para os elétrons na fonte de íons, procurando atingir o máximo de eficiência de ionização

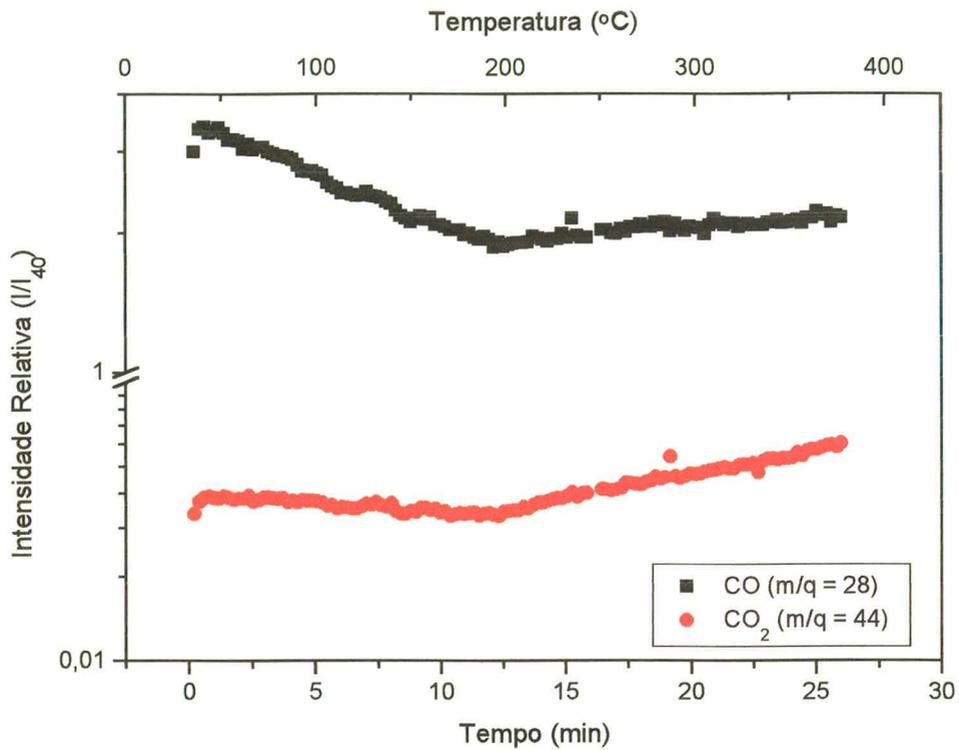


Figura 39 - Monitoramento por EM da evolução de CO e CO<sub>2</sub> durante o aquecimento de uma amostra de aço AISI 1045 em descarga Ar puro, após uma descarga de H<sub>2</sub> puro.

No entanto, para essa energia, podemos encontrar no pico  $m/q = 28$ , tanto N<sub>2</sub> como CO. O espectro mostra um aumento na intensidade da massa 28 a partir de um certo tempo de aquecimento. A mudança no comportamento da curva ocorre em torno de 170°C. Porém, para estas condições de ionização (70eV), as interpretações, sobre a evolução do CO, são limitadas.

Entretanto, o mesmo não ocorre para  $m/q = 44$ . Pois, para este valor de massa, a única espécie prevista é o CO<sub>2</sub>. Podemos perceber que existe um comportamento semelhante entre as duas curvas. Um decréscimo inicial, seguido de um aumento de intensidade. Esse comportamento sugere que estas duas espécies estão vinculadas uma à outra. Ou seja, é possível que a formação de CO<sub>2</sub> dependa da formação de CO, ou vice-versa. Para podermos investigar com mais clareza estas espécies, foram realizados experimentos utilizando a energia de ionização destas duas moléculas. Na figura 40 podemos observar os resultados destas medidas.

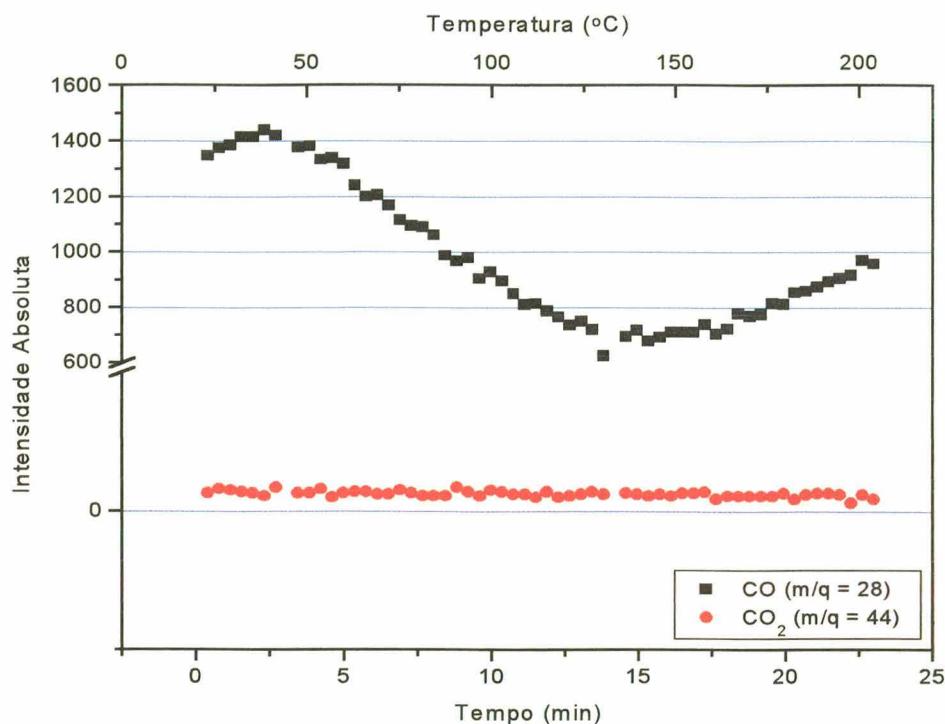


Figura 40 - Monitoramento por EM da evolução de CO e CO<sub>2</sub> durante o aquecimento de uma amostra de aço AISI 1045 em descarga de Ar puro.

As curvas da figura 40 mostram a evolução das espécies quando estabelecida uma energia de 14eV para os elétrons da fonte de íons. Desta forma, podemos garantir que os valores medidos tanto para  $m/q = 28$  quanto  $m/q = 44$ , correspondem, respectivamente, ao CO e ao CO<sub>2</sub>. É possível observar que há um pequeno aumento na intensidade de CO durante o início do processo. É provável que este aumento esteja relacionado com a destruição de uma fina camada de óxido de ferro que é criada na superfície da amostra quando ela é exposta à atmosfera. Apesar de no início do processo estarmos com baixa temperatura, os íons de Ar que incidem sobre a superfície da amostra são capazes de destruir o óxido. Com a destruição do Óxido de Ferro ( $Fe_xO_y$ ) da superfície do material, ocorre a liberação de Oxigênio atômico que pode reagir com o Carbono superficial, formando CO. Pois, mesmo a amostra estando a uma temperatura baixa, existe uma região junto a interface plasma - superfície, onde a temperatura é bastante elevada [9]. Provavelmente, a partir da diminuição na oferta de Carbono dessa região, inicia-se o decréscimo na formação de CO.

A medida que a temperatura da amostra cresce, o processo de difusão do Carbono para superfície é favorecido. Ao mesmo tempo, ocorre um aumento na energia dos íons de Ar que incidem sobre a amostra. Dessa forma, eles são capazes de vaporizar o material, aumentando

a superfície livre. Além disso, com temperaturas mais altas, inicia-se a dissociação da água, aumentando a oferta de Oxigênio atômico. O Oxigênio contido no plasma, pode ser ionizado, incidir sobre a amostra e reagir com o Carbono superficial. Isso acarreta um aumento na intensidade de CO, o qual é observado no espectro.

Com relação ao CO<sub>2</sub>, podemos notar que, dentro da margem de erro experimental, a intensidade permanece constante ao longo do aquecimento da amostra. De fato, a formação de CO<sub>2</sub> depende da formação de CO, como é previsto pelo diagrama de Ellingham. Desta forma, apesar de haver uma diminuição na intensidade, a oferta de CO na atmosfera do reator pode ser suficiente para manter a formação de CO<sub>2</sub> em equilíbrio.

### 2.3.3 Síntese/Desorção de CO e CO<sub>2</sub>

A figura 41 mostra a evolução das espécies investigadas em uma descarga de Ar-O<sub>2</sub> (0-6%), realizada durante os testes preliminares. A energia dos elétrons na fonte de íons era de 14eV. A linha pontilhada vertical, representa o instante em que a descarga foi desligada.

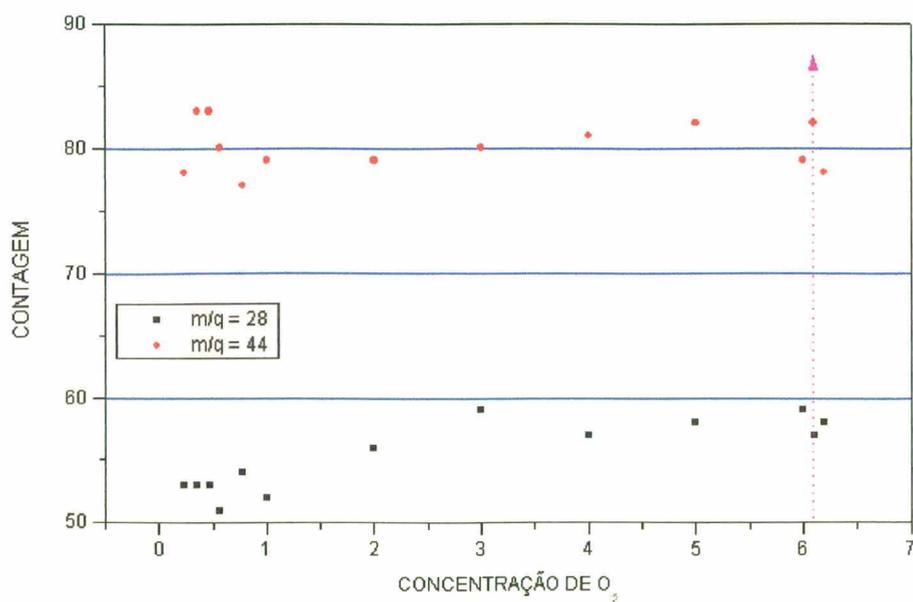


Figura 41 - Evolução de CO e CO<sub>2</sub> para o tratamento de uma amostra de aço AISI 1045 em descarga de Ar-O<sub>2</sub> (0-6%) com temperatura desconhecida.

Podemos notar que existe uma tendência de aumento na intensidade das duas espécies a partir da introdução de Oxigênio na mistura.

Como já foi mencionado, durante estes testes iniciais, não tínhamos conhecimento do valor da temperatura. Porém, apesar de esperarmos que este valor seja baixo no interior da peça, a temperatura na interface é diferenciada. Além disso, a distribuição da temperatura não é uniforme, podendo inclusive, favorecer a descarbonetação do material em determinadas regiões. Por exemplo, a borda do disco que compõe a amostra. Esse efeito é observado na figura 42.



Figura 42 - Aço AISI 1045 tratado em descarga Ar-O<sub>2</sub> (1%), com temperatura desconhecida. (8x25).

Esse pode ser o motivo pelo qual é possível observar o aumento nas intensidades do espectro. Mesmo à baixa temperatura, pode existir difusão de Carbono para a superfície da amostra em alguns pontos.

Na figura 43 temos a evolução de CO e CO<sub>2</sub> em uma descarga de Ar-O<sub>2</sub>(0-6%), para uma temperatura de  $\cong 220^{\circ}\text{C}$ .

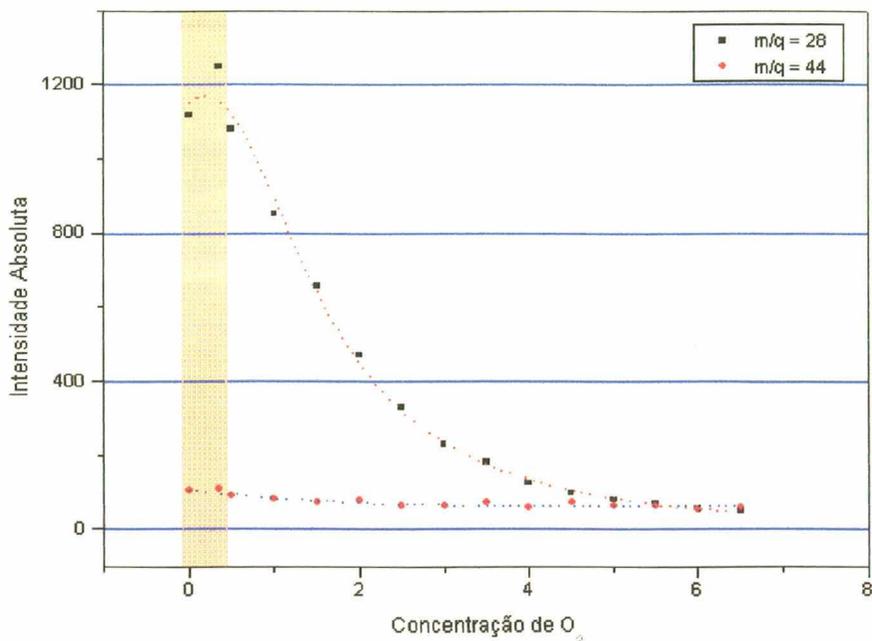


Figura 43 - Evolução de CO e CO<sub>2</sub> para uma amostra de aço AISI 1045. Temperatura de 220°C.

Este gráfico apresenta uma diferença significativa em relação ao gráfico mostrado na figura 41. Enquanto que, no gráfico anterior as duas espécies apresentavam uma tendência de aumento de intensidade a partir da introdução de Oxigênio na descarga, na figura 43 observamos essa tendência somente entre 0 e 0,35% de Oxigênio. É possível que, o tempo gasto para realizar as medidas entre 0 e 1%, seja suficiente para iniciar o processo de oxidação do material. Como a concentração de Oxigênio aumenta ao longo do tempo, mais intenso é o crescimento da camada de óxido. O mesmo ocorre na amostra da figura 41, porém, mais lentamente. A alta temperatura da interface e a incidência dos íons de Argônio sobre a superfície podem retardar o processo de oxidação.

Em relação ao CO<sub>2</sub>, podemos notar que ele acompanha a evolução do CO, decrescendo com o passar do tempo. A princípio, a hipótese de que a espécie CO<sub>2</sub> é formada no plasma a partir do CO, proveniente da superfície, ainda se mantém. Pois, ao mesmo tempo que não possuímos resultados que comprovem essa hipótese, também não temos resultados que nos obriguem a descartá-la.

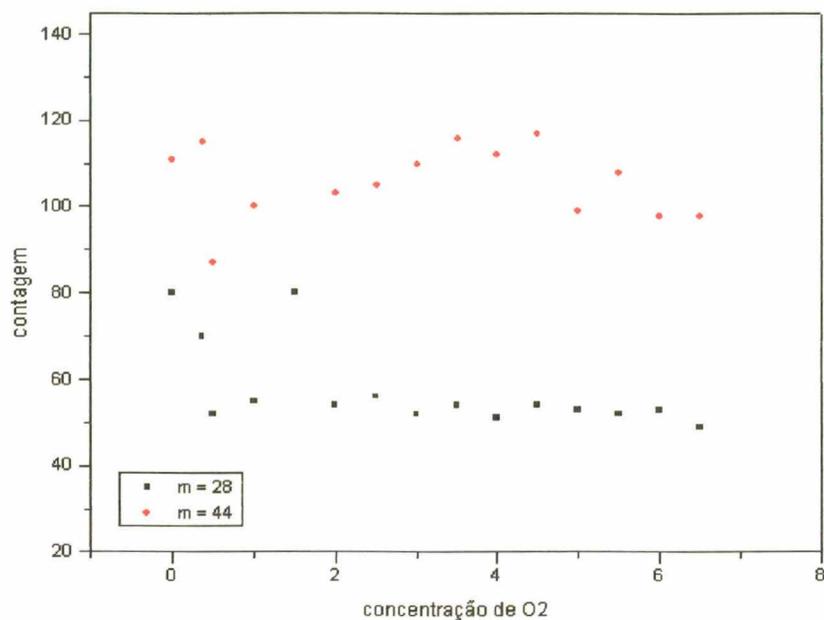


Figura 44 - Evolução de CO e CO<sub>2</sub> para uma amostra de aço AISI 1045.

Temperatura de 420°C.

A figura 44 mostra o comportamento das espécies investigadas, quando a temperatura da amostra é da ordem de 400°C. Neste experimento a energia dos elétrons na fonte de íons também é de 14eV. No entanto, o tratamento da amostra foi realizado após uma descarga de H<sub>2</sub> puro. A descarga de H<sub>2</sub> é muito utilizada, em processamento de materiais por plasma, para desoxidar a superfície do material antes do tratamento superficial. Desta forma, existindo um filme de Óxido de Ferro na superfície da amostra no início do processamento, este será reduzido. Também é um fato, que o Hidrogênio possui uma grande afinidade com o Carbono, resultando em espécies do tipo CH<sub>x</sub> (x = 1, 2, 3...) [9,24].

Podemos tentar explicar o comportamento tanto do CO e do CO<sub>2</sub>, na figura acima, através da seguinte hipótese:

- a descarga de H<sub>2</sub>, realizada no início do processo, reduz o óxido muito rapidamente devido a pequena espessura da camada. Após a camada de óxido ser eliminada, uma grande quantidade de carbono do material é removido na forma de espécies do tipo CH<sub>x</sub>, deixando uma camada muito descarbonetada na superfície da amostra. Dessa forma, quando inicia-se o tratamento térmico da peça, com Oxigênio, já não existe carbono na superfície da amostra que possa evidenciar a formação de CO. No entanto, existe no plasma, espécies CH<sub>x</sub> que contém Carbono e podem reagir com o Oxigênio que está sendo introduzido, formando CO<sub>2</sub>,

além de OH e talvez H<sub>2</sub>O. Ao mesmo tempo, uma camada de óxido é formada na superfície da amostra impedindo a saída do Carbono e limitando a formação de CO.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho concluiu-se que:

- O sistema experimental desenvolvido pode ser utilizado na investigação de espécies existentes na interface, pois apresentou resultados significativos em relação a medidas feitas no plasma.
- Além de permitir a análise das espécies na região da interface plasma-superfície, o sistema possibilita a vaporização do material da amostra.
- O isolamento térmico utilizado, pode ser melhorado tendo em vista que a área entre a amostra e a cerâmica é grande e causa dissipação de calor muito intensa pela sonda do espectrômetro de massa.

Em relação a evolução de CO e CO<sub>2</sub> podemos concluir que:

- Evidencia-se a formação de CO na superfície da amostra, mesmo a baixas temperaturas. O que não era possível na montagem anterior.
- A incidência de íons sobre a amostra, vaporiza o material e aumenta a superfície livre em contato com o plasma, favorecendo a formação de CO.
- Em temperaturas mais altas (~ 400°C), a região descarbonetada é pouco evidente pois, para essa condição, a difusão do Carbono já é bastante acentuada e a formação de óxido na superfície da amostra é muito mais significativa.
- O Oxigênio não é a melhor ferramenta para o estudo da descarbonetação. Pois, além de formar uma camada de óxido sobre a superfície da amostra, que impede a saída do Carbono, aparece em concentrações muito pequenas em tratamentos de materiais por plasma.
- O estudo sobre a descarbonetação de aços, durante tratamentos superficiais por plasma, pode ser muito mais significativo quando utilizada misturas gasosas contendo Hidrogênio. Pois, esse tipo de descarga, além de oferecer condições para formação de espécie de grande afinidade com o Carbono, são muito usadas para desoxidação da amostra.
- A presença de Hidrogênio na descarga, resulta numa região descarbonetada muito mais evidente do que a observada com a presença de Oxigênio.

A utilização do dispositivo experimental apresentado neste trabalho, mostrou que é possível aplicar a espectrometria de massa na investigação dos processos que ocorrem na superfície da amostra. Para que este tipo de estudo possa ser realizado utilizando a montagem apresentada, algumas alterações devem ser feitas:

- deve-se desenvolver um sistema de isolamento térmico que mantenha a amostra o mais próximo possível da sonda, porém com a menor área de contato possível;
- substituir o termopar por outro dispositivo que permita medir a temperatura com maior eficiência. Uma sugestão para este caso são os sensores de Platina ou mesmo técnicas espectroscópicas;
- construção de um reator que comporte somente a sonda do espectrômetro, diminuindo assim, o tempo de bombeamento do sistema;
- reduzir a grande quantidade de água adsorvidas às paredes do reator e também do espectrômetro de massa.

As alterações propostas acima, permitirão que o dispositivo sirva de base para construção de sistemas experimentais específicos para estudos de espécies neutras durante a interação do plasma com a superfície do material. Por exemplo, a análise de composição em profundidade de elementos em ligas metálicas; verificação de modelos propostos para a nitretação por plasma; determinação de parâmetros que melhorem a eficiência da desoxidação de materiais através da descarga de  $H_2$ , determinação de parâmetros que favoreçam a incorporação de elementos ao material.

## APÊNDICE A

### 1. ANALISADOR QUADRUPOLO

Em espectrometria de massa utiliza-se a razão entre a massa e a carga ( $m/q$ ) de uma espécie para sua identificação. Esse tipo de análise é realizado através de um dispositivo conhecido como analisador de massa do tipo quadrupolo [47].

Basicamente, este tipo de analisador consiste em quatro barras metálicas, sob as quais são aplicados simultaneamente campos elétricos alternados e contínuos. A combinação destes campos elétricos estabelece condições para que os íons selecionados possam atravessar o quadrupolo. Os íons que não selecionados, modificam a sua trajetória colidindo com a parede do quadrupolo. Na figura abaixo apresentamos uma representação de um quadrupolo.

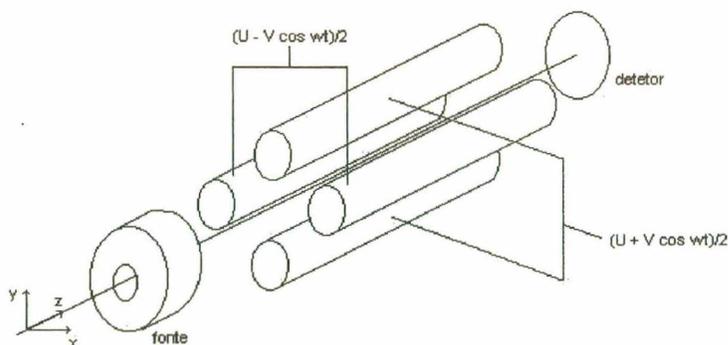


Figura 45 - Analisador Quadrupolo [48].

O processo de seleção dos íons é estabelecido pelas condições de potenciais aplicados, freqüência de um potencial  $rf$  e valor de massa e carga do íon. Cada partícula que é submetida a distribuição de potencial no interior do quadrupolo, descreve uma determinada trajetória. Se as condições forem favoráveis, os íons selecionados podem sofrer pequenas oscilações durante a sua trajetória e atingir o detetor na saída do quadrupolo. No entanto, para aqueles íons em que as condições impostas não são favoráveis, a amplitude de oscilação é aumentada e eles acabam por colidir com os eletrodos do quadrupolo. É possível encontrarmos na literatura a forma do campo elétrico e as equações gerais de movimento das partículas no interior do quadrupolo [48,49].

As soluções numéricas para as equações que regem a trajetória de cada íons, estabelecem a existência de regiões de estabilidade matemática onde é possível conduzir essa

espécie até o detetor. Na figura 46 apresentamos um diagrama onde podemos observar a região de estabilidade para alguns valores de massa.

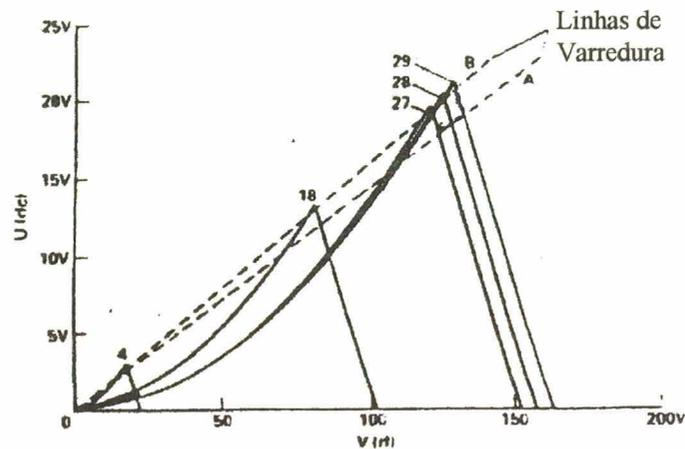


Figura 46 - Diagrama de estabilidade (rf e dc) [48].

Na figura acima, podemos observar dois tipos de busca realizada pelo analisador. Uma determinada massa só será transmitida pelo analisador, se as tensões relacionadas a ela estiverem abaixo da linha de busca. A linha A, intercepta grandes porções de regiões de estabilidade sucessivas, não permitindo a diferenciação entre as massas.

A linha B, que segue paralela aos picos das regiões de estabilidade, determina picos de largura praticamente iguais. Desta forma, o espectro de massa apresenta uma boa resolução.

## 2. MULTIPLICADOR DE ELÉTRONS

Dentre os vários métodos usados em espectrometria de massa para análise de íons, o que utiliza multiplicadores de elétrons é o mais comum [51,52].

O multiplicador de elétrons é um dispositivo que contém superfícies com alto poder de emissão de elétrons secundários, quando golpeadas por alguma partícula (íons positivos ou negativos, elétrons ou fótons) [52,53]. Os dois tipos de multiplicadores de elétrons mais usados são os de dinodos discretos e os de superfície contínua, chamados de Channeltron (CEM).

Cada partícula que incide no multiplicador arranca pelo menos 1 elétron de sua superfície, que é acelerado e colide novamente arrancando outros elétrons. Esse processo se repete por toda a extensão do multiplicador e gera um efeito cascata, produzindo uma corrente

de elétrons que é medido na saída do dispositivo. Na figura 47 apresentamos uma representação da produção dos elétrons em um multiplicador.

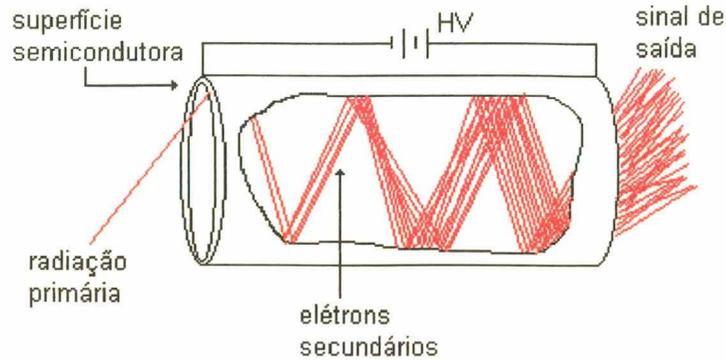


Figura 47 - Multiplicador de elétrons [53].

Entre uma extremidade e outra do CEM é aplicada uma diferença de potencial de alguns KV, gerando um campo elétrico que orienta o feixe eletrônico no interior do multiplicador.

A pressão de operação de um multiplicador está na ordem de  $10^{-6}$  Torr. Isso porque à pressões maiores, podem ocorrer arcos voltaicos no interior do multiplicador, comprometendo assim sua estrutura, além de um aumento significativo no ruído do sinal. Na figura 48 apresentamos um multiplicador do tipo Channeltron utilizado pelo espectrômetro de massa SXP ELITE 600.

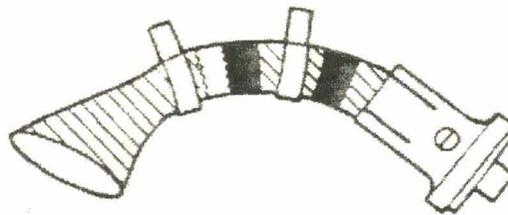


Figura 48 - Multiplicador tipo Channeltron [54].

A curvatura no multiplicador tem a finalidade de reduzir um determinado tipo de ruído no sinal medido que é chamado de Ion Feedback [54].

O *Ion Feedback* é um fenômeno que ocorre devido a ionização do gás residual pelo feixe de elétrons que sai do multiplicador. Os íons gerados desta forma, penetram no multiplicador devido ao campo elétrico favorável, atingido a parede e emitindo elétrons secundários. Desta

forma, distorcendo o sinal que está sendo medido, além de formar depósitos sobre a superfície do multiplicador que acabam por diminuir a vida útil do dispositivo.

### 3. FONTE DE ÍONS

Vários modelos de fontes de íons são utilizados por E.M.. O espectrômetro de massa SXP ELITE 600 usa uma fonte de íons com simetria radial como é mostrado na figura 49.

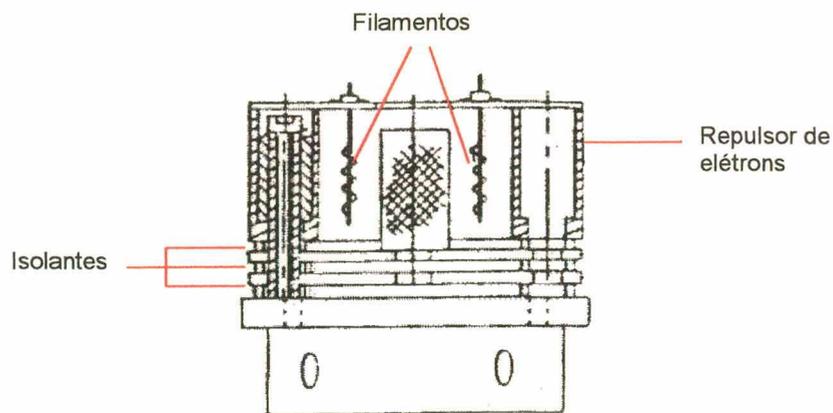


Figura 49 - Fonte de íons com simetria radial (RGA) [48].

Os ionizadores mais comumente adotados em espectrometria de massa, possuem filamentos que, quando aquecidos, emitem elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial estabelecida entre o filamento e um eletrodo central da fonte. Este eletrodo é constituído por uma malha metálica que permite a passagem dos elétrons pelo seu interior, aumentando assim o grau de ionização na fonte.

Neste tipo de dispositivo são formados íons, positivos e negativos, por impacto eletrônico. No entanto, a quantidade de íons negativos formados é muito menor que a quantidade de íons positivos (em torno de  $10^4$  vezes menor). Além disso, devido a distribuição de potenciais na fonte, estes íons acabam se perdendo na parede do ionizador. Com isso, não influenciam no sinal medido.

Algumas lentes eletrostáticas são colocadas na parte inferior do ionizador e têm a finalidade de direcionar o feixe de íons para o quadrupolo.

A diferença de potencial normalmente estabelecida entre o filamento e o eletrodo central da fonte é de 70 V, que determina a energia ótima para a ionização da maioria dos gases.

## ANEXO

# 1. DECARBURIZATION DURING SPUTTERING IN STEELS IN A DC GLOW ELECTRICAL DISCHARGE

**Paola Egert\*, Allan Seeber, Carlos V. Speller and Ana Maria Maliska**

Departamento de Engenharia Mecânica-LABMAT, Universidade Federal de Santa Catarina  
88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

E-mail: speller@labmat.ufsc.br - Phone: (55-48) 234-0084; Fax: (55-48) 234-0059

*Mass spectrometry enables the study of steel decarburization when it is submitted to plasma surface treatment. Here carbon depletion was analyzed by conventional metallographic techniques and by gaseous mass spectrometry through CO<sub>2</sub> formation. A correlation between CO<sub>2</sub> formation and carbon depletion was found in different steel samples treated in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub> mixtures.*

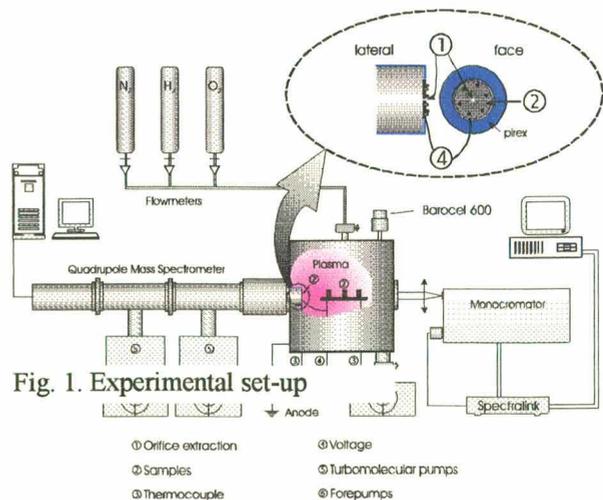
### 1. Introduction

Plasma nitriding is an efficient surface treatment process for the hardening of steel. During the investigation of the nitriding process in our laboratory we found that CO<sub>2</sub> was always formed during the experiments. In a recent study [1] of the influence of O<sub>2</sub> impurities in the nitriding process, it was suggested that formation of CO<sub>2</sub> could contribute to oxygen depletion in the system, which would reduce the oxidation of the surface layer. Decarburization is observed in some conditions when steel samples are submitted to surface treatment by plasma, whether oxygen is present or not. However, the formation of CO<sub>2</sub> implies carbon reactions, which in turn involves the treated material. This fact led us to investigate the carbon depletion in different steels used in nitriding processes. In the present work the carbon depletion was evaluated by mass spectrometry, through CO<sub>2</sub> formation and corroborated by microstructural analysis of the materials.

### 2. Experimental

Plasma nitriding is usually realized in a gaseous atmosphere of nitrogen at low pressure (approx. 3 Torr), where a potential difference is applied between two electrodes: the sample to be treated constitutes the cathode itself, and the chamber wall is grounded (anode). AISI 1020, 1045, 1080 and 4340 steels were treated in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub> at a temperature of 500°C and analysed by optical microscopy, scanning electron microscopy and a X-ray energy dispersive microprobe. A mass spectrometer coupled to the plasma chamber was used to monitor the neutral

composition of the plasma during the treatment time. The system was used in two configurations. In one, the sample was placed about 2 cm from the extraction orifice of the mass spectrometer. Thus, species formed in the bulk of the plasma and, to a lesser extent, from the plasma-cathode interface were detected. In the second



configuration, the mass spectrometer orifice itself served as the sample, thus leading to an increase of the concentration of detected species from the plasma-cathode interface.

### 3. Results and Discussion

#### Plasma Influence

It was observed that steel decarburization involves interactions between the plasma itself and the sample surfaces. At 500°C, only the surfaces which interact with the plasma were decarburized. This was corroborated through metallographic analysis of the samples (fig. 2).



Fig. 2a. Plasma-surface interaction in Ar-O<sub>2</sub>. Decarburization process is shown on top surface of AISI 1045 sample.

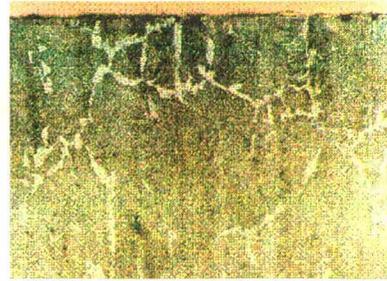


Fig. 2b. No plasma-surface interaction (Ar-O<sub>2</sub>). Top surface is covered by the support. No decarburization is observed in this case.

#### Evidence of Decarburization

In the plasma, the indication of decarburization occurrence is obtained from CO<sub>2</sub> formation when oxygen is introduced in the gaseous mixture (fig. 3). Microstructural analysis of the samples also lead to the same conclusions. That is they show a redistribution of carbon. When the treatment is performed in argon, a carbon depletion is observed in the surface layer, which is a clear indication of a decarburization process (fig. 4a). However, although CO<sub>2</sub> is still observed in the plasma when oxygen is introduced in nitrogen, the effect of decarburization is not detected in the microstructural analysis results (fig. 4b). This suggests that the formation of a nitride layer will constitute a barrier to the dislocation movement of carbon outward to the surface, thus reducing or even interrupting the decarburization process as suggested in a previous work [2]. In fig. 3b the results for AISI 4340 (much used in nitriding processes) show an accentuated reduction of the decarburization rate when compared to AISI 1080 sample (no alloy elements) which should be correlated with nitride layer formation in the AISI 4340 sample.

Initially, carbon is released and diffuses outward, leading to decarburization by sputtering. As the nitride layer is formed, besides the decarburization there is a formation of a carbon-rich zone at the nitriding front as observed by Norastinia [3,4] in an oxygen free mixture of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. In his experiment the microstructural analysis shown that the decarburization rate was independent of the original carbon content. The plasma analysis of CO<sub>2</sub> formation in our experiment led to the same conclusion. Indeed the results in fig. 3b show that in our experiment that for up to approximately 1% O<sub>2</sub> the decarburization rate was also independent of the original carbon content

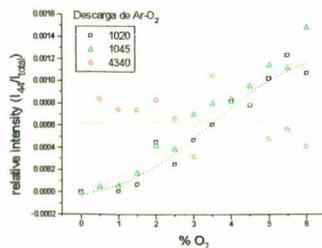


Fig. 3a. Formation of CO<sub>2</sub> in Ar-O<sub>2</sub>

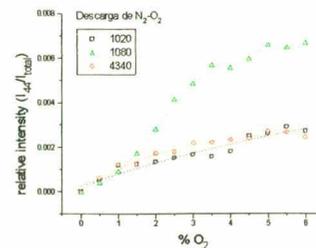


Fig. 3b. Formation of CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>



Fig. 4a. AISI 1045 in Ar-O<sub>2</sub> (6%), 2 hours. Decarburization is shown on left side.

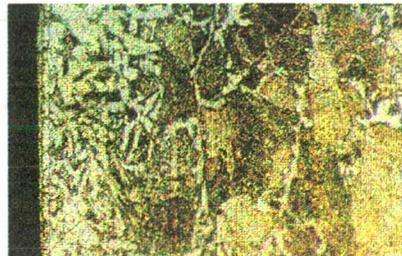


Fig. 4b. AISI 1045 in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (6%), 2 hours.

### Oxygen Influence

In argon, during the electrical discharge, steel decarburization occurs both in the presence and in the absence of oxygen. CO<sub>2</sub> formation is not necessary in order to produce carbon depletion. However the width of the decarburized layer of samples treated in the absence of oxygen is larger than that obtained in the presence of oxygen (Fig. 5).



Fig. 5a. Plasma-surface interaction in Ar-O<sub>2</sub>. Decarburization process is shown on top surface of AISI 1045 sample.



Fig. 5b. Plasma-surface interaction in Ar. Decarburization process is shown on top surface of AISI 1045 sample.

This different behaviour of carbon with or without the presence of oxygen can be explained by scanning electron microscopy analysis. SEM analysis showed the presence of an oxide layer on the surface of samples treated in Ar-O<sub>2</sub> mixtures (Fig. 6b) and in this oxide layer an accumulation of carbon. This suggests that the oxide layer constitutes a barrier to the escape of carbon, thus reducing the decarburization process. However, in pure argon the oxide layer is not observed (Fig. 6a).

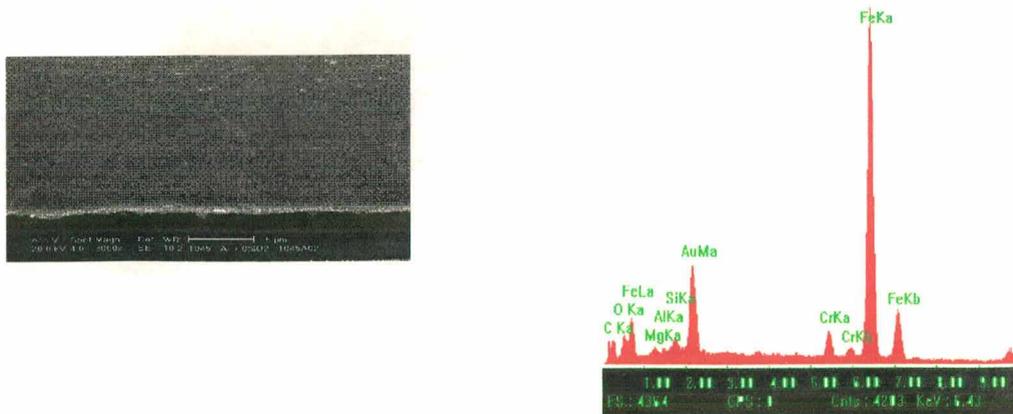


Fig. 6a. AISI 1045 in Ar. Optical micrograph (left side) and electron dispersive spectrum (right side) showing residual oxygen and very little carbon close to the surface limit.

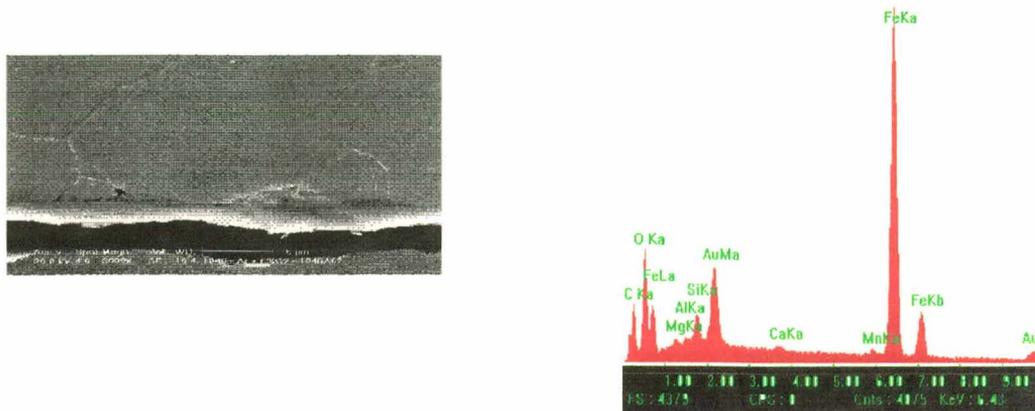


Fig. 6b. AISI 1045 in Ar-O<sub>2</sub>. Optical micrograph (left side) and electron dispersive spectrum (right side) showing oxygen from the oxide layer formed, as well as carbon accumulated close to this layer.

### Summary

- The analysis of the plasma by mass spectrometry has proved to be a complementary tool with regard to the study of decarburization processes in steels. Evidence of decarburization by plasma was obtained through the study of CO<sub>2</sub> formation
- Decarburization was independent of the presence of oxygen. When oxygen is present it leads to CO<sub>2</sub> formation.
- When either an oxide or a nitride layer is formed, the rate of decarburization is reduced.
- For low O<sub>2</sub> concentrations, the decarburization rate was independent of the original carbon content, in agreement with previous work of Norastinia. For higher concentrations, an oxide layer is formed, which constitutes a barrier to the decarburization process.

### References

- [1] A.M. Maliska, P. Egert, A.R. Souza, C.V. Speller and A.N. Klein: *J. Mat. Sc.* (1997), in print.
- [2] C.V. Speller, P. Egert and A.M. Maliska. *3rd International Conference on Reactive Plasmas*, ed. by K. Tachibana & Y. watanabe. Nara, Japan, 1997. p. 313-14.
- [3] M.A. Norastinia: *Proc. Conf. High Performance Ceramic Films and Coatings*, ed. P. Vincenzini (Elsevier, NY, 1991) p. 429.
- [4] Y. Sun and T. Bell. *Mat. Sci. & Eng. A140*, 1991, 419-34.

\* This work was partially supported by FINEP PADCT 54910351.00 and CNPq 523300/94-8 (Brazil).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FONTANA, L.C.; Nitretação lônica de Aços de Baixo Carbono. Dissertação de Mestrado. Univ. Fed. de Santa Catarina (1991).
- [2] BÉJAR V., M. A.; GONZALES, P.J.; Nitruración Ionica dei Acero S.A.E. 4140. Proc. IX Cong. Bras. Eng. Mec., Florianópolis, BRA. 1987. 1092-1096.
- [3] LAWALL, I.T.; Otimização dos Parâmetros de Processo na Nitretação lônica do aço ABNT 4340. Dissertação de Mestrado. Univ. Fed. de Santa Catarina (1993).
- [4] FEWELL, M.; BALDWIN, M.; COLLINS, G.; Rf Plasmas as a Medium for the Nitriding of Steels. 3rd Inter. Conf. on Reactive Plasmas/14th Simp. on Plasma Processing, Japão, Jan (1997).
- [5] JINDAL, P.C.; Ion Nitriding of Steels. J. Vac. Sci. Technol.. 15 (2) march/april 1978. 313-317.
- [6] SPALVINS, T.; Frictional and Structural Characterization of Ion-Nitrided Low and High Chromium Steels. J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.3, No.6, . nov./dec 1985. 2329-2333.
- [7] HUDIS, M.; Study of Ion-Nitriding. J. Appl. of Phys., Vol.44, No.4, april 1973. 1489-1496.
- [8] TIBBETS, G.G.; Role of Nitrogen Atoms in Ion-Nitriding. J. Appl. of Phys., Vol.45, No.11, november 1974, 5072-5073.
- [9] MARCHAND, J.L.; ABLITZER, D.; MICHEL, H.; GANTOIS, M.; Plasma Nitriding: An Analysis of Physico-Chemical Mechanisms at the Plasma/Solid Interface. Proc. Int. Conf. on Ion Nitriding, T. Spalvins, ed. ASM Metals Park, OH, 1986, pp.53-60.
- [10] KÜHN-A., I.; MUZART, J.L.R.; CATONI, V.; CHIMELLO Jr., O.; Efeitos da Microestrutura sobre as Características da Camada Nitretada por Plasma de Aços de Alta Resistência Mecânica. 50º Cong. Anual da ABM, São Pedro, S.P., agosto 1995.
- [11] INAL, O.T.; OZBAYSAL, K.; METIN, E.S.; PEHLINVANTURK, N.Y.; A Review of Plasma Surface Modification: Process, Parameters, and Microstructural Characterization. Proc. of ASM's 2nd Int. Conf. on Nitriding/Carburizing, USA, 1989, 57-65.
- [12] GRONING, P.; NOWAK, S.; SCHLAPBACH, L.; Surface Modifications of Nitrogen Plasma-Treated Stainless Steels. Applied. Surface Sci., 64:265-273 (1993).
- [13] SHI LI; MANORY, R. R.; Surface Morphology and Compound Layer Pores of Plasma Nitrocarburized Low Carbon Steel. Metall. And Mat. Tans. A, Vol.27A, Januray (1996).
- [14] SHEWMOM, P. G.; Diffusion in Solids. MacGraw-Hill. New York (1963).
- [15] RED-HILL, R. E.; Princípios da Metalurgia Física; Ed. Guanabara, 2ed, Rio de Janeiro (1982).

- [16] KUCERA, J.; MILLION, B.; STRANSKY, K.; VRESTAL, J.; Concentration Dependences of the Diffusivity of Carbon in ( $\gamma$  - Fe)-C and in Ni-C Solids Solutions. *Materials Science and Engineering*, A110 (1989). 209-216.
- [17] REMBGES, W.; LÜHR, J.; Plasma (Ion) Carburizing, Applications and Experiences. *Proc. of ASM's 2nd Int. Conf. on Nitriding/Carburizing, USA, 1989*, 235-243.
- [18] STICKELS, C.A.; Analytical Models for the Gas Carburizing Process. *Metallurgical Transactions B*, Vol. 20B, August (1989).
- [19] GOLDSTEIN, J.I.; MOREN, A.E.; Diffusion Modeling of the Carburization Process. *Metallurgical Transactions A*, Vol. 9 A, November(1978).
- [20] BROKMAN, A.; TULER, F. R.; A Study of the Mechanisms of Ion Nitriding by the Application of a Magnetic Field. *J. Appl. Phys.* 52(1), January (1981).
- [21] SZASZ, A.; FABIAN, D.J.; Nitriding of Stainless Steel in an RF Plasma. *J. Appl. Phys.* 66(11), December (1989).
- [22] YAHIA, M. S.; BILGER, Ph.; Use of Thermogravimetry for the Study of Carbonitriding Treatment of Plain Carbon steel and Low alloy Steel. *Mat. Sc. Forum*, Vols. 163-165 (1994), pp.233-238.
- [23] SPELLER, C.V.; EGERT, P; MALISKA, A.M.; A Mass Spectrometry Study of the Influence of Oxygen in a Plasma Nitriding Process: Steel Decarburization and CO<sub>2</sub> Formation. *3rd Inter. Conf. on Reactive Plasmas/14th Simp. on Plasma Processing, Japão, Jan (1997)*.
- [24] FERREIRA, N.G.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; LEITE, N.F.; Actinometria em Plasma Reativo no Processo de Síntese de Diamante CVD. *Rev. Bras. de Vácuo*, Vol. 1/2, pg 27-31, 1996.
- [25] EGERT, P.; SEEBER, A.; SPELLER, C.V.; MALISKA, A.M.; Decarburization during Sputtering in Steels in a DC Glow Electrical Discharge. *11th Int. Coll. on Plasma Processes*, may, 1997.
- [26] BOENING, H. V.; *Plasma Science and Technology*. Cornell University Press, New York (1982).
- [27] MASON, R.S.; ALLOTT, R.M.; The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow Discharge by Fast Neutrals. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27(1994). 2372-2378.
- [28] STRAATEN, M. van; GIJBELS, R.; Fundamental Aspects of an Analytical Glow Discharge. *Appl. of Plasma Source Mass Spec. II*, Royal Soc. of Chem, pg 131-139, (1992).
- [29] CHAPMAN, B.; *Glow Discharge Processes*. Wiley, New York, (1980).
- [30] JONES, C. K. et al; *Ion Nitriding. Heat Treatment'* 73, London 71-79 (1975).
- [31] WHITE, F. A.; *Mass Spectrometry in Science and Technology*. Wiley, New York (1968).

- [32] DAVIS, R.; FREARSON, M.; Mass Spectrometry. Analytical Chemistry by Open Learning. Wiley (1992).
- [33] ADAMS, F.; GIJBELS, R.; Van GRIEKEN, R.; Inorganic Mass Spectrometry. Chemical Analysis, Vol. 95. Wiley (1988).
- [34] MÄRK, T.D.; HELM, H.; Mass Spectrometry as a Technique for Studying Atomic Properties of Low Pressure Plasma (Particle Extraction and Detection System). Acta Phys. Austriaca 40 (1974). 158-180.
- [35] CUBORN, J.W.; A System for Determining the Mass and Energy of Particles Incident on a Substrate in a Planar Diode Sputtering System. The Review of Scientific Instruments, Vol. 41, No. 8. August (1970).
- [36] JAKUBOWSKI, N.; STUWER, D.; VIETH, W.; Glow Discharge Mass Spectrometry with Low Resolution Principles, Properties and Problems. Fresenius Z. Anal. Chem. 331: 145 - 149 (1988).
- [37] PICHILING, M.; MASON, R. S.; Depth Profiling Study of Scale Formed on High Si Content Steels Using GDMS. Applications of Plasma Source Mass Spectrometry II, The society of Chemistry, Cambridge (1993).
- [38] HARRISON, W. W.; Glow Discharge Mass Spectrometry. Chemical Analysis, Vol. 95, Ed. Wiley, NY.
- [39] TAKAHASHI, T.; SHIMAMURA, T.; Determination of Zirconium, Niobium and Molybdenum in Steel by Glow Discharge Mass Spectrometry. Anal. Chem., Vol.66, No.19, October 1, 1994. 3278-3280.
- [40] JENETT, H.; Sputtered Neutrals Mass Spectrometry. Institut Fur Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie. Publicação Interna do ISAS.
- [41] GRAY, A. L.; Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry. Chemical Analysis, Vol. 95. Ed. Wiley, NY.
- [42] DUNOD; Electronic Cross-Section Macroscopic Coefficients. (1971).
- [43] RAPP, D.; GOLDEN-ENGLANDER, P.; Total Cross Sections for Ionization and Attachment in Gases by Electron Impact. The Journal of Chemical Physics, Vol. 43, N. 5. September (1965).
- [44] EGERT, P.; Estudo de Descargas Elétricas para Tratamentos de Superfícies Metálicas por Técnicas de Espectrometria de Massa. Dissertação de Mestrado. Univ. Fed. de Santa Catarina (1995).
- [45] CORNU, A.; MASSOT, R.; Presses Universitaires de France, 1966, 1er additif 1967, Tome 1, pp. 343 - 430.
- [46] NIST, valores fornecidos pela espectroteca do instrumento, extraídos do manual de referências do NIST.

- [47] MAO MING, F.; LECK, J. H.; The Quadrupole Mass Spectrometer in Pratical Operation. *Vaccum*, Vol.37, No.8/9 (1987).
- [48] BATEY, J. H.; Quadrupole Gas Analysers. VG Quadrupoles. *Vaccum*, Vol37, No 8/9, 1987, pp 659-663.
- [49] DAWSON, P. H.; The Quadrupole: System Design and Residual Gas Analyser Performance. *J.Vac.Sci. Technol.A*, 4(3), May/Jun (1986).
- [50] YANG, J.; LECK, J. H.; Operation of the Quadrupole Mass Spectrometer in the AC Mode. *Vaccum*, Vol.32, No. 10/11 (1982).
- [51] COLLINS, R.D.; The Use of Electron Multipliers in a Mass Spectrometry. *Vaccum*, Vol.19, No.3. January (1969).
- [52] MCKEOWN, M.; Electron Multipliers. Texto sem referência.
- [53] KURZ, E.A.; Channel Electron Multipliers. Galileo Eletro-Optics Corporations. Publicação interna.
- [54] Chaneltron Electron Multiplier. Handbook of Mass Spectrometry Applications.