

**cbecimat**

11º Congresso Brasileiro  
de Engenharia e  
Ciência dos Materiais

Águas de São Pedro  
11 a 14 de dezembro de 1994

## IMPLANTAÇÃO IÔNICA EM MATERIAIS POR IMERSÃO EM PLASMA

Maria do Carmo de A. Nono\*, Mario Ueda\*\*, Claudemir Stellati\*\*  
e Joaquim J. Barroso\*\*

\*Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS

\*\*Laboratório Associado de Plasma - LAP

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

12201-970 - São José dos Campos, SP

### RESUMO

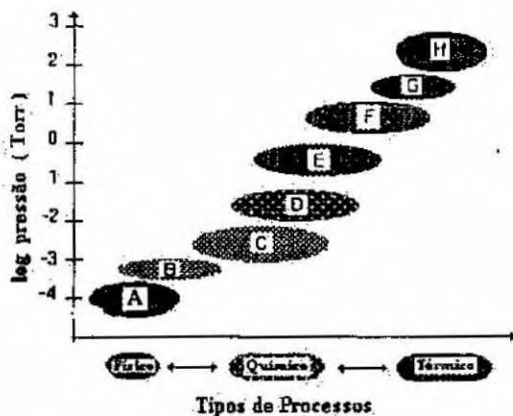
*A produção de materiais através de processos assistidos por plasma tem sido usada para a obtenção de novos materiais com propriedades superiores e inovadoras, levando ao desenvolvimento de novos compostos químicos e processos. Dentre os processos que utilizam a tecnologia de plasma, a implantação de íons na superfície dos materiais tem se destacado por suas crescentes aplicações industriais, como: fabricação de semicondutores, endurecimento de ferramentas, matrizes e metais industriais, produção de superfícies biocompatíveis em implantes e proteção superficial contra corrosão. Por se tratar de um processo atômico, a introdução de átomos na estrutura do material independe das condições termodinâmicas usuais, o que torna possível produzir materiais com propriedades completamente novas em equilíbrio metaestável. Neste trabalho são comentados os mecanismos básicos das modificações superficiais que ocorrem em materiais tratados por este processo. Descreve-se também o estágio de desenvolvimento do sistema de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIP) no LAP-INPE e apontam-se os principais resultados esperados visando o tratamento superficial de bits de ferramentas de corte de aço rápido, de carbeto de tungstênio, de alumina e zircônia. Inédito em termos nacionais, este dispositivo permite o tratamento superficial de peças acabadas e de formas complexas, com excelente homogeneidade superficial, e com ausência de interfaces, mantendo-se a tolerância dimensional em até 1µm.*

### INTRODUÇÃO

O processo de tratamento de materiais assistido por plasma está sendo usado, atualmente, na indústria de alta tecnologia para produzir novos materiais com propriedades extraordinárias e superiores aos tradicionalmente obtidos. A Figura 1 mostra um gráfico que identifica os vários processos utilizados nos dispositivos de plasmas frios para aplicações tecnológicas. Como pode ser observado, o método de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIP) envolve processos estritamente físicos e as implantações são realizadas em baixa pressão[1]. Desta forma, na IIP é possível são evitados os fenômenos complexos que envolvem a química de plasmas e/ou processos térmicos predominantes nas outras técnicas listadas. Neste tipo de implantação de natureza física, os cátions energizados penetram na rede cristalina do material e se difundem formando vários tipos de defeitos pontuais na microestrutura como vacâncias e átomos intersticiais. Neste caso, torna-se pequena a possibilidade de ocorrência de reações químicas ( formação de compostos metálicos e intermetálicos como ligas, nitretos, carbetos, hidretos, dependendo do material do substrato e do cation envolvido). Como o processo de implantação iônica é

atômico (não envolve geração ou consumo de energia térmica), a introdução de cátions na microestrutura do material não depende das condições termodinâmicas usuais. Portanto, torna-se possível obter uma gama de materiais com propriedades inteiramente novas em condições de equilíbrio metaestável. Isto permite a substituição e a inovação tecnológicas de materiais atualmente utilizados na indústria [2], [3].

A principal vantagem da implantação de íons, quando comparada aos processos usuais de modificação de superfícies de materiais, é a ausência de uma interface definida entre a região superficial implantada e o núcleo do material, resultando em uma excelente adesão. Um outro fator importante é que a superfície tratada pela técnica de implantação de íons não sofre uma variação dimensional significativa, podendo ser aplicada em peças prontas, mantendo suas dimensões dentro de tolerâncias que dificilmente excedem 0,0001 mm. A implantação iônica promove a formação de uma camada superficial química e fisicamente homogênea e relativamente fina. No entanto, ocorrem alterações significantivos nas propriedades mecânicas (resistência ao cisalhamento, à fadiga e dureza superficial) e químicas (resistência à corrosão) das superfícies dos materiais tratados[1], [2], [3].



- A - Implantação iônica por imersão em plasma
- B - Etching físico
- C - Etching assistido por bombardeamento de ions
- D - Etching químico
- E - Deposição por plasma e Polimerização por plasma
- F - Processo termoquímico
- G - Sinterização por plasma
- H - Spray de plasma e Plasma de metalurgia

Figura 1. Processos desenvolvidos em diversos métodos de tratamento de materiais assistidos por plasmas e as correspondentes pressões mantidas nos dispositivos [1].

### SISTEMA DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA

Desenvolvida inicialmente na Universidade de Wisconsin (EUA) no final dos anos 80, a principal vantagem da Implantação Iônica por Imersão em Plasmas (IIP) com relação ao método tradicional, advém da possibilidade do tratamento de grandes superfícies com formas irregulares, com baixo custo e, portanto, de grande interesse industrial [4]. Em dispositivos convencionais de implantação de ions com alta energia, um feixe de ions é extraído de uma fonte de plasma. Após serem aceleradas até uma energia desejada, as partículas são então implantadas na superfície da amostra. As correntes típicas utilizadas nestes dispositivos tradicionais são muito baixas (da ordem de microamperes) e a seção transversal do feixe é da ordem de  $1\text{cm}^2$ . Portanto, para se processar amostras com grandes dimensões ou evitar sombras nos casos de amostras não planares, torna-se necessário a utilização de um sistema de rotação da amostra ou de direcionamento do feixe, tornando o processo extremamente caro. Além disso, torna-se necessário considerar o custo do acelerador de ions que é bastante elevado. Em um sistema de IIP, como esquematizado na Figura 2, a amostra a ser submetida à implantação superficial de ions é imersa em um plasma e são aplicados pulsos de alta tensão repetidamente (tipicamente da ordem de 10 a 100 keV e com cerca de 10  $\mu\text{s}$  de duração). Uma bainha de plasma se forma e envolve a amostra, em que o

campo elétrico se conforma adequadamente, acelerando os ions nas direções desejadas, com energias correspondentes às voltagens de polarização aplicadas. Estes ions são, então, implantados na superfície da amostra produzindo modificações nas propriedades superficiais relevantes para uma gama de materiais de interesse industrial, tais como metais, semicondutores, cerâmicas e plásticos.

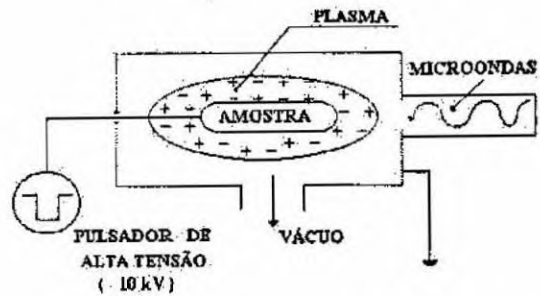


Figura 2. Desenho esquemático do dispositivo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma.

Embora os experimentos realizados em Wisconsin tenham utilizado plasmas gerados por filamentos quentes, produzindo plasmas de baixíssima densidade, existem outras técnicas mais eficientes para a produção de plasma, tais como, aplicação de RF de 2,45 GHz, cuja utilização permite produzir plasmas com densidades da ordem de  $10^{11}\text{ cm}^{-3}$ , com grandes volumes e, conseqüentemente, com aumento da dose de implantação, reduzindo significativamente o tempo de tratamento das peças. Por outro lado, até hoje não foram utilizados campos magnéticos em experimentos com IIP. Pretende-se, com a aplicação de um campo magnético de 800 G, aumentar consideravelmente a quantidade de cátions implantados. Isto porque a aplicação de um campo magnético, além de reduzir o tempo de trânsito dos elétrons, melhora o acoplamento entre o plasma e o campo de RF. Nas Figuras 3 e 4 são mostrados o sistema de IIP em operação no LAP/INPE e o plasma gerado por RF de 500 W em 2,45 GHz, respectivamente.

Inicialmente, pretende-se utilizar várias espécies de cátions ( $\text{N}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He}^+$ ) extraídos de plasmas formados a partir de gases, ions esses que serão implantados na superfície dos materiais, com uma alta energia ( $> 10\text{ keV}$ ).

### MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES TRATADAS

Do ponto de vista tecnológico os aços ferramenta para operações de corte de materiais, fabricação de moldes para conformação e bocais de extrusoras, parecem ser as aplicações mais atrativas à implantação superficial de  $\text{N}^+$ , devido principalmente aos requisitos de alta dureza superficial, baixo coeficiente de atrito e, em certos casos, à alta resistência à fadiga mecânica. Considerando as características do sistema de implantação iônica proposto neste trabalho, é possível promover modificações

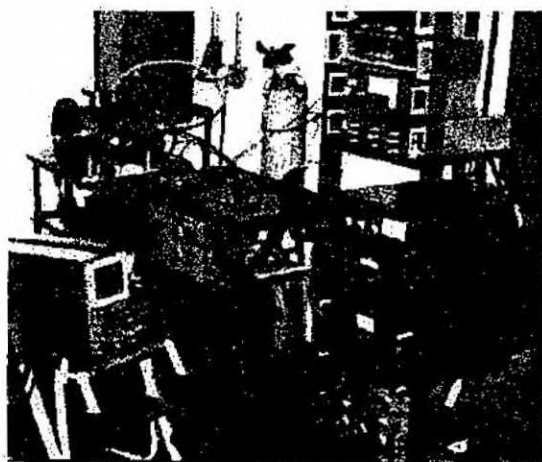


Figura 3. Sistema de Implantação Iônica por Imersão em Plasma construído no LAP/INPE, com plasmas gerados por RF de 500 W em 2,45 GHz.

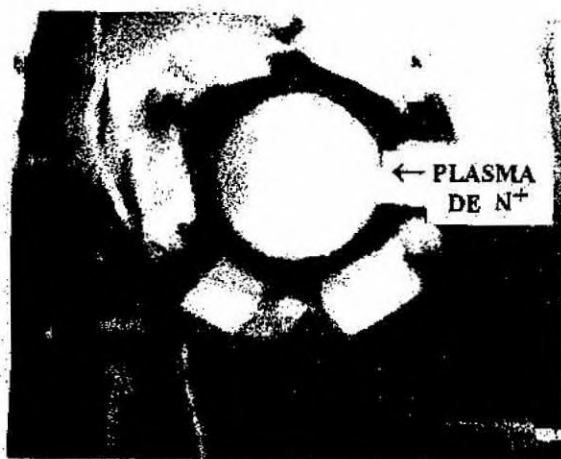


Figura 4. Plasma de nitrogênio (ions  $N^+$ ) gerado por RF de 500 W em 2,45 GHz, em uma pressão da ordem de  $10^{-2}$  Torr.

superficiais em peças acabadas. Podem ser citados exemplos de aplicação desta técnica de implantação de  $N^+$  na indústria automotiva, com o objetivo de melhorar as propriedades superficiais de aços ferramenta: insertos de ferramentas de corte, matrizes para a conformação de ferramentas de corte a partir de pós (ambos aumentam a vida útil da peça em um fator de 10), matrizes para forjamento a quente e extrusão de peças de alumínio, cortadores de anéis de placas metálicas finas (aumento de um fator de 3 na vida útil do material). Uma aplicação muito recente para este tipo de tecnologia consiste em promover modificações superficiais por implantação iônica de cátions em superfícies para permitir a adesão de filmes de diamante para uso com ferramentas de corte para trabalhos em plásticos [2], [3].

Na área de cerâmicas estruturais de alto desempenho para aplicações em situações em que é necessário alta dureza superficial, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade à fratura, como em insertos para ferramentas de corte, pistões para motores de combustão interna, guias-fios para a indústria têxtil, têm sido realizados intensos trabalhos de pesquisa em implantação superficial de íons (como Toyota Central Research and Development Laboratories e Toshiba Ceramics Co. Ltd.) A falha mecânica nos materiais cerâmicos normalmente ocorre sob uma tensão de tração aplicada e, na maioria das vezes, se inicia na superfície do material. Assim, a resistência à fratura de cerâmicas depende fortemente das condições superficiais, especialmente, das falhas e trincas pré-existentes. A preocupação atual, nesta área, tem sido otimizar as técnicas de modificações superficiais já conhecidas e desenvolver novas técnicas. Os materiais cerâmicos policristalinos mais interessantes para estudo de implantação superficial de íons, do ponto de vista tecnológico, são o  $\alpha-Al_2O_3$  e  $ZrO_2$  tetragonal policristalino (TZP). Em trabalhos anteriores, foram obtidos aumentos de 2,2 vezes para a resistência à flexão de  $\alpha-Al_2O_3$ , devido à implantação de 400 keV  $N^+$  e de 1,4 vezes devido à implantação de 800 keV  $Ar^{2+}$ .

A Tabela 1 mostra alguns exemplos de materiais tratados com implantação iônica de  $N^+$ , permitindo a comparação do aumento de vida útil devido a esse tipo de tratamento superficial.

Tabela 1. Metais e cerâmicas de uso industrial e o correspondente aumento na sua vida útil devido à implantação superficial de íons [2], [3], [4], [5].

Materiais	Energia utilizada - íon implantado	Vida útil
Aço inox 304	50 keV - $N^+$	10 x
Aço inox 440-C	40 keV - $N^+$	1,4 x
Aços ferramenta	40 keV - $N^+$	5 x
Aços "maragin"	50 keV - $N^+$	5 x
Titânio e ligas	50 keV - $N^+$	400 x
Liga Ti-6Al-4V	50 keV - $N^+$	5 x
Ferramentas de Co-WC	40 keV - $N^+$	3 x
Cerâmicas de $\alpha-Al_2O_3$	400 keV - $N^+$	2 x
Cerâmicas de Y-PSZ	400 keV - $Ar^+$	1,5 x

Uma caracterização adequada das superfícies submetidas à implantação iônica deve levar em consideração todos os parâmetros importantes para cada aplicação. Para o caso de utilização dos materiais tratados como ferramentas de corte, por exemplo, uma série de características das superfícies devem ser examinadas (e as técnicas adequadas devem ser empregadas): morfologia e topografia da superfície (MEV), alterações na microestrutura da superfície pela formação de compostos metaestáveis e criação de defeitos e estado de tensões superficiais (difração de raios-X e MET), análise química semi-quantitativa da superfície, homogeneidade de implantação e perfil de concentração na seção transversal (EDX, SAS, SIMS) e propriedades mecânicas (dureza, resistências à flexão e ao atrito).

O sistema de Implantação Iônica por Imersão em Plasma construído no LAP/INPE, está projetado para promover, em uma primeira fase, implantação de cátions de plasmas gerados a partir de gases como  $N_2$ ,  $H_2$  e Ar. Estão sendo realizados trabalhos de implantação iônica de  $N^+$  em superfície de alumínio com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão a frio e em temperaturas da ordem de até 300°C, por soluções de ácido cítrico e básicas moderadas. Espera-se aumentar também a resistência ao cisalhamento na superfície deste material.

## CONCLUSÕES

Atualmente os metalurgistas são capazes de implantar qualquer elemento da tabela periódica em qualquer metal, obtendo camadas finas de ligas metaestáveis com propriedades completamente novas. Através do controle da energia dos íons, é possível controlar a profundidade da camada implantada e a composição química superficial do material. O grande interesse da implantação iônica do ponto de vista industrial, é, principalmente, a possibilidade de aumentar a vida útil de certas componentes que são muito difíceis de serem fabricados e de substituídos, através do aumento da resistência a fricção e ao cisalhamento e da resistência à corrosão química.

Por outro lado, torna-se relevante utilizar a implantação iônica para estudos fundamentais em ciência dos materiais. Estudos na formação de microligas têm ajudado no desenvolvimento de novas ligas e permitido uma maior compreensão dos mecanismos de atuação de impurezas e defeitos em metais e de formação de novas ligas metaestáveis.

O sistema de Implantação Iônica por Imersão em Plasma construído no LAP/INPE está sendo usado, inicialmente, para implantação de íons de  $H^+$ ,  $N^+$  e  $Ar^+$  em peças metálicas e de cermets (Co-WC), tanto para pesquisa quanto para desenvolvimento de insertos para ferramentas de corte.

A exemplo de outros Centros de Pesquisa na utilização de tecnologia de plasma para desenvolvimento de novos materiais, este grupo conta com a conjugação de esforços de especialistas em física dos plasmas e em ciência e engenharia dos materiais.

## REFERÊNCIAS

- [1] SHOHET, J.L. Plasma-aided manufacturing. IEEE Trans. on Plasma Science, v.19 n.5 p.725-733, 1991.
- [2] PICRAUX, S.T. Ion implantation metallurgy. Physics Today, p.38-44, Nov. 1984.
- [3] HOCHMAN, R.F. Ion implantation. In: Metals Handbook: Surfaces cleaning, finishing and coatings, v.5, 9<sup>th</sup> ed., Amer. Soc. for Metals, Ohio, 1980, p. 422-426.
- [4] CONRAD, J.R.; RADTKE, J.L.; DOOD, R.A.; WORZALA, F.J.; TRAN, N.C. Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials. J. Appl. Phys., v.62 n.11 p.591-96, 1987.
- [5] ASM Committee on Tooling Materials. Tool Steels. In: Metals Handbook: Properties and selection of stainless steels, tool materials and special purpose metals. American Society for Metals, v.3, 9<sup>th</sup> ed., Ohio, 1980, p.421-47.
- [6] KIOKI, T.; ITOH, A.; NODA, S.; DOI, H.; KAWAMOTO, J.; KAMIGATO, D. Strengthening of  $Al_2O_3$  by ion implantation. J. Mat. Sci. Lett., v.3 p.1099-101, 1984.

## SUMMARY

Plasma Immersed Ion Implantation (PIII) is a new technique which has been optimized to alter the surface properties of materials. It is used for producing new materials with outstanding and superior properties for developing new alloys and processes, as semiconductor fabrication, anti-corrosion coatings, machine tools, metallurgy, electrical and electronic devices, high-performance ceramics, and many other items, in both the high-technology and traditional industries. Since a technique involves unlike a non-thermal process, which is independent of the ordinary thermodynamic constraints, it turns out to be possible to produce materials with compositions never achieved before. One can proceed to study the thin implantation region to determine its structure and properties on a microscopic scale. In this paper we report on the preliminary operation of a Plasma Immersed Ion Implantation system for studying the ensuing surface properties of metallic materials, initially. Unlike other ion implantation techniques our system incorporates an RF plasma source and a plasma confinement magnetic field, where the target is involved fully by the plasma and is pulsed to a high negative voltage.