

MARIA PAULA DE OLIVEIRA CAMPOS CINTRA

**Obtenção e Caracterização de Compósitos de Fibras de Carbono Recobertos Com
Nitreto de Silício para Aplicações Espaciais**

Guaratinguetá
2016

MARIA PAULA DE OLIVEIRA CAMPOS CINTRA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE
CARBONO RECOBERTOS COM NITRETO DE SILÍCIO PARA
APLICAÇÕES ESPACIAIS**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Alberto Lima Santos
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá

2016

Cintra, Maria Paula de Oliveira Campos
C575o Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono recobertos com nitreto de silício para aplicações espaciais / Maria Paula de Oliveira Campos Cintra – Guaratinguetá, 2017.
72 f. : il.
Bibliografia: f. 58-62

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.
Orientador: Prof. Dr. Alberto Lima Santos
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

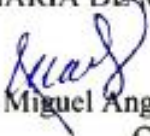
1. Materiais compostos. 2. Fibras de carbono. 3. Nitreto de silício. I.
Título

CDU 620.168

MARIA PAULA DE OLIVEIRA CAMPOS CINTRA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“ENGENHARIA DE MATERIAIS”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Alberto de Lima Santos
Orientador/UNESP-FEG



Dr. Bruno Ribeiro
UNESP-FEG



Msc. Luiza dos Santos Conejo
UNESP-FEG

Dezembro 2016

Agradeço primeiramente aos meus pais, Tarcísio e Ângela, que sempre me apoiaram e ajudaram em meus estudos, procurando garantir o melhor para mim.

Às minhas irmãs, Carolina e Júlia, pelo companheirismo e apoio durante toda a minha vida.

À minha família e amigos, que sempre procuraram me apoiar e incentivar durante a graduação.

Ao Dr. Alberto Lima Santos e ao Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho pela dedicação em me orientar no Trabalho de Graduação, sempre dispostos a doar seus tempos para me ajudar e ensinar.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento e auxílio do projeto.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), que disponibilizou os equipamentos de recobrimento a plasma para a realização desse trabalho.

Aos pesquisadores do Instituto de Pesquisa Alemão (Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V.), que me ensinaram e me ajudaram a realizar a maioria das técnicas de caracterização desse projeto.

Finalmente, aos professores que me ajudaram ao longo do curso de Engenharia de Materiais e do Trabalho de Graduação auxiliando em seu desenvolvimento.

RESUMO

Este trabalho refere-se ao processamento e tratamento superficial de compósitos termoplásticos (PPS/FC) para aplicações aeroespaciais. Após a produção dos compósitos termoplásticos por meio de moldagem por compressão a quente, foi realizada uma deposição de silício em sua superfície utilizando a Deposição Química em Fase de Vapor assistida a Plasma (PECVD). Em seguida, realizou-se o tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP) nas amostras recobertas com silício para a criação da camada de nitreto de silício. Posteriormente, foram realizadas caracterizações das amostras tratadas e não tratadas, por meio das técnicas de: microscopia óptica, microscopia de força atômica, difração de raios-x, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x, nanoindentação e *nano-scratching*. Por meio da análise de todas as caracterizações, concluiu-se que é possível obter uma camada de nitreto de silício sobre o compósito de PPS/FC sem danificá-lo. Este resultado é um passo fundamental e inovador, no cenário internacional, no que diz respeito à aplicação deste material em um ambiente espacial (baixa órbita).

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos avançados. Nitreto de silício. Ambiente espacial. PECVD. IIIP.

ABSTRACT

This work refers to the processing and surface treatment of thermoplastic composites for space applications. After the composites processing, the silicon deposition on its surface was conducted by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). The following step was to perform the Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) on the deposited silicon to create a silicon nitride layer. After this treatment, the characterization of the samples was performed on untreated and treated samples for comparison. Several characterization techniques were conducted, such as: Optical Microscopy, Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), X-ray Diffraction (XRD), Nanoindentation and Scratching. Through the analysis of all the characterizations, it was concluded that it is possible to achieve a silicon nitride layer on the PPS/CF composite without damage it. Concerning the application of this material at space environment (low orbit), this result is fundamental and innovator in an international scenario.

KEYWORDS: Advanced composites. Silicon nitride. Space environment. PECVD. IIP.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	9
1.2 OBJETIVO	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS	11
2.2 COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS	11
2.3 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE	12
2.4 AMBIENTE ESPACIAL: LOW EARTH ORBIT (LEO)	13
2.5 NITRETO DE SILÍCIO	14
2.6 DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE DE VAPOR ASSISTIDA A PLASMA (PECVD)	15
2.7 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR PLASMA (IIP)	16
2.8 TESTE DE DEGASEIFICAÇÃO DE MATERIAIS SOB ALTO VÁCUO - μ CVM	18
2.9 MICROSCOPIA ÓPTICA	19
2.10 MICROSCOPIA DIGITAL	19
2.11 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	20
2.12 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	20
2.13 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)	21
2.14 NANOINDENTAÇÃO	22
2.15 NANO-SCRATCHING	24
3 MATERIAIS	25
3.1 FIBRAS DE CARBONO	25
3.2 POLISULFETO DE P-FENILENO (PPS)	25

3.3 DESMOLDANTE SÓLIDO POLIIMIDA	25
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.1 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE	26
4.2 TESTE DE DESGASEIFICAÇÃO DE MATERIAIS SOB ALTO VÁCUO - μ CVM	27
4.3 OBTENÇÃO DA CAMADA DE SILÍCIO: DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE DE VAPOR ASSISTIDA A PLASMA (PECVD).....	28
4.4 MICROSCOPIA ÓPTICA	29
4.5 OBTENÇÃO DA CAMADA DE NITRETO DE SILÍCIO: IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR PLASMA (IIIP).....	29
4.6 MICROSCOPIA DIGITAL	33
4.7 CORTE DAS AMOSTRAS	33
4.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	34
4.9 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIO-X (XPS)	35
4.10 NANOINDENTAÇÃO E NANO-SCRATCHING	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1 TESTE DE DESGASEIFICAÇÃO DE MATERIAIS SOB ALTO VÁCUO	38
5.2 MICROSCOPIA ÓPTICA	39
5.3 MICROSCOPIA DIGITAL	40
5.3.1 Compósito de PPS e fibra de Carbono (amostra 1)	40
5.3.2 Compósito de PPS/FC revestido com silício (amostra 2).....	41
5.3.3 Compósito de PPS/FC recoberto com nitreto de silício (amostras 3 a 7).....	42
5.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	44
5.5 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	45

5.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIO-X (XPS)	47
5.7 NANOINDENTAÇÃO	59
5.8 NANO-SCRATCHING	63
6 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os materiais compósitos são materiais formados pela união de dois ou mais materiais de naturezas diferentes, que possuem uma combinação desejável das suas melhores propriedades, tornando o material mais atrativo do que seus constituintes de maneira individual. Uma notação mais precisa para se indicar os constituintes do compósito é utilizar o formato “matriz/reforço” (CALLISTER, 2000). A grande vantagem da utilização de materiais compósitos é a possibilidade de se obter produtos com diferentes propriedades, como: alta rigidez, alta resistência e baixa condutividade térmica; baixa densidade e coeficiente de expansão térmica; ductilidade, materiais resistentes a altas temperaturas, materiais duros e resistentes ao choque, a cortes e a propagação de trincas (ZWEBEN, 2013).

Os materiais compósitos, inicialmente desenvolvidos para os mercados aeroespacial e militar, oferecem um desempenho estrutural superior ao dos metais convencionais e sua aplicação se dá em diversos setores, como em satélites de comunicação, aeronaves, artigos esportivos, indústria pesada, exploração de petróleo e gás e na construção de turbinas eólica (LEITE, 2014).

A indústria aeronáutica e espacial constantemente visa o uso de materiais que reduzem os custos operacionais das companhias aéreas. Deste modo, os materiais compósitos com matrizes termoplásticas são uma ótima opção, uma vez que apresentam um elevado potencial de produção, possibilidade de reciclagem de matéria prima e a praticidade de estocagem em temperatura ambiente, além de excelentes propriedades mecânicas como resistências à fratura, à fadiga, à tração e à compressão, bem como sua resistência à corrosão e à propagação de chamas. (SILVA, 2010).

Entretanto, o principal problema da utilização dos compósitos na indústria espacial é a dificuldade do material de resistir às condições espaciais, como o ataque do oxigênio atômico, radiação ultravioleta, ciclagem térmica (-150 °C a 150 °C) e alto vácuo (HAN e KIM, 2006; PARK et al., 2012). Para proteger o compósito de tais condições, muitos estudos inovadores sobre o tratamento superficial desses materiais vêm sendo realizados. Dentre estes, o filme de nitreto de silício (Si_3N_4) é uma boa alternativa para recobrir esses

materiais compósitos, devido a sua alta estabilidade química (QIAN-QIAN e XIAN-HUA, 2007).

Os tratamentos a plasma são muito utilizados para modificar a superfície de diversos materiais, uma vez que espécies ativas produzidas no plasma podem interagir com a superfície de materiais de maneira eficaz e econômica, além de produzir modificações que não poderiam ser realizadas por métodos convencionais. Para garantir que o compósito seja uniformemente recoberto com uma camada de nitreto de silício, de forma a protegê-lo das condições espaciais, uma alternativa interessante é a deposição prévia de silício com a utilização do processo de deposição química em fase de vapor assistida a plasma (PECVD) seguida da implantação iônica por imersão em plasma (IIP) de nitrogênio.

1.2 OBJETIVO

Diante do exposto, este trabalho tem como principal objetivo o processamento de compósitos termoplásticos (PPS/FC) e seu posterior recobrimento com uma camada uniforme de nitreto de silício para aplicações espaciais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os compósitos são materiais constituídos por uma mistura de fases compostas por materiais que, normalmente, são diferentes sob os pontos de vista de composição química e forma (RODRIGUES, 2008). A união desses componentes resulta em um novo material, cujo desempenho mecânico e propriedades são projetados para serem superiores àqueles dos seus constituintes (PANZERA, 2007).

O emprego dos compósitos tem ganhado importância na prática da engenharia devido às suas características de alta resistência mecânica e baixa massa específica (0,9 a 1,5 g/cm³) quando comparado aos materiais metálicos (GUIMARÃES, 2006). Atualmente, a utilização de compósitos poliméricos avançados em partes estruturais de aeronaves cresce a cada ano, devido às excelentes propriedades mecânicas que este material confere ao componente que está sendo projetado e por permitir flexibilidade no projeto de peças complexas e com propriedades locais específicas (REZENDE e BOTELHO, 2000).

2.2 COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS

Os compósitos poliméricos termoplásticos avançados vêm sendo utilizados em aplicações estruturais devido a uma combinação favorável de baixa massa específica e desempenho mecânico elevado (NOGUEIRA et al., 1999). Esse material vem despertando grande interesse dos fabricantes aeronáuticos por apresentarem algumas vantagens importantes em relação aos tradicionais compósitos termorrígidos (SANTANA, 2010). Os principais fatores que impulsionam o uso das matrizes termoplásticas são: maior tenacidade e resistência ao impacto, maior liberdade de projeto, possibilidade de ciclos de produção mais rápidos e a sua reciclabilidade (ROMÃO, 2012). Além disso, o uso de compósitos termoplásticos promove maiores valores de resistências ao fogo, baixa absorção de umidade e temperatura de serviço mais elevada (NOGUEIRA et al., 1999).

Porém, o custo de desenvolvimento de técnicas de processamento e, principalmente de certificação dos compósitos termoplásticos para uso em estruturas de responsabilidade estrutural primária, tem inibido a maior aplicação destes na indústria aeronáutica e aeroespacial. Portanto, o aprimoramento das técnicas atuais e aplicação de novas técnicas de processamento têm um papel fundamental para a ultrapassagem destas barreiras

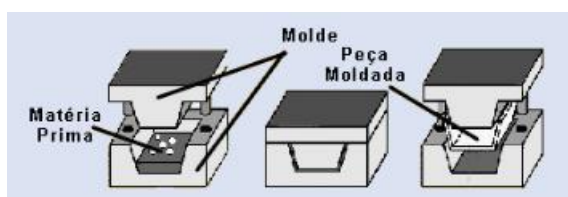
(SANTANA, 2010), a fim de estabelecer processos de produção com custos competitivos e adequados aos termoplásticos com altas temperaturas de processamento e mecanismo de deformação diferente dos metais conhecidos.

2.3 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE

Dentre os processos de conformação disponíveis para a obtenção de compósitos termoplásticos, a moldagem por compressão a quente vem sendo muito utilizada devido ao seu baixo custo e elevada produtividade. Entretanto, esta técnica envolve cargas mecânicas que podem causar o deslocamento da fibra em relação à matriz e gerar aparecimento de vazios (DORAT e SILVA, 2011).

Os compósitos termoplásticos obtidos via moldagem por compressão a quente podem ser processados a partir do empilhamento intercalado de camadas de polímero e reforço (com orientação definida ou não), dentro de um molde metálico previamente preparado com desmoldante. Em seguida, fecha-se o molde e por meio do abaixamento da parte superior da prensa ocorre a consolidação do material pela pressão aplicada, como mostra a Figura 1. A espessura do material resultante é previamente calculada, levando-se em consideração o número de camadas empilhadas (PARDINI e NETO, 2006; NOGUEIRA, 2004).

Figura 1 - Esquema de moldagem por compressão a quente.

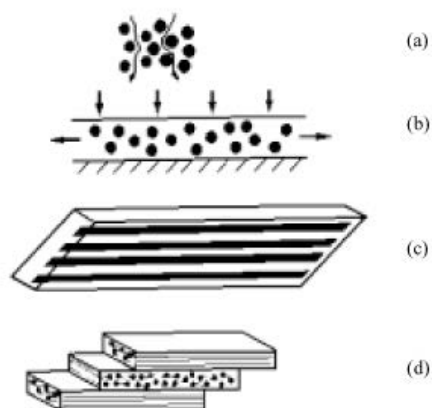


Fonte: Caires (2009).

O mecanismo de impregnação do reforço pelo polímero na obtenção de um compósito via moldagem por compressão a quente ocorre em etapas. Primeiramente o polímero fundido é pressionado através do material de reforço, ocorrendo (a) a percolação do polímero através do material de reforço, assim, ocorrendo (b) o escoamento do polímero fundido ao longo do plano do material de reforço. Para os compósitos poliméricos termoplásticos, além das etapas (a) e (b), ainda ocorrem (c) o cisalhamento intralaminar ao longo da direção das fibras e (d) o deslizamento interlaminar das camadas,

em diferentes orientações. A Figura 2 apresenta os principais mecanismos de escoamento citado (NOGUEIRA et al., 1999).

Figura 2 - Processamento de um compósito polimérico por moldagem por compressão a quente, onde (a,b): os mecanismos de escoamento do polímero fundido; (c,d): acomodação do elemento de reforço.



Fonte: Nogueira et al. (1999).

2.4 AMBIENTE ESPACIAL: LOW EARTH ORBIT (LEO)

O ambiente espacial é complexo e dinâmico, ou seja, a energia, a densidade e os constituintes do ambiente orbital natural variam com a posição (altitude, latitude e longitude), hora local, estação e a atividade solar. Deste modo, para selecionar o material a ser utilizado, deve-se, primeiramente, considerar a altitude de órbita em que este será empregado. As missões espaciais são subdivididas em duas categorias de altitude: de órbita baixa (LEO, *Low Earth Orbit*) e de órbita geo-estacionária ou geo-síncrona (GEO, *Geosynchronous Earth Orbit*). Os satélites de órbita baixa orbitam em altitudes variando de 200 a 1500 km, enquanto os geo-estacionários ficam a aproximadamente 36000 km de altitude (PRADO e KUGA, 2001).

De modo geral, o ambiente espacial é composto pelos fatores: pressão muito baixa (vácuo), oxigênio atômico, radiação, ciclo térmico (extremo de -156 a +121 °C) e "meteoroids" e "debris". Para avaliar as condições espaciais do LEO, os principais parâmetros de influência são: vácuo, radiação, oxigênio atômico, ciclo térmico, "meteoroids" e "debris". Já no caso do GEO, tem-se muita influência dos fatores: vácuo, radiação e ciclo térmico (PRADO e KUGA, 2001).

No caso do vácuo, o material deve ser estável, de modo que provoque a mínima contaminação de instrumentos sensíveis e ópticos, assim como a mínima degradação das superfícies de controle térmico. Os compósitos, por exemplo, exibem grandes variações dimensionais quando a água é removida no vácuo, o que dificulta sua utilização nesse ambiente. A radiação UV, por sua vez, está presente em todo o ambiente orbital, não mudando o fluxo com a altitude, podendo degradar a maioria dos revestimentos (pintura) e filmes poliméricos.

Já o oxigênio atômico, ataca e erode rapidamente materiais usados no exterior de veículos espaciais como a manta de controle térmico, tintas e os materiais compósitos. Além disso, a ciclagem térmica pode provocar o aparecimento de microtrincas em materiais compósitos, devido à mudança nas propriedades do material, incluindo o coeficiente de expansão térmica e alterações dimensionais. Por fim, os "Meteoroid" (partículas pequenas ou grandes que se movem no espaço) e "Debris" (fragmentos de artefatos lançados ao espaço pelo homem) podem se chocar com os satélites. Esse choque pode não ser catastrófico, mas pode erodir a superfície do satélite, oferecendo risco potencial para superfícies ópticas e revestimentos para controle térmico (PRADO e KUGA, 2001).

Uma nave espacial em LEO sofre o ataque por átomos de oxigênio com energia cinética relativa de aproximadamente 5eV, a qual é causada pelo fluxo entre 1017 e 1019 átomos/m²s e pela velocidade orbital da nave (8 Km/s). Os materiais utilizados na construção de naves espaciais têm demonstrado uma alta reatividade química, causada pelo fluxo de oxigênio atômico. Experimentos indicam que os recobrimentos exteriores usados em estruturas espaciais precisam passar por testes de resistência contra o bombardeamento por oxigênio atômico para verificar se o material é resistente a tais condições (FISSER et al.).

2.5 NITRETO DE SILÍCIO

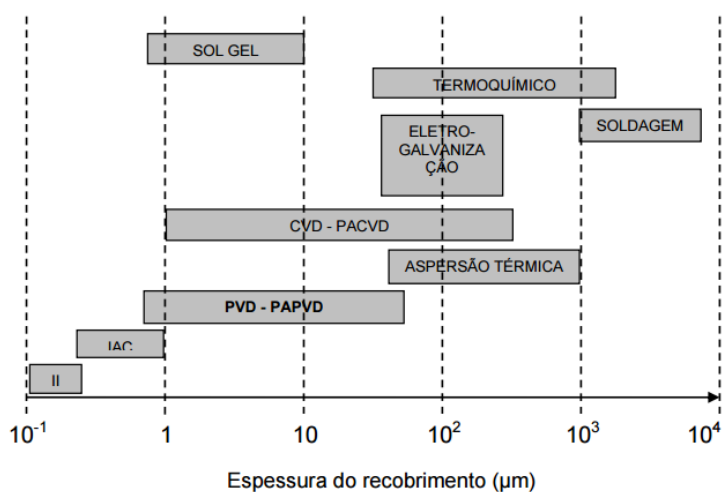
O Nitreto de silício (Si₃N₄) é uma cerâmica avançada que se destaca pela sua estabilidade química e térmica, exibindo resistência a temperaturas acima de 1000°C, além de elevada dureza, em torno de 22 GPa, baixo coeficiente de atrito e boas propriedades dielétricas (TRETIN, 2013). Deste modo, o Si₃N₄ tem sido bastante estudado devido às suas propriedades físicas e mecânicas altamente promissoras para diversas aplicações em altas temperaturas (MARIN, 2010).

A superfície de um componente de engenharia frequentemente é submetida ao desgaste e à corrosão. A utilização de revestimentos protetores de nitreto de silício privilegia, principalmente, a indústria onde as propriedades de superfície são de grande importância, por aumentar o desempenho de ferramentas de corte e conformação frente à corrosão, ao desgaste e à abrasão, melhorando assim suas propriedades físico-químicas e mecânicas. Deste modo, o nitreto de silício é um candidato promissor para o revestimento de ferramentas utilizadas em altas temperaturas, para revestimentos de matrizes, e outros componentes de engenharia, devido à sua elevada dureza, combinada com a estabilidade termodinâmica e resistência à oxidação em altas temperaturas (MARIN, 2010). Sendo assim, esse material tem um ótimo potencial para recobrir materiais compósitos para uso na indústria aeroespacial.

2.6 DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE DE VAPOR ASSISTIDA A PLASMA (PECVD)

Considerando os vários processos de deposição de filmes finos, o processo de deposição química a vapor assistida por plasma, PECVD (*Plasma Chemical Enhanced Vapor Deposition*) destaca-se devido algumas particularidades. Esse processo é limpo, seco, rápido, relativamente barato e de fácil execução. Com isso, proporciona uma camada uniforme de recobrimento, com valores de espessura entre 1 e 500 μm (Figura 3), homogênea, livre de defeitos e com propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição (SILVA, 2014).

Figura 3 - Espessuras típicas dos diversos processos de engenharia de superfície.



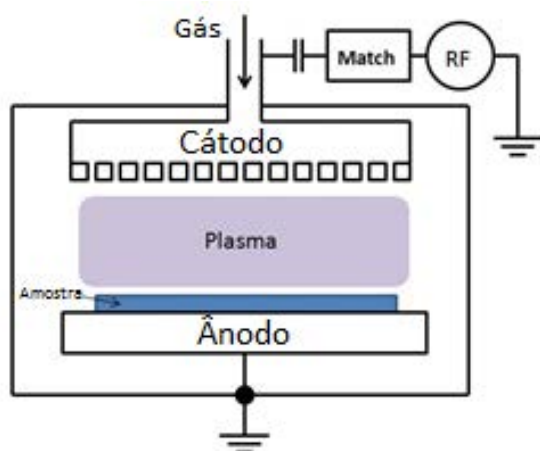
Fonte: Rickerby et al. (1991).

O PECVD consiste na aplicação do plasma de descarga luminescente para a produção de filmes finos, derivados de gases fragmentados e recombinados, depositados sobre uma superfície dentro do reator (ROSSI, 2015). Os filmes produzidos apresentam propriedades específicas: são livres de vazios, possuem alta adesão a diversos tipos de materiais dos substratos, aderindo a materiais cerâmicos, polímeros ou ligas metálicas, e apresentam alto grau de entrelaçamento (ligações cruzadas) (APPOLINARIO, 2013).

O processo de formação de filme consiste na quebra das moléculas de um gás pela aplicação de uma descarga elétrica entre os eletrodos da câmara de vácuo (ionização do gás). As moléculas dissociadas tornam-se reativas e se depositam nas superfícies expostas a descarga do plasma de forma aleatória, formando filme requerido (ROSSI, 2015).

Os reatores utilizados no processo de PECVD são geralmente compostos de uma câmara de vácuo contendo dois eletrodos internos, de modo que a amostra seja posicionada sobre o eletrodo inferior, conforme a Figura 4. A potência de radiofrequência é aplicada em um dos eletrodos enquanto o segundo eletrodo é aterrado (APPOLINARIO, 2013).

Figura 4 - Exemplo de reator para ser utilizado no processo de PECVD.



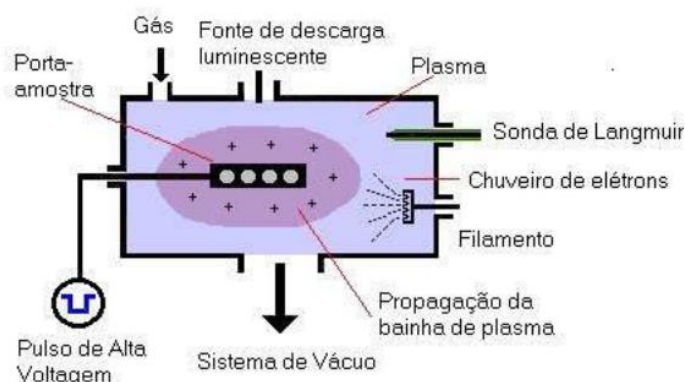
Fonte: Plasma enhanced chemical vapor deposition - University of Michigan (2016).

2.7 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR PLASMA (IIP)

A técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIP) consiste basicamente em imergir a peça num plasma de interesse, e em seguida pulsa-la negativamente por meio de pulsos, desta forma ocorre a implantação de íons no substrato (VIEIRA, 2010).

No tratamento por IIP, a amostra a ser tratada é completamente imersa em um plasma composto de gás ionizado, geralmente nitrogênio, e a amostra é submetida a pulsos negativos de alta voltagem (na faixa de kilo volts (kV)) com duração dos pulsos na ordem de microsegundos de duração, os quais são aplicados em uma frequência entre 500 à 1500 Hertz (Hz). Estes pulsos de alta voltagem fazem com que os íons presentes no plasma sejam atraídos pela amostra. Como esta atração é muito intensa, os íons são implantados na mesma. A profundidade da implantação dos íons varia de 1 ângstron (10^{-10} m) até a ordem de micrometros (10^{-6} m), e essa profundidade de penetração depende de alguns fatores como material, temperatura da amostra, tempo do tratamento e pressão interna da câmara (SILVEIRA et al., 2005). No sistema IIP utilizado neste trabalho, o plasma foi gerado sem a ajuda de uma descarga luminescente, o gás foi ionizado apenas com a aplicação dos pulsos negativos. A Figura 5 apresenta um esquema de um sistema IIP.

Figura 5 - Configuração do reator de implantação iônica (IIP).



Fonte: Beloto et al. (1999).

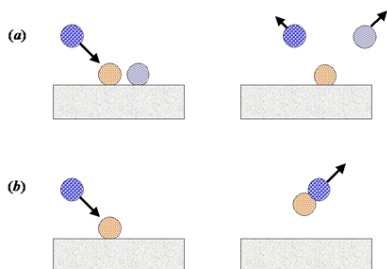
O tratamento IIP tem algumas vantagens em relação aos outros métodos de implantação iônica, como: possibilidade de tratamento tridimensional de peças, tempo de processo independentemente do tamanho da peça e não causa alterações significantes nas dimensões da amostra (VIEIRA, 2010).

O termo tratamento superficial com plasma geralmente engloba diferentes processos físicos e químicos que podem acontecer simultaneamente. As mais importantes modificações da superfície são (KOGELSCHATZ, 2003):

- Etching: a remoção de material ocorre através de reações químicas envolvendo espécies reativas geradas no plasma e espécies da superfície do material e que resultam na formação de produtos voláteis, como mostra a (a) (ASSIS, 2011).

- Sputtering: ocorre quando átomos energéticos do plasma colidem com átomos da superfície do filme, transferindo energia suficiente para remover espécies do sólido, como mostra a Figura 6(b) (ASSIS, 2011).

Figura 6 - Representação esquemática dos processos de (a) etching e (b) sputtering.



Fonte: Assis (2011).

- Limpeza da superfície: normalmente é a primeira etapa de um tratamento superficial com plasma e é definida como a remoção dos filmes formados na superfície do material principal (óxidos, impureza etc.).

- Alteração da rugosidade superficial.

- Funcionalização do material: pode ser definida como o tratamento químico ou mecânico, que introduz grupos funcionais em uma superfície facilitando subsequentes interações, imobilizações ou ligações com compostos ou materiais de interesse (ASSIS, 2011). Neste caso são promovidas alterações da adesão, da molhabilidade, da energia superficial e de outras propriedades.

- Deposição de filmes finos na superfície do material (tratamento híbrido).

As alterações introduzidas na superfície do material a partir dos processos anteriormente especificados modificam as propriedades mecânicas e tribológicas (dureza, desgaste), ópticas (alteração do índice de refração), químicas (energia superficial, corrosão) e elétricas (condutividade) do material tratado (ASSIS, 2011).

2.8 TESTE DE DEGASEIFICAÇÃO DE MATERIAIS SOB ALTO VÁCUO - μ CVM

Este ensaio é utilizado para determinar o conteúdo de voláteis de materiais quando esses são expostos a um ambiente de vácuo. Dois parâmetros são medidos: perda total de massa (TML) e os materiais voláteis condensáveis coletados (CVCM). Um parâmetro adicional, a quantidade de vapor de água recuperado (WVR), também pode ser obtido após a conclusão das posições e as medições necessárias para TML e CVCM. Para a realização

desse teste, o material é submetido a 125 °C a menos de 5×10^{-5} torr, durante 24 horas. A perda de massa global pode ser classificada para não condensáveis e condensáveis (Norma ASTM E 595 – 93).

Após a realização do teste, os resultados são analisados, de modo que os critérios utilizados para a aceitação ou rejeição de materiais devem ser determinados pelo utilizador com base em requisitos de componentes e sistemas específicos. Historicamente, TML de 1% e CVCM de 0,10% foram utilizados como níveis de rastreio para a rejeição de materiais de naves espaciais. Entretanto, a utilização de materiais que são considerados aceitáveis, de acordo com este método de ensaio, não garante que o sistema ou o componente permanecerá não contaminado. Deste modo, testes de qualificação funcionais subsequentes devem ser utilizados para assegurar que o desempenho do material será satisfatório (Norma ASTM E 595 – 93).

2.9 MICROSCOPIA ÓPTICA

O microscópio é um instrumento utilizado para ampliar e observar estruturas pequenas dificilmente visíveis ou invisíveis a olho nu. O microscópio óptico, por sua vez, utiliza luz visível e um sistema de lentes de vidro que ampliam a imagem das amostras (MOREIRA, 2016). O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente, sendo, portanto, limitado a um aumento máximo de 1000 vezes (DEDAVID, 2007).

2.10 MICROSCOPIA DIGITAL

A combinação do controle por computador do microscópio com a análise digital de imagens promoveu a criação de uma nova área: microscopia digital. A microscopia digital permitiu um novo grau de automação e novas possibilidades para caracterização microestrutural (PACIORNIK e MAURÍCIO, 2004). Esses microscópios são construídos para aplicações 2D e 3D, além de permitirem a documentação e caracterização dos materiais em alta qualidade (DeROSE e SCHLAFFER, 2015).

A principal vantagem da utilização desse instrumento é o fator ergonômico, uma vez que a imagem obtida é mostrada em um monitor, o que permite a visualização imediata e análise utilizando-se softwares, sem que o observador precise se deslocar. Entretanto, a

limitação da microscopia digital está relacionada à necessidade de conexão com uma fonte de energia (DeROSE e SCHLAFFER, 2015).

2.11 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

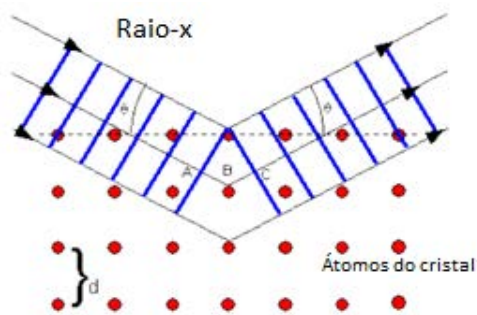
Como comentado na seção 2.8, os microscópios ópticos tem uma limitação de ampliação de até 1000 vezes o tamanho da amostra. Com o intuito de possibilitar o estudo de superfícies em uma escala menor, tornou-se necessário a utilização de novos mecanismos, como por exemplo, por meio da microscopia de varredura por sonda ou ponta de prova. Essa classe de microscópios tem como componente essencial uma ponta ou sonda que varre a superfície da amostra, detectando mudanças em seu relevo através de variações de grandezas físicas que dependem da variante escolhida (PINTO et al., 2013).

O princípio de funcionamento da microscopia de força atômica é baseado na interação que ocorre, ao longo da varredura, entre os átomos que compõem a sua ponta e os átomos que compõem a superfície da amostra (PINTO et al., 2013). Essa técnica utiliza uma sonda muito fina para varrer a amostra, em que a deflexão desta permite gerar um mapa topográfico da superfície (SANTOS et al., 2015). Deste modo, é possível observar a amostra em escala nanométrica (10^{-9} m), significando um aumento de até 1.000.000.000x (BONUGLI e CASTRO, 2008). Portanto, a grande vantagem dessa técnica é a obtenção de imagens de superfície com alta resolução, sem a necessidade de vácuo ou tratamento de superfície (SANTOS et al., 2015).

2.12 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os raios X são ondas eletromagnéticas de alta energia, com comprimento de onda aproximadamente entre 0,005 nm a 10 nm (BATISTA et al., 2014). Na difração de raios X, um feixe monocromático sofre interferência construtiva e/ou destrutiva ao deixar o material em que incide e, dependendo do ângulo entre o feixe incidente e o refletido, observam-se linhas de intensidade correspondentes aos feixes difratados (MOOS, 2015). Desta forma, quando um feixe de raio-X de comprimento de onda λ , incide na superfície de um material segundo um ângulo de incidência θ , ocorre a difração, obedecendo a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), conforme mostrado na Figura 7 (JUNIOR, 2003; COSTA et al, 2007).

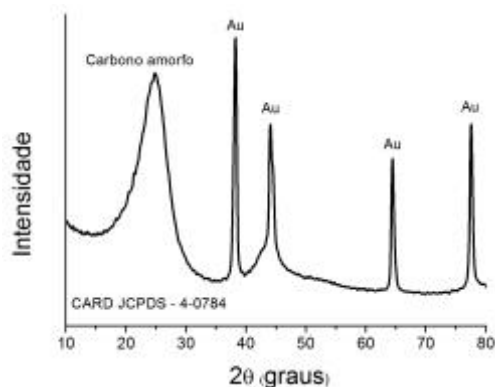
Figura 7 - Representação do raio-x incidindo em um cristal.



fonte: Junior (2003).

A técnica de difração de raios-x consiste na colocação da amostra no difratômetro e posterior análise dos dados obtidos, comparando os espectros gerados pelo aparelho com cartas cristalográficas (padrões adquiridos através de softwares específicos). Essas cartas cristalográficas contêm a posição (ângulo de difração ou espaçamento interplanar) e a intensidade relativas dos picos de difração, além de outras informações sobre diferentes fases (SILVA, 2015). Sendo assim, a análise de materiais por essa técnica utilizando monocristais é muito eficiente, principalmente para a determinação estrutural do material (BEZZON, 2013), já que o espectro forma uma “impressão digital” da amostra, indicando os elementos presentes, como mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Exemplo de espectro obtido pela técnica de Difração de Raios-X.



Fonte: Zanoni ,(2016).

2.13 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é muito utilizada para a caracterização de superfícies de materiais (VILLELA, 2015). Para isso, é empregado o princípio físico do efeito fotoelétrico, de modo que os fótons com energia

característica de raios-X (da ordem de 1 keV) são incididos sobre a amostra dentro de uma câmara de ultra alto vácuo. Como os fótons incidentes possuem energia maior do que a função trabalho da amostra, os átomos são ionizados e, conseqüentemente, os elétrons são ejetados do material com energia cinética E_c , que pode ser descrita pela equação 1, sendo $h\nu$ a energia dos fótons incidentes e E_L a energia de ligação dos elétrons (MOOS, 2015).

$$E_c = h\nu - E_L \quad (1)$$

Em uma medida XPS, conta-se o número de fotoelétrons emitidos para cada passo de energia, obtendo, ao final, um espectro com picos de contagens em relação às energias específicas (MOOS, 2015). Esta técnica monitora os valores quantitativos de todos os elementos químicos na superfície da amostra pela energia de ligação, fornecendo informações a respeito da composição química da superfície e natureza da ligação química (VILLELA, 2015).

2.14 NANOINDENTAÇÃO

A técnica de nanoindentação se tornou uma importante ferramenta para a caracterização das propriedades mecânicas dos materiais em pequenas escalas (SCHUH, 2006). O principal objetivo dessa técnica é determinar o módulo de elasticidade e a dureza do material estudado através de medidas provenientes de deslocamentos de cargas. Os testes de dureza convencionais envolvem a medição de impressões residuais plásticas na amostra como função da carga do penetrador utilizado, desse modo tem-se uma medida da área de contato para um determinado penetrador (FISCHER-CRIPPS, 2007).

Figura 9 - Exemplo de Nanoindentação.

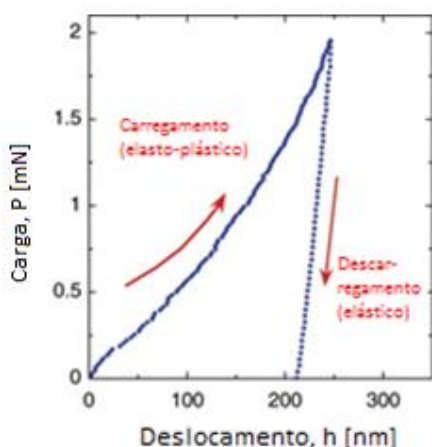


Fonte: Schuh, (2006).

O resultado desse teste é representado por um gráfico de carga x deslocamento (curva p-h), conforme a Figura 10. O aspecto do gráfico varia de um material para outro,

devido à diferença de suas propriedades mecânicas. A nanoindentação é realizada juntamente com a microscopia de força atômica, que permite a visualização das marcas de riscamento provenientes da penetração da ponta na amostra (SCHUH, 2006). Conforme o penetrador é pressionado para dentro da amostra, durante o ciclo de carregamento, ocorrem deformações elásticas e plásticas, que auxiliam na determinação da dureza do material, sempre considerando a profundidade de penetração e o penetrador utilizado. Na etapa de descarga, somente a porção elástica do material é reestabelecida, de modo que é possível determinar o módulo de elasticidade do material, uma vez que nessa fase a deformação está diretamente ligada à recuperação elástica do material (WILBERT, 2015). Sendo assim, o gráfico de carga x deslocamento obtido pode ser analisado conforme a Figura 11.

Figura 10 - Exemplo de gráfico carga x deslocamento obtido pela técnica de nanoindentação.



Fonte: Schuh (2006).

Figura 11 - Análise do gráfico de carga x deslocamento obtido em um teste de nanoindentação.

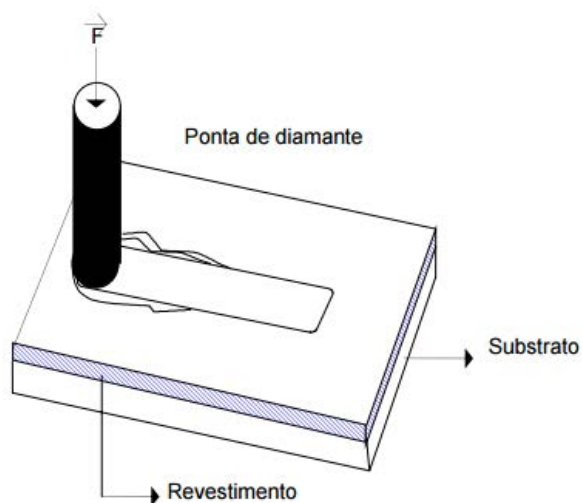


Fonte: Wilbert (2015).

2.15 NANO-SCRATCHING

O teste de *Nano-scratching* (riscamento) vem sendo muito utilizado para caracterizar as propriedades mecânicas e tribológicas de filmes finos e nanoestruturas, além de determinar propriedades de adesão entre as camadas. Este teste é uma avaliação bastante crítica, já que, caso a aderência seja fraca, deve-se repensar as condições de deposição de modo a garantir um produto final aderente que contemple as exigências da sua futura aplicação. No entanto, este teste peca na quantificação da aderência, portanto ele tem um carácter mais qualitativo do que quantitativo (TAVARES, 1997).

Figura 12 - Exemplo do teste de nano-scratching.



Fonte: Tavares (1997).

3 MATERIAIS

3.1 FIBRAS DE CARBONO

As fibras de carbono utilizadas para a realização deste trabalho foram adquiridas da empresa americana HEXCEL na forma de tecido “plain weave” contendo 3000 monofilamentos por cabo (sob código: F3G282(0)-60’’-GR), com recobrimento epóxi e de massa específica $1,77 \text{ g/cm}^3$. Uma imagem do tecido é apresentada na Figura 13.

Figura 13 - Fibra de carbono utilizada no trabalho.



Fonte: autoria própria.

3.2 POLISULFETO DE P-FENILENO (PPS)

A matriz foi utilizada na forma de filme com 0,12 mm de espessura. Este filme foi adquirido da empresa Curbell Plastics, Largo-FL, Estados Unidos. O material possui densidade de $1,35 \text{ g/cm}^3$ e uma temperatura de fusão cristalina de aproximadamente $285 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3 DESMOLDANTE SÓLIDO POLIIMIDA:

O desmoldante foi empregado na forma de filme com espessura de $25 \text{ }\mu\text{m}$. Este tem o código upilex[®] 25S e foi adquirido pela empresa UBE, Ube, Japão.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE

Foram realizados cálculos para avaliar as quantidades de camadas de reforço e de matriz necessárias para formar os compósitos, considerando que a porcentagem nominal em volume de fibra mais adequado para a obtenção de compósitos estruturais é de 50% a 60%.

As fibras de carbono e o PPS foram cortados nas dimensões de 200 mm x 200 mm. A prensa da marca Carvel, modelo CMG100H-15-0 foi utilizada para realizar a moldagem por compressão a quente do compósito PPS/FC, Figura 14.

Figura 14 – Prensa utilizada no processamento.



Fonte: autoria própria.

Utilizou-se o desmoldante sólido Poliimida, onde o mesmo foi cortado no tamanho desejado para o compósito, aprox. 250 mm x 250 mm. As camadas de PPS e FC foram inseridas entre duas camadas da Polimiida. Os parâmetros de prensagem são apresentados na Tabela 1.

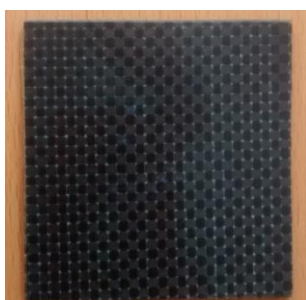
Tabela 1 – Parâmetros e dados utilizados durante a quarta prensagem.

Parâmetros	Compósito 1
Número de camadas de FC	15
Número de camadas de PPS	12
Desmoldante	Poliimida
Temperatura de processamento	340°C
Pressão de processamento	1,5 MPa
Tempo com a pressão	30 minutos
Tamanho do compósito	20 x 20 cm

Fonte: autoria própria.

A superfície do compósito obtido durante essa prensagem apresentou-se bastante homogênea, como mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Compósito obtido.



Fonte: autoria própria.

Após a etapa de processamento, foram obtidos duas placas de 200 mm x 200 mm, que foram cortadas em 7 amostras de aproximadamente 60 mm x 60 mm. As 7 amostras foram utilizadas em diferentes condições, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Características das 7 amostras do compósito.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
PECVD	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓
IIP	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
Recobrimento de silício	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Recobrimento de nitreto de silício	-	-	✓	✓	✓	✓	✓

Fonte: autoria própria.

4.2 TESTE DE DESGASEIFICAÇÃO DE MATERIAIS SOB ALTO VÁCUO - μ CVM

Após o processamento, foi realizado o teste na norma Outgassing, de acordo com a norma ASTM E 595/93 no compósito para observar sua perda de massa quando este é submetido a vácuo. Para tanto, foram utilizados os seguintes equipamentos:

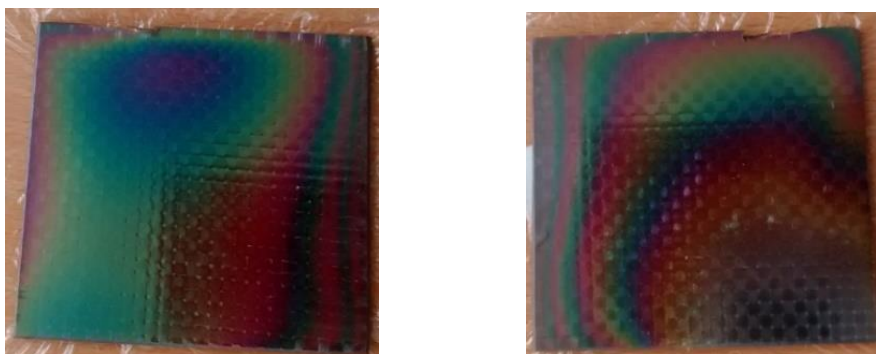
- Sistema de Desgaseificação construído pelo INPE/LIT - μ VCM;
- Micro balança – Sartorius – mod. ME5;
- Banco de ultrassom – THORNTON INPEC Eletrônica S.A.;
- Estufa com Circulação Mecânica – FANEM – mod. 320E.

O teste foi realizado com a temperatura da torre quente fixada em 125 °C e a torre fria fixada em 25 °C, por 24 horas.

4.3 OBTENÇÃO DA CAMADA DE SILÍCIO: DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE DE VAPOR ASSISTIDA A PLASMA (PECVD)

O filme de silício sobre o compósito PPS/FC foi obtido a partir da técnica de Deposição química em fase de vapor assistida a plasma (PECVD), realizada no Laboratório Associado de Plasma – LAS no INPE de São José dos Campos com o auxílio do Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi. Foram utilizadas seis amostras (amostras 2 a 7), como mostrado na Figura 16, de modo que uma amostra (amostra 1) permaneceu sem recobrimento para posteriores caracterizações e comparações.

Figura 16 - Foto dos dois lados da amostra 2.



Fonte: autoria própria.

Os parâmetros utilizados durante essa etapa estão representados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados durante o processo de PECVD.

Parâmetro	Valor
Tempo	10 minutos
Pressão de trabalho	$3,1 \times 10^{-2}$ tor
Tensão fonte	580 Volts
Corrente fonte	20.30 mA
Gás	Silano (SiH ₄)

Fonte: autoria própria.

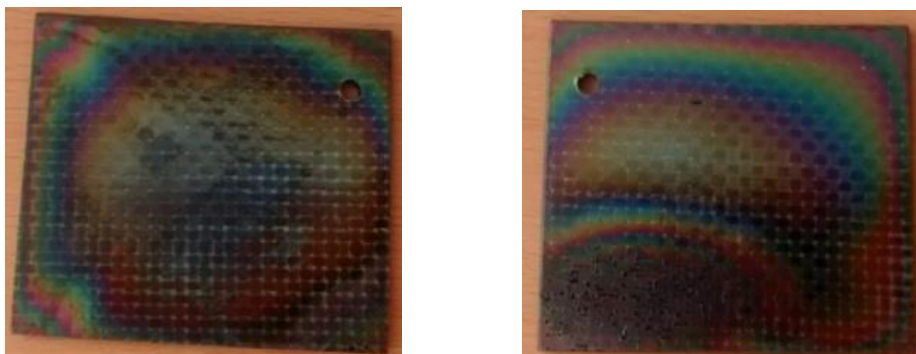
4.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica do compósito recoberto com o filme fino de silício foi realizada na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – FEG, utilizando um microscópio da Zeiss. Esta análise foi realizada com o intuito de analisar a morfologia superficial dos substratos, de modo a observar se o filme de silício foi bem aderido à superfície.

4.5 OBTENÇÃO DA CAMADA DE NITRETO DE SILÍCIO: IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR PLASMA (IIIP)

Cinco amostras (amostras 3 a 7) dos compósitos recobertos com uma camada de silício foram submetidas ao processo IIIP para a obtenção da camada de nitreto de silício requerida, de modo que uma amostra (amostra 2) permaneceu com a camada de silício para posteriores caracterizações. Foi utilizado o gás nitrogênio (N₂) em todos os tratamentos, porém os parâmetros do processo foram variados de amostra para amostra, permitindo uma posterior comparação entre as camadas obtidas, como mostrado nas figuras e Tabelas a seguir. Para isso, foi necessário determinar os parâmetros: amplitude da voltagem do pulso (de 1 até 75 kV), frequência (de 10 a 3000 Hz), duração do pulso (μ s – ms), tempo e temperatura do tratamento. Como a amostra de compósito é isolante, foi necessário acoplá-la a uma rede metálica, de modo a permitir a aceleração dos íons do plasma. O processo de IIIP foi realizado no Laboratório Associado de Plasma (LAP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos.

Figura 17 - Foto dos dois lados da amostra 3.



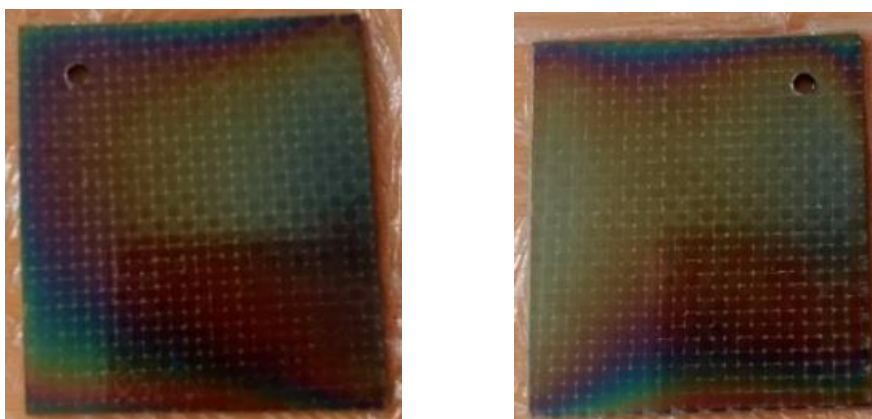
Fonte: autoria própria

Tabela 4 - Parâmetros do IIP utilizados na amostra 3.

Parâmetro	Valor
Tempo	30 minutos
Pressão	$2,2 \times 10^{-2}$ mbar
Frequência do pulso	1 kHz
Largura do pulso	30 μ s
Voltagem do pulso (pico)	1,5 kV
Corrente (pico)	1 A

Fonte: autoria própria

Figura 18 - Foto dos dois lados da amostra 4.



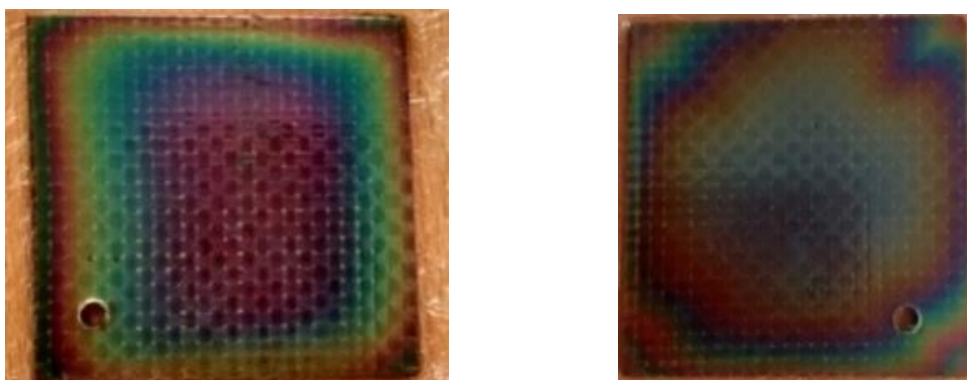
Fonte: autoria própria.

Tabela 5 - Parâmetros do IIP utilizados na amostra 4.

Parâmetro	Valor
Tempo	15 minutos
Pressão	$2,4 \times 10^{-2}$ mbar
Frequência do pulso	1 kHz
Largura do pulso	30 μ s
Voltagem do pulso	1,7 kV
Corrente	0,5 A

Fonte: autoria própria

Figura 19 - Foto dos dois lados da amostra 5.



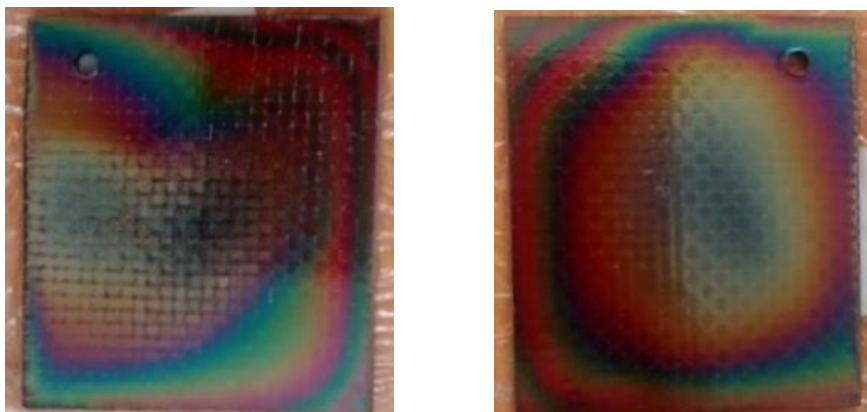
Fonte: autoria própria.

Tabela 6 - Parâmetros do IIP utilizados na amostra 5.

Parâmetro	Valor
Tempo	60 minutos
Pressão	$2,5 \times 10^{-2}$ mbar
Frequência do pulso	1 kHz
Largura do pulso	30 μ s
Voltagem do pulso	1,8 kV
Corrente	0,4 A

Fonte: autoria própria

Figura 20 - Foto dos dois lados da amostra 6.



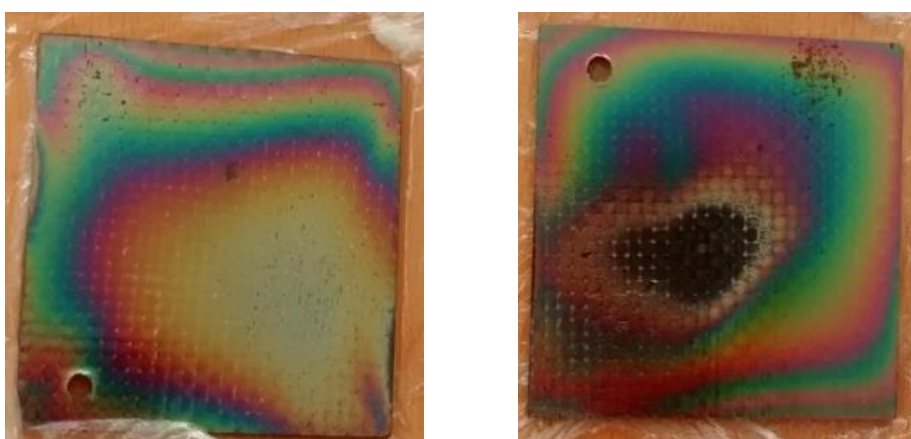
Fonte: autoria própria.

Tabela 7 - Parâmetros do IIP utilizados na amostra 6.

Parâmetro	Valor
Tempo	30 minutos
Pressão	5×10^{-2} mbar
Frequência do pulso	1 kHz
Largura do pulso	30 μ s
Voltagem do pulso	0,7 kV
Corrente	1 A

Fonte: autoria própria

Figura 21 - Foto dos dois lados da amostra 7.



Fonte: autoria própria.

Tabela 8 - Parâmetros do IIP utilizados na amostra 7.

Parâmetro	Valor
Tempo	30 minutes
Pressão	4×10^{-2} mbar
Frequência do pulso	1 kHz
Largura do pulso	30 μ s
Voltagem do pulso	1,5 kV
Corrente	1 A

Fonte: autoria própria

4.6 MICROSCOPIA DIGITAL

Um microscópio digital da marca Keyence, apresentado na Figura 22, foi utilizado para comparar as amostras não recobertas, com silício e com nitreto de silício. Esse procedimento foi realizado no instituto de pesquisa alemão *Leibniz Institute for Polymer Research*, em Dresden, Alemanha.

Figura 22 - Foto do microscópio digital utilizado.

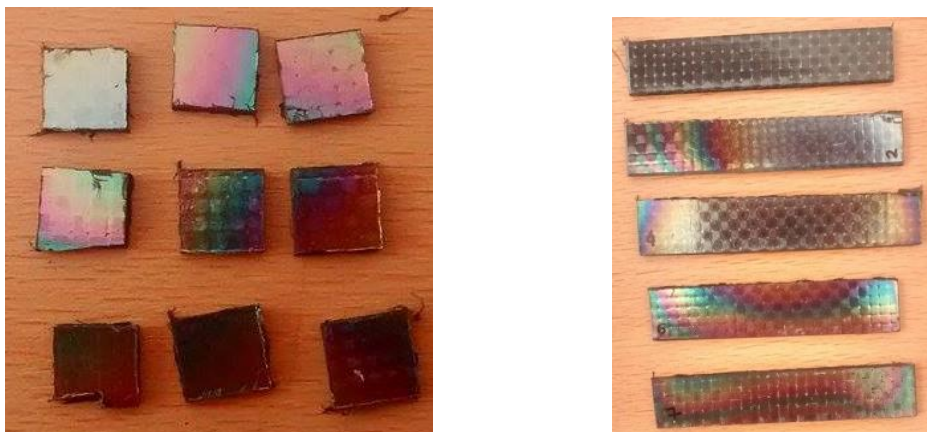


Fonte: autoria própria.

4.7 CORTE DAS AMOSTRAS

As 7 amostras obtidas foram cortadas nas dimensões de 10 mm x 10 mm para a realização das caracterizações por AFM, XPS e scratching, como apresentado na Figura 23 (a). Além disso, foram cortadas amostras de 120 mm x 60 mm para execução da técnica de DRX, Figura 24 (b).

Figura 23 - (a) Amostras de 10 mm x 10 mm (b) Amostras de 120 mm x 60 mm.



Fonte: autoria própria.

O equipamento utilizado para o corte das amostras foi uma fresa, localizada no instituto de pesquisa alemão *Leibniz Institute for Polymer Research*, em Dresden, Alemanha, apresentada na Figura 24.

Figura 24 - Fresa utilizada para cortar as amostras



Fonte: autoria própria.

4.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

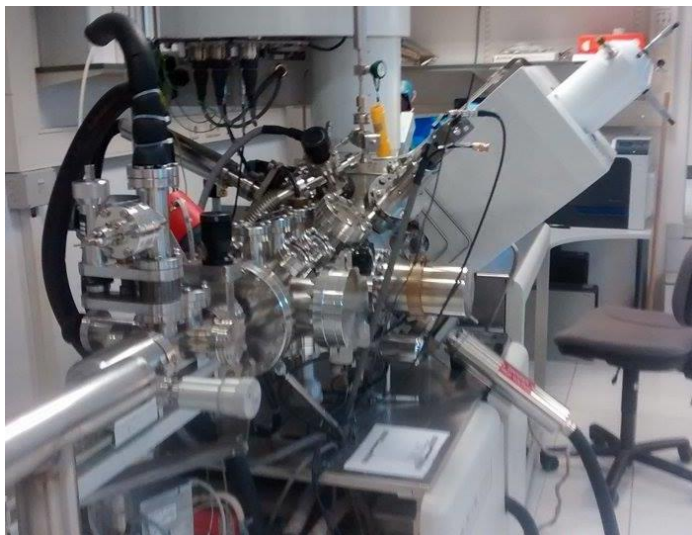
A técnica de Difração de Raio-X foi realizada nas amostras 1, 2, 4, 6 e 7 para checar a existência da camada de nitreto de silício na superfície do compósito. O experimento foi realizado de duas maneiras diferentes: WAXS - medidas padrão em simetria de reflexão (superfície da amostra ajustada) e GISAXS - ângulo de refração 4 (correção, iluminação da superfície: $\sim 10 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$). Para isso, foi utilizado o

equipamento do instituto de pesquisa alemão *Leibniz Institute for Polymer Research*, em Dresden, Alemanha.

4.9 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

O XPS foi realizado em todas as amostras para determinar os elementos presentes em cada compósito. Todos os estudos de XPS foram realizados por meio de um espectrômetro de fotoelétrons de ultra vácuo (Kratos Analytical), Figura 25. O espectrômetro foi equipado com um filtro monocromatizador Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) com fonte de raios-x de 300 W até 15 kV. A energia cinética dos fotoelétrons foi determinada com um analisador hemisférico definido para passar a energia de 160 eV para os espectros de largura de varrimento e de 20 eV para os espectros de alta resolução. Durante todas as medições, cargas eletrostáticas da amostra foram evitadas por meio de uma fonte de elétrons de baixa energia, que trabalhou em combinação com uma lente de imersão magnética. Posteriormente, todos os picos registrados foram deslocados pelo mesmo valor que era necessário para definir o C 1s pico a 285,00 eV.

Figura 25- Equipamento utilizado.



Fonte: autoria própria.

Foi definido como 0° o ângulo de separação, definido como o ângulo entre a superfície da amostra normal e o eixo óptico dos elétrons do espectrômetro. Assim, a profundidade máxima obtida pelo método XPS não era mais do que 10 nm.

Composições elementares quantitativas foram determinadas a partir das áreas dos picos utilizando fatores de sensibilidade determinados experimentalmente e a função de transmissão espectrómetro. O espectro de alta resolução foi subtraído de acordo com Shirley. Os espectros de alta resolução foram deconvoluídos por meio do software de espectros de desconvolução Kratos. Os parâmetros livres dos picos eram sua energia de ligação, altura, largura à meia altura. Para a realização do XPS foi utilizado o equipamento do instituto de pesquisa alemão Leibniz Institute for Polymer Research, em Dresden, Alemanha.

4.10 NANOINDENTAÇÃO E NANO-SCRATCHING

Na técnica convencional de nanoindentação, a força e o deslocamento são medidos enquanto a ponta do penetrador é pressionada para dentro da superfície da amostra com uma carga e perfil de descarregamento definidos (SCHUH, 2006). O teste tem início quando o penetrador entra em contato com a amostra com o valor de carga mínima, e após o contato, a carga vai aumentando até que se atinge a carga máxima; o ciclo de carregamento é terminado e inicia-se o descarregamento, em que há reduções de carga até que se alcance a carga mínima e o indentador é retirado da amostra (WILBERT, 2015). Esse processo é repetido diversas vezes e a posição do penetrador e a superfície são monitoradas.

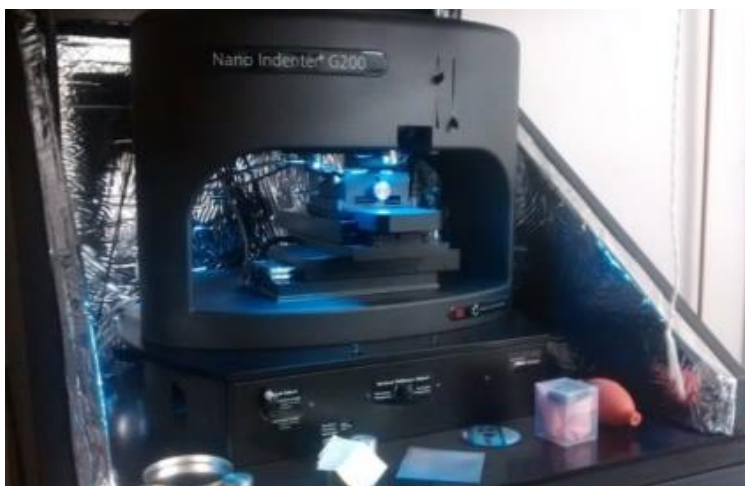
A nanoindentação foi realizada nas amostras sem a camada de nitreto de silício (amostra 1) e na amostra com nitreto de silício (amostra 5). Os resultados foram comparados para determinar qual compósito tinha maior dureza. Para isso, foi utilizada uma ponta de diamante com angulação de 130° (diâmetros de 80, 150, 250 e 350 nm).

No ensaio de riscamento, um indentador ou ferramenta é movido com velocidade controlada sobre a superfície da amostra, que é fixa em uma mesa deslizante, enquanto uma carga é adicionada controladamente (OTOBONI, 2013). A carga é monitorizada até ocorrer o surgimento da superfície do substrato, o que indica falha de aderência. Esta falha ocorre para uma carga específica: a carga crítica, que é utilizada como medida qualitativa de referência do grau de aderência do revestimento ao substrato (TAVARES, 1997). O teste é repetido várias vezes variando a velocidade de translação e intensidade da carga, os caminhos ou riscos deixados pelo indentador são analisados para se obter informações sobre a superfície da amostra (OTOBONI, 2013).

O scratching foi feito nas amostras 1, 6 e 7 para checar e comparar a adesão das camadas do compósito e do filme de nitreto de silício no compósito. O teste foi realizado em 3 etapas: primeiro, a ponta de diamante descarregada percorreu a superfície da amostra; em seguida, a ponta carregada varreu a amostra; e por fim, a ponta descarregada percorreu novamente a superfície do compósito, para averiguar a deformação residual causada pelo carregamento anterior. O teste foi efetuado em áreas horizontais e verticais das amostras, utilizando uma ponta XP com carregamento de 5 mN e 10 mN.

Os testes de Nanoindentação e scratching foram realizados em uma máquina Nano Indenter* G200, Figura 26, localizada no instituto de pesquisa alemão *Leibniz Institute for Polymer Research*, em Dresden, Alemanha.

Figura 26 - Máquina Nano Indenter* G200 utilizada em ambas caracterizações.



Fonte: autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TESTE DE DESGASEIFICAÇÃO DE MATERIAIS SOB ALTO VÁCUO

O compósito sem recobrimento foi submetido a condições de vácuo para averiguar sua perda de massa. Os resultados obtidos durante o teste estão representados nas Tabelas 8 e 9 a seguir.

Tabela 8 – Dados obtidos de perda de massa durante o teste.

Rescipientes	Posição	Massa Inicial (mg)	Massa Final (mg)	Massa Final após 24h – reganho de água (mg)	Varição de massa (μg)
Navículas	A1	68,977	68,821		
	A2	81,387	81,201	68,847	
	A3	72,499	72,326	81,234	
	B1	100,320	100,316	72,356	-4
	B2	91,224	91,220		-4
	B3	96,022	96,021		-1
Discos	A1	1.894,953	1.894,951		
	A2	1.560,674	1.560,670		
	A3	1.528,689	1.528,688		
Coletores	D1	1.489,031	1.480,028		-3
	D2	1.620,419	1.620,416		-3
	D3	1.692,662	1.692,659		-3

Fonte: autoria própria

Tabela 9 – Resultados dos parâmetros de outgassing.

Amostra	Posição	%TML	%CVCM	%WVR
Termoretátil	A1	0,226	0	0,039
	A2	0,228	0	0,053
	A3	0,239	0	0,060
	Média	0,231	0	0,051

Fonte: autoria própria

Os resultados apresentados na Tabela 8 e 9 indicam que:

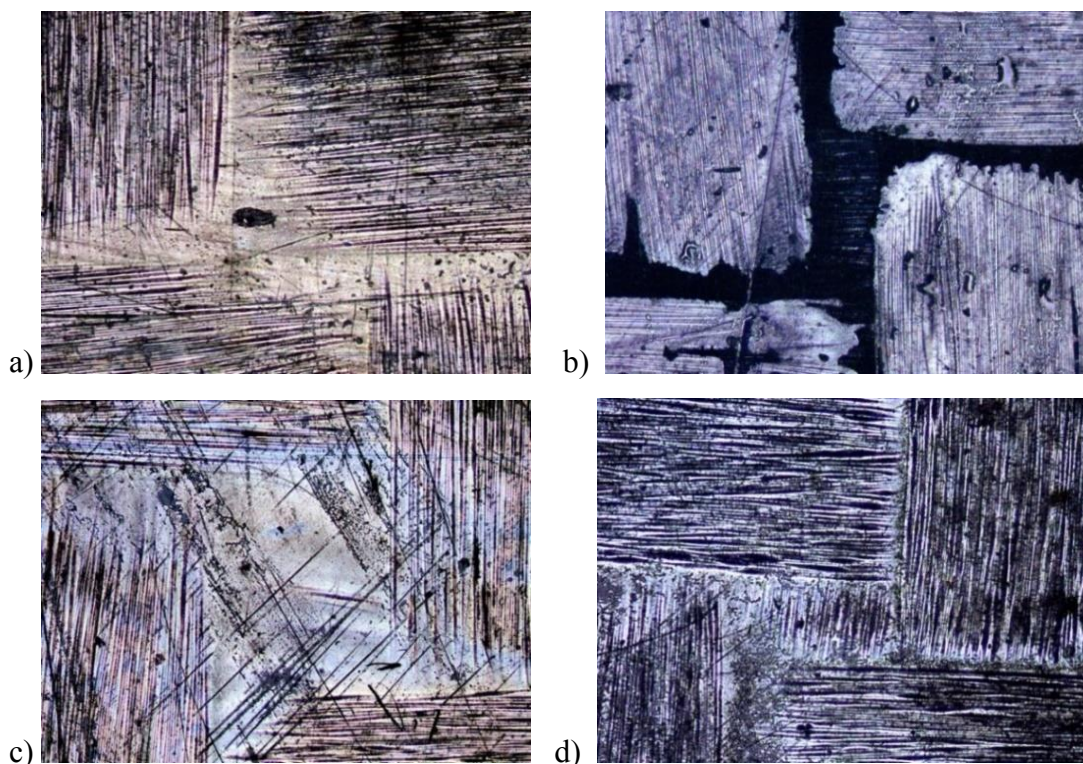
- Perda de massa total (TML): $\leq 1,0\%$;
- Material volátil condensado coletado: $\leq 0,10\%$;
- Vapor de água reabsorvido (WVR): não especificado.

Analisando-se os resultados, concluiu-se que o material apresentou perda inferior a 5% da sua massa nessas condições. Deste modo, o material atende à especificação de outgassing necessária para a fabricação de dispositivos espaciais.

5.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

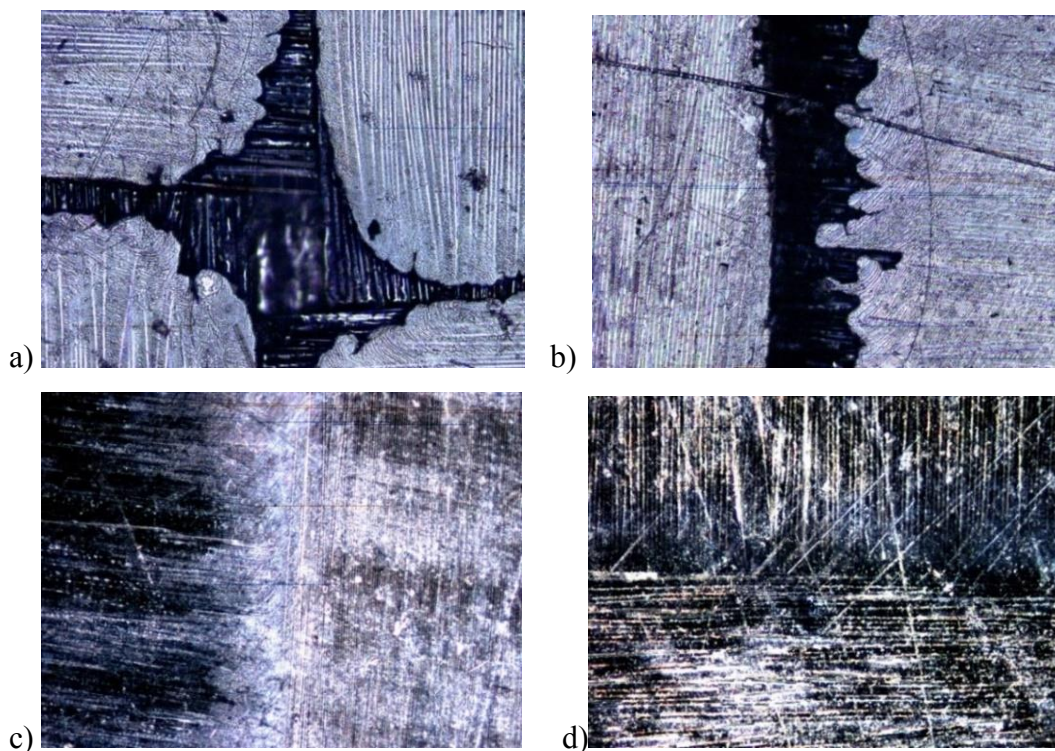
O compósito sem recobrimento e com recobrimento com o filme de silício foram caracterizados por microscopia óptica, a fim de comparação. As imagens obtidas durante essa caracterização estão representadas a seguir nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 - (a,b) Compósito PPS/FC e (c,d) compósitos PPS/FC com filme de Si (ampliação 5x).



Fonte: autoria própria.

Figura 28 - (a,b) Compósito PPS/FC e (c,d) compósitos PPS/FC com filme de Si (ampliação 10x).



Fonte: autoria própria.

Como observado nas fotos, o compósito PPS/FC apresenta alguns vazios em sua superfície. Tais vazios podem prejudicar as propriedades mecânicas do mesmo em sua aplicação final em ambiente espacial uma vez que deixará as fibras expostas.

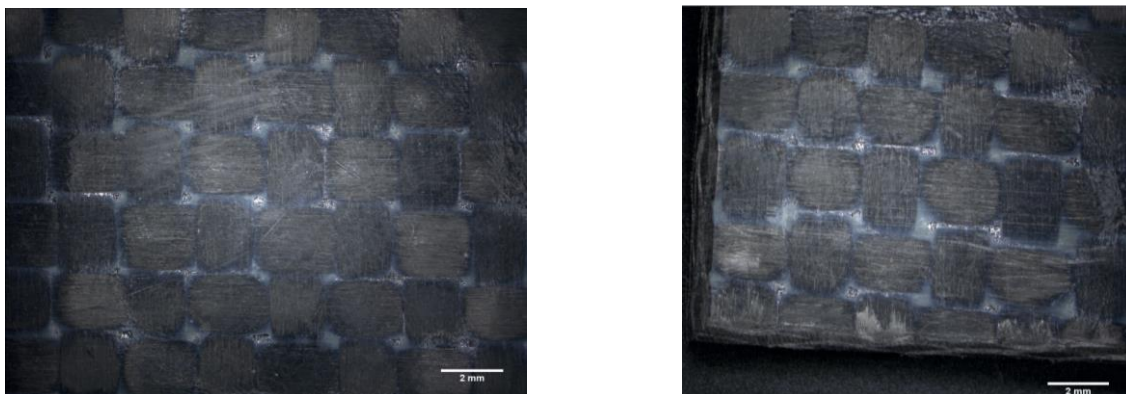
Comparando-se as fotos antes e após o recobrimento do filme de silício, notou-se, que o filme ocupou os vazios presentes no compósito PPS/FC. Deste modo, conclui-se que o filme de silício recobriu totalmente a amostra do material e que irá impedir que o mesmo fique exposto ao ambiente espacial.

5.3 MICROSCOPIA DIGITAL

5.3.1 Compósito de PPS e fibra de Carbono (amostra 1)

Foram tiradas fotos do compósito de PPS/FC previamente processado para observar sua microestrutura, conforme Figura 29.

Figura 29 - Fotos da amostra 1 com (ampliação 10 x).



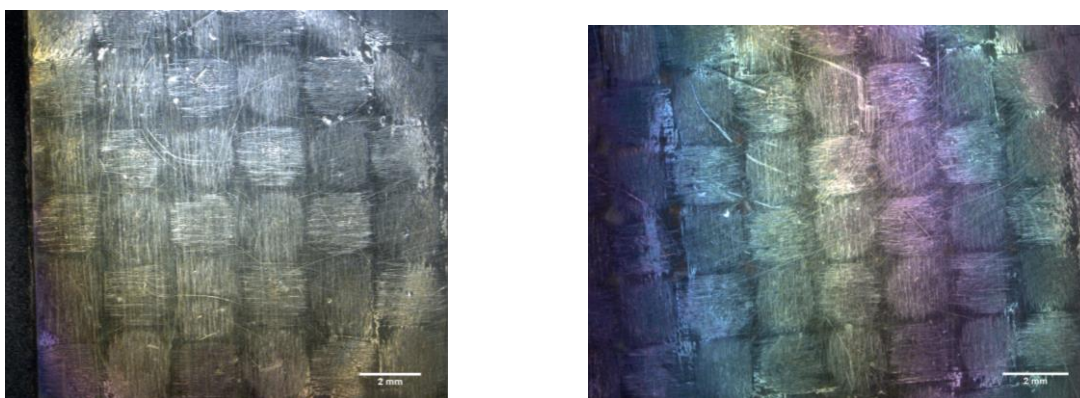
Fonte: autoria própria.

Os buracos brancos observados entre as fibras de carbono ocorreram, provavelmente, durante o processamento, indicando que o PPS não preencheu todos os vazios. Esse problema pode causar posteriores danos ao compósito devido à entrada de umidade pelos buracos.

5.3.2 Compósito de PPS/FC revestido com silício (amostra 2)

Foram tiradas fotos do compósito de FC/PPS revestido com silício através do processo de PECVD para comparar a sua microestrutura com o compósito sem recobrimento, de modo a permitir a confirmação da existência da camada requerida. A Figura 30 a seguir mostra uma diferença de cor presente na superfície da amostra 2.

Figura 30 - Fotos da amostra 2 com 10 x de ampliação.



Fonte: autoria própria.

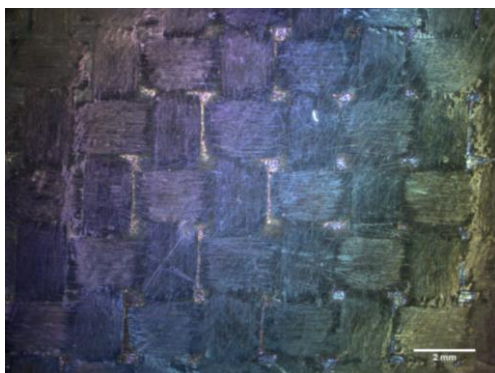
A diferença de cor observada na superfície da amostra foi causada pela diferença de espessura da camada de silício, que será posteriormente medida através da técnica de

AFM. Além disso, os buracos presentes na Figura 30, não estão mais presentes na amostra 2, sugerindo que o filme de silício preencheu completamente os vazios entre as fibras de carbono.

5.3.3 Compósito de PPS/FC recoberto com nitreto de silício (amostras 3 a 7)

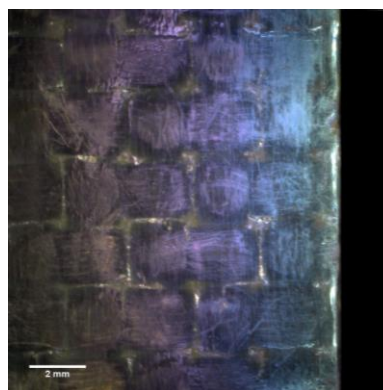
Foram tiradas fotos das amostras recobertas com nitreto de silício para comparar a sua microestrutura com as amostras sem recobrimento (amostra 1) e com uma camada de silício (amostra 2). Além disso, foi possível comparar as diferentes microestruturas das amostras com a camada de nitreto de silício obtidas utilizando-se diferentes parâmetros no processo de IIP. As fotos obtidas das amostras estão representadas nas Figuras 31 a 34 a seguir.

Figura 31 - Fotos da amostra 3 (ampliação 10x).



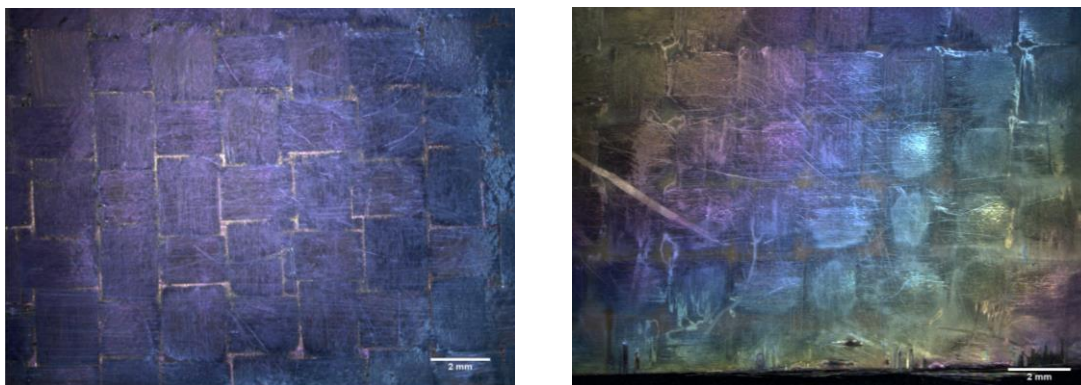
Fonte: autoria própria.

Figura 32 - Fotos da amostra 4 (ampliação 10x).



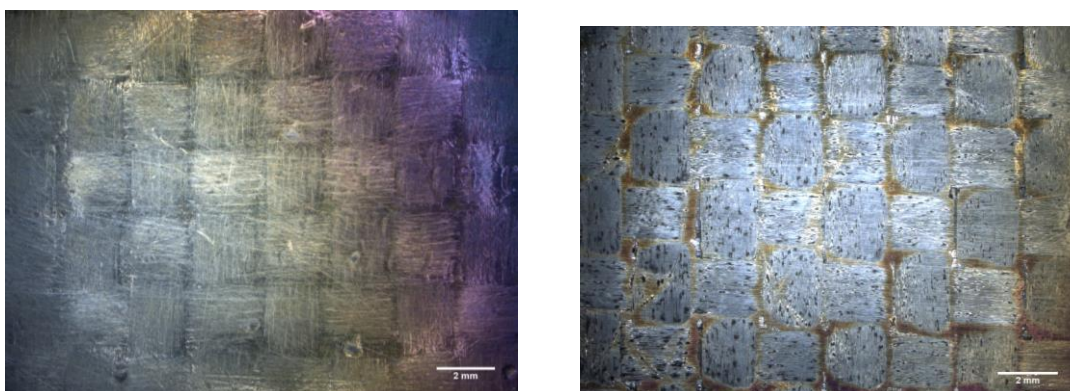
Fonte: autoria própria.

Figura 33 - Fotos da amostra 5 (ampliação 10x).



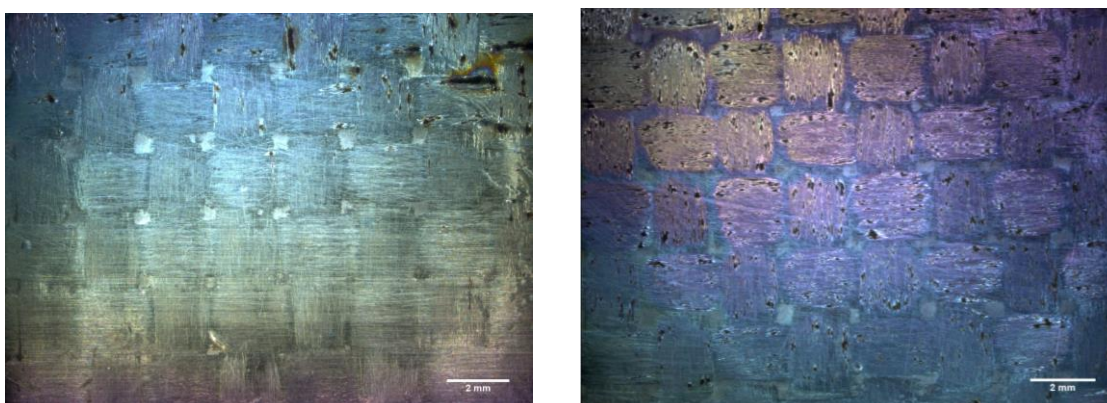
Fonte: autoria própria.

Figura 34- Fotos da amostra 6 (ampliação 10x).



Fonte: autoria própria.

Figura 35 - Fotos da amostra 7 (ampliação 10x).



Fonte: autoria própria.

Pode ser observado que a diferença de cor presente na superfície da amostra revestida com silício permaneceu nas amostras com a camada de nitreto de silício, ou seja,

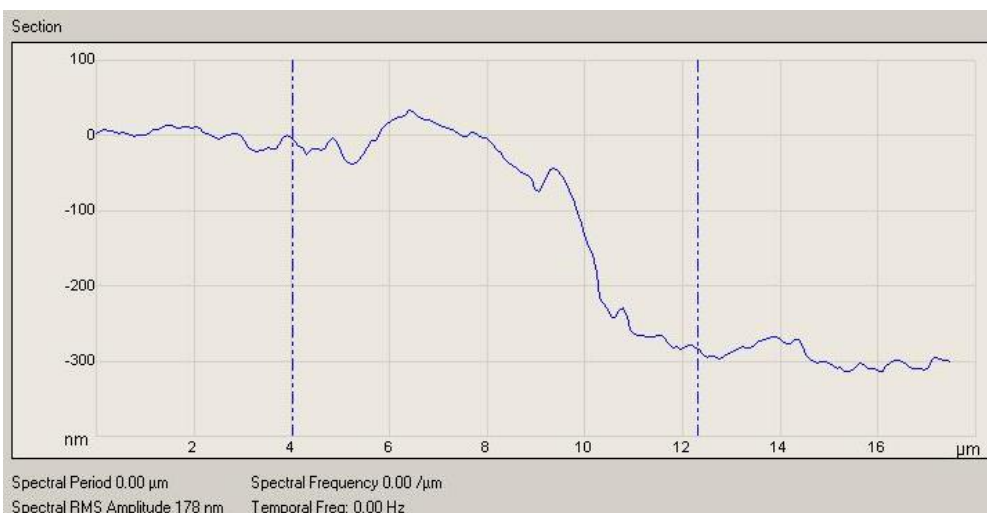
a variação de espessura da camada de silício permaneceu após o tratamento IIP. Conclui-se que o processo determinante da espessura da camada de nitreto de silício é o PECVD.

Nas Figuras 31, 34 e 35 pode ser observada a presença de pontos pretos na superfície da amostra, que ocorreram durante o processo de IIP devido a um fenômeno conhecido com arco elétrico. Esse fenômeno acontece graças à aplicação de uma voltagem alta à materiais dielétricos. O compósito acumula carga elétrica, e esta carga promove a ocorrência de arcos. Como o arco elétrico promove o aquecimento pontual da amostra (onde o mesmo ocorre) pequenos danos são promovidos ao material. Além disso, outro fenômeno que pode ter danificado o compósito foi o *sputtering*, descrito anteriormente pela Figura 6. Esses problemas podem ser resolvidos utilizando menores tensões durante o processo de IIP.

5.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A espessura das camadas foram medidas após a colagem e remoção de fitas adesivas em diferentes regiões de suas superfícies, que permitiram a visualização da diferença da altura entre a camada e a parte removida. A Figura 36 representa a topografia obtida para amostra 2 e os resultados de altura da camada são mostrados na Tabela 10.

Figura 36 - Resultados do AFM para a amostra 2.



Fonte: autoria própria.

Tabela 10 - Valores de espessura das camadas de silício e de nitreto de silício medidos pela técnica de AFM.

Amostra	2	3	4	5	7
Espessura media camada (nm)	273,2	224	135,4	142	570,7
Coefficiente de variação	24,16%	-	32,7%	34,41%	43,18%

Fonte: autoria própria

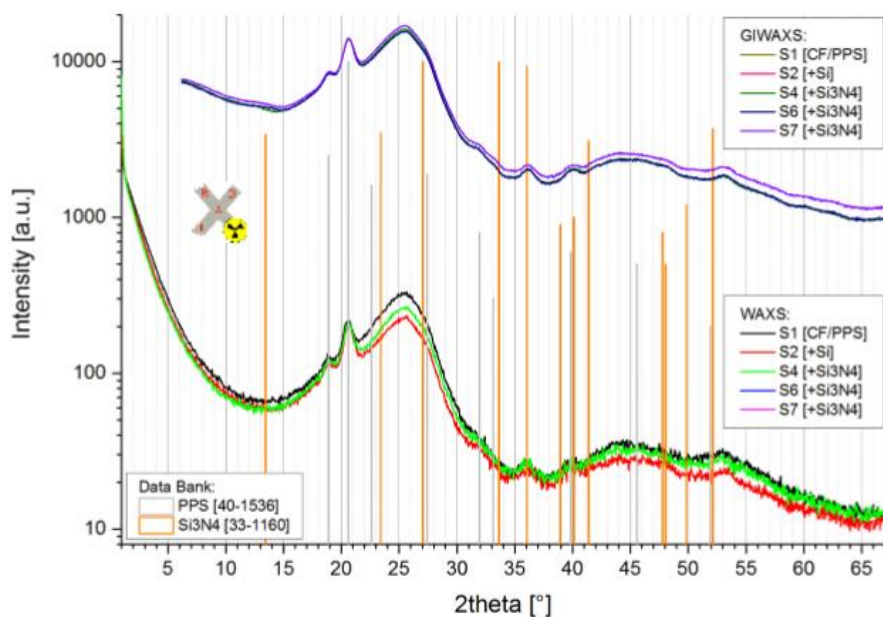
A média total da espessura da camada estudada foi de 269 nm e o coeficiente de variação de 30,11%, esse valor está dentro do intervalo de espessura esperado para recobrimentos utilizando o processo de PECVD, como mostrado anteriormente na Figura 3. Observa-se um grande coeficiente de variação, confirmando a variação de espessura observada na análise de microscopia (diferença de cor superficial).

A espessura da camada de silício da amostra 2 também pode ser comparada com a espessura da camada de nitreto de silício das outras amostras. Pode ser observado que a camada de Si_3N_4 das amostras 3, 4 e 5 são menores que a camada de silício da amostra 2. Esse fato pode ser explicado pelo fenômeno de sputtering, Figura 6b, ocorrido durante o processo de IIP, que possivelmente arrancou parte da camada de silício existente.

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

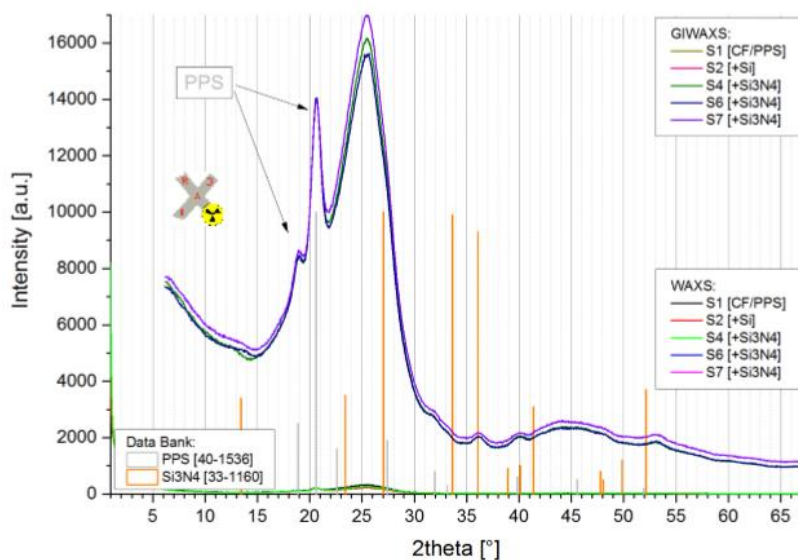
A Difração de Raios-X foi realizada nas amostras 1, 2, 4, 6 e 7 em dois jeitos diferentes, conforme descrito anteriormente no item 4.9. O gráfico resultante é mostrado nas Figuras 37 e 38.

Figura 37 - Comparação de todas as amostras medidos nos dois modos diferentes pela técnica de Difração de Raio-X.



Fonte: autoria própria.

Figura 38 - Comparação de todas as amostras (como Figura 37, mas com intensidade em escala linear).



Fonte: autoria própria.

Analisando os resultados obtidos, observou-se que as curvas são muito parecidas entre si, mostrando que as amostras têm a mesma forma cristalina. Então, não se pode afirmar que há silício cristalino na amostra 2, nem nitreto de silício cristalino nas amostras

5, 6 e 7. Entretanto, é possível que as amostras tenham Si e Si₃N₄ em sua estrutura na forma amorfa, o que não pode ser detectado vista pela técnica de Difração de Raio-X.

Na Figura 39 o pico de 25° pode ser resultante da parte amorfa real do PPS e do meso-estado das fibras de carbono, por causa das semelhanças com a posição de (002) de reflexão de grafite (camadas de grafeno).

5.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

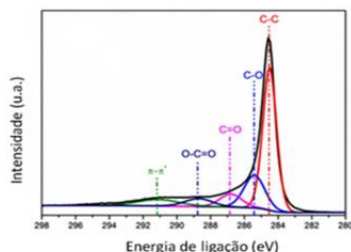
O XPS foi realizado em todas as amostras e o foram encontrados os seguintes elementos: Carbono; Nitrogênio; Oxigênio; Enxofre e Silício; e alguns contaminantes: Sódio; Alumínio; Fósforo; Cloro; Argônio; Potássio; Cálcio; Cromo; Ferro; Níquel e Zinco.

Após a análise dos espectros, constatou-se que as superfícies das amostras estavam contaminadas. Essa contaminação pode ser resultado de processos auxiliares (limpeza da câmara com argônio) e da deposição de átomos da própria câmara IIP, feita de aço inox (Fe, Ni, Cr).

Os espectros de alta resolução foram deconvoluido em picos de componentes com valores de energia de ligação diferentes. O formato do espectro de alta resolução pode ser utilizado para analisar a diferença do estado de ligação (número de oxidação) dos elementos. Os valores de energia de ligação encontrados correspondem à uma ligação específica do referido elemento. A área do pico do componente é a medida da quantidade de ligações relativa a uma determinada ligação analisada.

Todos os espectros C 1s mostraram uma forma similar entre si e foram comparados com os picos mais comuns C 1s encontrados na literatura, como mostrado na Figura 39 e Tabela 11. A forma do espectro C1s foi obtida para todas as amostras (Figura 40 a 46). Deste modo, todos os espectros C 1s foram deconvoluidos em cinco picos (A, B, C, D e E).

Figura 39 - Espectro de alta resolução C 1s encontrado na literatura.



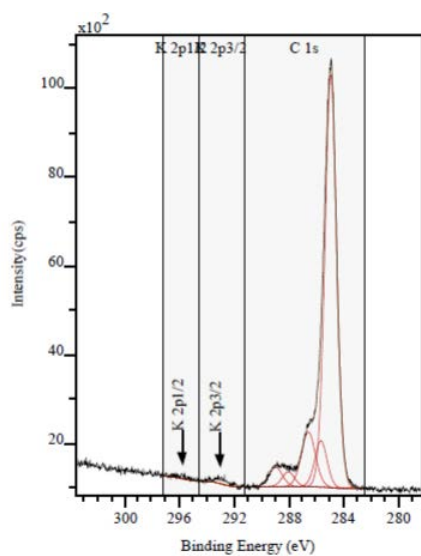
Fonte: LEAL et. al (2015).

Tabela 11 - Energias de ligação de estados químicos comuns para C 1s.

Estado Químico	Energia de Ligação (eV)
C-C	284,88
C-O-C	~286,00
C=O	~287,00
O-C=O	~288,50
π - π^*	~291,00

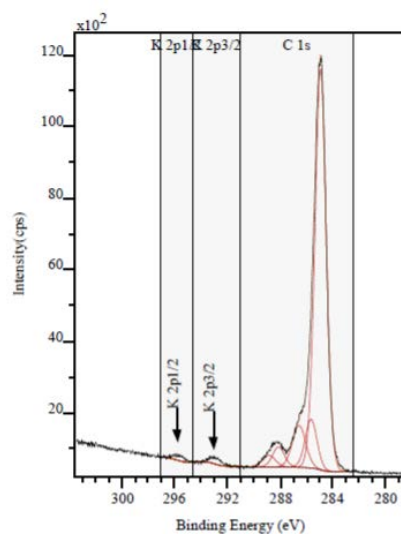
Fonte: (THERMO SCIENTIFIC XPS).

Figura 40 - Espectro C 1s da amostra 1.



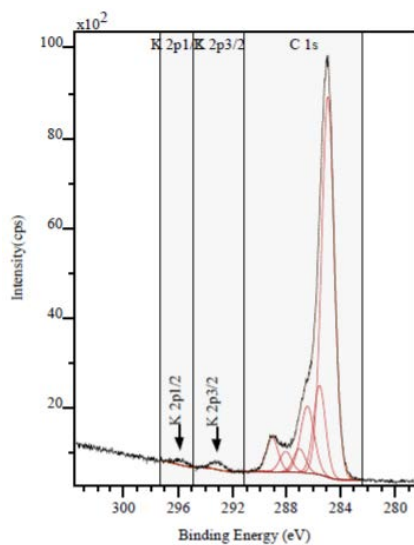
Fonte: autoria própria.

Figura 41 - Espectro C 1s da amostra 2.



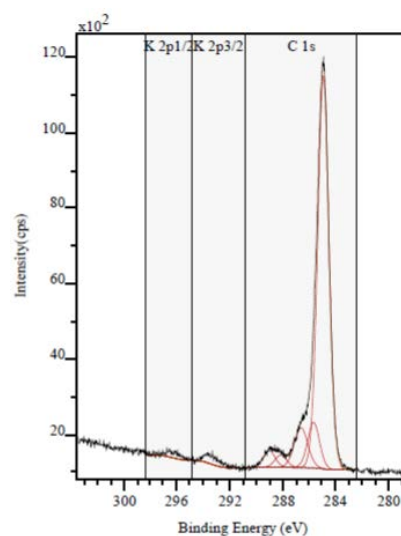
Fonte: autoria própria.

Figura 42 - Espectro C 1s da amostra 3.



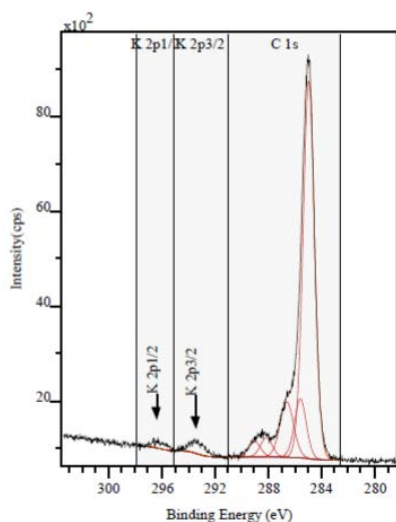
Fonte: autoria própria.

Figura 43 - Espectro C 1s da amostra 4.



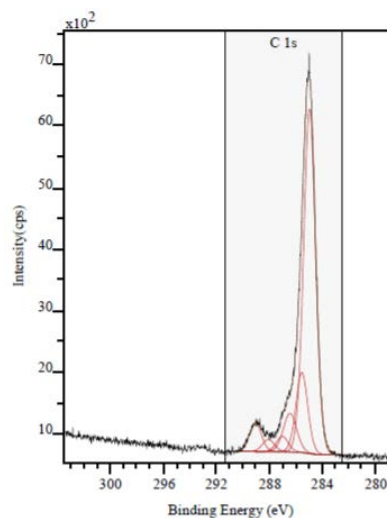
Fonte: autoria própria.

Figura 44 - Espectro C 1s da amostra 5.



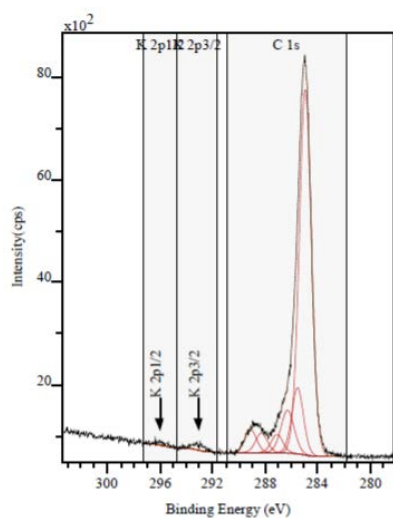
Fonte: autoria própria.

Figura 45 - Espectro C 1s da amostra 6.



Fonte: autoria própria.

Figura 46 - Espectro C 1s da amostra 7.



Fonte: autoria própria.

Baseado nas energias de ligação encontradas para os picos C1s e os valores da literatura (Figura 39 e Tabela 11) foi possível discutir a presença das seguintes espécies de carbono:

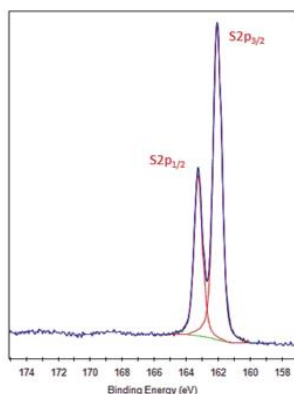
- O pico A (285.00 eV) mostra a saturação dos hidrocarbonetos, que pode ser considerada como resultado da absorção de contaminantes não determinados.
- O pico B (285.66 eV) sintetiza os átomos de carbono, que são ligados ao nitrogênio (C–N) e átomos de carbono localizados na posição α de átomos de carbono do ácido carboxílico e grupos de éster de carboxilato de metil (C-COO).

- O pico C (286.56 eV) representa os átomos de carbono, que são envolvidos nas ligações $\underline{\text{C}}\text{-O}$ de álcoois ($\underline{\text{C}}\text{-OH}$) e éteres ($\underline{\text{C}}\text{-O-C}$). Os átomos de carbono do álcool ao lado dos grupos de éster carboxilato ($\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-O-C}$) também contribuem com o pico C.
- O pico D (287.11 eV) apresenta preferencialmente a presença de aldeídos, $\text{H-C}=\underline{\text{O}}$ é pouco provável porque aldeídos pode ser facilmente oxidado). Se houvesse grupos de amida presentes na superfície da amostra, o pico D também mostraria os átomos de carbono do grupo amida ($\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-NH-C}$).
- O pico E (288.42 eV) é resultante dos átomos de carbono do grupo éster ($\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-O-C}$). O átomo de carbono do álcool ao lado do grupo éster contribui com o pico C.
- O pico F (289.06 eV) surgiu de fotoelétrons que escaparam dos átomos de carbono do grupo do ácido carboxílico ($\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-OH}$) e de seus correspondentes carboxilatos ($\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-O}^- \leftrightarrow \text{}^-\text{O-C}=\text{O}$).

Comparando a intensidade dos picos de todos os espectros C 1s, pode ser concluído que a forma do espectro é controlada, principalmente, pela quantidade de nitrogênio, que é a totalmente ou parcialmente ligado ao carbono da superfície da amostra, assim como pela oxidação dos átomos de carbono (formação de grupos funcionais portadores de oxigênio). Além disso, a reação de modificação da superfície da amostra pode ser influenciada pelos parâmetros do processo de deposição por plasma.

A partir do PPS, a presença de enxofre era esperada. O espectro S2p encontrado na literatura é representado pela Figura 47 e Tabela 12. Com essas informações, os espectros obtidos de todas as amostras (Figuras 48 até 53) foram analisados. Por meio da análise dos espectros obtidos da amostra 1 e 3 (Figuras 48 e 50) foi possível a visualização de um pico intenso, permitindo a discussão dos estados de ligação do enxofre.

Figura 47 – Espectro S2p encontrado na literatura.



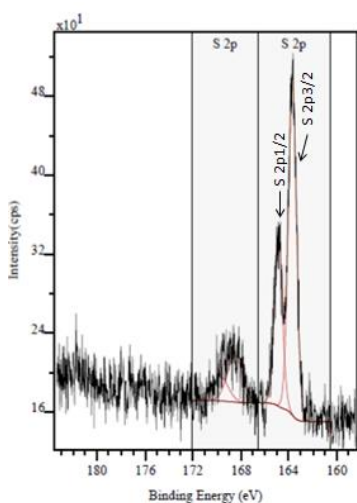
Fonte: Thermo Scientific XPS (2016).

Tabela 12 - Energias de ligação de estados químicos comuns para Sp2.

Estado Químico	Energia de Ligação (eV)
Sulfetos metálicos	~161,5
Au-S	162,5
R-SH	~164
Na ₂ (SO ₃) ₂	166,5
Sulfato metálico	~169

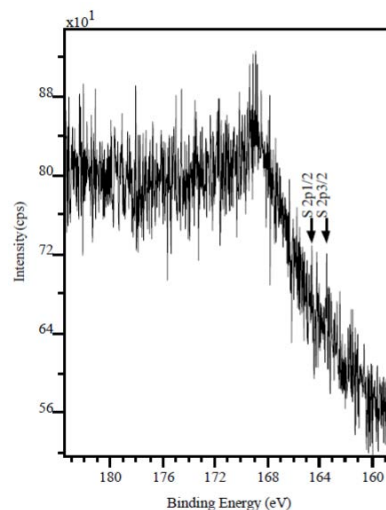
Fonte: Thermo Scientific XPS (2016).

Figura 48 - Espectro S2p da amostra 1.



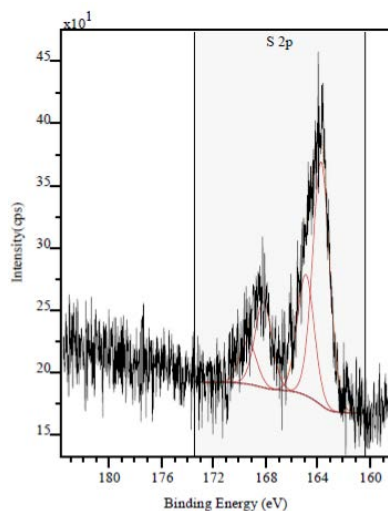
Fonte: autoria própria.

Figura 49 - Espectro S2p da amostra 2.



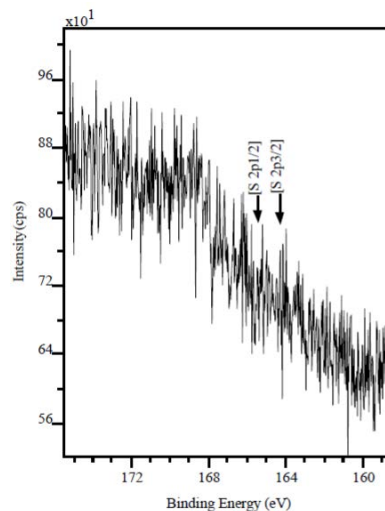
Fonte: autoria própria.

Figura 50 - Espectro S2p da amostra 3.



Fonte: autoria própria.

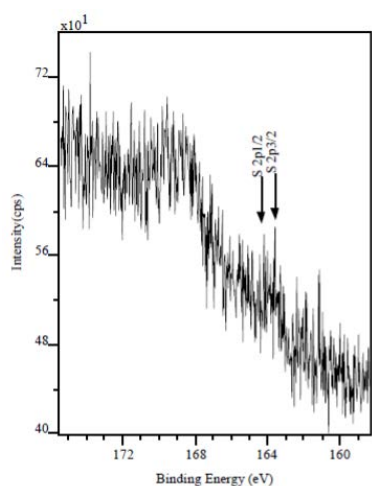
Figura 51 - Espectro S2p da amostra 4.



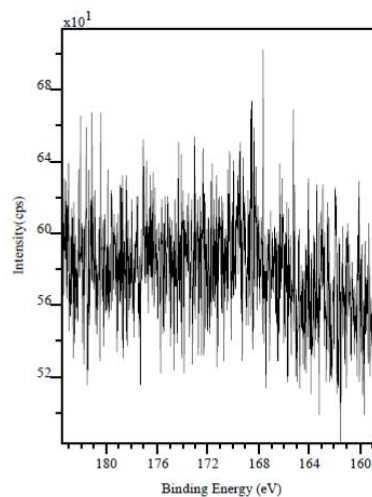
Fonte: autoria própria.

Figura 52 - Espectro S2p da amostra 5.

Figura 53 - Espectro S2p da amostra 6.

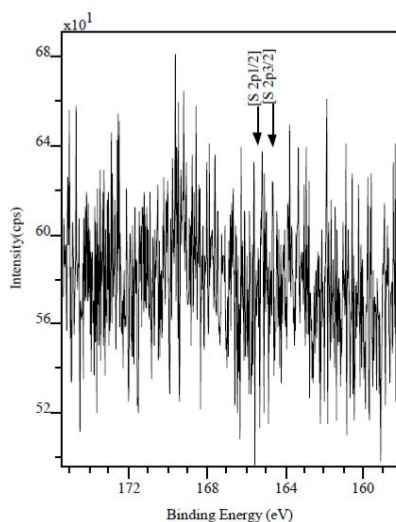


Fonte: autoria própria.



Fonte: autoria própria.

Figura 54 - Espectro S2p da amostra 7.



Fonte: autoria própria.

Devido à interação do spin com o orbital, todos os espectros S2p são compostos por picos S2p3/2 e S2p1/2. A diferença dos valores de energia de ligação $\Delta BE = |BE[S\ 2p_{3/2}] - BE[S\ 2p_{1/2}]|$ encontrados foram de 1,18 eV, que corresponde ao valor de referência. A intensidade do raio $[S\ 2p_{3/2}]:[S\ 2p_{1/2}] = 2:1$ também equivale ao raio esperado.

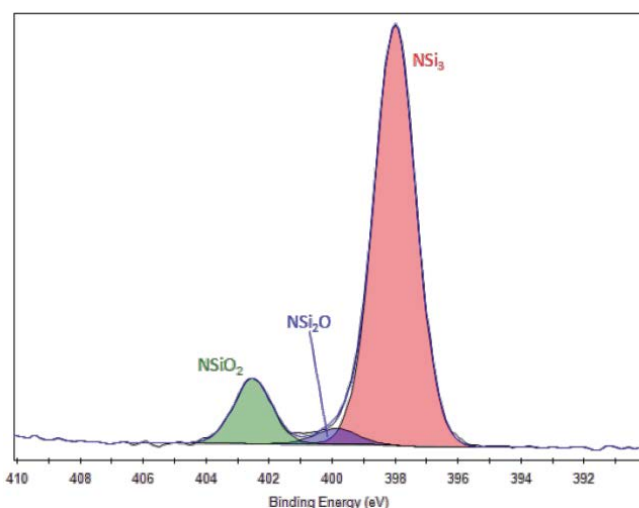
Como pode ser observado, é necessário a deconvolução do espectro S2p das amostras 1 e 3 em dois picos: X e Y. Os dois picos indicam que há a presença de dois estados de ligação do enxofre diferentes. O pico X (energia de ligação $[S\ 2p_{3/2}] \approx 163.76$ eV) é resultado dos fotoelétrons do enxofre tioéter-ligado (Ph-S-Ph). O segundo pico Y ($BE[S\ 2p_{3/2}] \approx 168.38$ eV) mostra a presença do enxofre em seu maior estado de oxidação, chamado de sulfato (SO_4^{2-}) ou semiéster do ácido sulfúrico (C-O-S[=O]2-O).

A ausência de picos de enxofre nos espectros XPS é resultado de camadas de revestimento isentas de enxofre sobre a superfície da amostra. Os átomos nessa camada atuam como centro de dispersão para os fotoelétrons escaparem dos átomos de enxofre. Durante o processo de espalhamento inelástico, os fotoelétrons perdem parte de sua energia cinética e não contribuem com a informação espectral.

Parte dos espectros de N1s e Si2p são caracterizados por uma forma complexa. Esses elementos possuem vários estados de ligações diferentes, os quais, infelizmente, o XPS não consegue separar adequadamente e explicar.

O espectro N1s encontrado na literatura é representado pela Figura 55 e Tabela 13, possibilitando comparações com os espectros obtidos.

Figura 55 - Espectro N1s encontrado na literatura.



Fonte: Thermo Scientific XPS (2016).

Tabela 13 - Energias de ligação de estados químicos comuns para N1s.

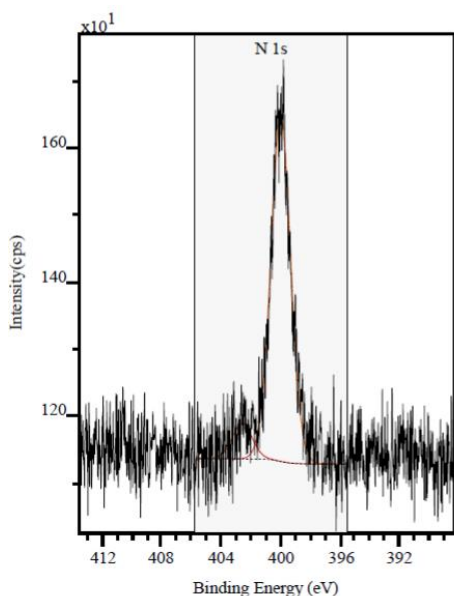
Estado Químico	Energia de Ligação (eV)
Nitretos metálicos	~397
NSi ₃ (Si ₃ N ₄)	398.0
NSi ₂ O	399,9
NSiO ₂	402,5
C-NH ₂	~400
Nitratos	>405

Fonte: Thermo Scientific XPS (2016).

O espectro N1s da amostra 1 (Figura 56) apresenta uma aparência típica de ligações orgânicas de nitrogênio e foi deconvolvido em 2 diferentes picos: K e L. O pico K (400.04

eV) mostra a presença de átomos de nitrogênio ligados aos grupos amina (C-N) e/ou amidas (O=C-NH-C). Baseado na energia de ligação é impossível distinguir entre amina primária, secundária e terciária. Mas a intensidade do pico B e a ausência da componente D (no espectro C 1s) confirma que há preferencialmente aminas primárias na superfície da amostra 1. O pico L (402.63 eV) indica a presença do grupo amina protonado (C-N+H) e/ou espécies de amônio. Nitrogênio ligeiramente oxidado (como N = O) também poderia contribuir para o componente de pico L (grupos nitro, nitrito e nitrato tem valores significativamente mais elevados de energia de ligação).

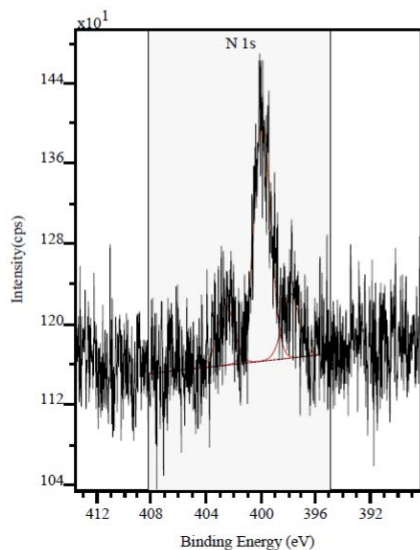
Figura 56 - Espectro N1s da amostra1.



Fonte: autoria própria.

Como pode ser observado no espectro N1s da amostra 2 (Figura 57), a deposição por plasma do silício introduziu uma terceira pico J no espectro. O valor de energia de ligação encontrado é característico do silício.

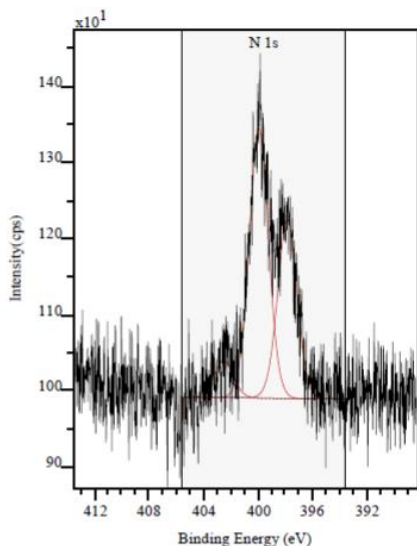
Figura 57 - Espectro N1s da amostra 2.



Fonte: autoria própria.

As amostras 5 e 6 mostram um quarto pico I (Figura 58 e 59), que se apresentou em valores mais baixos de energia de ligação (396.27 eV). Esses valores de energia de ligação são observados para nitretos de metais de transição como CrN. Energias de ligações com valores maiores que 402.75 eV indicam a presença de espécies de nitrogênio oxidadas.

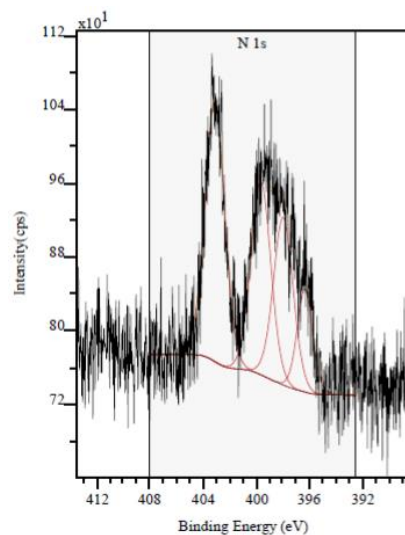
Figura 58 - Espectro N 1s da amostra 5.



6.

Fonte: autoria própria.

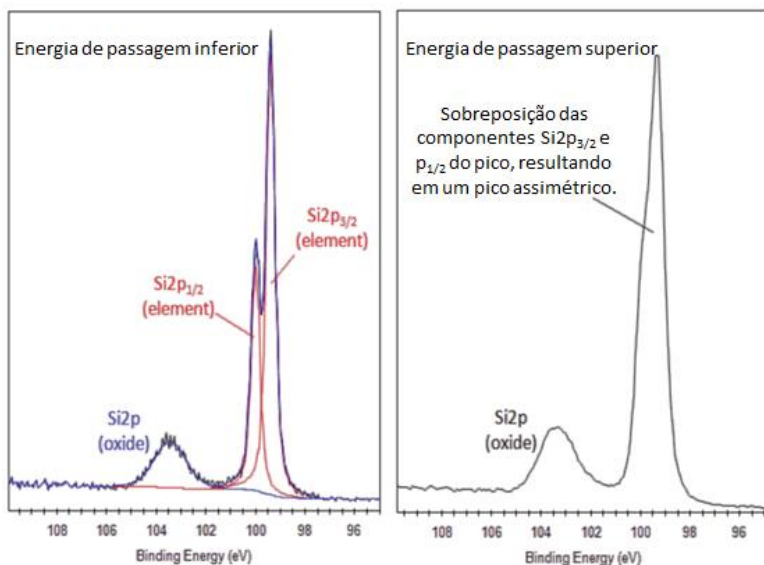
Figura 59 - Espectro N 1s da amostra



Fonte: autoria própria.

Assim como o N1s, a forma do espectro Si2p foi complexa, o que indica diferentes estados de ligação dos átomos de silício. O espectro Si2p encontrado na literatura é mostrado na Figura 60.

Figura 60 - Espectro Si2p encontrado na literatura.



Fonte: Thermo Scientific XPS (2016).

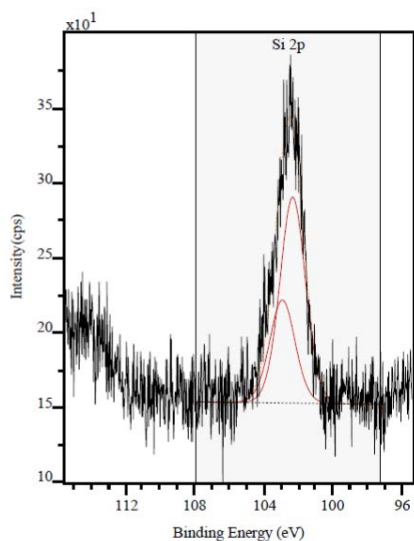
Tabela 14 - Energias de ligação de estados químicos comuns para Si2p.

Estado Químico	Energia de ligação (eV)
Si	99,4
Si ₃ N ₄	101,7
ZrSiO ₂	102
Si orgânico	~102
Silicato de Alumínio	102,7
SiO ₂	103,5

Fonte: Thermo Scientific XPS (2016).

O espectro Si2p da amostra 1 (Figura 61) é caracterizado pela distribuição unimodal dos fotoelétrons Si 2p (pico P com energia de ligação[si2p3/2] = 102.37 eV). O valor de energia de ligação encontrado é diferente do encontrado na literatura (99,4 eV) para o estado de ligação do silício, o que pode estar ligado a possíveis contaminações por siloxanos (siloxanos) ou como partículas de sílica incorporado na superfície da camada.

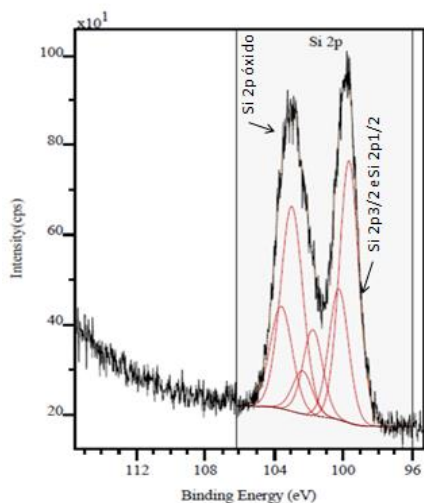
Figura 61 - Espectro Si 2p da amostra 1.



Fonte: autoria própria.

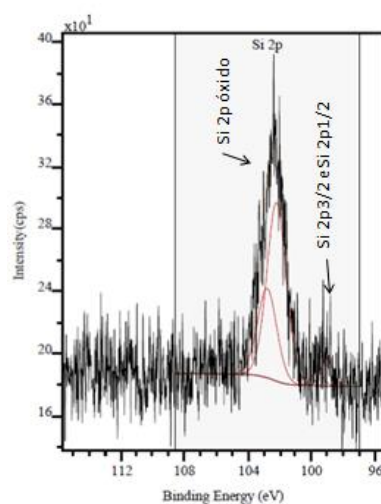
A deposição por plasma da camada de Si_3N_4 introduziu diferentes espécies de silício. A complexidade do espectro Si2p requereu a deconvolução em 4 picos (N, O, P e Q). Surpreendentemente, as intensidades dos picos foram muito diferentes (Figuras 62 a 67), e parece que eles seguem tendências e correlações com os parâmetros dos processos a plasma.

Figura 62 - Espectro Si 2p da amostra 2.



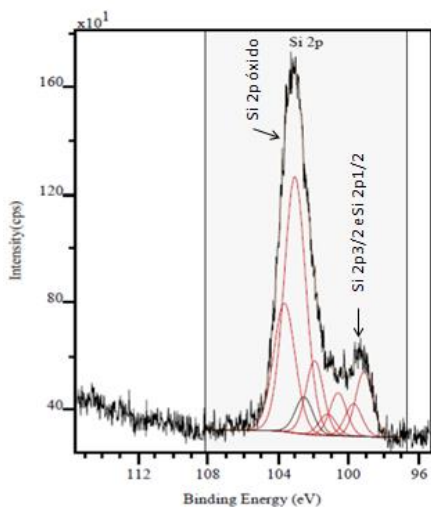
Fonte: autoria própria.

Figura 63 - Espectro Si 2p da amostra 3.

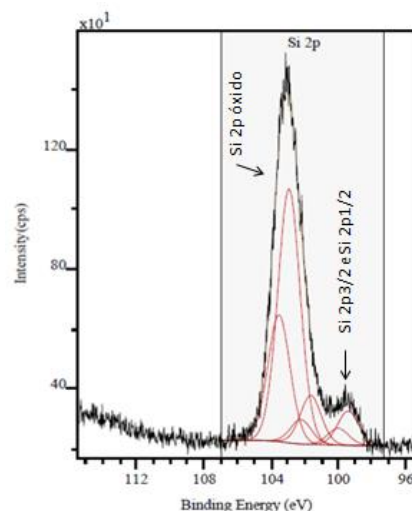


Fonte: autoria própria.

Figura 64 - Espectro Si 2p da amostra 4. Figura 65 - Espectro Si 2p da amostra 5.

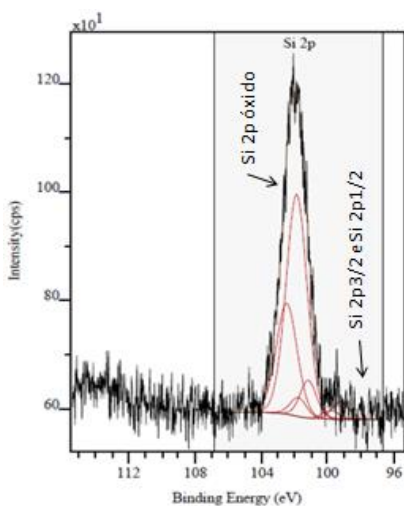


Fonte: autoria própria.

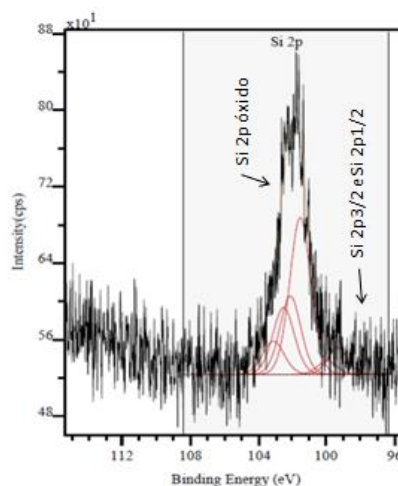


Fonte: autoria própria.

Figura 66 - Espectro Si 2p da amostra 6. Figura 67 - Espectro Si 2p da amostra 7.



Fonte: autoria própria.



Fonte: autoria própria.

Normalmente, o pico $2p_{3/2}$ esperado para Si_3N_4 tem uma energia de ligação de aproximadamente 101.7 eV (pico N), porém, os fotoelétrons de silício (Si^0) apareceram a um valor ligeiramente inferior de energia de ligação (em torno de 99 eV) nos espectros das amostras 4 e 5. Sendo assim, foi possível observar que apenas os espectros Si2p das amostras 4 e 5 (Figuras 64 e 65) apresentaram um pico bem definido com energia de ligação semelhante a esperada para Si_3N_4 . Esse fato pode ser explicado por meio da análise dos parâmetros utilizados no processo de IIP, uma vez que para essas duas amostras foram utilizados maiores valores de voltagem (1,7 e 1,8 kV) e menores correntes (0,4 e 0,5 A)

quando comparados as demais (0,7 e 1,5 kV; 1 A), como mostrado nas Tabelas do item 4.6.

Entretanto, assumiu-se que as condições de deposição não permitiram a formação do silício cristalino, o que corrobora a conclusão da análise de DRX. Todos os outros picos Si2p são prováveis resultados da oxidação das espécies de silício. Além dos SiO_2 muito estáveis (pico P de aproximadamente 103 eV), também podem ser discutidos os óxidos não estequiométricos e as misturas de óxido e nitretos. Provavelmente, o pico Q mostra os grupos Si-OH , que são grupos terminais típicos de redes de óxidos de silício.

De maneira geral, conclui-se por meio da análise dos resultados do XPS que houve contaminações durante o processamento da camada de nitreto de silício e que futuros trabalhos deverão diminuir tais efeitos. Observou-se também que a camada de silício não é cristalina e que ela se apresentou fortemente oxidada na forma de vários óxidos, mas em sua maioria na forma de SiO_2 . Por fim, a camada de nitreto de silício não se mostrou sendo Si_3N_4 e sim Si_xN_y , uma vez que a o silício apresentou diferentes formas de hibridização (Figuras 62 a 67).

Desta forma, a combinação das duas técnicas à plasma (PECVD e IIP) se apresenta como um meio viável de recobrimento de compósitos poliméricos. Futuros trabalhos devem investigar se tal camada (Si_xN_y) protegerá de forma eficiente o compósito PPS/FC do ambiente agressivo do espaço.

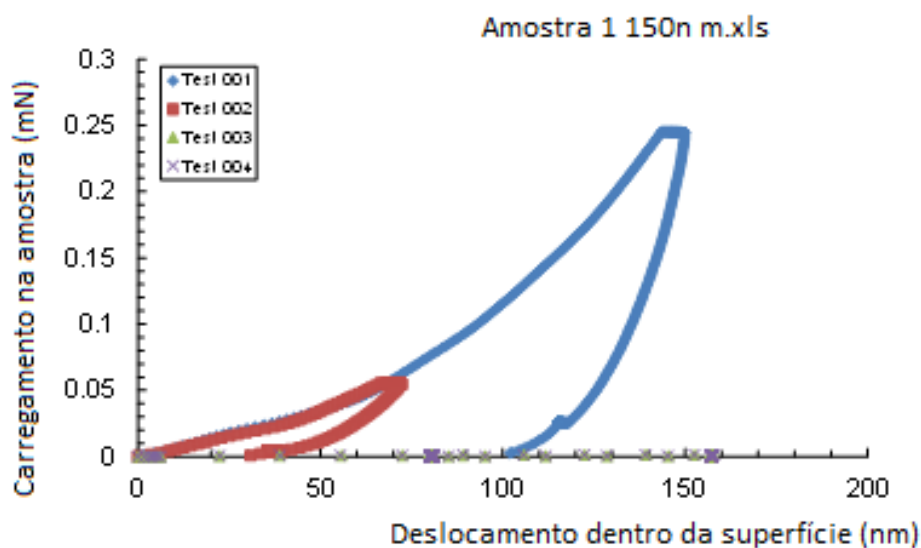
5.7 NANOINDENTAÇÃO

O teste de nanoindentação foi realizado na amostra de compósito sem recobrimento (amostra 1) e em uma das amostras com a camada de nitreto de silício (amostra 5).

a) Compósito PPS/FC sem recobrimento (amostra 1)

Por meio desse teste, foi obtido um gráfico com 4 curvas de carga sobre a amostra (mN) pelo deslocamento da ponta para dentro da superfície (nm), como mostrado na Figura 68.

Figura 68 - Gráfico de carga aplicada sobre a amostra (mN) x deslocamento da ponta para dentro da superfície (nm) da amostra 1.



Fonte: autoria própria.

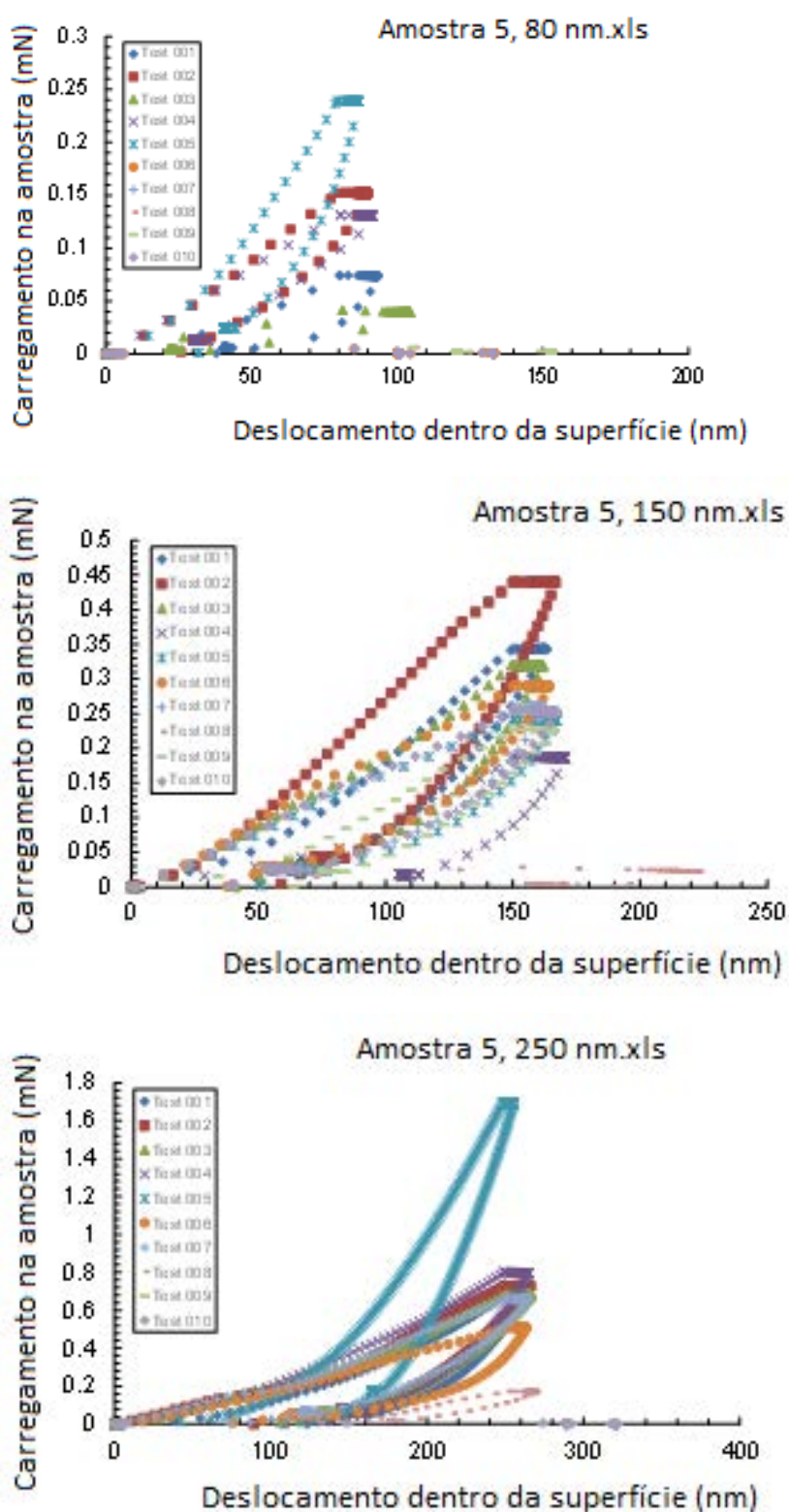
Pela análise das curvas obtidas, é possível perceber que elas são muito diferentes entre si. No teste 001 (curva azul) a carga máxima encontrada foi de aproximadamente 0,25 mN e o deslocamento da ponta para dentro da superfície foi de 150 nm. Entretanto, nos testes 002, 003 e 004 a ponta não conseguiu encontrar a superfície, impossibilitando a análise dos resultados.

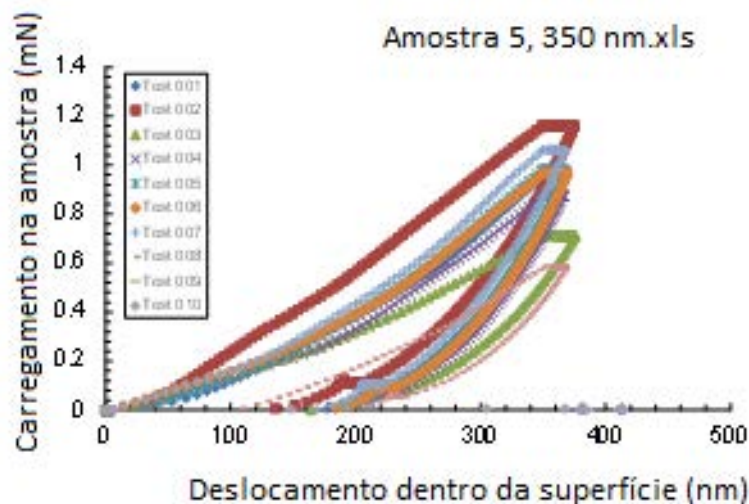
Como o teste foi realizado em uma mesma amostra, era esperado que as curvas obtidas fossem similares. Porém, os resultados foram muito diferentes e difíceis de serem interpretados. A singularidade das curvas pode ser atribuída à da superfície da amostra, que não era muito plana em escala nanométrica.

b) Compósito PPS/FC recoberto com nitreto de silício (amostra 5)

O teste de nanoindentação também foi realizado na amostra 5 (com a camada de nitreto de silício). Dessa vez, o processo foi feito 4 vezes com diferentes diâmetros de indentador, conforme a Figura 69.

Figura 69 - Gráficos de carga aplicada sobre a amostra (mN) em função do deslocamento da ponta para dentro da superfície (nm) da amostra 5.





Fonte: autoria própria.

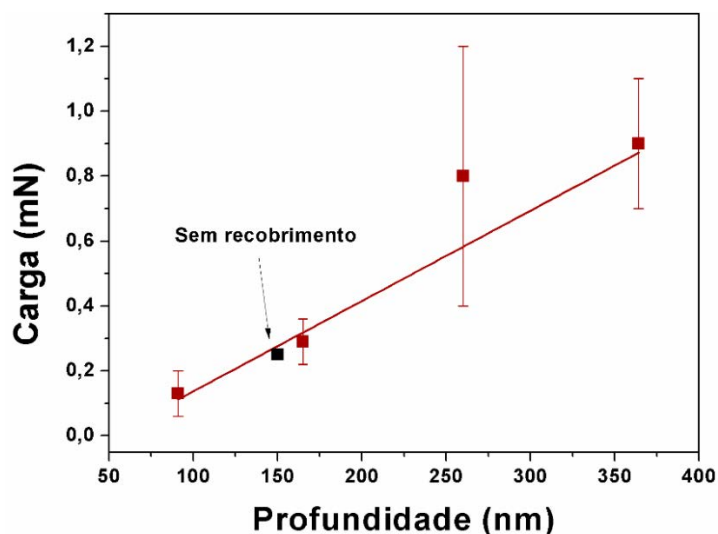
Por meio dos dados obtidos durante o ensaio (Figura 71), foi possível construir a Tabela 15 e o gráfico da Figura 70.

Tabela 15 - Valores das cargas obtidas em função da profundidade analisada da amostra com o recobrimento de nitreto de silício.

Diferentes DCM	80	150	250	350
Carga (mN)	$0,13 \pm 0,07$	$0,29 \pm 0,07$	$0,8 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,2$
Deslocamento (nm)	91 ± 9	165 ± 4	260 ± 6	364 ± 8

Fonte: autoria própria

Figura 70 - Valores das cargas obtidas em função da profundidade analisada da amostra com o recobrimento de nitreto de silício.



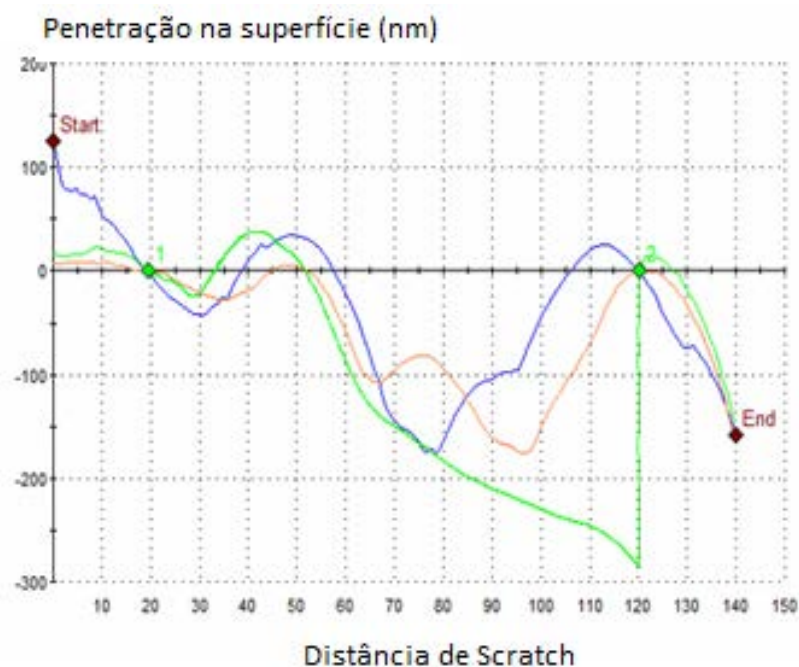
Fonte: autoria própria.

Analisando a Tabela 15 e a Figura 70 fica evidente a dependência linear (regressão com 94% de confiabilidade) da dureza em função da profundidade analisada do compósito. Além disso, observou-se que o recobrimento (com espessura de aprox. 269 nm,) não modifica a dureza do compósito PPS/FC, pois a análise com 360 nm de profundidade foi aquela que apresentou maior resistência à penetração, além disso, a amostra sem recobrimento apresenta a mesma dureza daquela com recobrimento, o que não era esperado anteriormente.

5.8 NANO-SCRATCHING

O Nano-Scratching foi realizado no compósito sem recobrimento (amostra 1) e nos compósitos recobertos com nitreto de silício (amostras 6 e 7). O teste foi realizado três vezes no compósito sem recobrimento e nas amostras com recobrimento. Todas as análises apresentaram resultados semelhantes. Um dos resultados obtidos é mostrado pelo gráfico de penetração na superfície (nm) em função da distância de riscamento (μm), Figura 71.

Figura 71 - Gráfico de penetração na superfície (nm) x distância de scratch (μm) da amostra 1.



Fonte: autoria própria.

A curva azul representa a topografia original da amostra, a verde se refere ao ciclo de riscamento e a amarela mostra a deformação residual da superfície. A tensão inicial

utilizada durante o teste (curva verde) foi de 5 mN e foi aumentando até o final do teste.

Por meio da análise da curva sem carregamento foi possível notar que a ponta não conseguiu reconhecer a superfície em alguns pontos da amostra. Os resultados de curvas obtidos foram muito diferentes dos esperados. Era previsto que a curva azul seguisse paralela ao eixo x, porém não foi obtido tal resultado (Figura 73).

Como a superfície da amostra 1 não era plana, o clique *scratch* e a deformação residual não mostraram informações que poderiam ser devidamente analisadas. A única informação importante que foi retirada desta análise foi que a superfície da amostra não se mostrou plana o suficiente para se realizar esta caracterização.

Os gráficos dos compósitos sem recobrimento e recobertos foram comparados, permitindo a observação de que a rugosidade da amostra 1 permaneceu presente nas amostras com a camada de nitreto de silício. Deste modo, concluiu-se que é necessário fazer um polimento da superfície do compósito antes do processo PECVD para caracterizar a adesão da camada de nitreto de silício por riscamento.

6 CONCLUSÕES

Após a análise de todas as caracterizações do compósito PPS/FC recoberto foi possível concluir que o objetivo inicial do trabalho foi alcançado com sucesso, uma vez que foi obtida uma camada de nitreto de silício sobre o compósito sem danificá-lo. Entretanto, a camada obtida apresentou uma espessura variável, uma superfície não muito plana em escala manométrica e uma estrutura amorfa ($\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$). Desta forma, o presente trabalho não apresentou uma camada de nitreto de silício uniforme e cristalina como o esperado, porém os resultados obtidos se mostraram como um primeiro passo fundamental e inovador na implementação de materiais compósitos no espaço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APPOLINARIO, M. B. **Propriedades químicas e ópticas de filmes de carbono amorfo halogenados produzidos por deposição a aapor químico assistido por Plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (IIP)**. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2013.
- ASSIS, O. B. G.; PATERNO, L. G. Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl₄ para a retenção de compostos orgânicos. **Cerâmica**, v.57, p. 422-427, 2011.
- BELOTO, A. F.; ABRAMOF. E.; UEDA, M.; BERNI, L. A.; GOMES, G. F. Plasma ion implantation of nitrogen into silicon: high resolution x-ray diffraction. **Brazilian Journal of Physics**, v.29, p.768-770, 1999.
- BEZZON, V. D. N. **Definição de limites para a identificação e quantificação de polimorfos do fármaco finasterida por difração de raios X por policristais**. 2013. 200 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2013.
- BONUGLI, L. O.; CASTRO, J. R. Técnicas de microscopia: microscopia ótica, microscopia de força atômica e espectroscopia confocal raman. In: SIMPÓSIO DE PROFISSIONAIS DA UNICAMP, II, 2008, Campinas. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 2008.
- CAIRES, F.C. Tecnologia dos Polímeros. **Apostila do Curso de Técnico em Química**. Centro Universitário Padre Anchieta, 30f., 2009
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução - Brasil**: LTC, 2000. Remover informação desnecessária
- CENTRO DE INFORMAÇÕES METAL MECÂNICA. **Descrição dos processos de revestimento por Adição de Camadas**. 2016. Disponível em: https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6376-descricao-dos-processos-de-revestimento-por-adicao-de-camadas#.WmNKi6inHIU. Acesso em abr. de 2016.
- COSTA, A. D. S. B.; ABREU, H. F. G., MIRANDA, H. C.; TEIXEIRA, L., COSTA, R. C. S.; SILVA, C. C. Comparação dos níveis de tensões residuais para diferentes parâmetros utilizados no processo de soldagem Tig automático em aços de tubos ASTM A106 Gr. B. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, IV, 2007, Campinas. **Anais...** Campinas: Associação Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Vvarredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.
- DORAT, D. R.; SILVA, L. M. **Reprocessamento e caracterização de compósitos termoplásticos pps/fibra de carbono**. 2011. 29 f. Trabalho de Conclusão de Curso

(Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2011.

DeROSE, J.; SCHLAFFER, G. **What you always wanted to know about digital microscopy, but never got around to asking**. Leica Microsystems, 2015. Disponível em <https://www.leica-microsystems.com/science-lab/what-you-always-wanted-to-know-about-digital-microscopy-but-never-got-around-to-asking/>. Acesso em abr. de 2016.

FISCHER-CRIPPS, A.C. **Introduction to Contact Mechanics**. 2. ed. New York: Springer, 2007. 226 p.

FISSMER, S. F.; MASSIL, M.; SANTOS, L. V. Estudos de deposição de nanopartículas de prata em filmes de DLC para aplicação espacial. **Revista Tecnologia Fortaleza**, v. 32, n. 2, p. 242-248, 2011.

GUIMARÃES, G. P. **Uma formulação de elementos finitos axissimétricos para análise de tubos laminados em materiais compósitos**. 2006. 284 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

HAN, J. H.; KIM, C.G. Low earth orbit space environment simulation and its effects on graphite/epoxy composites. **Composite Structures**, v. 72, p. 218–226, 2006.

JUNIOR, C. M. S. **Evolução do estado de tensões residuais introduzidas por shot peening durante tração uniaxial e ciclos de fadiga em aço inoxidável austenítico**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

KOGELSCHATZ, U. Dielectric barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 23, n. 1, p. 1-46, 2003.

LEAL, C. V.; MARTINEZ, D. S. T.; ESPÓSITO, A. R.; MÁSA, B. A.; MORAES, A. C. M.; ALVES, O. L.; DUEKA, E. A. R. Caracterização e avaliação in vitro de nanocompósitos de poli (l-ácido lático) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas purificados. **Química Nova**, v.38, n.9, p. 1153-1161, 2015.

LEITE, V. R. Estado da arte dos materiais compósitos na indústria aeronáutica. **Revista Ciências Exatas**, v.20, n.2, p. 16-28, 2014.

LUIZ, L. C.; BATISTA, R. T.; OLIVEIRA, L. F.; SANTOS, R. S.; NASCIMENTO, E. C. S.; BRANDÃO, D. L.; FREITAS, C. B. L.; ANJOS, M. J. O uso da fluorescência de raios x como técnica complementar para análise da química de medicamentos genéricos e referência. **Physicæ**, v. 10, p. 26-32, 2014.

MARIN, C. **Revestimentos protetores de nitreto de silício para aplicações tribológicas extrema**. 2010. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, 2010.

MOOS, R. **Produção e caracterização de pontos quânticos a base de sulfeto de zinco via ablação a laser em meio líquido**. 2015. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e

Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

MOREIRA, C. **Microscópio Óptico**. 2012. Disponível em: <http://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Microsc%C3%B3pio_%C3%93ptico>. Acesso em abr. de 2016.

NOGUEIRA, C. L. **Obtenção e caracterização de compósitos termoplásticos avançados à base de matrizes de polipropileno reforçados com fibra de carbono**. 2004. 256 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

NOGUEIRA, C. L.; MARLET, M. F. R. J.; REZENDE, C. M.; Processo de obtenção de pré-impregnados poliméricos termoplásticos via moldagem por compressão a quente. **Polímeros ciência e tecnologia**. v.9, p.18-27, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. **ASTM E 595**: Standard test method for total mass loss and collected volatile condensable materials from outgassing in a vacuum environment.

OTOBONI, J. A. **Estudo da usinabilidade do zerodur no torneamento de ultraprecisão com ferramenta de diamante de ponta única**. 2013. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

PACIORNIK, S.; MAURICIO, M. H. P. Digital imaging. **ASM International: Metallography and microstructures**, v. 9, p. 368-402, 2004.

PANZERA, T. H. **Desenvolvimento de um material compósito cerâmico para aplicação em mancais porosos**. 2007. 220 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

PARDINI, L. C.; NETO, F. L. **Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Blucher, 2006.

PARK, S. Y.; CHOI, H.S.; CHOI, W.J.; KWON, H. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications. **Composites: Part B**, v. 43, p. 726–738, 2012.

PINTO, E. P.; RAMOS, G.; FILHO, H. D. F. O microscópio de força atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. **Estação Científica**. v. 3, n. 2, p. 41-50, 2013.

Plasma enhanced chemical vapor deposition - University of Michigan, 2016. Disponível em: http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/index.php?title=Plasma_enhanced_chemical_vapor_deposition&redirect=no. Acesso em: abr. 2016.

PRADO, A. F. B. A.; KUGA, H. K. **Fundamentos de Tecnologia Espacial**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos: INPE, 2001. 896 p.

QIAN-QIAN, S.; XIAN-HUA, C. Friction and wear of rare earths modified carbon fibers filled PTFE composite under dry sliding condition. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 9000-9006, 2007.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. **Polímeros**, v.10, n.2, p. 4-10, 2000.

RICKERBY, D.S.; MATTHEWS, A. **Advanced surface coatings**: a handbook of surface engineering. Nova York: Blackie & Son Ltda, 1991.

RODRIGUES, J. S. **Comportamento mecânico de material compósito de matriz poliéster reforçado por sistema híbrido fibras naturais e resíduos da indústria madeireira**. 2008. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

ROMÃO, C. M. N. **Compósitos de matriz termoplástica de baixa viscosidade reforçados com fibras naturais de origem vegetal**. 2012. 16 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2012.

ROSSI, D. **Caracterização de filmes a-c:h:cl e a-c:h:si:cl produzidos por Deposição à vapor Químico assistido por Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PIID)**. 2015. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2015.

SANTANA, F. A. **Estudo do processamento de compósitos termoplásticos a partir de pré-impregnados peek/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente**. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Taubaté, Taubaté, 2010.

SANTOS, T. F. A.; TORRES, E. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S.; COTA, A. B. Caracterização Microestrutural de aços baixo carbono por Microscopia de Força Atômica. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, v. 35, p. 118-133, 2015.

SCHUH, C. A. Nanoindentation studies of materials. **Materials Today**. v. 9, n. 5, p 32–40, 2006.

SILVA, O. M.; NOHARA, E. L., **Avaliação do compósito de fibra de carbono/peek processado via moldagem por compressão a quente por ensaio de cisalhamento interlaminar e análise termodinâmico-mecânica**. 2010. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Taubaté, Taubaté, 2010.

SILVA, B. H; AIROLDI, V. J. T. **Otimização dos parâmetros de deposição de filmes de DLC (Diamond-like Carbon) como função da polarização e largura do pulso em superfície de Ti6Al4V**. 2014. 17 f. Relatório final de projeto de iniciação científica (PIBIC/CNPq/INPE) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2014.

SILVA, B. E. L. **Estudo de Filmes de Diamante Dopados com Boro com Variação de Argônio**. 2015. 14 f. Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2015.

SILVEIRA, F. L.; UEDA, M.; BERNI, L. A.; SILVEIRA, L. Melhoria das propriedades superficiais por implantação iônica tridimensional. In: IX Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e V Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 2005, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2005. p. 372-375.

TAVARES, CJ. Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD. 1997. 125 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Departamento de Física, Universidade do Minho, Braga, 1997.

TRETIN, R. E. **Propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de Si₃N₄ contendo MoS₂**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

VIEIRA, M. S. **Deposição de filmes de ZnO sobre substrato de Si via implantação iônica por imersão em plasma e deposição**. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

VILLELA, R. A. **Efeitos das formulações nanoestruturadas de Doxorrubicina e Cisplatina em dispersão de óxido de grafeno reduzido no tratamento da progressão do câncer de bexiga não-músculo invasivo**. 2015. 121 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Geral) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2015.

WILBERT, D. G. B. **Análise da Interface entre Argamassas de concreto com adição de fino Basáltico e cinza da Casca de Arroz por meio de Nanoindentação**. 2015. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2015.

ZANONI, E. **Caracterização de nanopartículas por Difração de Raios-X**. Nanomateriais, 2016. Disponível em: <https://nanomateriais.wordpress.com/2016/05/14/caracterizacao-de-nanopartículas-por-difração-de-raios-x/>. Acesso em: abr. 2016.

ZWEBEN, C. Advanced composite materials for optomechanical systems. **Optomechanical Engineering**, v. 8836, p. 1-19, 2013.