

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Avaliação de desempenho de ligas de titânio recobertas por multicamadas obtidas por EB-PVD.  
Bolsista: Thaís dos Reis Luz  
Orientador(a): Dr. Vinicius André Rodrigues Henriques  
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2014 a julho de 2014

### Resumo

Este trabalho tem como objetivo finalizar o estudo do desenvolvimento de revestimentos que permitam reduzir o desgaste provocado em diversas aplicações. Nesta etapa da pesquisa buscou-se determinar parâmetros do processo, como a corrente, vazão de gás e tempo de deposição para o alcance de multicamadas homogêneas e com elevada adesão. A técnica utilizada para a obtenção dos revestimentos foi a de deposição física de vapores a partir de um forno de feixe de elétrons (EB-PVB). Foram usados substratos da liga Ti-40Zr obtidos por metalurgia do pó, visando o aumento de sua resistência ao desgaste. Na etapa inicial da pesquisa foram apresentados resultados sobre a deposição de uma bicamada Ti/TiN, dessa forma, dando continuidade ao estudo, foram adicionadas novas camadas a partir da evaporação do cromo, buscando ampliar o potencial de aplicação da técnica. Os revestimentos foram caracterizados por microscopia óptica e eletrônica de varredura e análises de microdureza Vickers. Os resultados apontam uma excelente adesão do revestimento ao substrato, porém os valores obtidos nas medições de dureza ainda não atingiram o esperado segundo a literatura.

### 1. Introdução

Os materiais escolhidos para constituírem as multicamadas neste período foram o nitreto de titânio e o nitreto de cromo. O nitreto de titânio é um material cerâmico de cor dourada, tem excelente resistência à corrosão e ao desgaste, biocompatibilidade, baixo coeficiente de atrito e uma boa aderência [1-2]. Pode ser usado como um revestimento duro em implantes ortopédicos e dentários de suporte de carga. O nitreto de cromo é um ótimo revestimento para ligas de Al e aços de baixa liga. Apresenta um elevado potencial de

aplicação nesta área de recobrimentos, uma vez que permite um aumento na resistência ao desgaste devido ao seu baixo coeficiente de atrito e um aumento de dureza em diversos componentes, além de apresentar excelente resistência a corrosão sob condições ambientais severas [3-5].

Foram utilizadas para o estudo, amostras da liga Ti-40Zr como substratos, pois além de ser uma liga desenvolvida para implantes, possui um elevado potencial de aplicação em outros setores da indústria e grande facilidade de fabricação por metalurgia do pó.

## 2. Material e métodos

### 2.1. Produção de substratos e alvos

As amostras da liga Ti-40Zr utilizadas como substratos, foram obtidas a partir da mistura dos pós dos hidretos elementares na estequiometria da liga, com subsequentes etapas de compactação e sinterização a vácuo. A sinterização foi realizada a 1400°C em vácuo de  $10^{-7}$  Torr, com taxa de aquecimento de 20°C/min. As amostras foram polidas para o posterior recobrimento. Foram utilizados como alvos amostras oriundas de lingotes purificados de titânio e pedaços de cromo eletrolítico.

### 2.4. Deposição das multicamadas.

Para a obtenção das multicamadas, a evaporação ocorre a partir da focalização do feixe de elétrons nos alvos de Ti e Cr. No caso das camadas de TiN e CrN, o vapor do metal combina-se quimicamente com o nitrogênio liberado por um ducto, depositando estas camadas sobre os substratos.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros das deposições de I a V.

Tabela 1- Parâmetros operacionais das deposições I a V.

Deposição	Número de camadas	Tempo total de evaporação do Ti (min)	Tempo total de evaporação do Cr (min)	Corrente do feixe para o Ti (A)	Corrente do feixe para o Cr (A)	Vazão de N <sub>2</sub> para Ti (bolhas/min)	Vazão de N <sub>2</sub> para o Cr (bolhas/min)	Temperatura do substrato (°C)
I	4	35	10	0,05	0,05	10	10	≈ 620
II	4	30	10	0,05	0,05	10	10	≈ 620
III	5	30	10	0,07	0,07	10	20	≈ 620
IV	5	50	20	0,10	0,05	10	20	≈ 620
V	5	25	4	0,10	0,025	10	20	≈ 620

Na primeira deposição o alvo de titânio é evaporado por cinco minutos, para a obtenção da camada intermediária de Ti, depois há a evaporação do titânio junto ao fluxo de nitrogênio, por 15 minutos. O controle da vazão de gás foi realizado a partir da determinação da frequência de bolhas obtidas da saída do ducto de nitrogênio, uma vez que o equipamento

não possui um fluxímetro. Para esta primeira deposição usou-se uma frequência de 10 bolhas por minuto. Na obtenção deste revestimento alternou-se o foco do feixe de elétrons nos alvos de titânio e cromo formando quatro camadas alternadas: Ti/TiN/CrN/TiN.

Os demais recobrimentos foram obtidos da mesma forma, buscando variar alguns parâmetros como o tempo de deposição, vazão de gás e corrente e até mesmo a ordem das camadas a fim de avaliar a influência de cada parâmetro.

## 2.5. Caracterização dos recobrimentos.

Os substratos recobertos foram seccionados em uma máquina de corte com disco diamantado, lixados, polidos e analisados sem ataque químico, na sua seção transversal utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em seguida, foram realizadas medidas de dureza vickers.

## 3. Resultados

### 3.1. Liga Ti-40Zr

Os substratos da liga Ti-40Zr sinterizados a 1400°C apresentaram uma microestrutura bifásica ( $\alpha+\beta$ ) tipo Widmanstätten, com a total dissolução do zircônio, podendo ser observada também uma excelente densificação com baixa porosidade e excelente homogeneidade (Figura 1).

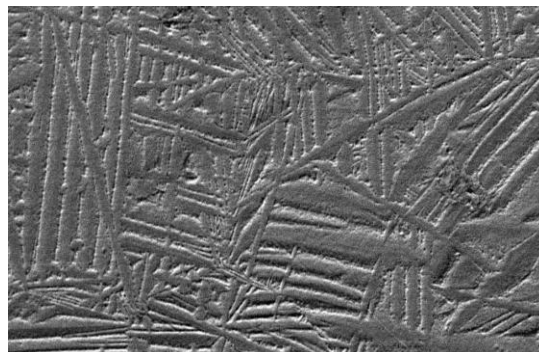


Figura 1- Micrografia do substrato da liga Ti-40Zr sinterizado a 1400°C.

### 3.2. Deposição I

Nesta deposição inicialmente evaporou-se somente titânio puro por cerca de 5 minutos, logo após foi aberto o fluxo de nitrogênio durante 15 minutos. Não foi possível diferenciar o filme de Ti puro do filme de TiN.

A camada de titânio puro foi usada para melhorar características de ligação entre o revestimento e o substrato favorecendo a difusão atômica. Além disso, uma camada interna

de um material mais dúctil que o TiN pode possibilitar uma melhor distribuição de tensões e, assim, contribuir para uma maior tenacidade e resistência superficial ao choque [6].

Observa-se uma maior espessura da camada de nitreto de cromo produzida em relação às camadas de TiN, isso ocorre devido principalmente a pressão de vapor do cromo ser bem superior à do titânio, uma vez que os valores de corrente para ambas as camadas foram os mesmos (0,05A) e o tempo de deposição de CrN foi menor, de 10 minutos (Figura 2).

Este revestimento apresentou elevada aderência, não sendo observadas descontinuidades ao longo da seção do substrato.

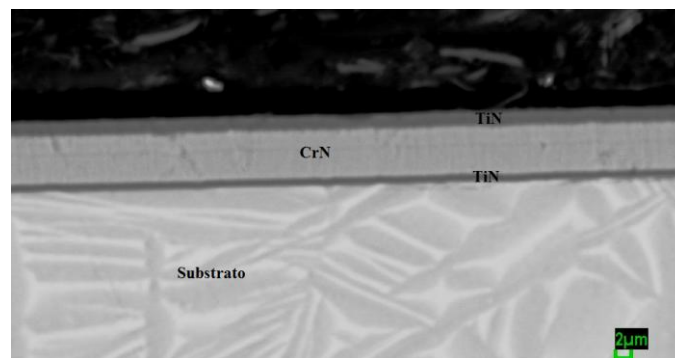


Figura 2- Micrografia do revestimento obtido na deposição I.

### 3.3. Deposição II

No segundo revestimento também foi evaporado Ti por 5 minutos, com o mesmo objetivo da primeira deposição, formar uma camada intermediária. Em seguida alternou-se o foco do feixe de elétrons nos alvos de cromo e de titânio formando quatro camadas alternadas: Ti/CrN/Ti/CrN (Figura 3).

Observa-se uma excelente adesão e continuidade do revestimento ao substrato, pode-se ressaltar também a facilidade de deposição do cromo, sendo possível obter camadas de aproximadamente 18µm com apenas 10 minutos de deposição.

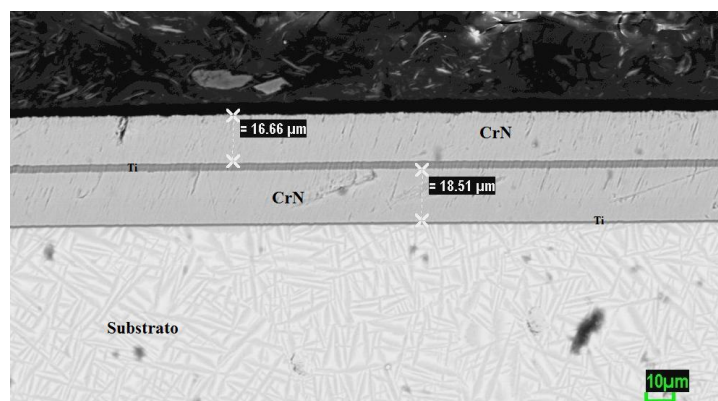


Figura 3- Micrografia do revestimento obtido na deposição II.

### 3.4. Deposição III, IV e V.

Nestas deposições buscou-se manter a mesma ordem e número de camadas, visando analisar a influência dos parâmetros do processo, foram produzidas cinco camadas alternadas: Ti/TiN/CrN/TiN/CrN. Viu-se a necessidade de alterar a vazão de gás para a formação de nitreto de cromo, devido sua coloração metálica observada na deposição anterior. Dessa forma, foram usadas uma vazão de gás de 10 bolhas/minuto para a produção do TiN e de 20 bolhas/minuto para o CrN.

Na deposição III (Figura 4), observa-se que a primeira camada de CrN formada é mais espessa do que segunda, com os mesmos parâmetros de processo. Isto pode ser explicado pela diferença de condição do alvo durante o processo, pois para a segunda camada de CrN, o alvo apresentava-se em menor quantidade e diferente concavidade.

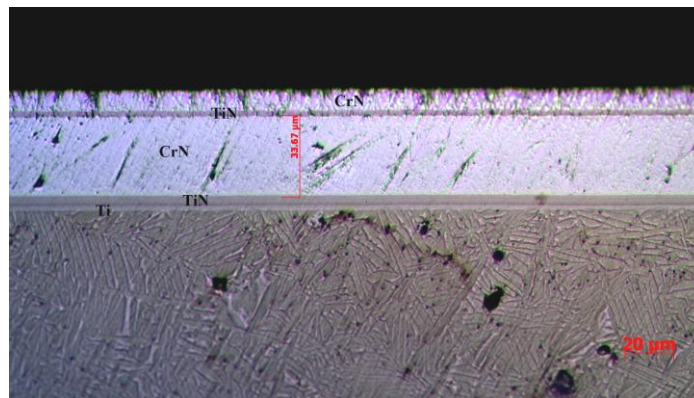


Figura 4- Micrografia do revestimento obtido na deposição III.

Nas Figuras 5 e 6 pode-se observar claramente a influência do tempo de deposição e corrente usada na espessura dos recobrimentos. No revestimento IV adotou-se uma corrente 0,1A durante 20 minutos para o TiN e para o CrN uma corrente de 0,5A por 10 minutos. Já no recobrimento V, diminui-se alguns parâmetros, usando 0,1A durante 10 minutos para TiN e 0,025A de corrente por 2 minutos para CrN.

Em tempos menores de deposição foi possível obter camadas mais finas e também mais homogêneas. Além disso, com tempos menores eliminou-se o problema da forte mudança da condição do alvo de cromo (devido sua elevada pressão de vapor) de uma camada para outra, o que afetava a homogeneidade das camadas. Dessa forma, na deposição V tem-se camadas de CrN de aproximadamente 2µm. Observa-se também que assim como o tempo a corrente utilizada também possui relação com as espessuras obtidas.

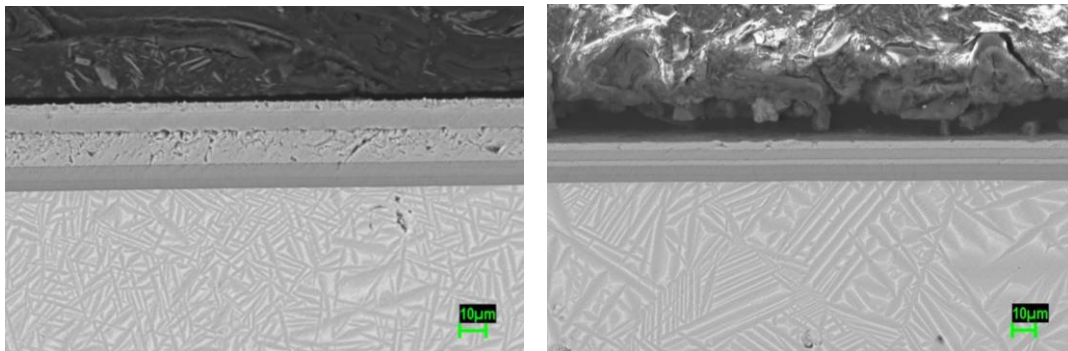


Figura 5- Micrografia do revestimento obtido na deposição IV e V.

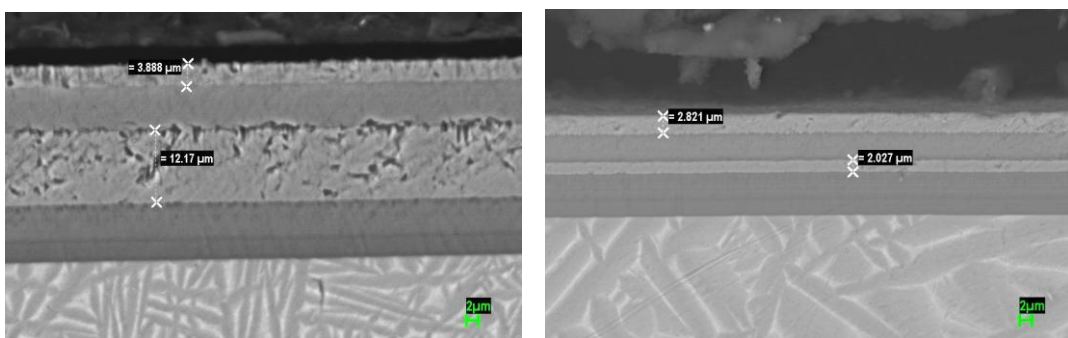


Figura 6- Detalhes dos revestimento obtido na deposição IV e V.

### 3.5. Valores de dureza

Amostras da liga Ti-40Zr sem recobrimento apresentaram valores de dureza em torno de 411HV. As medições de dureza encontradas após as deposições não foram as esperadas, não sendo alcançados elevados valores de dureza, como mencionados na literatura.

O primeiro recobrimento em análise apresentou uma dureza média de 471,9HV. Já nos revestimentos II e III as medições foram inferiores a dureza do substrato. E por fim, os revestimentos IV e V apresentaram dureza média pouco superior ao substrato, 521,5HV e 590,8HV respectivamente.

Um das razões para tal resultado seria a deficiência em gás nitrogênio para a formação do nitreto de cromo, não atingindo, portanto uma estequiometria adequada do nitreto. Dessa forma, não foram observadas características propriamente ditas do composto cerâmico, como coloração amarelada e elevada dureza. A não homogeneidade encontrada entre as camadas e elevadas espessuras também podem ter relação com estes resultados, uma vez que com a diminuição da espessura na deposição V, encontraram-se valores superiores de dureza.

Por se tratar de um processo bastante complexo e devido a limitações do equipamento, o controle da vazão de gás bem como o controle da espessura mostrou-se bastante delicado.

O processo apresentou-se dependente de um controle visual durante a evaporação dos alvos, o que dificulta ainda mais o alcance de camadas homogêneas.

#### 4. Conclusões

- 1- As amostras da liga Ti-40Zr apresentaram uma microestrutura homogênea  $\alpha+\beta$  e uma elevada densificação.
- 2- Nos experimentos de I a V observou-se uma elevada aderência e ausência de descontinuidade;
- 3- O cromo apresentou elevado potencial de obtenção de recobrimentos por EB-PVD, devido sua elevada pressão vapor.
- 4- As análises de dureza não indicaram os valores esperados conforme apresenta a literatura. Devido a coloração metálica dos revestimentos, acredita-se que a estequiometria adequada ainda não foi alcançada para o CrN, dessa forma não obtiveram-se características do composto cerâmico, como por exemplo elevada dureza.
- 5- Uma vez que o processo de obtenção de recobrimentos com multicamadas depositadas por EB-PVD mostrou-se muito versátil, para continuidade desta pesquisa deve-se partir para um melhor controle de parâmetros processuais e um aprimoramento nas técnicas utilizadas. Dessa forma, novos revestimentos com maior homogeneidade e espessura controlada poderão ser produzidos para futuras análises de suas propriedades.

#### Referências

- [1] Ilven Mutlu, Sinter-coating method for the production of TiN-coated titanium foam for biomedical implant applications. **Surface & Coatings Technology**, v 232, p 396-402, 2013.
- [2] [http://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/6398-revestimentos-superficiais-para-acos-ferramenta](http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6398-revestimentos-superficiais-para-acos-ferramenta) , pesquisa realizada em 25/06/2014.
- [3] Jong Hyun Park, Won Sub Chung, Young-Rae Cho, Kwang Ho Kim, Synthesis and mechanical properties of Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques. **Surface & Coatings Technology**, v 188, p 425-430, 2004.
- [4] Budinski, K. G. Surface engineering for wear resistance. New Jersey : Prentice-Hall, Inc., 1988.
- [5] American Society for Materials. ASM Handbook: Surface engineering, v. 5. Materials Park, Ohio: ASM International: ASM, p 881, 1996.
- [6] CUI, Z.D.; ZHU, S.L. Microstructure and wear performance of gradient Ti/TiN metal matrix composite coating synthesized using a gas nitriding technology. **Surfaces & coatings technology**, v.190, n 2-3, p 309-313, 2005.