

Modificação da superfície e das propriedades tribológicas do titânio por carbonitreção a plasma

ROCHA, R. C. S.^I; BRAZ, D. C.^I; BARBOSA, J. C. P.^I; NUNES FILHO, A.^I; JACOBSEN, S. D.^{II}; VASCONCELOS, M. A. Z.^{II}; ALVES JR, C.^I

^I Laboratório de Processamento de Materiais por plasma - Labplasma- DEM / UFRN, salgado Filho, CEP 59072 –970, Natal, Rio Grande do Norte, RN.

e-mail: ricardocesarsr@gmail.com.br ; cavalte@yahoo.com.br ; julio@dfte.ufrn.br ; antonio.jr.materiais@gmail.com ; clodomiro.jr@hotmail.com

^{II} Universidade Federal Do Rio Grande do Sul - UFRGS, Rio Grande do Sul, RS.

e-mail: saulo_jacobsen@yahoo.com.br ; marcos@if.ufgs.br

RESUMO

Superfícies de TiC_xN_y foram produzidas por tratamento termoquímico auxiliado por mistura de plasma N₂ - Ar - CH₄. A influência da concentração do metano, bem como a inserção de átomos C e N na rede cristalina do Ti foram investigadas através da caracterização das propriedades tribomecânicas desse material. Para tanto, amostras de titânio comercialmente puro (grau II) foram carbonitretadas em plasma com mistura de x N₂ - y Ar - z CH₄ (onde x e y = 4 sccm e z variando de 2,3 e 4 sccm) a 500°C, durante 1 h. Os perfis de concentração de C e N após o tratamento foram analisados por reação nuclear (NRA). As fases na superfície foram identificadas por difração de raios-X com incidência rasante (GIXRD). Foi utilizado ensaio de pino sobre disco para determinação do coeficiente de atrito, cujas áreas desgastadas foram avaliadas por perfilometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi observado que tanto o coeficiente de atrito quanto o mecanismo de desgaste do titânio foram fortemente dependentes da concentração de C e N na superfície. Porém, o perfil de concentração desses elementos intersticiais não foi diretamente proporcional ao fluxo de metano.

Palavras chaves: plasma, titânio, carbonitreção, tribologia.

Tribological properties modification of titanium by plasma carbonitriding

ABSTRACT

TiC_xN_y surfaces were produced by thermochemical treatment achieved by N₂ - Ar - CH₄ plasma mixture. The influence of methane concentration and C and N atoms inserted into the crystalline lattice of Ti were investigated through the characterization of its tribomechanical properties. Therefore, commercially pure Ti (grade II) samples were carbonitrided in the x N₂ - y Ar - z CH₄ plasma mixture (where x and y = 4 SCCM and z = 2, 3 and 4 SCCM) at 500 °C, during 1 h. C and N concentration profile after treatments were determinate by NRA. The superficial phases were identified by GIXRD. Pin-on-disk assays were utilized to determine the friction coefficient, whose damaged areas were studied by profilometry and scanning electron microscopy (SEM) techniques. It was observed that the friction coefficient and the damage mechanism of Ti are intensively dependent of C and N concentration on the surface. However, the concentration profile of those interstitial elements is not directly proportional to the methane gas flow.

Keywords: plasma, titanium, carbonitriding, tribology.

1. INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas possuem várias propriedades que as habilitam para serem usadas em muitas aplicações industriais. Algumas de suas vantagens são: excelente resistência à corrosão e erosão, baixa densidade e alta razão de E/m (módulo de elasticidade/massa), permitindo estruturas mais leves e mais resistentes; capacidade de trabalho em altas temperaturas e, em alguns casos, propriedades criogênicas. Entretanto, elas apresentam algumas limitações que reduzem o seu espectro de aplicações, especialmente

aquelas que requerem boas propriedades tribológicas (por exemplo, aplicações de engenharia como engrenagens e rolamentos). Este problema pode ser superado utilizando tecnologias em modificação de superfície como revestimentos, deposição de filmes finos, tratamentos térmicos e termoquímicos [1, 2]. Em diferentes contribuições, já se demonstrou que o tratamento de nitretação pode aumentar a dureza superficial e/ou propriedades tribológicas [3, 4]. Carbeto e nitreto de metais de transição atraem grande interesse devido as suas propriedades como alta dureza e “elevado” módulo de elasticidade, alta condutividade elétrica, uma resistência considerável a altas temperaturas, alta resistência a corrosão e decomposição [5]. Camadas de TiCN apresentam um baixo coeficiente de atrito e uma melhor resistência ao desgaste que camadas de TiN, independente do material associado [6]. As múltiplas fases dos filmes finos de TiCN, combinam as vantagens de alta dureza do TiC e alta ductilidade e força de adesão do TiN, possuindo melhores propriedades mecânicas que uma única fase de TiC ou TiN [7, 8]. A morfologia, estrutura e composição do TiCN são investigadas em vários estudos [9, 10]. Foi mostrado que o TiCN consiste em uma solução sólida de TiN e TiC, numa larga faixa de composição (TiC_{0,71} a TiC_{0,98}) que incorporam as vantagens e características de ambos. O desempenho de camadas de TiCN é especialmente superior ao de camadas de TiN em aplicações tribológicas onde o mecanismo de desgaste abrasivo é dominante. Isto é devido à diferença de dureza e a presença do carbono que age como lubrificante diminuindo o desgaste e o coeficiente de atrito [11, 12, 13]. O comportamento tribológico dos filmes de TiCN é variado devido a mudanças dos fatores de recobrimento que incluem o substrato, parâmetros de deposição, estequiometria, mecanismos de desgaste, etc. [3, 4]. O titânio carbonitretado também apresenta boa resistência ao desgaste devido ao seu baixo coeficiente de atrito. No presente trabalho estuda-se a influência da concentração de C e N nas propriedades tribológicas das camadas de TiCN produzidas por tratamentos termoquímicos auxiliado por plasma.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Discos de titânio com 15 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura foram obtidos por estampagem, a partir de folhas de titânio grau 2. Eles foram preparados metalograficamente (lixados até lixa de granulometria 2000 e polidas com sílica coloidal de 0,06 µm) para em seguida serem tratadas termoquimicamente em plasma de Ar + N₂ + CH₄. Os fluxos de argônio e nitrogênio foram fixados em 4 sccm, para fluxos de 2, 3 e 4 sccm de metano. Assim foi utilizada a nomenclatura x Ar - y N₂ - z CH₄, onde x, y e z representam os fluxos em sccm dos respectivos gases. Para a carbonitretação das amostras utilizou-se um reator de plasma, com um arranjo conforme ilustrado na figura 1. Este é composto por uma câmara cilíndrica de 300 mm x 300 mm (altura x diâmetro) em aço inoxidável, contendo um cátodo (porta-amostra) em forma de disco com 100 mm de diâmetro. No interior do cátodo foi inserido um termopar de cromel-alumel para monitoramento da temperatura no porta-amostra. Diagnóstico de plasma por espectroscopia de emissão óptica (OES) foi realizado com auxílio de uma fibra óptica inserido numa janela de borossilicato existente na parede da câmara. As extremidades da câmara são fechadas por flanges de aço inoxidável, vedadas por gaxetas de viton em perfil “L”. O flange interior dispõe de conexões para o sistema de vácuo e de gases controlados por um fluxímetro de massa. O plasma é produzido com auxílio de uma fonte de tensão dc continuamente variável entre 0-1300 V. Toda carcaça do reator está conectada ao terminal positivo da fonte de tensão devidamente aterrado.

As amostras foram divididas em 3 lotes de 20 unidades (um lote para cada fluxo de CH₄) e colocadas sobre o cátodo. Antes de iniciar o tratamento, elas passaram por um processo de limpeza no reator de plasma com uma mistura 50% Ar - 50% H₂ (fluxo total de 4 sccm) com o propósito de retirar filmes contaminantes que se formam sobre a superfície do material (camada de óxidos e hidrocarbonetos). A limpeza foi realizada a temperatura de 200° C, 1 mbar de pressão, durante 0,5 h. O processo de carbonitretação teve duração de 1 h em temperatura de 500°C e 2,2 mbar para as 3 diferentes atmosferas de plasma: (4 N₂ - 4 Ar - 2 CH₄, 4 N₂ - 4 Ar - 3 CH₄, 4 N₂ - 4 Ar - 4 CH₄). Após o tratamento termoquímico em plasma, as amostras foram resfriadas em pressão de 1 mbar no reator com atmosfera de Ar + N₂ + CH₄, durante 1 h. Isso alivia as tensões residuais decorrentes do processo de fabricação dos substratos de Ti.

Depois do tratamento termoquímico, a análise por reação nuclear foi realizada para a detecção de átomos de C e N ao longo da camada formada de TiCN. A reação ¹²C(α,α)¹²C para a detecção de C foi realizado em acordo com o experimento utilizado por [12]. Devido à falta de um padrão não foi possível obter o resultado em concentração atômica como foi feito com o N (Figura 3). Para o perfil de concentração de N foi utilizado a reação ¹⁵N(ρ, αγ)¹²C. As fases superficiais formadas foram identificadas por difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD) em um difratômetro Shimadzu XRD 6000 usando radiação Cu-Kα. Todas as difrações estão exibidas com ângulo de 0,5° devido a menor profundidade de penetração do feixe neste ângulo e assim obter mais informações da superfície tratada. Para a determinação do coeficiente de atrito das camadas foi utilizado um tribômetro tipo pino sobre disco (PLINT TE 79). Cada amostra foi testada

em velocidade média de aproximadamente 0,042 m/s e raio de 8 mm. Foi usada uma bola de Al_2O_3 (alumina com pureza de 99,8 %) com diâmetro de 6 mm e uma carga normal de 4 N, respectivamente. Os experimentos foram realizados durante 360 s no ar sem lubrificação, em temperatura de aproximadamente 30° C e humidade relativa de 42%, sendo realizados os ensaios em triplicatas. Os desgastes das camadas foram estimados com os perfis radiais através da marca de desgaste obtida com um perfilômetro mecânico (Ambios tecnologia XPII) e por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phillips modelo XL-30 – ESEM.

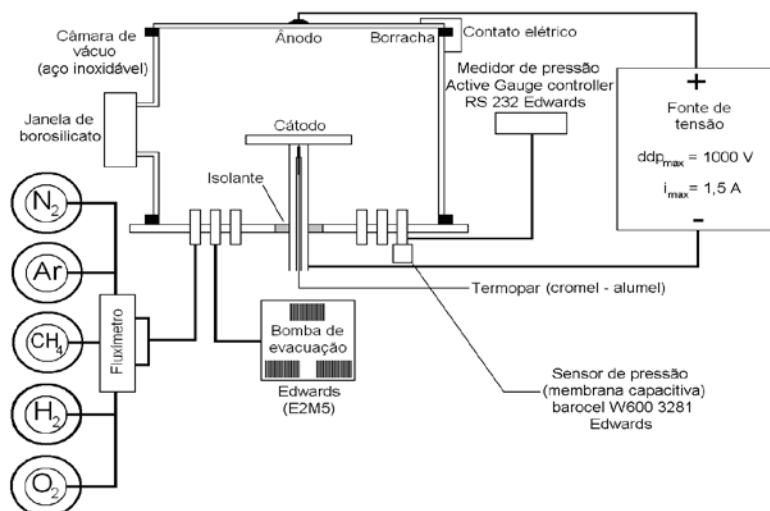


Figura 1: Arranjo esquemático do equipamento de plasma utilizado para o tratamento termoquímico do titânio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil em profundidade de C e N difundidos na estrutura do Ti é apresentado nas Figuras 2 e 3. A camada formada de TiC_xN_{1-x} apresentou espessura de aproximadamente de 0,20 μm , profundidade onde a concentração de intersticiais tende a zero. Sinal que a espessura da camada não depende do fluxo gasoso. Nas Figuras 2 e 3, observa-se que para o fluxo de 4 sccm de CH_4 , os átomos de C e N apresentaram maior pico de concentração e baixo perfil difusivo resultando na concentração desses átomos apenas na superfície. Isto pode estar relacionado à baixa condição energética oferecida pelo o plasma para ativar quimicamente a superfície, devido a maior densidade de partículas na atmosfera de plasma não permitindo maior difusão de intersticiais. Já os fluxos de 2 e 3 sccm, observamos que os picos de concentração e o perfil difusivo de intersticiais apresentam semelhantes para estes fluxos.

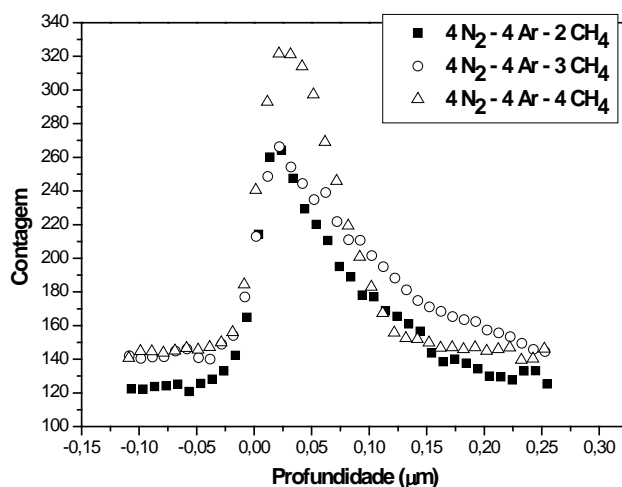


Figura 2: Perfil de concentração em profundidade de ^{12}C para a reação $^{12}C(\alpha,\alpha)^{12}C$ para amostras de Ti tratadas para a configuração $4 N_2 - 4 Ar - x CH_4$ (onde x varia de 2,3 e 4 sccm).

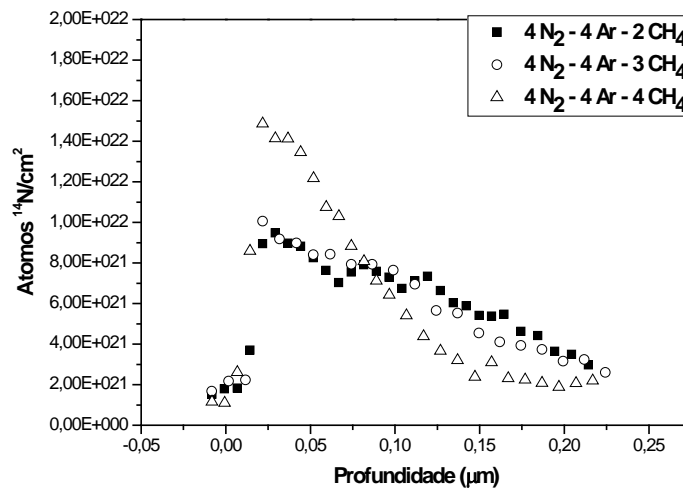


Figura 3: Perfil de concentração em profundidade de ^{14}N para a reação $^{15}\text{N}(\rho,\alpha\gamma)$ para amostras de Ti tratadas para a configuração $4 \text{ N}_2 - 4 \text{ Ar} - x \text{ CH}_4$ (onde x varia de 2,3 e 4 sccm).

Na Figura 4 é mostrado o difratograma obtido por incidência rasante ($0,5^\circ$ de incidência) nas amostras carbonitretadas com diferentes fluxos de metano. Observa-se que picos de TiN são mais evidentes para as amostras tratadas com 2 sccm de CH_4 . Para amostras tratadas com 3 e 4 sccm de CH_4 verifica-se que os picos do plano (200) são deslocados para a esquerda. Isso pode ser resultado da formação de tensões residuais referente à presença de átomos de C e N em solução sólida com o Ti. O pico desse mesmo plano apresenta-se de forma “arredondada” devido às difrações de vários planos com concentrações diferentes de N e C. Como podemos observar nas análises de NRA. Assim, pode-se especular que há a formação de $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ não estequiométrico.

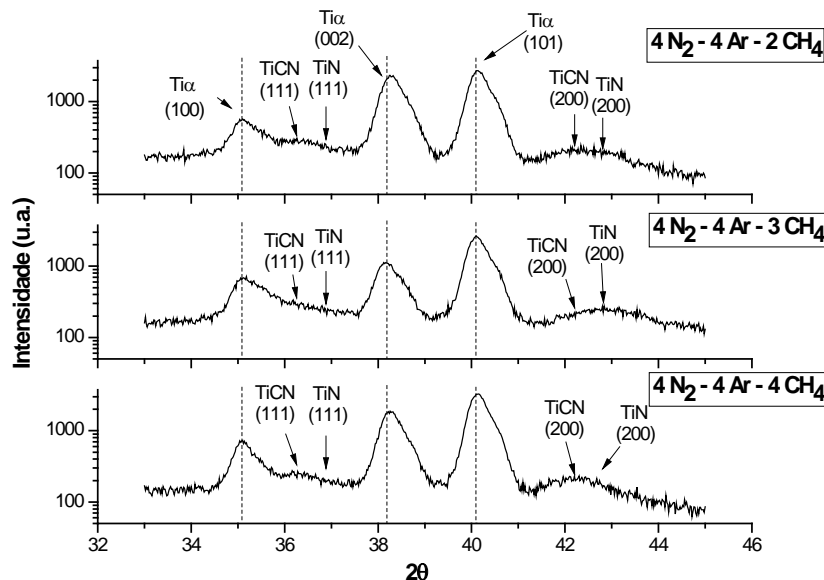


Figura 4: Difratograma de raios X em ângulo rasante de $0,5^\circ$. Na parte superior direita está a legenda com os gases de atmosfera do plasma e seus respectivos fluxos em sccm.

Os coeficientes de atrito medidos durante os ensaios de pino sobre disco, o perfil e mecanismo de desgaste das amostras estão apresentados nas Figuras 5, 6 e 7. A amostra tratada com 2 sccm de CH_4 , apresentou um abrupto crescimento no coeficiente de atrito para os primeiros segundos de teste. Observando ainda esta condição, vemos que o coeficiente de atrito da amostra atinge o valor de 0,45 em aproximadamente 25 s, permanecendo quase que constante durante toda a realização do ensaio. Além de

apresentar maior coeficiente de atrito a sua curva foi caracterizada por flutuações próprias de desgaste adesivo como observado na figura 7(a) e da sensibilidade do pino na vertical. Análise do perfil da trilha desgastada foi realizada por perfilometria para essa amostra (figura 6), que confirma a presença desse mecanismo de desgaste. Este podendo estar relacionado à baixa aderência apresentada pela camada, levando a um aumento da largura da trilha desgastada, que por sua vez aumenta a área de contato da esfera com amostra à medida que o material é removido da superfície. Este material arrancado da superfície além de ficar na trilha, também adere na superfície da esfera levando ao deslizamento do filme nele mesmo. Já a amostra tratada com 3 sccm de CH₄, embora tenha apresentado menor coeficiente de atrito, o mecanismo de desgaste predominante também foi adesivo (Figura 7(b)). Como observado na perfilometria da figura 6. Isto significa que a camada formada para os fluxos de 2 e 3 sccm de CH₄, apresenta-se com uma menor resistência à deformação plástica e menor aderência ao longo do teste, ocorrendo a transição de desgaste moderado para severo. Já a amostra tratada com fluxo 4 sccm de CH₄, demonstrou transição de desgaste severo-moderado e melhor aderência da camada formada como observado nas Figuras 6 e 7(c).

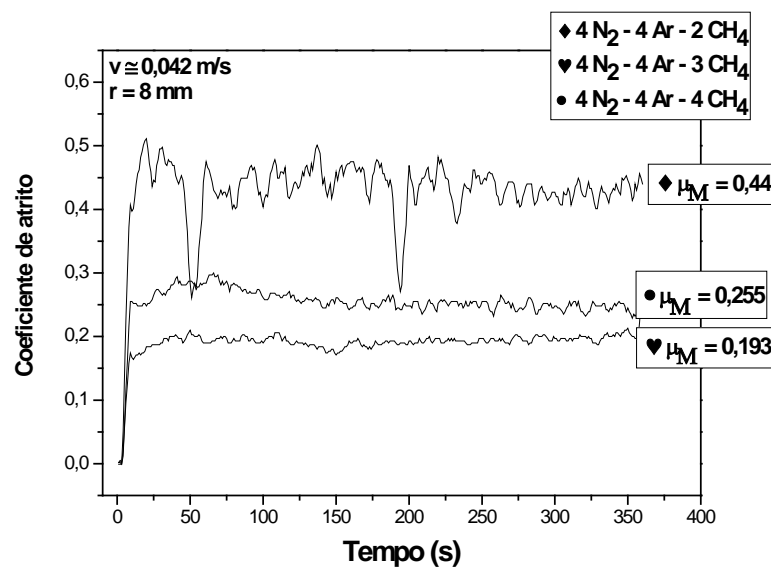


Figura 5: Gráfico coeficiente de atrito x tempo, para amostras tratada em diferentes condições de plasma a velocidade média de aproximadamente 0,042 m/s e 360 segundos de duração.

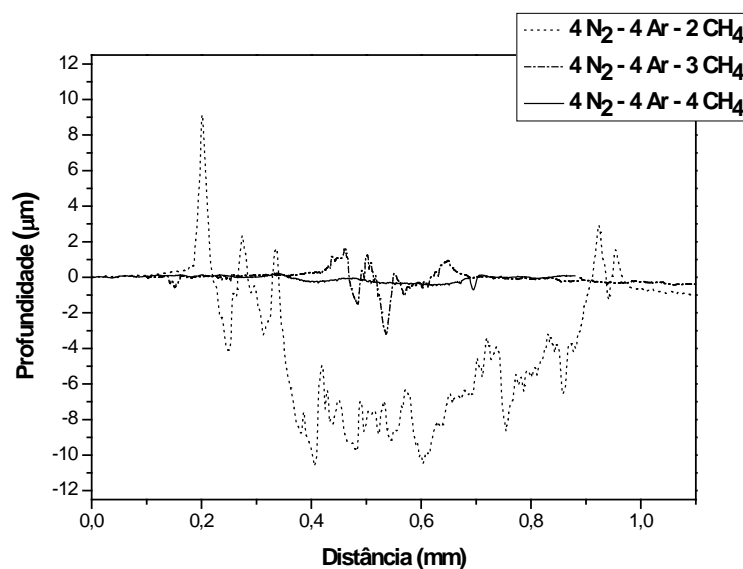


Figura 6: Perfil de desgaste das amostras com diferentes tratamentos a plasma.

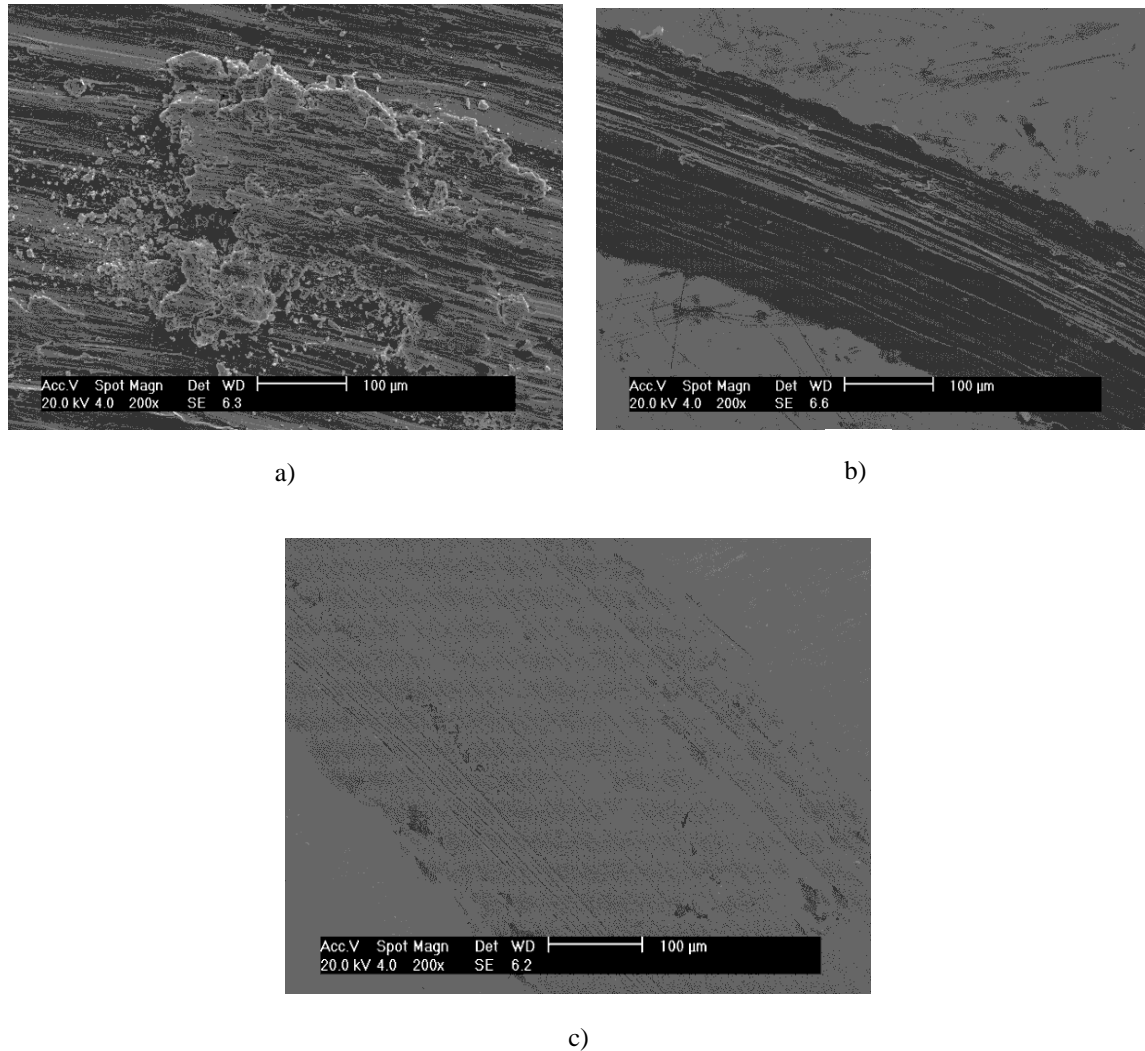


Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura da trilha de desgaste para as condições com 2 (a), 3 (b) e 4 sccm de CH_4 (c).

4. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas a partir deste trabalho são:

- Essa modificação melhora substancialmente as propriedades tribomecânicas do material, através da modificação física da superfície pela incorporação de átomos de C e N nos interstícios do Ti.
- Adição de pequenas quantidades de CH_4 no tratamento termoquímico a plasma de Ti, resulta na formação de TiCN para amostras tratadas durante 1 h na temperatura de 500°C e 2,2 mbar.
- O mecanismo de desgaste das amostras depende fortemente do perfil de concentração de intersticiais na superfície. Para superfícies com maior concentração verificou-se transição de mecanismo de desgaste severo-moderado enquanto para concentrações menores houve predominância de desgaste severo.
- Apesar dos valores dos coeficientes de atrito das amostras tratadas com fluxos de 3 e 4 sccm de CH_4 serem próximos, verificou-se diferença no mecanismo de desgaste, indicando que o filme produzido com 3 sccm de CH_4 é menos adesivo oferecendo menor resistência ao desgaste.
- O perfil difusivo de C e N na rede cristalina do titânio não foi diretamente proporcional ao fluxo de CH_4 na atmosfera do plasma. Existindo uma relação complexa entre a quantidade de CH_4 adicionada na atmosfera e a inserção de átomos difundidos na superfície do material.

REFERÊNCIAS

- [1] ZHECHEVA, A., SHA, W., MALINOV, S., *et al.*, “Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods”, *Surface & Coatings Technology*, v. 200, n. 7, pp. 2192-2207, Dec. 2005.
- [2] FANG, T., JIAN, S., CHUU, D., “Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation”, *Applied Surface Science*, v. 228, n. 1-4, pp. 365-372, April. 2004.
- [3] BERBERICH, F., MATZ, W., KREISSIG, U., *et al.*, “Structural characterization of hardening of Ti–Al–V alloys after nitridation by plasma immersion ion implantation”, *Applied Surface Science*, v. 179, n. 1-4, pp. 13-19, July 2001.
- [4] CHEN, K.C., JAUNG, G.J., “DC diode ion nitriding behavior of titanium and Ti-6Al-4V”, *Thin Solids Films*, v. 303, n. 1-2, pp. 226-231, July 1997.
- [5] TOTH, L.E., “Transition metal carbides and nitrides”, *Refractory Materials*, Academic Press, New York and London, v. 7, pp. 79, 1971.
- [6] KNOTEK, O., LOEFFLER, F., KREMER, G., “Arc deposition of Ti-C and Ti-C-N using acetylene as a reactive gas”, *Vacuum*, v. 43, n. 5-7, pp. 645-648, May-July 1992.
- [7] RANDHAWA, H., “Cathodic arc plasma deposition of TiC and TiC_xN_{1-x} films”, *Thin Solid Films*, v. 153, n. 1-3, pp. 209–218, Oct. 1987.
- [8] HUBER, P., MANOVA, D., MANDL, S., *et al.*, “Formation of TiN, TiC and TiCN by metal plasma immersion ion implantation and deposition”, *Surface and Coatings Technology*, v. 174–175, pp. 1243–1247, Sep. – Oct. de 2003.
- [9] SCHNEIDER, J.H., VOEVODIN, A., REBHOLZ, C., *et al.*, “X-Ray diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings”, *Surface and Coatings Technology*, v. 74–75, pp. 312-319, Sep. 1995.
- [10] BULL, S.J., BHAT, D.G., STAIA, M.H., “Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 2: tribological performance”, *Surface and Coatings Technology*, v. 163–164, pp. 507-514, Jan. 2003.
- [11] WEI, C., LIN, J.F., JIANG, T.H., *et al.*, “Tribological characteristics of titanium nitride and titanium carbonitride multilayer films: Part II. The effect of coating sequence on tribological properties”, *Thin Solid Films*, v. 381, n. 1, pp., 104-118, Jan. 2001.
- [12] DRIEMEIER, C., BAUMVOL, I.J.R., “Spectral analysis method for deriving RBS-like carbon spectral from the ¹²C(α , α)¹²C resonant reaction”, *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 226, n. 9, pp. 2041-2046, May 2008.
- [13] KARLSSON, L., HULTMAN, L., JOHANSSON M.P., *et al.*, “Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated TiC_xN_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1) films”, *Surface and Coatings Technology*, v. 126, n. 1, pp. 1-14, April 2000.