

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADEMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA INDUSTRIAL MECÂNICA

CESAR RICARDO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA ENRIQUECIMENTO DE
SUPERFÍCIE ATRAVÉS DA ADITIVAÇÃO DE TITÂNIO POR
MECANISMO DE *SPUTTERING***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2018

CESAR RICARDO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA ENRIQUECIMENTO DE
SUPERFÍCIE ATRAVÉS DA ADITIVAÇÃO DE TITÂNIO POR
MECANISMO DE *SPUTTERING***

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Tcc 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova

CURITIBA

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos da monografia Projeto de Pesquisa “DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA ENRIQUECIMENTO DE SUPERFÍCIE ATRAVÉS DA ADITIVAÇÃO DE TITÂNIO POR MECANISMO DE *SPUTTERING*”, realizada pelo aluno Cesar Ricardo de Oliveira, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova
Damec, UTFPR
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Fernando dos Reis
Damec, UTFPR
Avaliador

Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli
Damec, UTFPR
Avaliador

Curitiba, 20 de novembro de 2018.

RESUMO

OLIVEIRA, Cesar Ricardo. **Desenvolvimento de processo para enriquecimento de superfície através da aditivação de titânio por mecanismo de *sputtering***. 36 f. Trabalho de conclusão de curso – Tcc2, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um equipamento para enriquecer a superfície de um substrato metálico através da vaporização de átomos de titânio num processo de *sputtering*. Este processo visa trazer um novo método de melhoria de desempenho de materiais de baixo custo em aplicações onde se é exigido elevada dureza e/ou baixo coeficiente de atrito. O projeto foi desenvolvido em parceria com a empresa SDS Plasma, que atua na fabricação de reatores para nitretação por plasma, e o equipamento proposto é um reator de nitretação modificado, de tal modo que possa ser utilizado tanto em processos de nitretação comercial de peças como no processo de enriquecimento superficial proposto neste trabalho. Após a construção do reator, foram realizados testes para concentrar plasma a fim de gerar maior taxa de *sputtering* no material de enriquecimento (titânio). Para a geração de plasma foi utilizado uma fonte de tensão contínua pulsada. Também foram realizados testes para determinar um arranjo de posição e polaridade da peça e do alvo para que atingisse maior taxa de *sputtering* e absorção de Titânio no substrato. Foi gerado um protótipo de alvo para realizar os ensaios. Após os ensaios as peças foram analisadas por imagem MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X) para determinar a presença de titânio nas amostras. Apesar de ser bem instável, em um dos testes foi possível encontrar titânio na superfície do substrato, quando utilizado um sistema de tensão 0V no alvo e -500V na peça e uma distância de 100 mm do alvo.

Palavras-chave: Enriquecimento de superfície, *Sputtering* de Titânio, Difusão de titânio em aço carbono.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Cesar Ricardo. 36 p. **Process development for surface treatment enrichment through titanium aditivation bu sputtering mechanism.** Undergraduate Thesis, Mechanical Engineering, Academic Mechanical Engineering Department, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

The objective of this work was to develop an equipment to enrich the surface of a metallic substrate by vaporizing titanium atoms in a *sputtering* process. This process aims to bring a new method of performance improvement of low-cost materials in applications where it is required high hardness and/or low coefficient of friction. The project was developed in partnership with the company SDS Plasma, which operates in the manufacture of reactors for plasma nitriding, and the proposed equipment is a modified nitriding reactor, so that it can be used in both nitriding processes of parts as in the process of superficial enrichment proposed in this work. After the construction of the reactor, tests were performed to concentrate plasma in order to generate higher *sputtering* rate in the enrichment material (titanium). For plasma generation, a voltage source is still pulsed. Tests were also performed to determine a position and polarity arrangement of the part and the target to achieve higher *sputtering* rate and titanium absorption in the substrate. A target prototype was generated to perform the tests. After the assays, the specimens were analyzed by SEM image (scanning electron microscope) and EDS (X-ray energy dispersion spectroscopy) to determine the presence of titanium in the samples. Despite being very unstable, in one of the tests it was possible to find titanium on the surface of the substrate, when a 0V voltage system was used in the target -500V in the workpiece and a distance of 100 mm from the target.

Palavras-chave: Surface enrichment, titanium *sputtering*, carbon steel titanium diffusion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Curva característica tensão x corrente, em descarga elétrica.....	11
Figura 2: Esquema representando comportamento entre tensão x corrente na região anômala.....	12
Figura 3: Deposição por evaporação	13
Figura 4: Esquema Feixe de Laser	13
Figura 5: Esquema <i>Sputtering</i>	14
Figura 6: Efeito cátodo oco	16
Figura 7: Esquema do Reator de nitretação a plasma	16
Figura 8: Dimensão da amostra utilizada para substrato.	18
Figura 9: Fluxograma das etapas para desenvolvimento deste trabalho.....	19
Figura 10: Reator de nitretação	20
Figura 11: Esquema do fornecimento de energia.....	21
Figura 12: Dispositivo para teste concentração de plasma	22
Figura 13: Câmara de vácuo.....	23
Figura 14: Janela de visualização de processo.....	23
Figura 15: Sistema de resfriamento	24
Figura 16: Ventilador montado no duto de ventilação	24
Figura 17: Caminho da refrigeração da água	25
Figura 18: Caminho da refrigeração da água frontal	25
Figura 19: Sistema de Aquecimento	26
Figura 20: Desenho técnico da resistência	26
Figura 21: Gaiola de isolamento térmico.....	27
Figura 22: Interface da Fonte Pulsada	27
Figura 23: Teste visual de concentração de plasma	28
Figura 24: Foto ensaio A.....	29
Figura 25: Foto ensaio B.....	29
Figura 26: Amostra após Ensaio A.....	30
Figura 27: Foto MEV da amostra do Ensaio A	30
Figura 28: Amostra tratada na configuração B	31
Figura 29: Foto no MEV da amostra do Ensaio B	31
Figura 30: Aparato para melhoramento do processo	32
Figura 31: Foto tirada pelo MEV da amostra do ensaio D	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da amostra	18
Tabela 3: Composição química do Alvo de titânio.....	18
Tabela 4: Resultados Preliminares	28
Tabela 5: Tabela com os materiais presentes na amostra do Ensaio A	30
Tabela 6: Resultados da análise EDS do Ensaio B.....	32
Tabela 7: Resultados analise EDS ensaio D.....	33

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	CONTEXTO DO TEMA E OBJETIVOS	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
2.1	PLASMA	10
2.2	<i>SPUTTERING</i>	12
2.3	EFEITO CÁTODO OCO	15
2.4	ASPECTO TÉCNICOS DE REATORES.....	16
3	MATERIAIS E METODOLOGIA	18
3.1	MATERIAIS.....	18
3.2	METODOLOGIA.....	19
	3.2.1 <i>Processo de Sputtering e Deposição do material</i>	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
4.1	CÂMARA DE VÁCUO.....	23
4.2	SISTEMA DE RESFRIAMENTO	24
4.3	AQUECIMENTO.....	25
4.4	ISOLAMENTO TÉRMICO	26
4.5	FONTE DE ALIMENTAÇÃO.....	27
4.6	RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE PLASMA	28
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	34
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	34
	REFERÊNCIAS.....	35

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do Tema e Objetivos

Aços carbono são aplicados em diversas áreas da indústria metal mecânica, por ser relativamente barato, contudo possuem propriedades como dureza, resistência ao desgaste inferior aos aços ligados que são mais caros. Achar maneiras de melhorar esses aços sem aumentar demasiadamente seu custo, é vital para ter competitividade no mercado, para isso, existem várias formas de melhorar o desempenho de aços carbono. Uma forma é o tratamento térmico de superfície, que melhora o desempenho da superfície sem alterar as propriedades do núcleo, como ductibilidade e tenacidade.

Utilizando desta premissa, o presente trabalho visa conseguir difundir titânio na superfície de um aço carbono utilizando um reator de nitretação a plasma modificado, enriquecendo a de modo a aumentar a resistência ao desgaste e diminuir o coeficiente de atrito das peças tratadas, um processo semelhante ao PVD (physical vapor deposition), mas difere pelo fato que a tentativa não será de deposição e sim que o material o alvo (titânio) seja absorvido pelo substrato (SAE 1020).

A ideia de o equipamento ser construído a partir de um reator de nitretação a plasma, se deve a diversos fatores, o custo de construção é menor que um de PVD, o reator pode ser utilizado para nitretação e o custo de processo de nitretação é consideravelmente menor que o PVD.

O titânio foi escolhido devido as suas excelentes propriedades mecânicas como, resistência a corrosão, alta resistência mecânica e baixo coeficiente de atrito. O material do substrato (SAE 1020) por ser de baixo custo, e ter poucos elementos na sua composição o torna de fácil aquisição [CALLISTER, 2014].

Para obter o titânio em uma forma que possa ser difundido na superfície do outro metal ele tem que estar em sua forma atômica [CALLISTER, 2014], assim será utilizado um processo de pulverização dos átomos chamado de *Sputtering*, como forma de retirar titânio de uma peça sólida. O trabalho também visa meios de conseguir aumentar a taxa de pulverização dos átomos do alvo variando pressão e formas de concentrar plasma sob o efeito cátodo oco.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Plasma

O plasma é definido como um meio que se comporta eletricamente neutro composto por íons neutros, positivos e negativos. O plasma pode ser gerado em altas temperaturas onde as moléculas se rompem devido ao calor ou pela diferença de potencial de dois eletrodos próximos em um meio gasoso. A diferença de potencial gera a movimentação dos elétrons livres por esse meio, que colidem com as moléculas de gás que podem ser quebradas no impacto. Na colisão o elétron pode ser absorvido transformando a molécula ionizada negativamente (Equação 2.1) ou causar uma expulsão de outro elétron, gerando assim uma molécula positiva (Equação 2.2), essa reação ocorre em cadeia gera dissociação da molécula de gás em íons negativos e positivos, essas reações ocorrem até o ponto onde se atinge um equilíbrio entre colisões e ionização [Chapman, 1980].



Esse choque, além da reação de ionização em alguns átomos, pode gerar excitação em outros em que a energia do choque não é suficiente para arrancar um elétron do átomo, mas sim mover para uma camada mais energética. Após o átomo sofrer essa reação, o átomo tende a retornar ao seu estado fundamental, assim os elétrons retornam a níveis energéticos inferiores liberando energia na forma de fótons, que dá a coloração característica do plasma, que depende do gás que está no ambiente [Chapman, 1980].

A intensidade de plasma é controlada pela densidade de corrente no local e a diferença de potencial entre a parede e a peças [Edenhofer, 1974^a], a Figura 1 mostra essa relação.

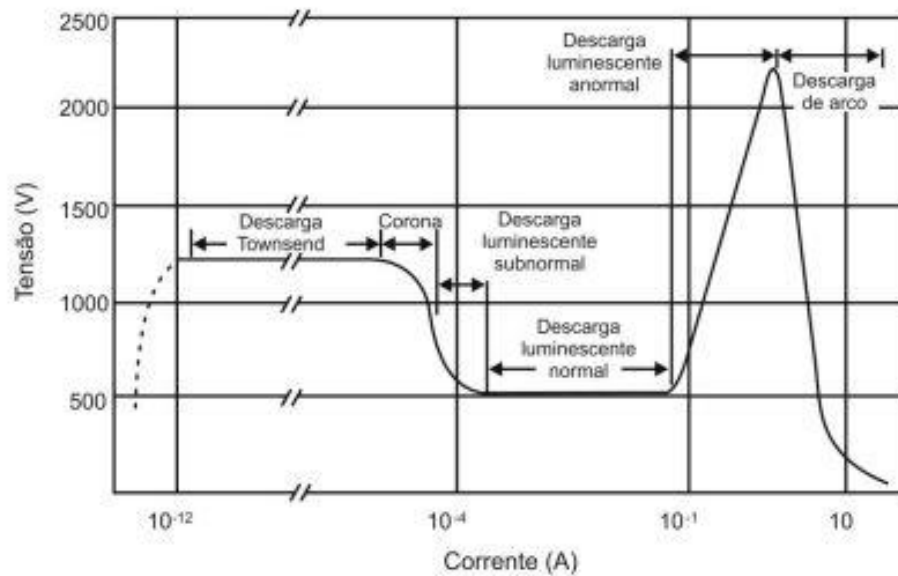


Figura 1: Curva característica tensão x corrente, em descarga elétrica.

Fonte: EDENHOFER, 1974^a

A região de trabalho é a que é apontada como descarga anômala, nesta região podemos ver uma linearidade entre tensão e corrente, isso possibilita um bom controle do processo, já que a temperatura do cátodo depende da corrente e da voltagem em que o processo se encontra. Acima desta região percebe-se um aumento da corrente e diminuição de potencial, este efeito é chamado de arco elétrico, é causado devido à alta densidade de corrente, se este efeito for prolongado causará fusão localizada e assim danificando a peça [Lieberman, 2005].

A Figura 2 representa como é a variação da intensidade de luz emitida do cátodo para o ânodo. Todas as regiões são dependentes do gás e pressão do ambiente da tensão. A região maior chamada de coluna positiva pode ser alterada variando distância entre ânodo e cátodo a uma pressão constante, já as outras regiões não são alteradas [Lieberman, 2005].

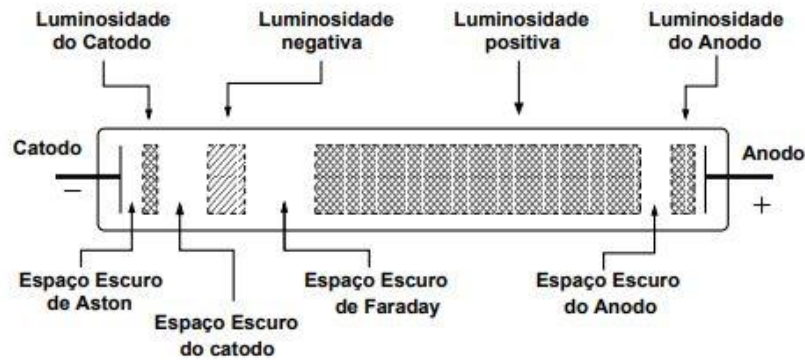


Figura 2: Esquema representando comportamento entre tensão x corrente na região anômala
Fonte: Lieberman, 2005

Os elétrons saem do cátodo para o ânodo, no início com uma velocidade relativa baixa, originando o “Espaço Escuro de Aston”. A “Luminosidade do Cátodo” (bainha catódica) ocorre devida as interações dos íons com os átomos do cátodo, com o distanciamento da superfície o brilho se apaga na região “Espaço Escuro do Cátodo”. O campo elétrico é relativamente forte próximo ao cátodo, os elétrons começam a se acelerar e se chocar com as moléculas de gás criando uma região bem luminosa chamada de “Luminosidade Negativa”, onde a alta taxa de ionização e excitação, mas a alta taxa de colisões elásticas e inelásticas, diminuem a velocidade dos elétrons e o brilho se apaga, essa região é chamada de “Espaço escuro de Faraday”, logo após os elétrons voltam a acelerar e o potencial se torna positivo. Na “Luminosidade Positiva” o campo elétrico é mais fraco, com poucas reações de ionização e excitação. Nos dois últimos espaços o potencial volta ser negativo, com poucas interações o brilho se apaga formando o “Espaço Escuro do Ânodo”, quando se aproxima da superfície começam a ocorrer interações entre a superfície do ânodo e os íons assim gerando a “Luminosidade do Ânodo” [Lieberman, 2005]

2.2 *Sputtering*

A remoção de átomos de uma superfície metálica pode ocorrer de diversas maneiras; evaporação por vácuo e aquecimento onde o material a ser removido é colocado sobre alto vácuo (abaixo de 10^{-7} torr) e alta temperatura (1500°C) Figura 3; Laser pulsado, onde um laser de alta energia é emitida para superfície do alvo (Figura 4) e o *Sputtering*, também chamado de pulverização catódica, resulta da pulverização de átomos da superfície através da transferência de energia de uma

partícula acelerada contra a superfície (Figura 5). Geralmente as partículas são íons de um gás que é acelerado por um campo elétrico. Esses processos são utilizados na deposição de filmes finos [Wasa et al, 2012].

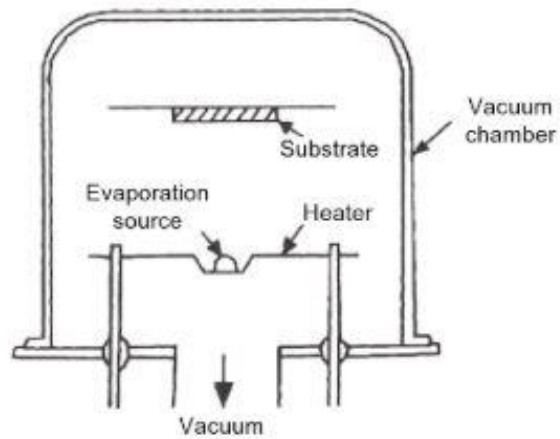


Figura 3: Deposição por evaporação
Fonte: Wasa et al., 2012

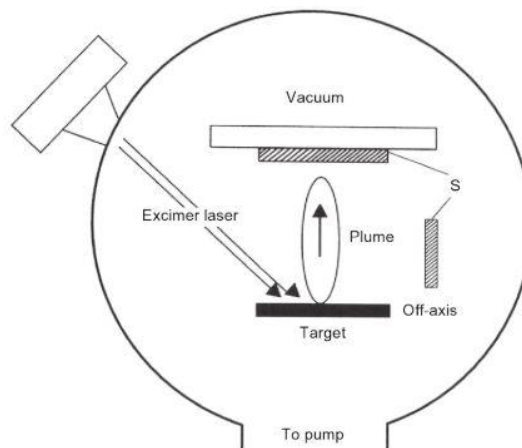


Figura 4: Esquema Feixe de Laser
Fonte: Wasa et al., 2012

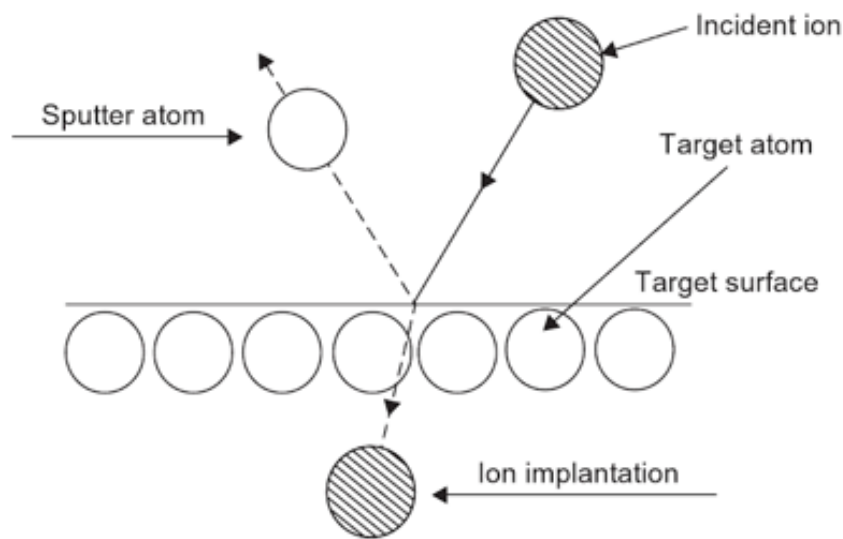


Figura 5: Esquema *Sputtering*

Fonte: Wasa et al., 2012

Sputtering tem duas vantagens sobre os outros métodos de evaporação, ocorre com pressões mais altas e temperatura mais baixas, mas é necessário o fornecimento de energia para acelerar as partículas contra o alvo. Para isso é criado uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato. Um gás é inserido na câmara para ser ionizado e assim ser atraído para a superfície do alvo.

Na interação dos íons com a superfície pode ocorrer as seguintes reações: reflexão dos íons podendo causar a neutralização do mesmo, o impacto gera elétrons secundários que auxiliam na manutenção do plasma, absorção dos íons pela superfície ou o *sputtering* que ocorre quando a energia cinética dos íons que colidem com a superfície supera a energia de ligação entre estes [Wasa et al, 2012].

O *Sputtering* pode ser quantificado por seu rendimento (S) representado na equação 2.3.

$$S = \frac{\text{Números de átomos ejetados}}{\text{Números de átomos incidentes}} \quad (2.3)$$

O rendimento é função da energia das partículas incidentes, material e estrutura cristalina do alvo, do ângulo de incidência dos íons. O rendimento pode ser calculado pela perda de peso do alvo, diminuição da espessura do alvo, coletando os materiais vaporizados e detectando partículas do alvo soltas [Wasa et al, 2012].

As partículas vaporizadas podem ser neutras, ionizadas e dependendo do material do alvo e da energia de incidência, moléculas podem ser evaporadas [Wasa et al, 2012].

Na pulverização de átomos um conceito importante é o do livre caminho médio, que é a distância em que uma partícula se move sem receber colisões, pode ser calculada pela equação 2.4, onde r_1 e r_2 são os raios atômicos da partícula evaporada e da molécula de gás e n_2 é a densidade do gás do ambiente [Wasa et al, 2012].

$$\lambda \cong \frac{1}{\pi (r_1+r_2)^2 n_2} \quad (2.4)$$

2.3 Efeito cátodo oco

Este efeito ocorre onde há um aumento na concentração do plasma em regiões de furos, concavidades ou superfícies planas próxima (Figura 6), a concentração de plasma aumenta na região devido ao aumento de elétrons secundários, que se confinam entre as regiões luminescente e a bainha catódica, isso causa uma excitação e ionização adicional do gás na região. Assim durante o processo a um aumento de temperatura na região e também ocorre o efeito de *Sputtering* mais acentuado, se o processo não for controlado poderá ter a ocorrência de arco e aquecimento excessivo na região devido a concentração de corrente elevada [Alves 2001].



Figura 6: Efeito cátodo oco

Fonte: <https://i.ytimg.com/vi/eybegvt0q7E/hqdefault.jpg>

2.4 Aspecto técnicos de Reatores

O Reator de nitretação a plasma, Figura 7, é basicamente formado por uma câmara de vácuo onde se encontra a peça energizada, uma bomba de vácuo, controladores de entrada de fluxo de gás, fonte de energia responsável por formar o plasma, e pode ter ou não uma fonte de aquecimento da parede.

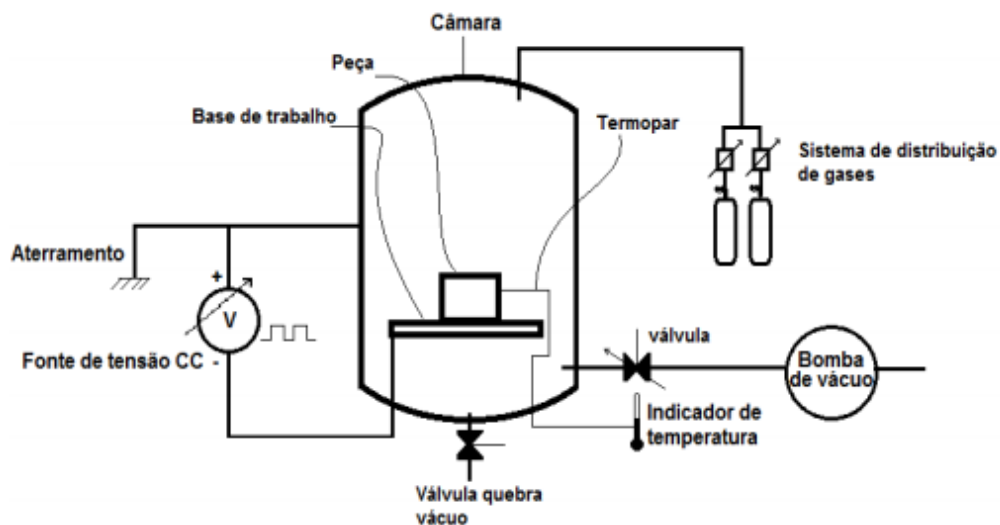


Figura 7: Esquema do Reator de nitretação a plasma

Fonte: Braga (2014).

O sistema de vácuo tem que ser capaz de atingir pressões próximas de 10^{-1} Torr e possuir válvulas que podem controlar vazões de gás que constituirá a atmosfera para o processo. Uma fonte que gera uma diferença de potencial entre a parede do reator e a peças que serão nitretadas. Embora existam estudos com fontes de corrente alternada, o tipo predominante de corrente é a contínua, o uso desse tipo de fonte mostrou alguns problemas no início, pelo fato de promover um aquecimento desuniforme em algumas peças de geometria complexa, formação de arcos e o efeito de cátodo oco. Esse sistema foi melhorado com o desenvolvimento da fonte pulsada de corrente contínua e sistemas de aquecimento auxiliar [Lieberman, 2005].

Fontes de corrente pulsada possui um sistema de chaveamento transitório que possuem frequência entre 1000 e 10000Hz, este modelo de fonte também diminui a ocorrência de arcos [Braga, 2014]. O pulso é uma onda quadrada assim se pode

controlar o comprimento do pulso (Ton), para prevenir que arcos elétricos se formem e assim trabalhar com potenciais maiores aumentando a energia do plasma.

Reatores que possuem aquecimento auxiliar são chamados de reatores de parede quente, já reatores que não possui são chamados de parede fria. Reatores de paredes quente permitem que a fonte de potência atue somente na formação de plasma para o tratamento e não para o aquecimento da peça como é feito em reatores de parede fria. Isso possibilita algumas vantagens como o aquecimento mais uniforme, fontes podem trabalhar com uma densidade de potência inferior um maior controle na temperatura do processo. [Pinedo, 1996].

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, foi utilizado aço SAE 1020 como amostras, a Tabela 1 mostra a composição do aço. O aço foi comprado como barra laminada no diâmetro de 20 mm, cortada em pedaços de 5 mm de altura (Figura 8). Já o alvo composto de titânio comercialmente puro (grau 2) foi fornecido pela empresa Realum Ind. Com. De Materiais Puros e Ligas LTDA. A composição química do alvo é apresentada Tabela 2.

O gás para o processo de *sputtering* será o argônio 99,995% de pureza, fornecidos pela empresa White Martins/Praxair.

Tabela 1: Composição química da amostra

Teor (%)	Composição Química			
	C	Mn	P máx.	S máx.
	0,18-0,23	0,3-0,6	0,040	0,05

Fonte: <http://www.favorit.com.br/produtos/acos-construcao-mecanica/aco-sae-1020>

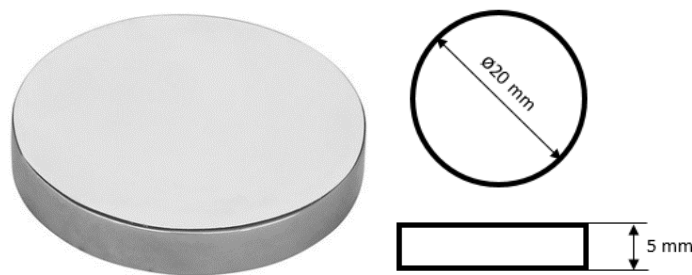


Figura 8: Dimensão da amostra utilizada para substrato.¹

Tabela 2: Composição química do Alvo de titânio

Teor (%)	Composição Química					
	N	C	H	Fe	O ₂	Ti
	0,03	0,01	0,015	0,03	0,05	Balanço

Fonte: http://www.realum.com.br/titanio_3.php

¹ Imagem feita pelo Autor. Assim como todas as imagens que não for declarado uma fonte.

3.2 Metodologia

O presente projeto foi desenvolvido da seguinte forma, apresentada no fluxograma da Figura 9, no qual amostras de aço SAE 1020 serão tratadas.

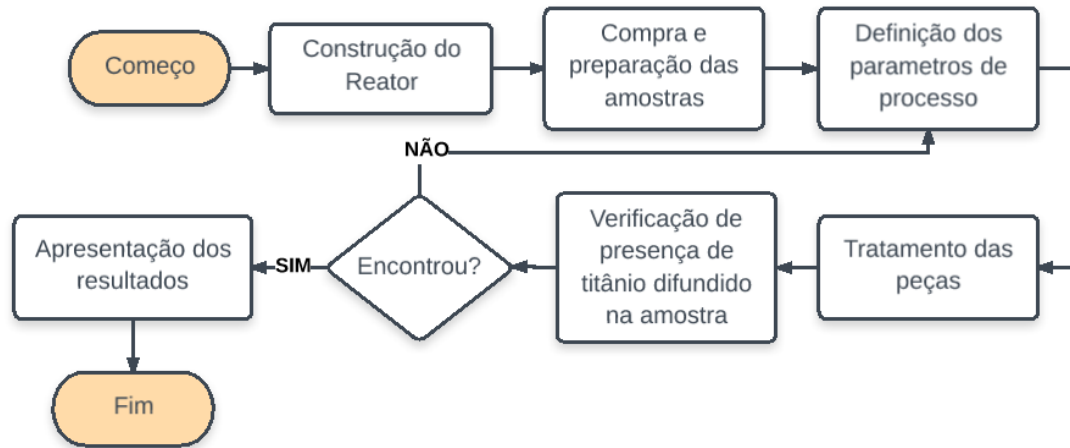


Figura 9: Fluxograma das etapas para desenvolvimento deste trabalho

Após a construção do reator, conforme mostrado nas seções anteriores, se deu início a compra e preparação de amostras. Foi comprada uma barra de 1 (um) metro de comprimento. As peças foram cortadas, lixadas na sequência de lixa: 320, 600, 1200 mesh, polidas com alumina. Antes de iniciar o processo tanto o alvo quanto o substrato passaram por uma limpeza dentro do reator, ficaram sob baixa pressão, imersas em gás hidrogênio sob plasma com Ton (tempo de pulso) 20 μ s, para a remoção de óxidos e impurezas da superfície.

Para o processo o projeto de um reator de nitretação a plasma foi modificado para que além de realizar nitretação possa ser utilizado para outros processos e também pesquisas. As alterações foram: a inclusão de mais entradas de para poder trabalhar com diversas potências diferentes durante o mesmo processo, melhoria do sistema de aquecimento, aumento do isolamento térmico, desenvolvimento de um novo sistema de resfriamento e aumento do comprimento do tubo do visor, para poder se trabalhar em temperaturas maiores. A Figura 10 mostra o reator utilizado.



Figura 10: Reator de nitretação

3.2.1 Processo de *Sputtering* e Deposição do material

Na etapa de “definição de parâmetros de processo”, foram realizados alguns testes para determinar: Pressão, forma do alvo, distância e potencial de cátodo e ânodo.

O alvo e o substrato foram ligados a fontes de energia diferentes, conforme Figura 11. Em um primeiro momento foi testado o processo somente utilizando a fonte de energia 1, pois alguns trabalhos como de Medeiros, (2014), foram possíveis depositar elementos do material do alvo no substrato, através de um processo chamado de nitretação a plasma em gaiola ionizante, onde há uma diferença de potencial entre a gaiola, catodo, e a carcaça que é o anodo. O mesmo princípio será empregado, mas aplicando um potencial no substrato, para acelerar os íons de titânio.

Esse método foi testado da seguinte forma, utilizando a fonte de energia 1 para realizar o *sputtering* dos átomos de titânio, e a fonte de energia 2, para acelerar os íons do metal para a superfície do substrato, algo semelhante foi realizado por Xu et al. (2007) e Liu et al, (2006). Onde o alvo foi colocado sobre carga negativa de 1,0 e 1,5 kV e o substrato também uma carga negativa entre 500 e 600 V. No trabalho atual, não foi usado as mesmas voltagens no alvo, pelo motivo de serem altos

potencias para reatores de nitretação que trabalham na faixa de 500V a 700V, para se usar essa voltagens teria que construir um novo sistema de fontes, o que fugiria do escopo do projeto.

Para tentar contornar a situação foi utilizado meios de concentrar plasma pelo método de cátodo oco, e assim aumentar a taxa de *sputtering* com foi explicado em seções anteriores. Dessa forma foram utilizadas duas fontes de energias, capazes de gerar tensões de 700 V e 500 V no alvo ou no substrato.

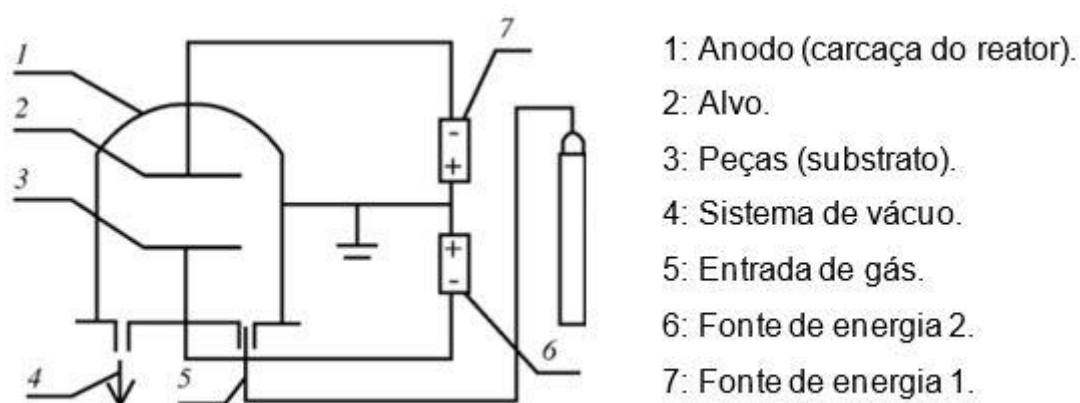


Figura 11: Esquema do fornecimento de energia

Fonte: Adaptado de Xu (2006).

Para concentrar plasma foi utilizado dois tubos com diâmetros internos de 11 e 27 mm, por experiencia de operações de nitretação, sabe-se que se o comprimento for maior que duas vezes o diâmetro é relatado o aquecimento da região. A Figura 12 mostra um dispositivo de teste construído de aço 1020, construído de forma a encontrar uma melhor relação entre comprimento e diâmetro, tubos e pressão da câmara, para concentrar plasma no alvo. Uma forma de verificar a eficiência desde método é a partir da temperatura, uma maior concentração de plasma irá aumentar a temperatura localmente, e visualmente.



Figura 12: Dispositivo para teste concentração de plasma

Para controlar a temperatura interna dos tubos será utilizado o parâmetro de tempo de pulso (Ton).

Após a definição da atmosfera e dos tubos, os tubos de aço 1020 que estavam no dispositivo, foram trocados por tubos de titânio. Em seguida foram realizados três ensaios, para saber qual seria a melhor polaridade e voltagem de alvo e substrato.

O tempo de processo foi de 7 horas, 2 horas para limpeza das superfícies da peça e do alvo, com a peça aquecida foi realizado o processo por 3 horas, e para resfriar a peça, foi utilizado novamente por 2 horas com hidrogênio e baixo tempo de pulso ($Ton=20\mu s$). E por final embrulhadas em pacotes de plástico vedados e levados para análise por imagens no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Câmara de vácuo.

O material utilizado na câmara do reator também foi alterado de aço Inox 304L para Inox 310 para possibilitar se trabalhar em temperaturas até 1100°C sem perda de propriedades mecânicas. Uma chapa nas dimensões 3016x1500x9,52 mm foi calandrada formando um cilindro com diâmetro de 960 mm, em seguida foi soldado o tampo superior na forma de um domo. A Figura 13 mostra que a câmara foi dividida em três regiões de aquecimento para o controle de temperatura ser mais refinado, e um resfriamento com maior desempenho, além das divisórias ajudarem na estruturação da câmara. A base foi estruturada de forma a resistir a elevação, que será apoiada nas abas laterais. Posteriormente foi soldado as janelas de visualização Figura 14, que contam com 60 mm a mais que um reator padrão fabricado pela SDS Plasma, distanciando assim os anéis de vedação da área quente, assim permitindo maiores temperaturas de trabalho.



Figura 13: Câmara de vácuo.

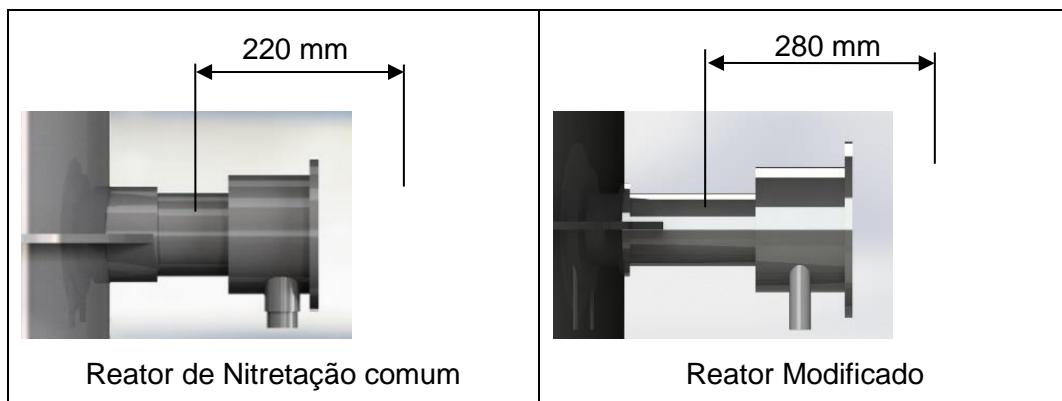


Figura 14: Janela de visualização de processo.

4.2 Sistema de resfriamento

A Figura 15 apresenta como ocorre o resfriamento independente de cada região. As setas amarelas mostram o sentido que o ar passa durante o resfriamento. Os dutos de entrada de ar são compostos de duas janelas internas automatizadas, Figura 16, uma para desviar o ar frio, e outra para que o reator não perca calor durante o processo.

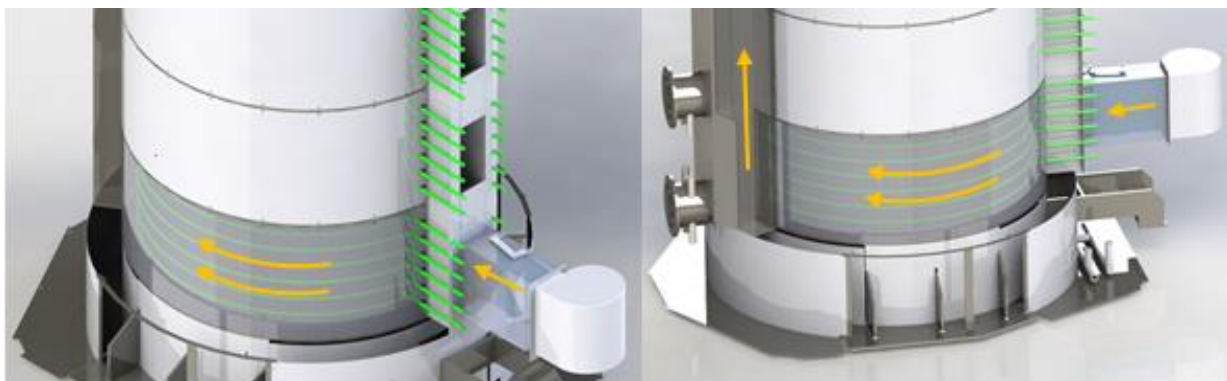


Figura 15: Sistema de resfriamento

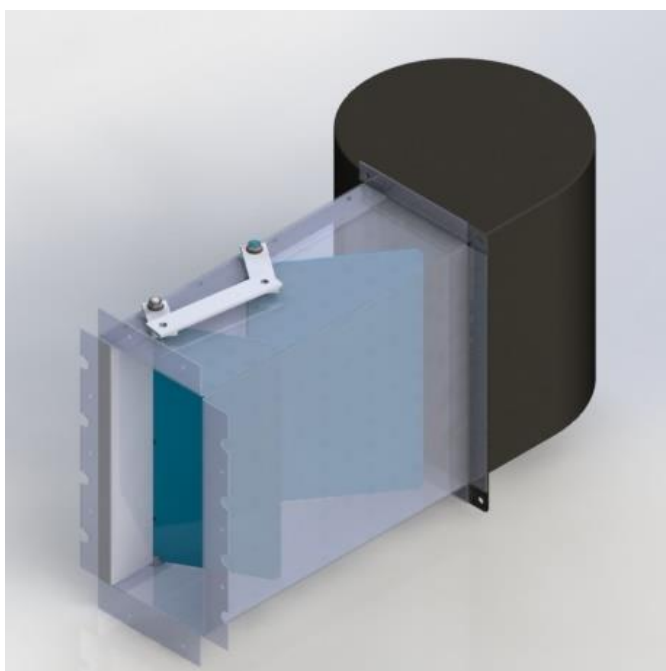


Figura 16: Ventilador montado no duto de ventilação

Foi projetado um novo sistema de circulação forçada de água, para garantir a eficiência do resfriamento dos anéis de vedação dos visores e da junção entre a parte superior e inferior da câmara Figura 17 e Figura 18.



Figura 17: Caminho da refrigeração da água

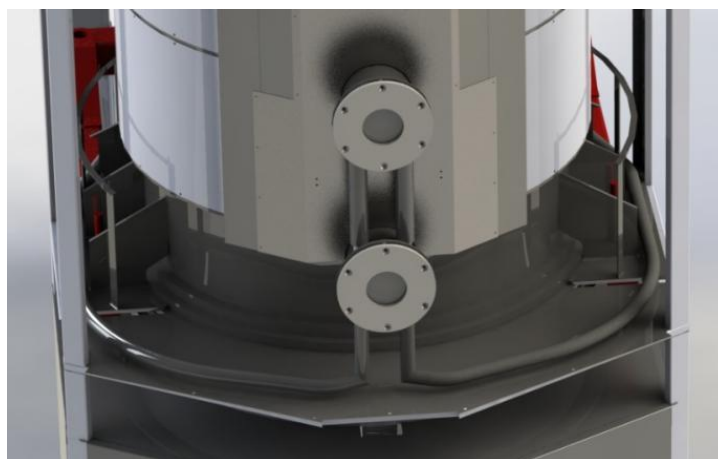


Figura 18: Caminho da refrigeração da água frontal

4.3 Aquecimento

O sistema de aquecimento conta com 18 resistências distribuídas pelas áreas de aquecimento (Figura 19), as resistências são fabricadas com um filamento de Constatan isoladas em um tubo de 11 mm de incoloy (Figura 20), podem fornecer até 3 kW de potência e atingir temperaturas próximas a 800 °C. As potências são controladas por módulos tiristorizados com controladores PID.

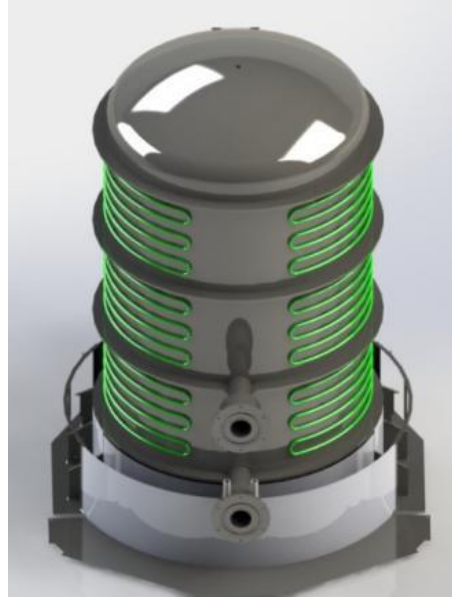


Figura 19: Sistema de Aquecimento

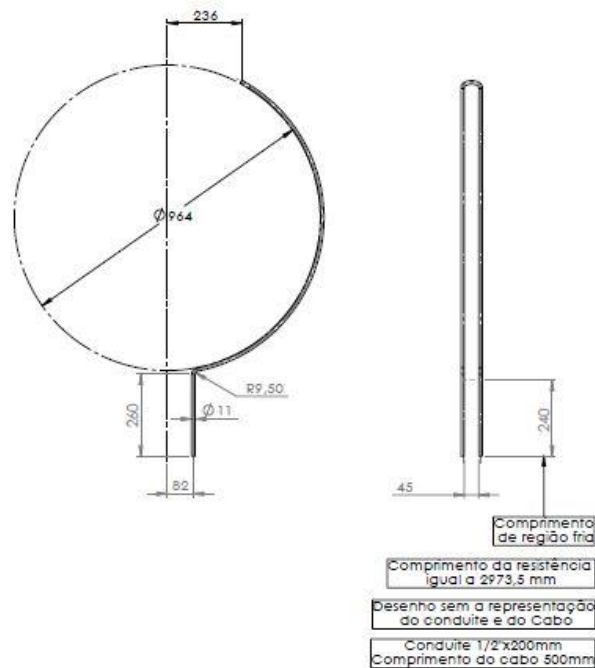


Figura 20: Desenho técnico da resistência

4.4 Isolamento térmico

O sistema de isolamento foi alterado para evitar a perda de calor. Torna o sistema mais eficiente e facilitar na manutenção caso seja necessária a troca de alguma resistência. O sistema é composto de gaiolas (Figura 21), onde a manta de isolamento é montada no interior destas.

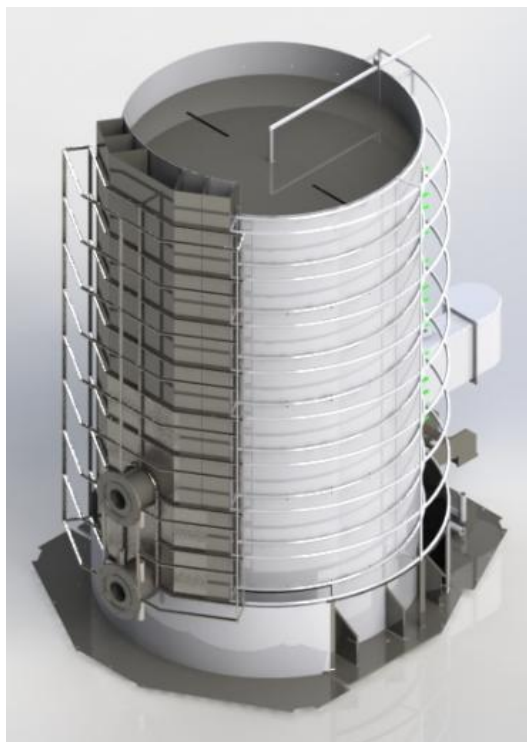


Figura 21: Gaiola de isolamento térmico

4.5 Fonte de Alimentação

A fonte que fornece energia para o processo é uma fonte pulsada, com tensões que pode variar com 500 a 700 V, Figura 22. O tempo de aplicação do pulso (T_{on}) pode ser controlado de uma entrada analógica que recebe informação de um dispositivo externo. O tempo de aplicação dos pulsos varia de 10 μs (mínimo) e 240 μs (máximo), o tempo que o pulso fica inativo varia de acordo com o pulso aplicado, sendo que o período total é de 250 μs .



Figura 22: Interface da Fonte Pulsada

O controle da fonte de energia também conta com um sistema de proteção contra arcos elétricos. O sistema monitora a corrente de saída, caso haja um pico de

corrente junto com uma queda de tensão, o sistema corta a corrente instantaneamente e diminui o tempo de pulso ligado (Ton) para que o processo se estabilize.

4.6 Resultados de concentração de plasma

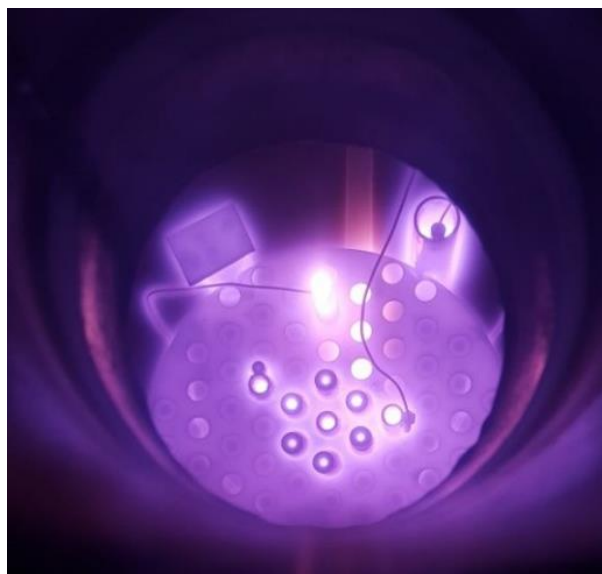


Figura 23: Teste visual de concentração de plasma

A Figura 23 e a Tabela 4 demonstram os resultados obtidos no estudo realizado em condições de pressão onde ocorre maior concentração de plasma. Como pode ser visto abaixo o tubo de Ø11x40 mm, em uma pressão de 2,0 torr foi o que teve melhor resultado.

PRESSÃO; Ton Máx.	Ø 11x40	Ø 11x30	Ø 27x100
0,5 torr; 98 µs	410°C	478°C	409°C
1,0 torr; 85 µs	483°C	467°C	392°C
1,5 torr; 56 µs	492°C	473°C	392°C
2,0 torr; 71 µs	817°C	541°C	558°C

A temperatura de processo não será definida como fixa pois pode variar dependendo da concentração de plasma na região do alvo, já que esse método se provou ser capaz de atingir temperaturas maiores do que a suportada pelas resistências. Assim a temperatura da parede será apenas para evitar que haja um fluxo de calor intenso para fora da câmara.

“Ensaio A” com 700 V negativos no alvo e 500 V negativos no substrato Figura 24, “ensaio B 0 V no alvo e 500V negativos no substrato Figura 25, e “ensaio C” 700 V positivos no alvo e 500 V negativos no substrato que não apresentou resultados pois houve abertura de arcos em grande quantidade devido à alta diferença de potencial. A distância entre alvo e substrato foi a mínima possível para que o processo fosse estável, assim no “ensaio A” foi de 25 mm, o “ensaio B” de 100 mm e o “ensaio C” não foi possível achar uma distância em que o processo concentrasse plasma e se mantivesse estável.

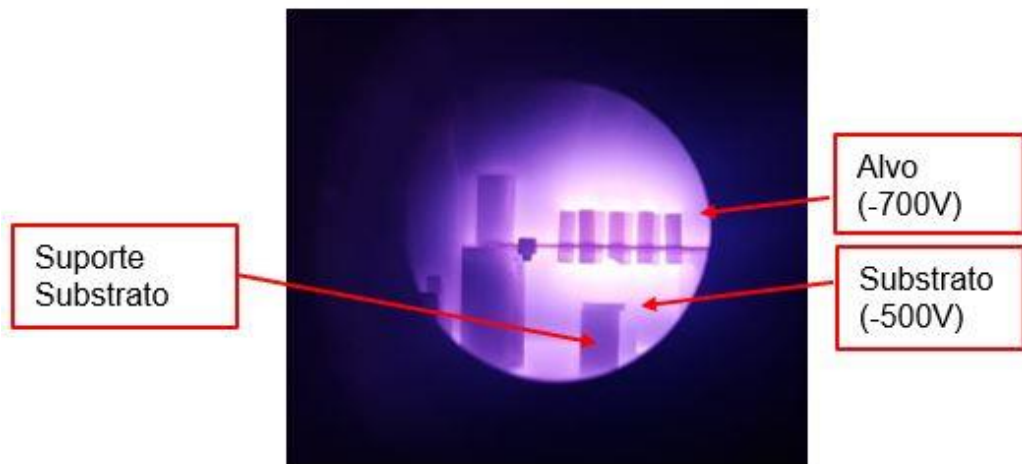


Figura 24: Foto ensaio A.

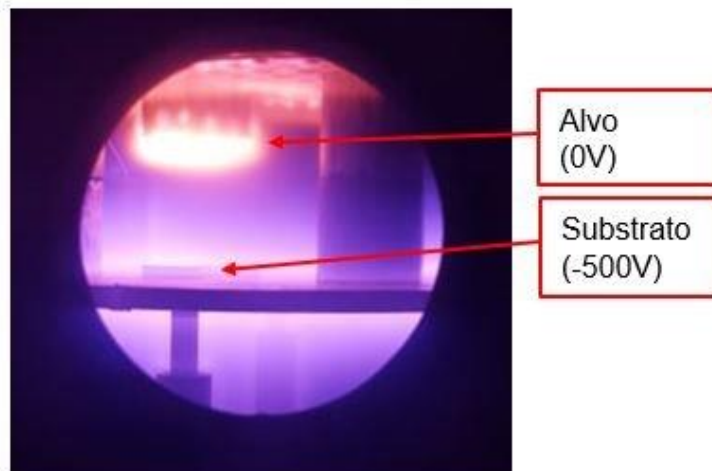


Figura 25: Foto ensaio B.

A Figura 26 mostra a amostra do ensaio A que obteve uma coloração cinza fosca, provavelmente devido ao bombardeamento de íons. A Figura 27 mostra a foto tirada pelo Microscópio eletrônico de Varredura (MEV), e a Tabela 5 mostram os resultados obtidos pela análise de EDS. A temperatura máxima no alvo foi de 810°C,

e da peça de 420°, nessa forma de montagem das polaridades, se demonstrou bastante estável, que se deve ao fato que alvo e substrato estarem a uma diferença de potencial de 200 Volts.



Figura 26: Amostra após Ensaio A

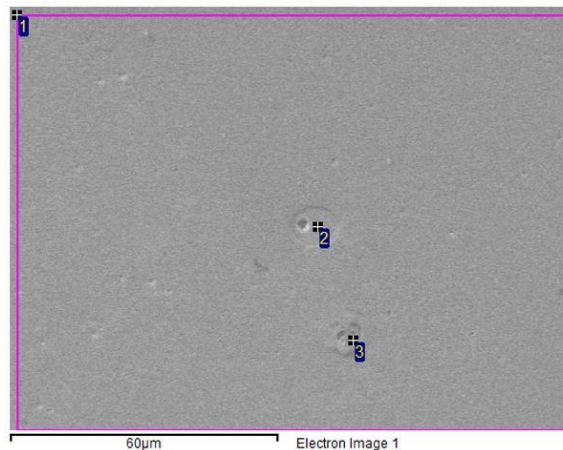


Figura 27: Foto MEV da amostra do Ensaio A

Tabela 1: Tabela com os materiais presentes na amostra do Ensaio A

Spectrum	In stats.	Na	Fe (%)	Total (%)
1	Yes		100.00	100.00
2	Yes		100.00	100.00
3	Yes	1.52	98.48	100.00
Max.		1.52	100.00	
Min.		1.52	98.48	

Nota-se que não houve a presença de titânio no ensaio A, que se deve ao fato que a tensão do alvo e do substrato estarem muito próximas, uma diferença de 200 Volts pode não ser energia suficiente para acelerar um íon de titânio, com velocidade suficiente para ocorrer a implementação ou difusão. Outra razão pode ser que por mais que o alvo e o substrato estejam perto, a corrente está direcionada

para a parede, mudando assim a direção do fluxo de íons positivos, assim como pode haver um realojamento dos íons de titânio na própria peça, já que as pressões mais altas podem fazer esse íons perder energia cinética mais rápido e ser realocado no alvo. O Sódio (Na) é uma contaminação que pode ser oriunda do processo de preparação das amostras.

Já nas configurações do ensaio B obteve-se um resultado positivos, a Figura 28, mostra que a peça adquiriu uma coloração mais escura e com uma região amarelada, essa cor pode ser ocasionada, pelo fato de haver nitrogênio na tubulação de gás, e assim ter formado nitreto de titânio que tem essa cor característica. O alvo chegou a uma temperatura máxima de 812°C e o substrato 472°C. Na Figura 29 mostra a foto tirada no MEV, e a Tabela 6, mostra os elementos encontrados nas regiões 1,2,3 e 4. A região 1 abrange toda a foto, as regiões 2,3,4 são pontos espalhados pela superfície da amostra.



Figura 28: Amostra tratada na configuração B

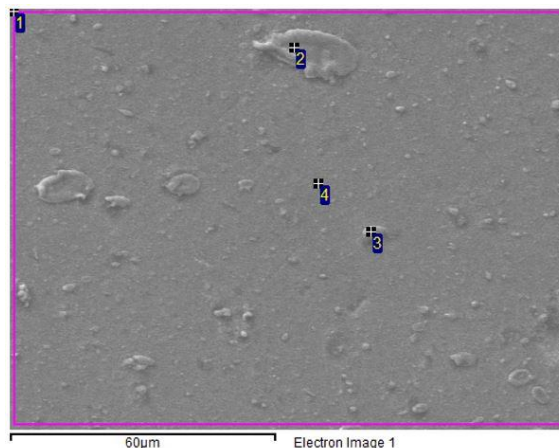


Figura 29: Foto no MEV da amostra do Ensaio B

Tabela 2: Resultados da análise EDS do Ensaio B

Spectrum	In stats.	Al	Si	Ti	Fe	Total
1	Yes	0.86	1.12	14.33	83.69	100.00
2	Yes			3.07	96.93	100.00
3	Yes	50.68	2.69	11.28	35.36	100.00
4	Yes		1.02	14.58	84.40	100.00
Max.		50.68	2.69	14.58	96.93	
Min.		0.86	1.02	3.07	35.36	

Novamente foi encontrado contaminação no substrato, alumínio e silício são oriundos do polimento da amostra, nota se no ponto 3 que foi medido em uma marca de contaminação.

Como explicado na seção sobre ensaio EDS, os sinais encontrar titânio no material, significa que ele se encontra a baixo da superfície. Mesmos não sabendo ao certo qual a profundidade máxima que poderia ser encontrado.

Pensando em melhorar o desempenho do processo foi aumentado a diferença de tensão de 500V para 600V e construído um aparato Figura 30, com o objetivo de evitar perdas de íons de titânio para outras regiões do Reator, os tubos de titânio foram fechados com uma chapa inox SAE 304, de forma que todo o fluxo de gás que passasse pelos tubos de titânio, passaria próximo a peça. A Figura 31 mostra a foto tirada pelo MEV, e a tabela 7, apresenta os resultados da análise por EDS.

**Figura 30: Aparato para melhoramento do processo**

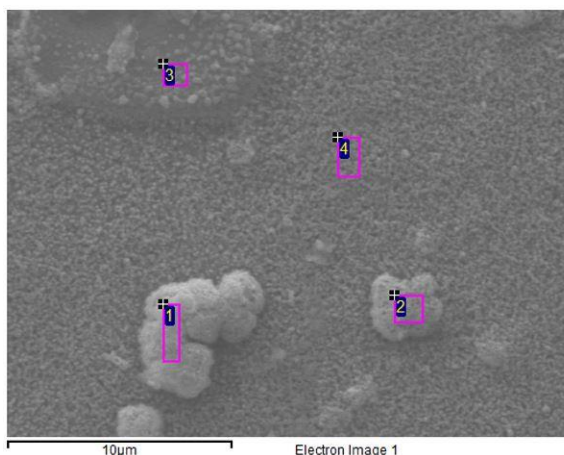


Figura 31: Foto tirada pelo MEV da amostra do ensaio D

Tabela 3: Resultados análise EDS ensaio D

Spectrum	In stats.	N	O	Na	Si	K	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
1	Yes	3.92	23.57	0.77	10.83	0.48	0.59	3.99	54.80	1.05	100.00
2	Yes	3.85	9.29		6.24	0.35	0.29	3.40	76.58		100.00
3	Yes	3.51	14.83	0.38	8.77	0.25		1.84	70.42		100.00
4	Yes	6.38	3.67		1.09		0.24	1.70	83.90		100.00
Max.		6.38	23.57	0.77	10.83	0.48	0.59	3.99	83.90	1.05	
Min.		3.51	3.67	0.38	1.09	0.25	0.24	1.70	54.80	1.05	

A amostra foi tratada por 3 horas, como as outras, mas por as peças estarem envoltas por uma chapa de inox, ouve a abertura de arcos entre o aparato e a peça, desta forma com mostrado na Tabela 7, não foi encontrado a presença de titânio no substrato, mas sim de elementos que estão presentes na composição do aço inox que foi utilizado para fabricar a chapa que contorna os tubos de titânio. Em algum momento foi necessário abrir o reator, por causa da quebra de uma cerâmica que atuava como suporte e isolante, a abertura foi realizada com a peça acima de 200°C, o que ocasionou a formação de óxidos na amostra e aderência de outros elementos que se podem ser considerados como elementos não desejáveis, mesmo após limpeza por plasma de hidrogênio não houve a retirada completa desses elementos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em estudos anteriores, foi possível obter a aditivação de elementos sólidos utilizando equipamentos laboratoriais ou de alta tecnologia estrangeira, contudo a indústria nacional necessita que este processo seja oferecido a um custo acessível. Assim construir um equipamento que possibilite realizar tratamentos térmicos de superfície com alto valor agregado e que possam atender uma escala industrial, é de vital importância para a competitividade do mercado nacional, e assim para a aplicação efetiva desta tecnologia.

Como foi demonstrado neste trabalho em parceria com a empresa SDS Plasma, que já detinha a tecnologia de construção de reatores de nitretação a plasma, sendo a única empresa fabricante deste tipo de equipamento no Brasil, foi possível desenvolver um projeto de modificação eficaz para um de seus equipamentos, tornando o assim capaz de realizar a aditivação de titânio na superfície do substrato.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Utilizando uma metodologia de teste foi possível encontrar uma configuração onde após o processo de tratamento, encontrou se a presença de titânio na amostra, validando assim a proposta do tema. Só restando ajustes para trabalhos futuros.

- 1) Melhorar a estabilidade do processo, apesar de se ter conseguido a aditivação, durante o processo ainda houve uma quantidade considerável de abertura de arcos elétricos, o que pode ocasionar danos severos a peças.
- 2) Analisar a peça transversalmente, afim de descobrir como o titânio está alojado no substrato.
- 3) Verificar a influência do tempo no processo, uma vez que o trabalho atual fixou o tempo de tratamento de 3 horas para cada amostra.
- 4) Analisar se houve melhoras nas propriedades tribológicas do substrato.
- 5) Após o tratamento de aditivação realizar um processo de nitretação para forçar a formação de nitreto de titânio (TiN) um elemento de dureza elevada e baixo coeficiente de atrito.

- 6) Estudos sobre o uso de outros elementos para o alvo, como Molibdênio, Cromo entre outros que geram boas propriedades quando juntos de aços de ferros.

REFERÊNCIAS

ALVES JUNIOR, C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: EDUFRN, 2001.

BRAGA, A. D. **Controle da Pressão em um Sistema de Nitretação por Plasma**. 2014. 65p Trabalho de Conclusão de Curso de Especialização – UTFPR, Curitiba, 2014.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, c2002. xvii, 589 p. ISBN 85-216-1288-5.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. Ed. John Wiley & Sons, New York - EUA, 1980.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1 ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

EDENHOFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding - Part 1. **Heat Treatment of Metals**. p. 23-28, 1974a

LIBERMAN, M. A.; Lichtenberg, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. 5 ed. Wiley-Blackwell, 2005.

PINEDO, C.E.; VATAVUK, J.; HUCHEL, U.; CUMMENAUER, J. 1996. **Aplicação do processo de nitretação por plasma em aços ferramenta**. Porto Alegre, RS. Anais do 51º congresso anual da ABM, Porto Alegre, RS, 05/08/96 à 09/09/96, p. 247-263.

WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. **Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Application for Functional Thin Films, Nano-materials and MEMS**. 2 ed. Elsevier, 2012.

XIAOPINGA, L. et al. **Cr-Ni-Mo-Co Surface alloying layer formed by plasma surface alloying layer formed by plasma surface alloying in pure iron**. Applied Surface Science, v. 252, p. 3894-3902, 2006)

XU, Z. et al. **Double glow plasma surface alloying and plasma nitriding.** Surf Coat Technol 2007;201(9–11):4822–5