

ANÁLISE TÉRMICA DE REVESTIMENTOS PVD APLICADOS A MOLDES DE INJEÇÃO DE ALUMÍNIO¹

Mônica de Mesquita Lacerda²

Lilian Raquel Moretto³

Marcos Antônio Rebello³

Augusto Henrique Missner⁴

Raniel Custódio Maciel⁴

Resumo

A proposta deste trabalho é conhecer o desempenho térmico de multicamadas de nitreto de titânio/nitreto de carbono (TiN/CN_x) que têm como potencial aplicação revestir aços ferramenta utilizados na fabricação de moldes e machos para a injeção de alumínio. Filmes de TiN/CN_x foram depositados por erosão catódica reativa em câmara de duplo catodo sobre substratos de silício. Análises térmicas diferencial (DTA) e gravitacional (TGA) foram realizadas com o objetivo de identificar as mudanças sofridas pelo filme ao estar sujeito a temperaturas elevadas. Microscopias óptica e eletrônica de varredura foram utilizadas para identificar as alterações na morfologia do filme. Os resultados de análise térmica mostram que as multicamadas de TiN/CN_x têm melhor desempenho do que filmes únicos de TiN ou de CN_x, sendo estáveis termicamente a temperaturas em torno de 700°C, enquanto estes últimos mostram mudanças de fase a temperaturas 100°C inferiores. Os ensaios de microestrutura mostram filmes densos e livres do crescimento colunar.

Palavras-chave: Multicamadas; Nitreto de titânio; Análise térmica e microestrutura.

THERMAL ANALYSIS OF TITANIUM NITRIDE / CARBON NITRIDE SUPER LATTICES

Abstract

Very thin films of periodical titanium nitride (TiN) and carbon nitride (CN_x) layers were deposited on steel and silicon substrates by reactive magnetron sputtering in a dual cathode vacuum chamber. CN_x layer thickness was fixed to 0,75 nm while TiN thickness varied from 2,25 nm up to 7,50 nm. Thermal behavior of samples were analyzed by thermal gravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) as a way to test their thermal stability to high temperatures. No significant loss of mass was measured for all analyzed samples and stable conditions of the films was obtained for temperatures as high as 680°C for those superlattices deposited with 1:7 period, i.e., titanium nitride 7 times thicker than carbon nitride. Electron microscopy showed multilayers films dense and columnar free.

Key words: Multilayer; Titanium nitride; Thermal analysis and microstructure.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Doutora - Instituto Superior Tupy - Sociedade Educacional de Santa Catarina, SC, Brasil.

³ monica@sociesc.com.br

³ Mestre - Instituto Superior Tupy

⁴ Graduando - Instituto Superior Tupy

1 INTRODUÇÃO

Filmes de Nitreto de Titânio (TiN) têm sido usados em diversos segmentos industriais como, por exemplo, a indústria mecânica, eletrônica e de decoração.⁽¹⁻⁴⁾ Contudo, é sabido que TiN apresenta crescimento colunar desde os primeiros estágios de nucleação, como mostrado na Figura 1, o que provoca falha de aderência por coesão e conseqüente degradação do filme.^(5,6) Porém, a vantagem de se utilizar TiN sobre aço deve-se à sua compatibilidade micro-estrutural e ao fato de possuírem coeficientes de expansão térmica similares

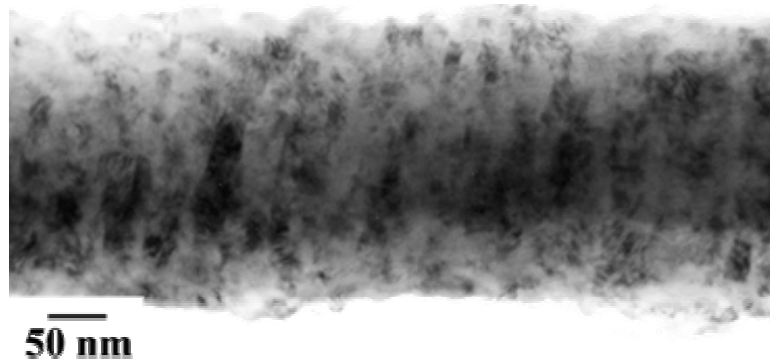


Figura 1. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de amostra de TiN crescida por "sputtering" reativo DC. As regiões claras evidenciam a estrutura colunar do filme.

Para evitar a formação colunar de TiN utiliza-se o conceito de superredes, que associa as propriedades de diferentes estruturas crescidas periodicamente. Neste trabalho usa-se o nitreto de carbono (CN_x) para interromper o crescimento do nitreto de titânio, uma vez que ambos têm parâmetros de rede semelhantes (diferença de 8%) que, também, ajudam a diminuir os problemas conseqüentes de tensões internas elevadas como, por exemplo, falha de adesão.⁽⁵⁾

No que diz respeito ao ferramental de aço, muito esforço tem sido despendido na tentativa de obter um revestimento superficial que promova o aumento da vida útil de moldes e partes móveis utilizados no processo de injeção de alumínio. Este esforço deve-se aos custos inerentes do ferramental e às condições severas de utilização. O alumínio líquido, além de provocar desgaste abrasivo, promove elevado gradiente térmico e conseqüente fadiga térmica na superfície do molde. Atualmente, o aço (H13) empregado na confecção dos moldes passa por processos de tratamento térmico de têmpera e revenimento e por nitretação da superfície. A proposta deste projeto é substituir o processo de nitretação, que pode levar até 24 horas para ser realizado, pela deposição de filmes nanoestruturados de TiN/ CN_x que são obtidos 6 vezes mais rápido e possuem propriedades tribológicas adequadas para esta aplicação.⁽⁷⁾ Contudo, o revestimento protetor também tem que ser estável termicamente, ou seja, tem que suportar as temperaturas envolvidas no processo sem sofrer mudanças de fase.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos a fim de estudar e conhecer os mecanismos que garantam a integridade de revestimentos PVD sobre ferramental para injeção de alumínio.⁽⁸⁻¹⁰⁾

Portanto, este artigo mostra os resultados de análise térmica das multicamadas de TiN/ CN_x , além daqueles de microestrutura e propriedades mecânicas.

2 EXPERIMENTOS

Os filmes de TiN/CN_x foram depositados sobre substratos de silício e de aço em uma câmara de “magnetron sputtering” reativo de duplo catodo. Alvos de titânio e carbono com 99.95% de pureza foram erodidos em uma atmosfera de argônio-nitrogênio(20%) a 2.5 mTorr de pressão total. A diferença entre as amostras foi determinada pelo período das multicamadas, isto é, a espessura da camada de CN_x foi mantida constante e igual 0,75 nm enquanto a de TiN variou de 2,25 nm a 7,5 nm, ou seja, de 3 a 10 vezes maior do que a camada de nitreto de carbono. Uma representação da formação das amostras encontra-se na Figura 2, onde mostra-se a existência de uma base de TiN entre o substrato e a estrutura de TiN/CN_x que tem como função “ancorar” ou melhorar a adesão das superredes.

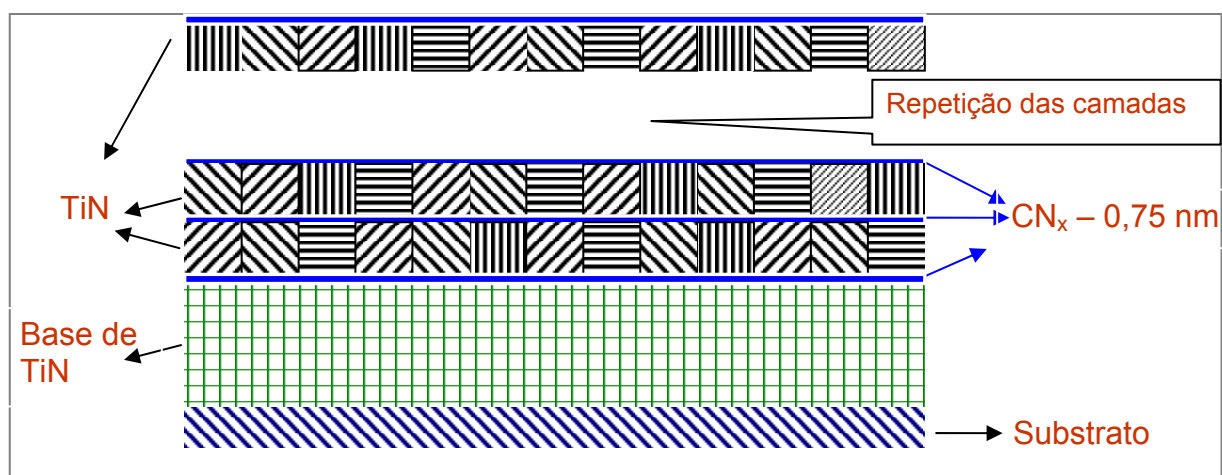


Figura 2. Representação esquemática do crescimento de superredes de TiN/CN_x .

As análises térmicas foram realizadas pelas técnicas diferencial (DTA) e gravimétrica (TGA) em ambiente inerte e com taxa de variação térmica de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os filmes analisados foram depositados sobre silício.

A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-x, tanto nas amostras crescidas sobre silício quanto naquelas crescidas sobre aço. Microscopia óptica foi usada para investigar a morfologia da superfície.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos itens que se seguem estão mostrados os resultados das análises realizadas sobre as multicamadas de TiN/CN_x comparados com aqueles obtidos para camadas únicas de TiN e CN_x , tanto sobre silício quanto sobre aço.

3.1 Microestrutura

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de TiN e de TiN/CN_x mostram a densificação desta última e a eliminação do crescimento colunar da primeira, possível graças a perda de memória do nitreto de titânio quando o nitreto de carbono é depositado sobre ele, e também pela sua renucleação a cada nova camada crescida. A Figura 3 exemplifica este resultado para as amostras depositadas sobre silício. O mesmo é obtido para a deposição sobre aço.

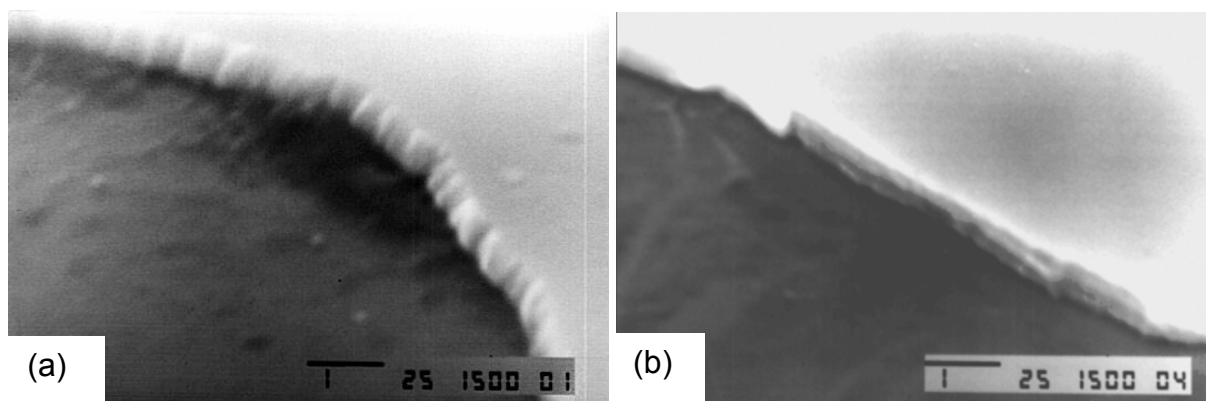


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura de filmes de (a) TiN e (b) TiN/CN_x (7:1) depositados sobre silício.

Difração de raio-x dos filmes depositados sobre silício e aço mostram que as superredes crescem com orientações cristalográficas diferentes. TiN/CN_x/Si apresenta orientação (111) (não mostrada) enquanto TiN/CN_x/aço tem, preferencialmente, orientação (200), apesar de apresentar uma estrutura policristalina com direções cristalográficas diversas, conforme Figura 4.

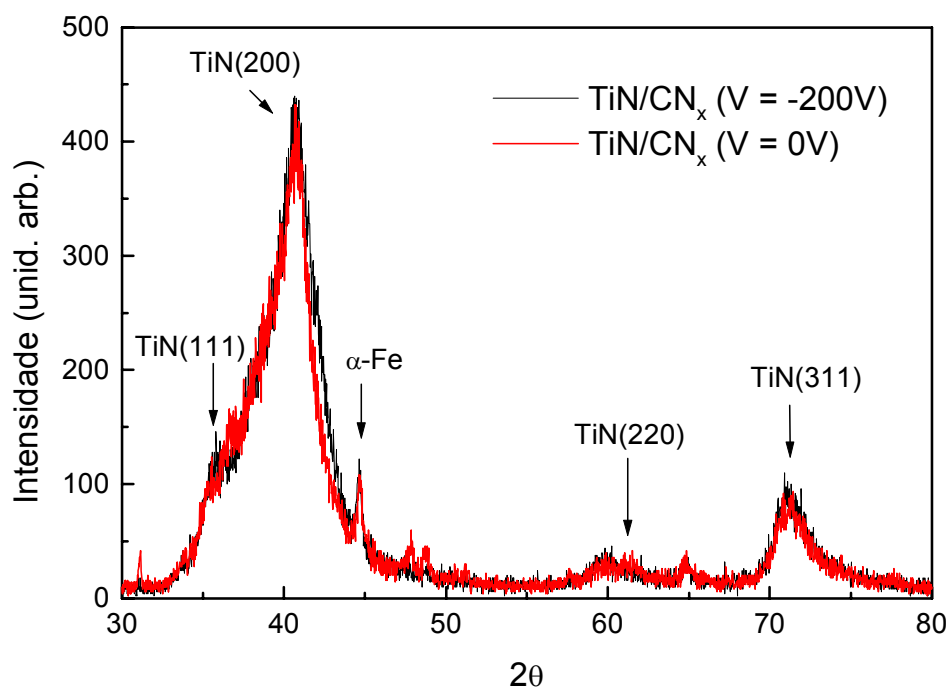


Figura 4. Difração de raio-x de amostras de TiN/CN_x crescida sobre aço com período 7:1 com e sem aplicação de tensão de polarização.

3.2 Análise Térmica

Moldes de injeção de alumínio estão sujeitos a altos gradientes térmicos devido à diferença entre sua temperatura e a do metal líquido, que, também, promovem trincas superficiais por fadiga térmica e defeitos na superfície acabada da peça injetada. Portanto, a estabilidade térmica do revestimento a temperaturas superiores a 600°C é fundamental para garantir sua integridade e a do molde.

A análise térmica diferencial, mostrada na Figura 5, deixa claro que, enquanto as camadas únicas não permanecem estáveis a temperaturas superiores a 400°C, as multicamadas permanecem inalteradas até 659°C para a amostra crescida sem tensão de polarização e até 681°C para aquelas com tensão de -200V. A combinação das estruturas de TiN e CN_x como superredes propicia maior estabilidade térmica do que os filmes individuais. As imagens obtidas por MEV ajudam a explicar este fenômeno através do adensamento e coesão do filme de TiN.

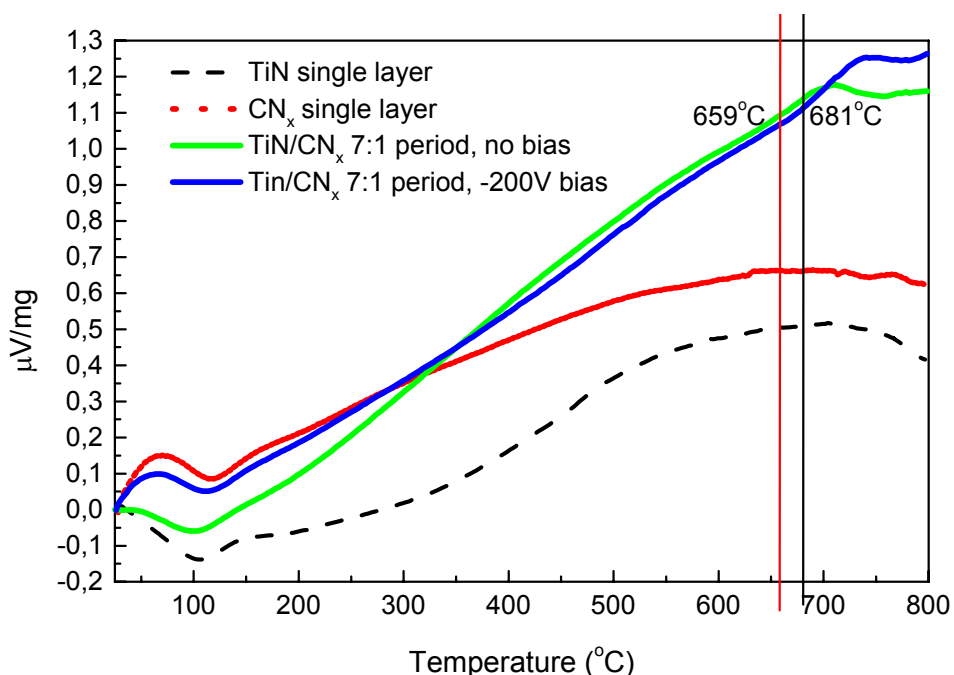


Figura 5. Análise térmica diferencial (DTA) das amostras de TiN (linha preta tracejada), de CN_x (linha vermelha) e de superredes com período de 7:1.

Pouca literatura existe sobre este tipo de ensaio térmico como recurso de análise para revestimentos metálicos. Porém, um estudo de estabilidade térmica de filmes finos de TiN em atmosfera oxidante mostrou resultados semelhantes ao aqui descrito.⁽¹¹⁾

A Figura 6 mostra, também, resultados de DTA, porém para amostras de TiN/CN_x com diferentes períodos, ou seja, a soma das espessuras das camadas de TiN e CN_x. Fica claro que existe um compromisso entre a espessura da camada de TiN (Th_{TiN}) e sua estabilidade térmica. Quanto maior Th_{TiN} mais próximo do comportamento da camada única de TiN, que significa crescimento colunar e perda de estabilidade a temperaturas tão baixas quanto 400°C. Para Th_{TiN} próxima ao valor do nitrato de carbono, é a fase amorfa do CN_x que contribui para a transformação de fase das superredes.

Ensaio de nanodureza e tensão interna residual destes mesmos filmes, descritos por Lacerda e colaboradores,⁽⁶⁾ mostram comportamento semelhante ao descrito

acima e corroboram a idéia de que a formação de superredes promove melhor desempenho mecânico através da modificação microestrutural das amostras. Embora não estejam mostrados, os resultados de TGA indicam que não houve perda de massa do filme durante todo o ensaio.

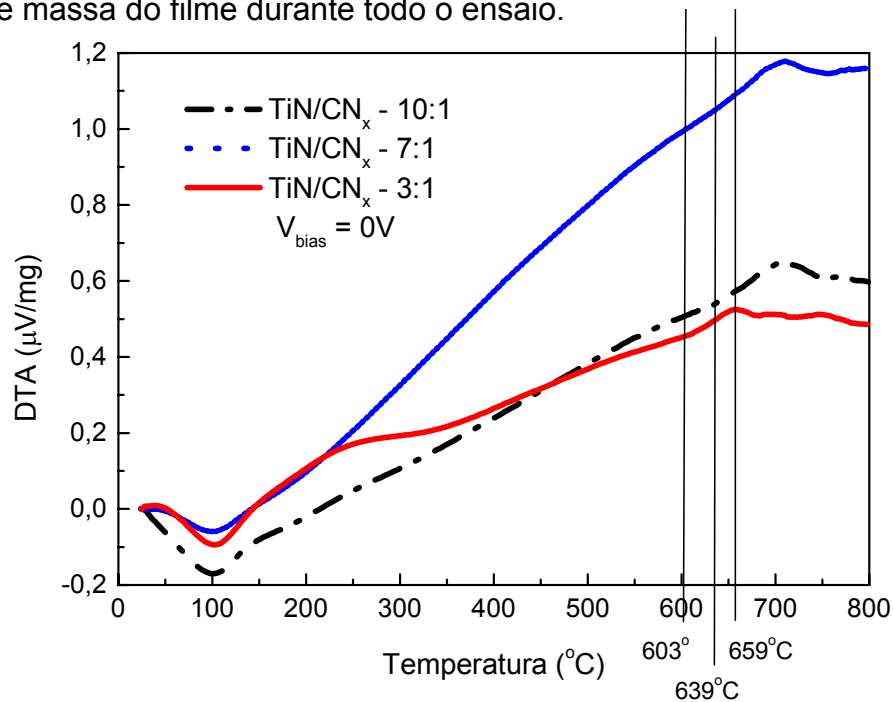


Figura 6. Análise térmica diferencial (DTA) das amostras de TiN/CN_x com diferentes períodos.

A morfologia dos filmes tratados termicamente pode ser vista na Figura 7. As imagens obtidas por microscopia óptica com ampliação de 1000 vezes mostram as superfícies de multicamadas com período igual a 7:1. Verifica-se que apesar de continuarem inteiros após o ensaio térmico, eles apresentam bolhas que se distribuem igualmente por toda a superfície, Figura 7b, indicando perda de adesão com o substrato.

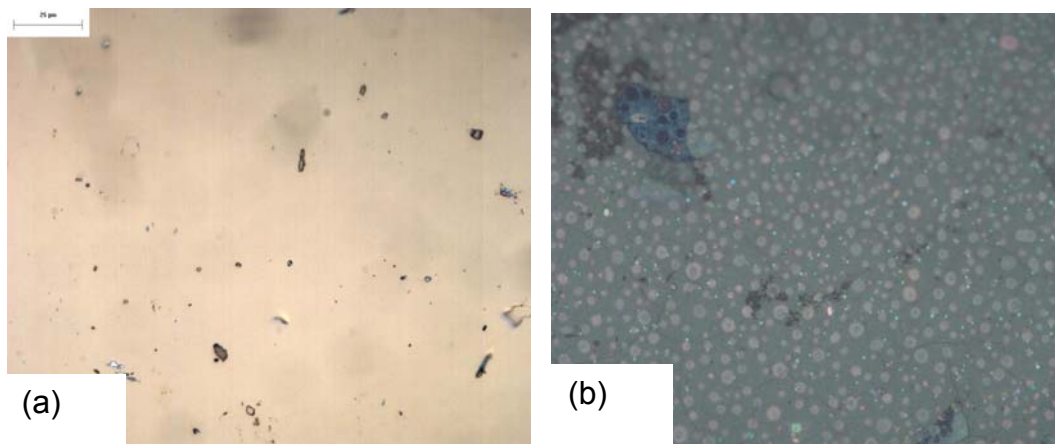


Figura 7. Microscopia óptica dos filmes de TiN/CN_x com período igual a 7:1. (a) antes e (b) após a análise térmica.

Para os filmes crescidos sobre aço uma outra forma de análise de desempenho térmico encontra-se em desenvolvimento, onde, também, avalia-se o desgaste sofrido pelo revestimento quando em contato com o metal fundido. Estes resultados serão apresentados em trabalhos futuros.

4 CONCLUSÕES

O trabalho apresentado acima teve como objetivo principal investigar a estabilidade térmica de superredes de TiN/CN_x que têm potencial aplicação como revestimento protetor de moldes de injeção de alumínio devido as suas propriedades mecânicas e tribológicas melhoradas decorrentes de uma microestrutura densa e livre do crescimento colunar.⁽⁷⁾

Do ponto de vista térmico estes filmes, quando depositados sobre substrato de silício, mostraram-se estáveis a temperaturas tão altas quanto 680°C. Porém, sua morfologia apresentou bolhas que representam o descolamento ou falha de adesão, o que certamente compromete o desempenho do revestimento. Contudo, faz-se necessário avaliar o desgaste do revestimento crescido sobre aço-ferramenta e sujeito ao desgaste provocado pela abrasão do metal líquido injetado.

O trabalho continua em desenvolvimento e novos resultados serão apresentados oportunamente no futuro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. César Edil pelas análises de DTA e TGA, à Prof. Marilena Valadares Folgueras pela realização das análises de difração de raio-x e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 MUA, H., YU, Y., LUO, E. Z., SUNDARAVEL, B., WONG, S. P., WILSON, I. H. Ti, TiN, and Ti/TiN thin films prepared by ion beam assisted deposition as diffusion barriers between Cu and Si. *J. Vac. Sci. Technology A* 18(5) (2000) 2312-2318.
- 2 VERSHININ, N., FILONOV, K., STRAUMAL, B., GUST, W., WIENER, I., RABKIN, E., KAZAKEVICH, A. Corrosion behaviour of the protective and decorative TiN coatings on large area steel strips. *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 229-232.
- 3 VENCOVSKY, P. K., YUHARA, D. A. Aplicação de Revestimentos PVD em Ferramentas de Conformação de chapas. Disponível em: www.brasimet.com.br.
- 4 YUHARA, D. A. Aplicação de Revestimento PVD em Ferramentas de Corte. 08/2000. Disponível em: www.brasimet.com.br.
- 5 HELMERSON, U., JOHANSSON, B.O., SUNDGREN, J.E., HENTZELL, H.T.G., Billgren, P. *J. Vacuum Sci. Technology A* 3 (1985) 308.
- 6 SUNDGREN, J.E. *Thin Solid Films* 128 (1985) 21.
- 7 LACERDA, M.M., CHEN, Y.H., ZHOU, B., GURUZ, M.U., CHUNG, Y.W. Synthesis of hard TiN coatings with suppressed columnar growth and reduced stress. *J. Vac. Sci. Technology A* 17(5) (1999) 2915-2919.
- 8 KARAMIS, M.B., SERT, H. The role of PVD TiN coating in wear behaviour of aluminum extrusion die. *Wear* 217 (1998) 46-55.
- 9 BJORK, T., WESTERGARD, R., HOGMARK, S., BERGSTROM, J., HEDENQVIST, P. Physical vapor deposition duplex coatings for aluminum extrusion dies. *Wear* 225 – 229 (1999) 1123-1130.
- 10 HO, W.Y., HUANG, D.H., HUANG, L.T., HSU, C.H., WANG, D.Y. Study of characteristics of Cr₂O₃/CrN duplex coatings for aluminum die casting applications. *Surface and Coatings Technology* 177 – 178 (2004) 172-177.
- 11 POLYAKOVA, I.G., HUBERT, T. – Thermal stability of TiN thin films investigated by DTG/DTA. *Surface and Coatings Technology* 141 (2001) 55-61.