

# O PAPEL DA RAZÃO ENTRE A DUREZA E O MÓDULO ELÁSTICO NA PROFUNDIDADE DE DESGASTE DE REVESTIMENTOS DE $TiC_y$ E $TiN_x$ OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO REATIVA VIA TRIODO MAGNETRON SPUTTERING<sup>1</sup>

Abel André Cândido Recco<sup>2</sup>  
André Paulo Tschiptschin<sup>3</sup>

## Resumo

Filmes de  $TiC_y$  e  $TiN_x$  foram depositados via Triodo Magnetron Sputtering, sobre silício monocristalino (111). Variando-se a quantidade de gás reativo (nitrogênio ou metano) na atmosfera do plasma, foram obtidos filmes com diferentes estequiometrias e propriedades mecânicas. A composição química foi determinada por WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry). A espessura e a microestrutura dos filmes foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através da análise da seção da fratura das lâminas de silício. A topografia da superfície foi determinada por microscopia de força atômica. A dureza e o módulo elástico foram caracterizados por ensaios de nanoindentação instrumentada. A profundidade de desgaste foi determinada através de ensaios de nanoesclerometria (nanoscratch test) com cargas constantes de 700, 1000 e 1300  $\mu N$ . Para a deposição reativa com nitrogênio e titânio observa-se que a medida em que a razão entre a dureza e o módulo elástico aumenta ocorre um decréscimo na profundidade de desgaste. O mesmo comportamento foi observado para a deposição reativa utilizando-se o gás metano para a obtenção de  $TiC_y$ .

**Palavras-chave:** Triodo magnetron sputtering; Razão H/E; Nanodureza; Nanoesclerometria.

## THE ROLE OF THE RATIO BETWEEN THE HARDNESS AND THE ELASTIC MODULE IN THE DEPTH WEAR OF $TiC_y$ AND $TiN_x$ COATINGS DEPOSITED REACTIVE DEPOSITION TRIODE MAGNETRON SPUTTERING

### Abstracts

$TiC_y$  and  $TiN_x$  films were deposited by triode magnetron sputtering on monocrystalline silicon (111). Changing the amount of reactive gas (nitrogen or methane) in the plasma atmosphere, led to films with different stoichiometric and mechanical properties. The chemical composition was determined by WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). The thickness and the microstructure of the films had been determined by scanning electronic microscopy (SEM), through the analysis of the fracture section of the silicon wafer. The topography of the surface was determined by atomic force microscopy. Hardness and elastic module were determined using depth sensing techniques. The wear depth was determined using nanoscratch test with constant loads of 700, 1000 and 1300  $\mu N$ . For the reactive deposition with nitrogen and titanium it was observed that when the ratio between the hardness and elastic module increases, a decrease in the wear depth occurs. The same behavior was observed for the reactive deposition using methane gas for obtaining  $TiC_y$ .

**Key words:** Sputtering magnetron triode; Ratio H/E; Nanohardness; Nanoscratch.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

<sup>2</sup> Dpto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 São Paulo – SP. E-mail: [abel.recco@poli.usp.br](mailto:abel.recco@poli.usp.br)

<sup>3</sup> Dpto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 São Paulo – SP. E-mail: [antschip@usp.br](mailto:antschip@usp.br).

## 1 INTRODUÇÃO

O modelo clássico de desgaste proposto por Archard,<sup>[1]</sup> em 1953, utiliza a dureza como parâmetro para prever o comportamento de desgaste dos materiais utilizados em engenharia. Muitos trabalhos podem ser encontrados na literatura que relacionam taxas de desgaste com a dureza. A equação proposta por Archard pode ser aplicada em inúmeros sistemas tribológicos onde o regime de desgaste é severo, por exemplo, desgaste abrasivo. Para sistemas tribológicos onde o regime de desgaste é moderado, os resultados experimentais obtidos não concordam com a equação.

Uma forma alternativa de avaliar o desgaste foi primeiramente proposta por Oberle,<sup>[2]</sup> em 1951. O autor propôs um ranking de desgaste para materiais utilizando a razão entre a dureza (H) e módulo de elasticidade (E) (H/E) dos materiais. Leyland e Matthews<sup>[3]</sup> discutem o significado da razão H/E no controle de desgaste para filmes finos obtidos por deposição física a vapor. Segundo estes autores a razão H/E é uma medida da tensão necessária para provocar a falha de revestimentos. Lancaster<sup>[4]</sup> relaciona o desgaste com o módulo de Young. Materiais com maiores módulos de elasticidade apresentam menores taxas de desgaste. Tal observação talvez não cause muita surpresa porque muitos materiais com altos valores de “E” estão associados com elevados valores de “H”. Devido à quantidade e à complexidade dos eventos que ocorrem em ensaios de desgaste é extremamente difícil tentar equacionar o desgaste, utilizando propriedades mecânicas e ou parâmetros macroscópicos.

Neste trabalho utilizou-se a razão H/E para avaliar o comportamento de desgaste de camadas de  $TiN_x$  e  $TiC_y$ . Os filmes foram obtidos por deposição reativa (Triodo Magnetron Sputtering). As caracterizações realizadas foram a composição química, microestrutura, topografia superficial e propriedades mecânicas. O desempenho tribológico dos revestimentos foram avaliados em ensaios de nanoesclerometria, avaliando-se a profundidade de desgaste, após o ensaio de riscamento com carga constante. Os critérios utilizados na avaliação do desgaste em escala reduzida (nanométrica) foram a razão entre a dureza e o módulo de Young dos revestimentos e a formação ou não de “debris”. Filmes com valores elevados de H/E apresentam profundidades de desgaste reduzidas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Condições de Deposição dos Recobrimentos $TiN$ e $TiC$

Filmes de nitreto de titânio e carbeto de titânio foram obtidos por deposição reativa via DC Triodo Magnetron Sputtering. As características desta técnica de deposição podem ser obtidas em trabalhos anteriores.<sup>[5,6]</sup>  $TiN_x$  e  $TiC_y$  foram depositados sobre silício mono-cristalino (111) com diferentes propriedades mecânicas e diferentes estequiometria, alterando-se a quantidade de gás reativo durante o processo de deposição.

As Tabelas 1 e 2 mostram as condições de deposição utilizadas neste trabalho para a obtenção dos dois diferentes tipos de revestimentos. Os parâmetros mantidos constantes neste trabalho foram: tensão de polarização em -40,0 VDC, potência aplicada ao catodo magnetron sputtering em 640 W, temperatura em 350 °C e pressão parcial de argônio em 3,0 mTorr. A pressão base ou de fundo na câmara de deposição foi  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Em todas as condições foi depositada uma camada

intermediária de Ti com espessura de aproximadamente 100 nm, para melhorar a aderência entre a camada depositada e o substrato.

**Tabela 1:** Condições de deposição de TiN<sub>x</sub>.

Amostra	Fluxo de N <sub>2</sub> (sccm)	$F_{N_2}/F_{Ar}$	Pressão (mTorr)	Tempo (min)	Espessura (μm)	Taxa de deposição (10 <sup>-2</sup> μm/min)
A <sub>1</sub>	1,2	0,06	3,0	15,0	0,8	5,1
A <sub>2</sub>	2,0	0,10	3,1	25,0	1,2	4,7
A <sub>3</sub>	5,0	0,25	3,4	35,0	0,6	1,7
A <sub>4</sub>	8,0	0,40	3,8	60,0	0,8	1,3

**Tabela 2:** Condições de deposição de TiCy.

Amostra	Fluxo de N <sub>2</sub> (sccm)	$F_{CH_4}/F_{Ar}$	Pressão (mTorr)	Tempo (min)	Espessura (μm)	Taxa de deposição (10 <sup>-2</sup> μm/min)
B <sub>1</sub>	1,0	0,05	3,0	30,0	1,3	4,2
B <sub>2</sub>	2,0	0,10	3,1	30,0	1,2	3,9
B <sub>3</sub>	4,0	0,20	3,4	45,0	1,4	3,1
B <sub>4</sub>	7,0	0,35	3,8	60,0	1,8	3,0

## 2.2 Análise da Composição Química, Microestrutura e Espessura das Camadas

A composição química foi determinada por WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry). A espessura e a microestrutura foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através da análise da seção da fratura das lâminas de silício.

### Ensaio de nano indentação

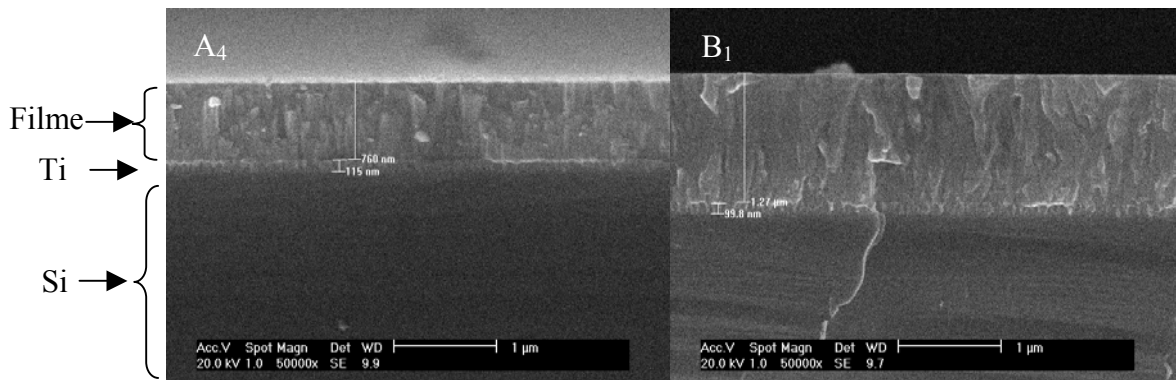
Os valores da dureza e do módulo de elasticidade foram determinados usando os dados das curvas de carregamento e descarregamento, obtidas com equipamento de nano indentação Hysitron Triboscope acoplado ao microscópio de Força Atômica Shimadzu modelo SPM 9500 J3<sup>®</sup>. O método empregado para cálculo da dureza foi o de Oliver e Pharr.<sup>[7]</sup> A ponta utilizada foi a de diamante tipo Berkovich. A carga utilizada para a determinação destas propriedades foi de 4,0 mN, com “creep” de 5 segundos. A profundidade máxima da indentação não excedeu 10% da espessura do revestimento. A distância entre as indentações foi de 5,0 μm que é maior que três vezes a diagonal de impressão. O valor da dureza e do módulo de elasticidade encontrado corresponde à média de 12 medidas.

### Ensaio de nanoesclerometria

As profundidades de desgaste foram determinadas através de ensaios de nanoesclerometria, utilizando equipamento de nanoindentação e nanoesclerometria Hysitron Triboscope, acoplado ao microscópio de Força Atômica Shimadzu modelo SPM 9500 J3<sup>®</sup>, com cargas constantes de 700, 1000 e 1300 μN e com comprimento de risco de 10,0 μm.<sup>[8-10]</sup> A ponta de diamante utilizada foi a cônica com raio de curvatura menor que 1,0 μm e ângulo de 60°. As profundidades de desgaste foram determinadas analisando as imagens de AFM. As imagens foram geradas utilizando a própria ponta de diamante acoplada a transdutores capacitivos. Para cada carga foram realizados três riscos para determinar a profundidade de desgaste média.

### 3 RESULTADOS

A Figura 1 mostra as microestruturas típicas obtidas para os revestimentos de  $TiN_x$  e  $TiC_y$ .



**Figura 1:** Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura das camadas obtidas por deposição reativa: Condição  $A_4$  e  $B_1$ .

A microestrutura dos filmes obtidos nas condições das Tabela 1 e 2 corresponde à zona T do diagrama de Thornton. Este tipo de microestrutura consiste de grãos fibrosos não bem definidos e com interligações suficientemente densas para produzir boas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas. Esta zona só é obtida devido ao bombardeamento de partículas energéticas, que são produzidas no interior da descarga. O efeito é aumentar a mobilidade superficial dos átomos adsorvidos pelo filme, proporcionando uma significativa diminuição na quantidade de defeitos do revestimento.

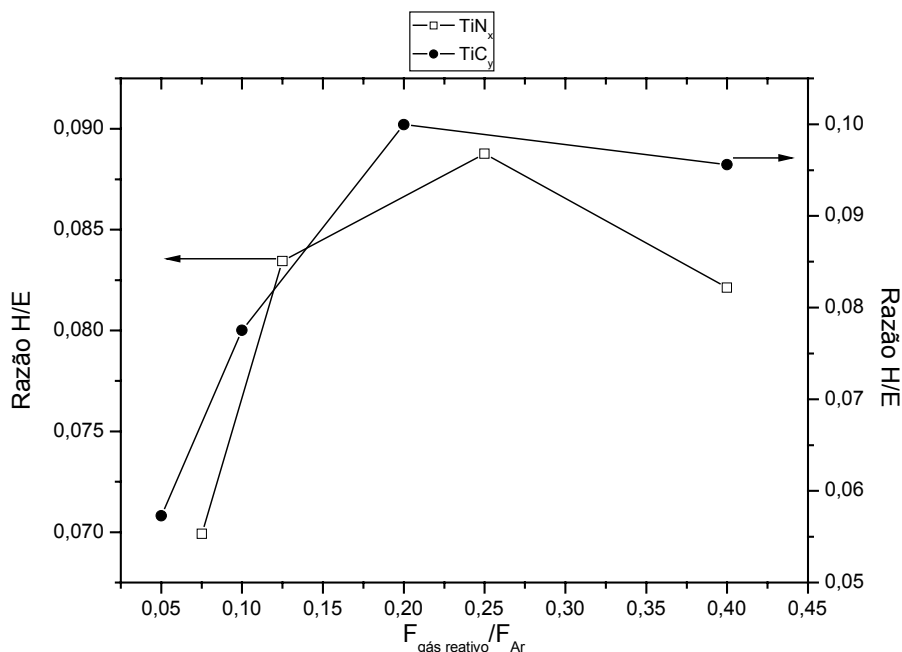
A Tabela 3 mostra os resultados da composição química, dureza e do módulo de Young.

**Tabela 3:** Propriedades mecânicas e composição química.

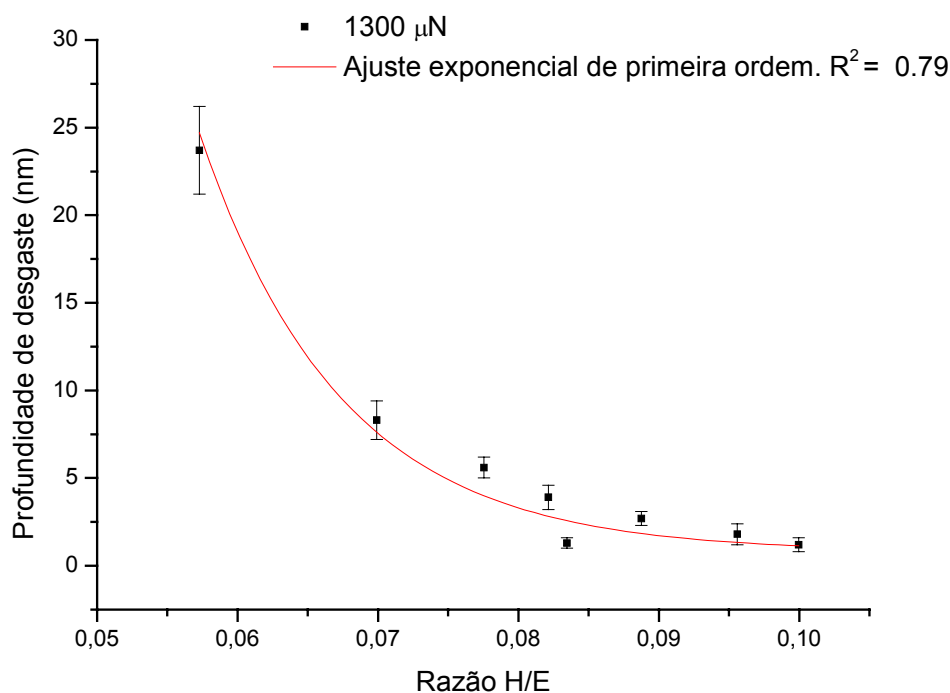
Amostra	% at N	% at Ti	% at C	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
$A_1$	36.7	63.3	-----	$13,9 \pm 0,6$	$198,8 \pm 1,0$
$A_2$	59.1	40.9	-----	$28,8 \pm 1,3$	$345,2 \pm 4,8$
$A_3$	62.0	38.0	-----	$26,8 \pm 1,2$	$302,0 \pm 4,8$
$A_4$	63.2	36.8	-----	$27,2 \pm 1,0$	$331,3 \pm 3,8$
$B_1$	-----	80.8	19.2	$10,9 \pm 0,3$	$190,3 \pm 2,1$
$B_2$	-----	66.7	33.3	$17,9 \pm 0,6$	$230,8 \pm 3,5$
$B_3$	-----	44.8	55.2	$38,2 \pm 1,0$	$382,2 \pm 3,6$
$B_4$	-----	18.1	81.9	$15,0 \pm 0,5$	$198,8 \pm 1,0$

Para a deposição reativa  $Ti+N_2$  ocorre a formação de  $TiN_{\approx 0,7}$  quando a razão entre o fluxo de  $N_2$  e  $Ar$  ( $F_{N_2}/F_{Ar}$ ) na atmosfera do plasma excede 0,1. A partir deste ponto obtemos dureza de aproximadamente 27 GPa. No entanto para a deposição reativa  $Ti+CH_4$  a formação do composto  $TiC_y$  com estequiometria de 0,8 só ocorre para a condição  $B_3$ . Para esta condição obtém-se o máximo valor de dureza de 38 GPa.

A Figura 2 mostra o comportamento da razão entre a dureza (H) e o módulo de elasticidade para os dois tipos de revestimentos obtidos neste estudo. Para o filme de  $TiN_x$  consegue-se alterar a razão H/E de 0,07 à 0,09. Para o composto de  $TiC_y$  consegue um intervalo um pouco maior que vai de 0,05 à 0,1. Esta mudança está associada principalmente com a variação da composição química dos revestimentos.

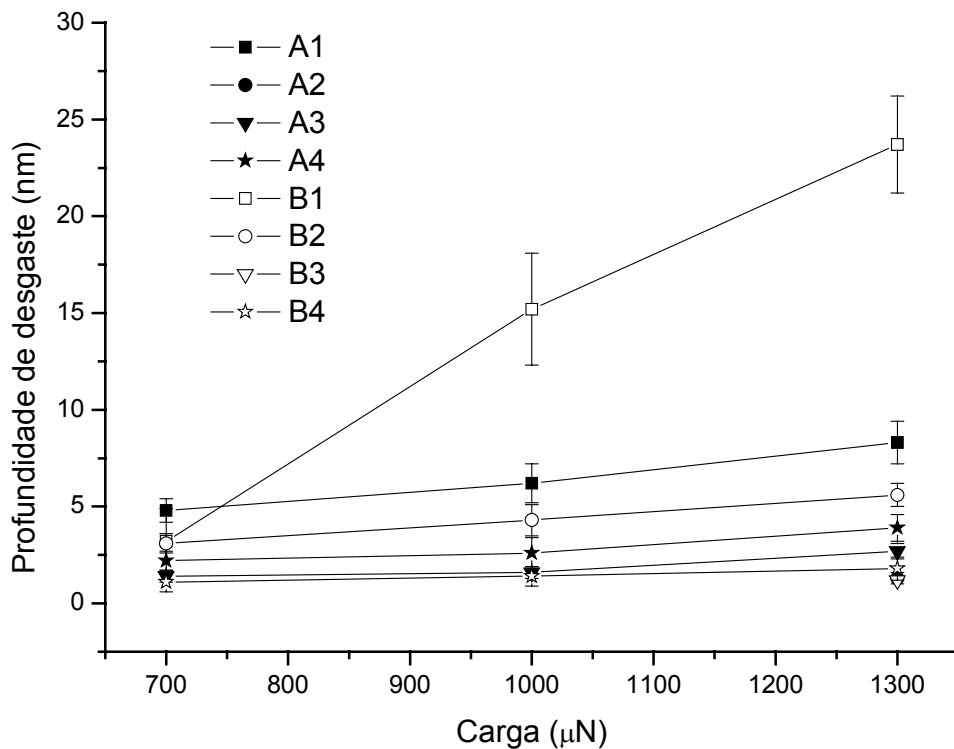


**Figura 2:** Razão H/E dos revestimentos de nitreto de titânio e carbeto de titânio.



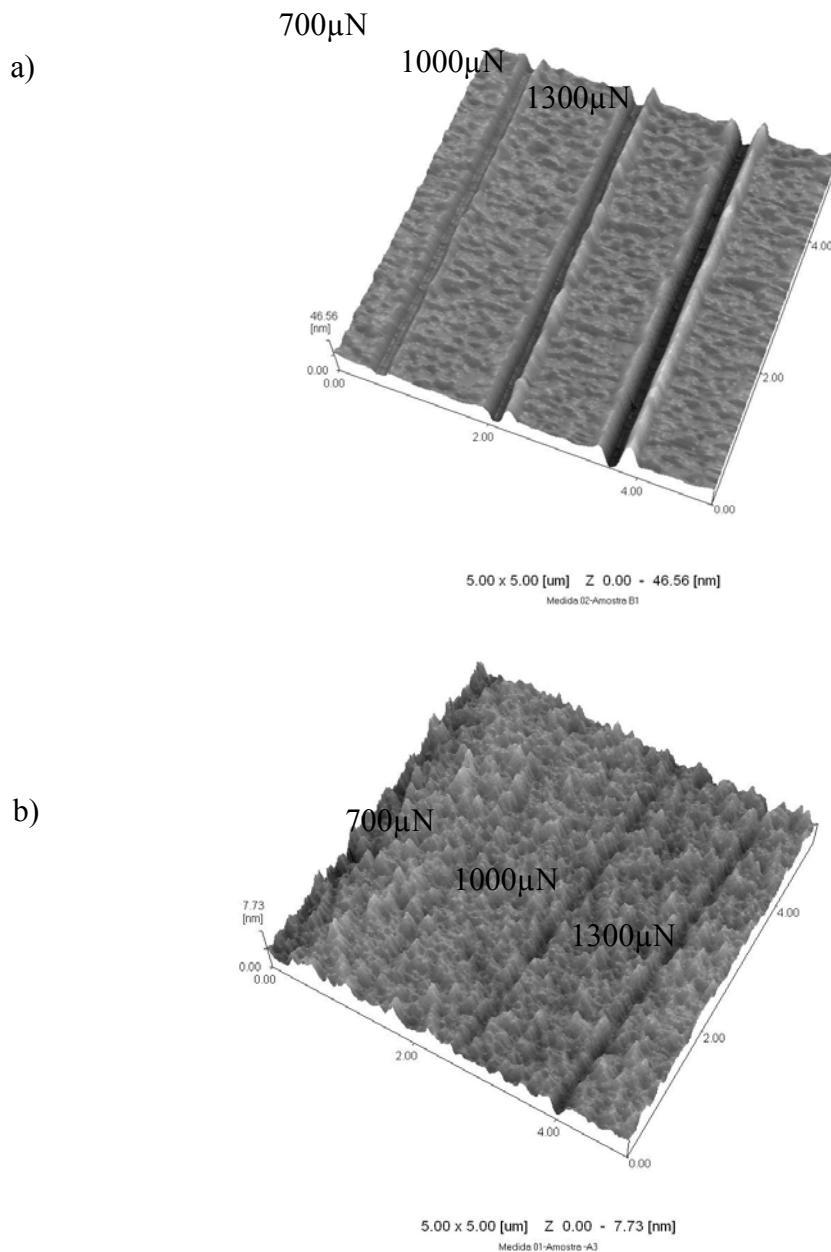
**Figura 3:** Profundidades de desgaste para os filmes de  $TiN_x$  e  $TiC_y$  em função da razão entre a dureza e o módulo de elasticidade para a carga de 1300  $\mu N$ .

A Figura 4 mostra as profundidades de desgaste para todas as condições de deposição. A profundidade de desgaste é proporcional à carga aplicada, conforme o modelo clássico de desgaste proposto por Archard.<sup>[1]</sup>



**Figura 4:** Profundidades de desgaste para os filmes de  $TiN_x$  e  $TiC_y$  em função da carga aplicada.

A profundidade de desgaste diminui rapidamente quando a razão  $H/E$  cresce, sendo que o mesmo comportamento foi observado em filmes de  $TiAlB$ <sup>[11]</sup> em ensaios de desgaste de deslizamento (“reciprocating”). A razão  $H/E$  está diretamente relacionada com a tensão elástica para provocar a falha dos revestimentos como demonstrado e discutido por Oberle,<sup>[2]</sup> Halling<sup>[12]</sup> e Matthews.<sup>[13]</sup>



**Figura 5:** Imagens de AFM dos ensaios de nanoesclerometria com diferentes razões H/E para as condições: a) B1- z “range” de 0 à 47 nm e b) A3- z “range” de 0à 8 nm.

A Figura 5 mostra as imagens de AFM dos ensaios de nanoesclerometria para as amostras B<sub>1</sub> e A<sub>3</sub>. As imagens foram obtidas utilizando o transdutor capacitivo acoplado ao AFM e a ponta cônica de diamante. A condição B<sub>1</sub> possui uma razão H/E de 0,055 e a condição A<sub>3</sub> um valor de 0,088. Somente na condição B<sub>1</sub> observa-se a formação de “pile up” nas bordas dos riscos, sem a presença de “debris” ou trincas na trilha de desgaste.

## 5 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos neste estudo podemos concluir que:

- É possível alterar a razão H/E de 0,05 para 0,1 nos revestimentos de TiC<sub>y</sub> modificando a quantidade de gás reativo presente na atmosfera do plasma.
- É possível alterar a razão H/E de 0,07 para 0,09 nos revestimentos de TiN<sub>x</sub> modificando a quantidade de gás reativo presente na atmosfera do plasma.
- A profundidade de desgaste é proporcional à carga aplicada em ensaios de nanoesclerometria.
- Quanto maior a razão H/E menor é a profundidade de desgaste para os filmes de TiN<sub>x</sub> e TiC<sub>y</sub>.
- A formação de “pile up” só ocorre para o valor de H/E igual a 0,055. Não há presença de debris ao longo do risco e não ocorre a formação de trincas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo pelo suporte financeiro, processos FAPESP 05/51705-8, 04/00776/0 e 03/10157-2

## REFERÊNCIAS

- 1 J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, J. Appl. Phys. 24 (1953) 981).
- 2 T.L. Oberle, Properties influencing wear of metals, J. Metals 3 (1951) 438.
- 3 Leyland, A. Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour. Wear 246 (2000) 1–11
- 4 J.K. Lancaster, The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic moduli. J. Appl. Phys. 14 (1963) 497.
- 5 Fontana L.C., Muzart J.L.R., Characteristics of Triodo magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films. Surface & Coatings Technology, v-107, 24-30, 1998.
- 6 Recco A. A. C. Dissertação de mestrado, UDESC – Joinville - SC – Brasil, 2004.
- 7 W.C. Oliver , G.M. Pharr. J. Mat. Res. 7(6). 1564-1583, 1992.
- 8 Xin-Chun Lu, Bing Shi, Lawrence K. Y. Li, Jianbin Luo and Jong-I. Mou, Nanoindentation and nanotribological behavior of Fe-N/Ti-N multilayers with different thickness of Fe-N layers. Wear, Volume 247, Issue 1, January 2001, Pages 15-23
- 9 P. Zhang, L. Wang and X. Nie, Tribological properties of a-C/Cr(N) coatings in micro-and nano-scales . Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issues 9-11, 26 February 2007, Pages 5176-5181
- 10 Jyh-Wei Lee and Jenq-Gong Duh, Nanomechanical properties evaluation of chromium nitride films by nanoindentation and nanowear techniques. Surface and Coatings Technology, Volumes 188-189, November-December 2004, Pages 655-661
- 11 C. Rebholz, A. Leyland, J.M. Schneider, A.A. Voevodin, A. Matthews, Structure, hardness and mechanical properties of magnetron sputtered titanium–aluminium boride films. Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 412–417.
- 12 J. Halling, Surface films in tribology, Tribologia 1 (2) (1982) 15.
- 13 A. Matthews, The value of deposition processes for industrial tools, in: Proceedings of the 1st Conference on Materials Engineering, The University of Leeds, UK, July 1984, Institution of Metallurgists, 1984 p. 175, ISBN: 0-901-46224-1.