

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE FILMES FINOS PARA O REVESTIMENTO DE FERRAMENTAS PARA INJEÇÃO DE ALUMÍNIO ¹

*Nestor Cezar Heck ²
Eduardo Kirinus Tentardini ³
Telmo Roberto Strohaecker ³*

Resumo

Este trabalho apresenta uma aplicação de técnicas como a calorimetria diferencial de varredura, DSC, e a difração de raios X, DRX, na avaliação de revestimentos de matrizes para a injeção de alumínio do tipo filmes finos de TiN e CrN. Ele se propõe também a apresentar a termodinâmica computacional como ferramenta auxiliar na interpretação dos resultados.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; Filmes finos; TiN; CrN

¹ *Contribuição técnica apresentada no 60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte, MG*

² *Dr.-Ing, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm, prof. do DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS*

³ *Drs. Laboratório de Metalurgia Física, LAMEF, pesq., prof. do DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS*

INTRODUÇÃO

Corrosão por alumínio líquido e fadiga térmica destacam-se entre as principais causas de falhas em matrizes de injeção para a produção de peças de alumínio. Revestimentos com elevada resistência e inércia química como o TiN e, mais recentemente, o CrN são utilizados como mecanismos de proteção de matrizes, para aumentar-lhes a vida útil e, assim, diminuir os custos de produção.

A avaliação adequada de revestimentos é um ponto importante nesse quadro e pode ser baseada em técnicas de análise tais como a calorimetria diferencial de varredura, DSC, e a difração de raios X, DRX. Como não é fácil aplicar essas técnicas para se analisar a interação entre o filme e o alumínio líquido – pois os filmes são finos – deve-se pensar em métodos capazes de viabilizar essas ferramentas de análise. Uma maneira interessante, que será explorada neste trabalho, consiste na produção de ‘sanduíches’ *filme / Al* até ser atingida uma massa considerada adequada para elas.

Este trabalho, além disso, buscará demonstrar a possibilidade da utilização da termodinâmica computacional como ferramenta de apoio nessa avaliação. Isso se dará pelo cálculo do equilíbrio termodinâmico resultante da interação entre os filmes finos e o alumínio.

MODELAMENTO TERMODINÂMICO

O modelamento termodinâmico de fenômenos e processos é uma ferramenta conveniente, capaz de fornecer uma *previsão* minuciosa sobre um dado sistema, num *caso limite* – qual seja, aquele que se estabelece quando inexitem quaisquer resistências de ordem cinética a dificultar ou impedir a marcha de reações e processos físico-químicos durante uma determinada etapa de um processo de produção.

Embora os resultados de uma simulação termodinâmica se refiram a uma situação abstrata, ela pode vir a servir de guia para o acompanhamento e a compreensão de fenômenos e, também, para o projeto de novos tratamentos e processos.

METODOLOGIA

a) Confecção das amostras

Na produção de um ‘pacote’ (ou amostra) de filmes (conjunto multicamada), cada um composto de 5 camadas, iniciando e terminando por uma camada de alumínio puro, foi empregado um equipamento de magnetron sputtering (Advanced Energy). Filmes de TiN e CrN foram produzidos por ‘reactive magnetron sputtering’, em nitrogênio, de alvos de titânio e cromo, respectivamente, enquanto que o filme de alumínio foi produzido por ‘magnetron sputtering’ em argônio. A espessura de um pacote variou entre 4 e 5 μm ; a espessura do filme de Al variou tipicamente entre 0,9-1 μm e a do TiN e do CrN entre 1,2 e 1,3 μm .

b) Análises

Cada ‘pacote’ de filme foi analisado por meio da difração de raios X, DRX (Phillips X’Pert PRO), e da calorimetria diferencial de varredura, DSC (Netzsch DSC, modelo 404). Amostras com 5 mg cada foram analisadas em 4 diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 15 and 20K / min, desde a temperatura ambiente até 1000°C.

c) Aplicativo e dados termodinâmicos

O aplicativo utilizado nos cálculos de equilíbrio termodinâmico denomina-se ChemSage 4.1, descrito na literatura,⁽¹⁾ e os bancos de dados utilizados foram: SPS96T02 'Substâncias Puras' e SSL92N05 'Soluções' da SGTE.

Para a simulação da interação entre os filmes e o Al usou-se uma proporção volumétrica de 2 : 3 entre o filme e o Al, reproduzindo as camadas de uma amostra. As densidades empregadas para isso (em g/cm³) foram: Al 2,7; TiN 5,22⁽²⁾ e CrN 4,5.⁽³⁾

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) TiN / Al

Dois picos exotérmicos foram observados no gráfico da análise DSC dos filmes TiN / Al, Figura 1. As temperaturas de início (ou 'onset temp.'), para a taxa de aquecimento de 5K / min, situam-se por volta de 587 °C (860 K) e de 660 °C (933 K) para os picos 1 and 2, respectivamente. Os picos exotérmicos aparecem muito próximos um do outro, dificultando a identificação individual de cada um deles. O ponto de fusão do alumínio, 660,32 °C (933,47 K), situa-se muito próximo e provavelmente afetou a temperatura de início do segundo deles. A análise por DRX dos produtos finais indica a formação de TiAl₃, Figura 2.

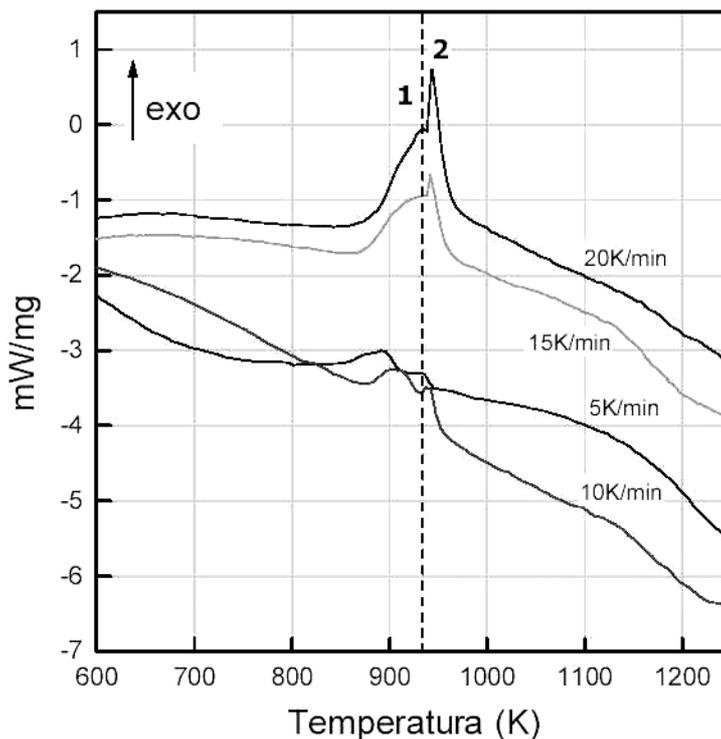


Figura 1. Análise do ensaio DSC com quatro taxas de aquecimento do sistema TiN / Al mostrando dois picos exotérmicos (identificados pelos números 1 e 2); a linha tracejada indica o ponto de fusão do alumínio.

Resultados dos cálculos de equilíbrio no sistema ternário Al-N-Ti, na composição das amostras, mostram que, em temperaturas maiores que aquelas dos picos, as fases estáveis são: AlN, TiN e TiAl₃.

Considerando, em uma primeira aproximação, que a fase meta-estável Ti_{1-x}Al_xN, ou (Ti,Al)N, pode ser representada pela mistura dos compostos estáveis

TiN (CFC) e AlN (HCP), então os resultados se aproximam daqueles observados pela DRX. A esse respeito, um trabalho mostra que pode haver uma dependência entre as fases presentes no $Ti_{1-x}Al_xN$ e o valor de 'x'. Assim, filmes produzidos com a técnica 'reactive magnetron sputtering' em N_2 sobre Si (oxidado) à 500 °C com $0 \leq x \leq 0,40$ são *bifásicos*, contendo os dois compostos, enquanto que filmes com $x \leq 0,40$ são *monofásicos*, com a estrutura CFC do TiN.⁽⁴⁾

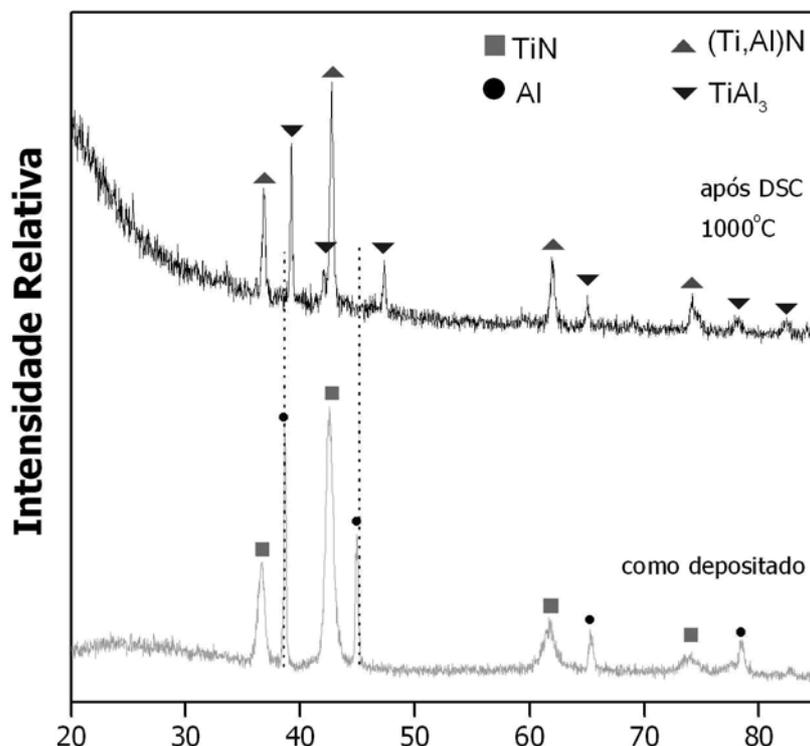


Figura 2. Análise do ensaio de DRX do sistema TiN / Al mostrando a intensidade dos picos em função do ângulo 2θ ; amostras 'como depositado' e após ensaio DSC até a temperatura de 1000°C.

Com as proporções de Al, Ti e N utilizadas nas amostras, os resultados mostram que $x \cong 0,5$.

Como não há um pico endotérmico no DSC, que corresponderia à fusão do alumínio, é óbvio que ele reagiu antes, a uma temperatura próxima daquela do seu ponto de fusão. Resta saber a origem do calor liberado. Considerando a entalpia do alumínio sólido e a do TiN, a essa temperatura, e a entalpia do sistema no equilíbrio, à mesma temperatura – que considera a presença dos compostos AlN, TiN e $TiAl_3$ –, obtemos uma variação de entalpia da ordem de -482 J/g de 'reagentes' (filme mais Al). Essa variação está de acordo com a exotermicidade detectada pelos ensaios DSC e a explicaria.

b) CrN / Al

O gráfico da análise DSC dos filmes CrN / Al, Figura 3, indica que provavelmente não há reação abaixo do ponto de fusão do alumínio – caracterizado por um pico fortemente endotérmico. O diagrama é estável até cerca de 810°C (1083 K), onde aparentemente existe uma reação levemente exotérmica. A análise por DRX do filme 'como depositado', filme aquecido até 730 °C, e filme aquecido até 1000°C, leva a crer que este pico exotérmico corresponderia à formação de Cr_2N . A análise por DRX acusa ainda a presença de picos correspondentes ao CrN e ao alumínio, mas a intensidade, para o Al, decresce significativamente após a formação

do Cr_2N , Figura 4.

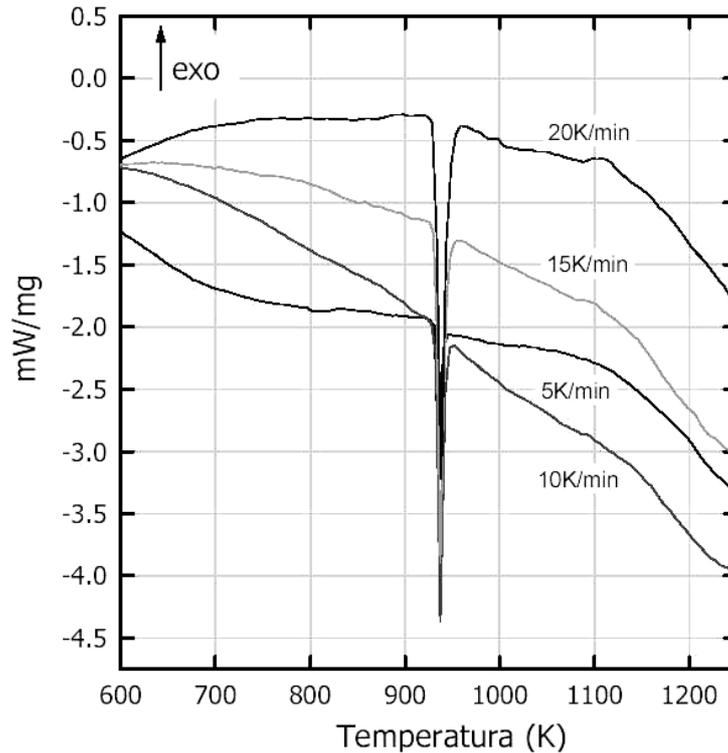


Figura 3. Análise do ensaio DSC com quatro taxas de aquecimento do sistema CrN / Al mostrando claramente uma transformação endotérmica (fusão do alumínio).

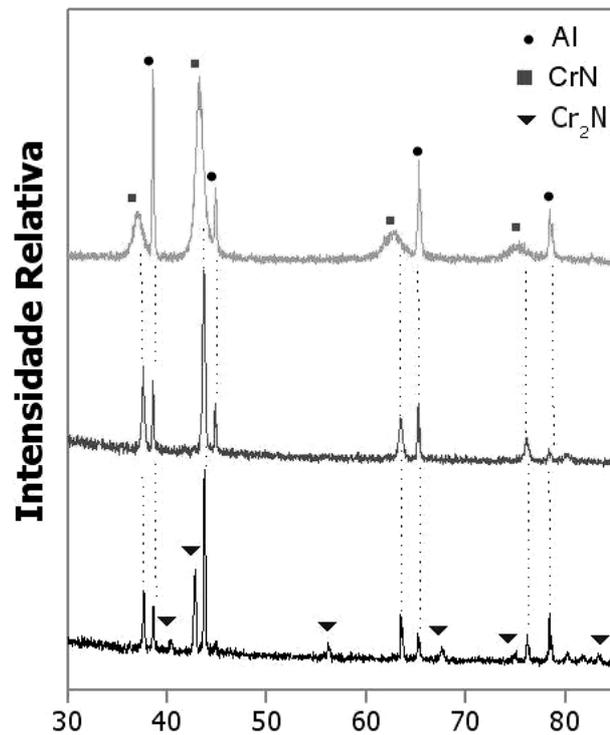


Figura 4. Análise do ensaio de DRX do sistema CrN / Al mostrando a intensidade dos picos em função do ângulo 2θ ; amostras 'como depositado (acima), após DSC até 600°C (ao meio) e após DSC até 1000°C (abaixo).

Resultados dos cálculos de equilíbrio no sistema ternário Al-N-Cr, na composição das amostras, mostram que, em temperaturas maiores do que aquela

do ponto de fusão do Al, entre as fases estáveis está a AlN. Como esta fase não aparece no difratograma, ela foi removida, numa tentativa de se avaliar qual seria a 'segunda opção' do equilíbrio termodinâmico do sistema. Neste caso, o equilíbrio foi composto pelo alumínio líquido e pelo CrN. O único ponto ainda em desacordo com a análise por DRX é a ausência da fase Cr₂N – que aparece apenas no difratograma da amostra submetida até a temperatura de 1000°C.

Com base no diagrama de equilíbrio Cr-N, Figura 5, contudo, vê-se que não é possível formar Cr₂N somente com base na variação da temperatura. Como a composição das fases no equilíbrio é tal que praticamente todo o nitrogênio está ligado ao Cr – pois os cálculos mostram que a solubilidade do N no Al líquido é muito baixa – não resta dúvida que a única maneira que existe para o Cr₂N se formar é aquela em que parte do nitrogênio ligado ao CrN deixa essa fase, que se transforma, então, na fase Cr₂N – detectada pela DRX.

O cálculo da variação de entalpia entre o sistema no equilíbrio e o sistema contendo os reagentes – CrN e Al – mostra que a transformação é endotérmica. Isso é condizente com a ausência de picos exotérmicos no DSC dessas amostras. Além disso, a reação



também é endotérmica – o que descaracteriza a interpretação inicial da existência de um pico levemente exotérmico na temperatura de 810°C associado à formação do Cr₂N.

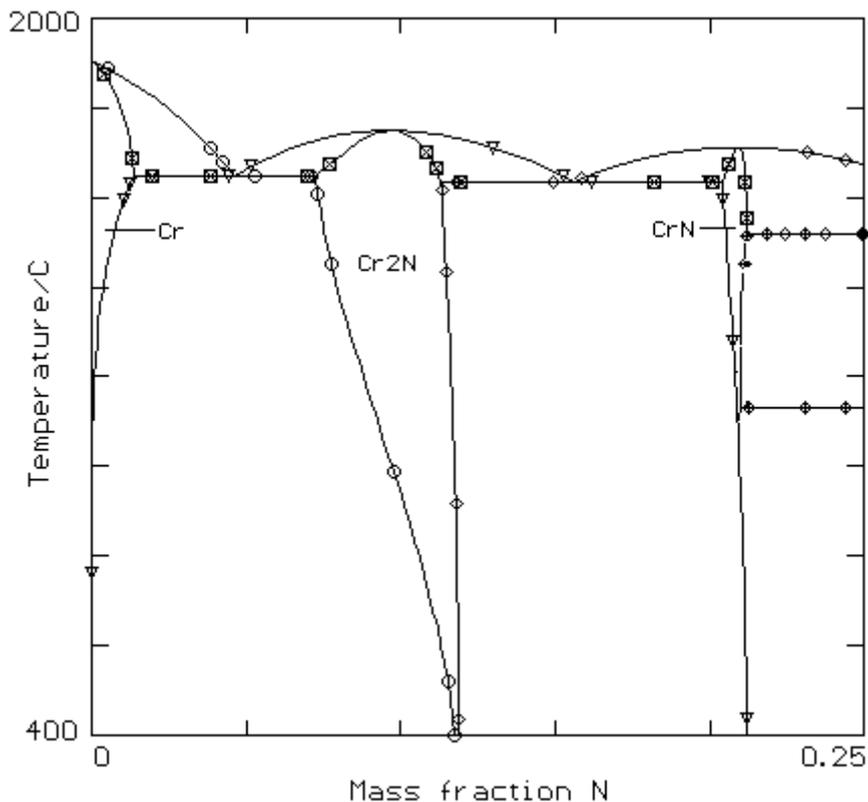


Figura 5. Diagrama de fases do sistema Cr-N, calculado com o ChemSage

CONCLUSÕES

Com base nesse estudo preliminar, que explorou apenas alguns aspectos básicos, observou-se que as técnicas DSC e DRX associadas podem ser úteis na avaliação de revestimentos de filmes finos em matrizes de injeção de alumínio.

Com base nelas pode-se concluir que um filme de CrN tem um desempenho superior em relação ao TiN – o outro filme testado neste trabalho.

A complexidade dos sistemas analisados criou situações de difícil simulação termodinâmica, mostrando que é necessário um aperfeiçoamento nos modelos das fases empregadas, de modo a tornar as simulações mais próximas da realidade. Apesar disso, pontos importantes, que podem ser destacados, são: a boa similaridade entre os resultados previstos e os encontrados para o sistema Ti-N-Al e a elucidação da formação de Cr₂N no sistema Cr-N-Al.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ERIKSSON, G.; HACK, K. ChemSage – a computer program for the calculation of complex chemical equilibria., **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.21B, 1990, p.1013-1023, 1990.
- 2 MAO, D.; HOPWOOD, J.; TAO, K. The influence of high density plasma on TiN films. Disponível em: <http://www.ece.neu.edu/students/dmao/avs_2000.pdf>. Acesso em: out. 2004
- 3 XIAO-MING, H.; BAKER, N.; KEHLER, B. A.; WALTER, K. C.; NASTASI, M.; NAKAMURA, Y. Structure, hardness, and tribological properties of reactive magnetron sputtered chromium nitride films. **The Journal of Vacuum Science and Technology A**, v.18, n.1, p.30-36, Jan./Feb. 2000.
- 4 WAHLSTRÖM, U.; HULTMAN, L.; SUNDGREN, J.-E. Crystal growth and microstructure of polycrystalline Ti_{1-x}Al_xN alloy films deposited by ultra-high-vacuum dual-target magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 235, n. 1-2, p.62-70, Nov. 1993.

BIBLIOGRAFIA

- 1 KUNRATH, A.O.; TENTARDINI, E.K.; CASTRO, M.; MOORE, J.J. A laboratory technique to investigate soldering mechanisms for die materials and coatings used in aluminum pressure die casting. **Scripta Materialia**, v. 34, n. 2, p.175-181, Jan. 1996.

STUDY OF THIN FILM STABILITY FOR THE SHEATHING OF TOOLS FOR ALUMINUM DIE CASTING ¹

*Nestor Cezar Heck*²
*Eduardo Kirinus Tentardini*³
*Telmo Roberto Strohaecker*³

Abstract

This work is aimed at the utilization of techniques like differential scanning calorimetry, DSC, and X-ray diffraction, XRD, in the evaluation of thin film stability for the sheathing of tools for aluminum die casting made with TiN and CrN. Besides, it is also in sight the presentation of computational thermodynamics as an auxiliary tool for the results interpretation.

Key-words: Computational thermodynamics; Thin films; TiN; CrN.

¹ *Technical contribution presented at 60th Congresso Anual da ABM, July 25 - 28th 2005, Belo Horizonte, MG, Brazil*

² *Dr.-Ing, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm, prof. DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil*

³ *Drs. Laboratório de Metalurgia Física, LAMEF, pesq., prof. do DEMET e PPGEM, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil*