

MONITORAMENTO DO FENÔMENO DE OXIDAÇÃO NO FILME DE (Ti,Al)N DEPOSITADO POR PAPVD¹

Fábio Rocha Silva²
Bruno Romão Pedrolli Candido³
Cristina Godoy⁴

RESUMO

O objetivo desse trabalho é estudar a oxidação de amostras recobertas com filme de nitreto de alumínio titânio (Ti,Al)N sobre um substrato composto de WC-Co. Este sistema tem sido aplicado em ferramentas de corte por promover um aumento da sua vida útil decorrente da sua maior resistência ao desgaste. Recobrimentos de (Ti,Al)N quando submetidos a temperaturas acima de 800°C dão origem à formação de uma camada superficial de óxido densa e aderente que atua como uma barreira impedindo o desgaste por adesão entre o material da ferramenta e o da peça a ser usinada. Nesse trabalho a oxidação dos conjugados recobertos com (Ti,Al)N procedeu-se com o aquecimento dos mesmos a 900°C e a 800°C, por tempos variados, seguido do resfriamento ao ar. Uma técnica de mapeamento topográfico foi empregado para avaliar possíveis alterações da superfície sofridas durante o processo de oxidação do conjugado. Os resultados mostraram que a temperatura de oxidação de 900°C foi alta o suficiente para gerar tensões capazes de promover a delaminação do filme de (Ti,Al)N para tempos de aquecimento de 105 minutos. A amostra oxidada a 800°C só apresentou alterações mensuráveis no ganho de massa e na perfilometria após 24 horas de aquecimento. A técnica do perfilômetro (parâmetros e imagens topográficos) indicou que o fenômeno da oxidação mudou a rugosidade superficial e esta rugosidade aumentava com o tempo da oxidação.

Palavras chave: Oxidação; topografia; recobrimento; TiAlN

-
1. *Contribuição Técnica a ser apresentada no 5º ENEMET, 25-29 de Julho de 2005, Minas Gerais.*
 2. *Alunos de graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG bolsista de iniciação científica CNPq*
 3. *Alunos de graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG bolsista de apóio técnico CNPq.*
 4. *Orientadora dos bolsistas, professora Adjunta, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.*

1. INTRODUÇÃO

A estrutura cristalina do nitreto de titânio é a B1 do NaCl e existe como uma solução sólida cujo o nitrogênio está na faixa de 37,5-50 % atômica. É esperado que camadas de (Ti,Al)N e suas multicamadas de coberturas produzam melhores performances do que nitretos mais simples. De acordo com Paldey et al. (2003) a incorporação de Al em filmes de TiN melhoram o comportamento de oxidação e a estabilidade térmica da cobertura.

A adição de Al como elemento substitucional na solução sólida da estrutura do TiN resulta em filmes do tipo $(Ti_{1-x}Al_x)N$. A medida que o teor de Alumínio cresce o parâmetro de rede diminui visto que o átomo de Alumínio é menor que o do Titânio.

Ikeda et al, (1991) estudaram a modificação estrutural de filmes de TiN com adição de Alumínio perceberam que quanto maior era o teor desse elemento menor era o parâmetro de rede.

O filme $(Ti_{1-x}Al_x)N$ é monofásico com número de coordenação igual a 6. A adição de alumínio acima de 70% resulta em uma mudança da estrutura cristalina de B1 NaCl para o tipo wurtzite(ZnS) que é hexagonal com número de coordenação igual a 4.

Knotek et al 1988 verificaram que o nitreto de alumínio titânio possui alta resistência à oxidação se comparado ao nitreto de titânio. O TiN oxida a temperaturas acima de 600°C ao passo que (Ti,Al)N oxida a temperaturas superiores a 700°C. A formação de uma densa camada superior de Al_2O_3 aumenta a resistência à oxidação de filmes de (Ti,Al)N. A camada de Al_2O_3 é capaz de reduzir a difusão substancialmente de dentro ,para fora ou de fora para dentro do filme. Em algumas experiência pode-se constatar que o filme de (Ti,Al)N era oxidado acima de 700° C, sendo que a oxidação do TiN começava a temperaturas muito inferiores (550° C). A oxidação do filme de (Ti,Al)N depende do teor de Al, sendo que a resistência à oxidação pode ser melhorada por aumento do teor de Al do filme. Com teores de Al acima de 60 a 70% a resistência à oxidação está acima de 950° C. Essa resistência pode ser atribuída à presença de AlN no filme com altos níveis de Al. Oxidação isotérmica de camadas simples de (Ti,Al)N exibe um ganho de massa abaixo de $20\mu g/cm^2$ a 700° C. A excelente resistência à oxidação pode ser atribuída também à formação de uma camada amorfa de filme de Al_2O_3 .

McIntyre et al. (1990) observou que o óxido consistia de uma bicamada de Al_2O_3 e TiO_2 . A taxa de crescimento de Al_2O_3 e TiO_2 eram semelhantes quando (Ti,Al)N era oxidado abaixo de 850 C. O TiO_2 cresce a uma taxa maior que Al_2O_3 ocasionado defeitos e rachaduras da camada quando a camada depositada a uma voltagem nula era oxidada acima de 850 C.

Portanto McIntyre et al. perceberam que (Ti,Al)N possui uma resistência à oxidação maior que a resistência do TiN. Esta maior resistência pode estar relacionada, como vimos, ao aumento do teor de alumínio. Quando o filme de (Ti,Al)N era oxidado formava-se um filme de Al_2O_3 .

2. MATERIAL E METODOLOGIA

Conjugados recobertos com (Ti,Al)N por PAPVD em substrato de WCCo foram avaliados nesse trabalho quanto à resistência à oxidação a 900°C e a 800°C. Tal avaliação se fez através de medidas de ganho de massa e do emprego de perfilometria no sentido de determinar a evolução da textura superficial com o tempo de oxidação. As amostras foram caracterizadas quanto: à adesão, as fases cristalinas presentes e textura superficial.

Estudos mencionam a possibilidade da avaliação qualitativa da adesão de um filme através de testes de indentação (J. R. Tuck and A. M. Korsusky, 2000). A adesão do revestimento tem sido avaliada industrialmente por uma recente técnica conhecida como *'teste de adesão Rockwell C'* (W. Heinke et al, 1995). Neste método, é utilizado um indentador cônico (padrão Rockwell C), que após aplicação de uma carga máxima de 1471N, pode gerar microtrincas laterais ao contorno da impressão de indentação, que podem se visualizadas por microscopia ótica.

Foram realizados testes comparativos de adesão Rockwell C para avaliar a adesão dos filmes dos conjugados, utilizando o Durômetro Zwick δ Co.KG- Einsinger bei ULM (modelo Z302), com indentador cônico (padrão Rockwell C), do Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da UFMG. Foram utilizadas cargas cumulativas de 62,5 Kgf, 100 Kgf, 125 Kgf e 150 Kgf.

Foram realizados testes de DRX para a caracterização dos sistemas estudados em relação às fases cristalinas presentes antes da corrosão. Foi utilizado o difratômetro PHILIPS, modelo PW 1710 com radiação de Cu-K_{α} ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, voltagem do tubo= 40 KV, corrente= 20 mA) e cristal monocromador de grafita. A varredura utilizada foi de $0,02^{\circ}/\text{s}$, no intervalo de 2θ entre 31° e $109,99^{\circ}$. A DRX foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-x do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

Para a oxidação das amostras usou-se um forno da EDGCom que trabalha a uma faixa de temperatura de 0 a 1100°C . Foram utilizadas temperaturas de oxidação de 900 e 800°C . As amostras foram colocadas dentro do forno após este ter atingido as temperaturas de estudo e ali mantidas por tempos variados. Nos intervalos em que a amostra era retirada para a realização dos ensaios de rugosimetria, era pesada para acompanhar o ganho de massa.

Os ensaios de rugosidade foram realizados no aparelho da Hommelwerke T 8000 empregando o apalpador TKU (KE) 600 5/90°, com velocidade de medição $1,0 \text{ mm/s}$ para percorrer uma área 225mm^2 , no espaçamento de $200\mu\text{m}$. Com isso obtiveram-se imagens topográficas de onde pode se observar a formação dos picos de óxidos. Para análise dessas imagens utilizou-se do software HommelMap com filtro (cut off) de $2,5\text{mm}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de raios-X indicaram que fases encontradas para o sistema estudado foram WC (HC), Co_7W_6 (RO), CoC (CFC), AlN (HC) e TiN (CFC) e TiAlN(CFC). De acordo com o difratograma realizado o filme produzido é monofásico desde que ângulos de difração correspondente a uma fase TiAlN do tipo B1 NaCl-CFC foram identificados.

Analisando o difratograma da amostra recoberta com TiAlN pode-se ver a presença de picos característicos que identificam a fase AlN do tipo wurstite ZnS. O parâmetro de rede calculado para a fase $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ foi igual a $0,41565 \text{ nm}$. A incógnita x expressa a composição química do filme com a proporção do alumínio. Este valor é menor que o TiN ($0,42455 \text{ nm}$) como previsto, pois como já foi mencionado a adição de alumínio com menor raio atômico que o titânio diminui o parâmetro de rede. Zhou et al. 1999, propôs um gráfico que mostrava a variação do parâmetro de rede com o teor de alumínio (figura 1).

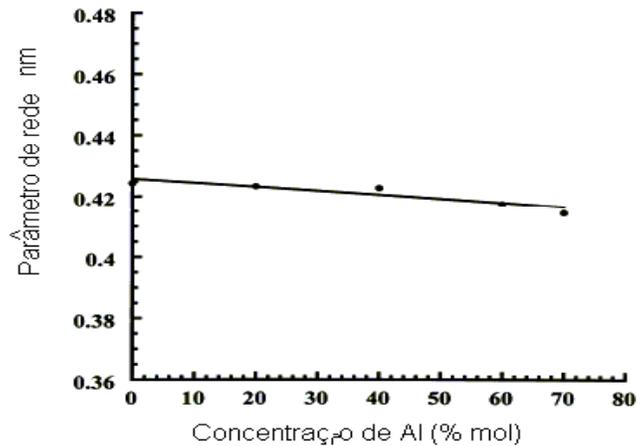


Figura 1. Curva de parâmetro de rede em função da concentração de alumínio para recobrimentos de (Ti,Al)N (Zhou et al, 1999).

Zhou et al, (1999) determinaram o parâmetro de rede para $x=0$ igual a 0.42448 nm equivalente ao filme TiN estudados por eles e determinaram outro parâmetro de rede para o filme $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$ igual a 0.41462 nm. Variando a concentração de alumínio eles chegaram ao gráfico acima. Observando este gráfico pode-se encontrar o valor de x para assim determinar o teor de alumínio no filme que recobre as amostras. Como o parâmetro de rede calculado foi de 0.41565 nm pode-se, através do gráfico, acima concluir que a amostra é $Ti_{0.41}Al_{0.59}N$.

O parâmetro de rede para a fase TiN (CFC) igual a 0.4239 nm sendo próximo ao registrado na ficha (JCPDS- International Centre for Diffraction Data, 2001) (87-0633) igual a 0.4238 nm. Para a fase CoC (CFC) o parâmetro de rede foi de 0.3610 nm sendo que pela ficha (JCPDS- International Centre for Diffraction Data, 2001) (44-0962) o valor é 0.3606 nm.

Com o intuito de verificar a homogeneidade do recobrimento quanto à adesão fez a indentação nos dois lados da amostra. As cargas usadas foram de 62,5 Kgf, 100 Kgf, 125 Kgf e 150 Kgf. O recobrimento de um dos lados da amostra (denominado lado 1) começou a delaminar com carga de indentação igual a 62,5Kgf enquanto que no outro lado (denominado lado 2) a delaminação do filme só iniciou com uma carga de 125 Kgf (figura 2). Isso mostra que a adesão do filme é diferente ao longo da amostra indicando que a mesma não foi recoberta homogeneamente em todos os lados. Portanto podemos perceber que o lado 2 possui melhor adesão que o lado1.

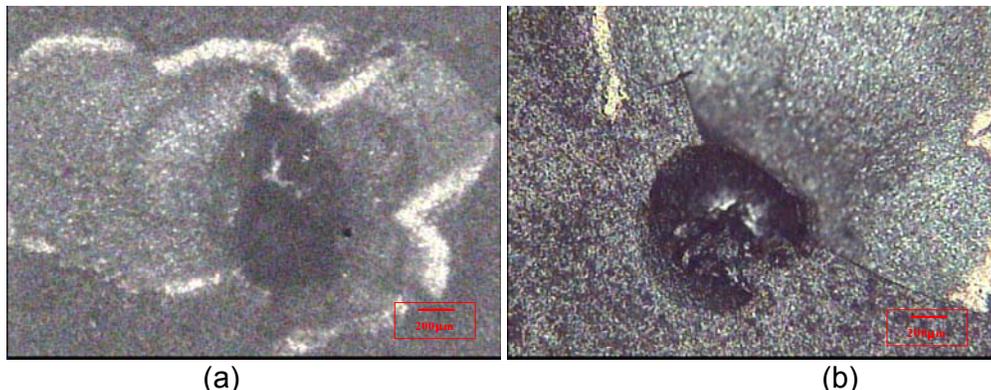


Figura 2 - Indentações Hockwell C: (a) com carga de 65,2 Kgf no lado 1 e (b) com carga de 125 Kgf no lado 2 do corpo de prova.

A perfilometria é uma técnica que permite avaliar como está a superfície da amostra além de quantificar a mesma. Os parâmetros fornecidos estabelecem uma comparação da superfície para determinados tempos de oxidação. As figuras 3, 4, 5, 6 e 7 referem-se à mudança da superfície ao longo do tempo de oxidação. Nessas figuras observa-se que a amplitude total do perfil, distância entre o vale mais profundo e o maior pico (M MUMMERY, 1992 e STOUT, 1994), aumentou consideravelmente com o tempo de oxidação.

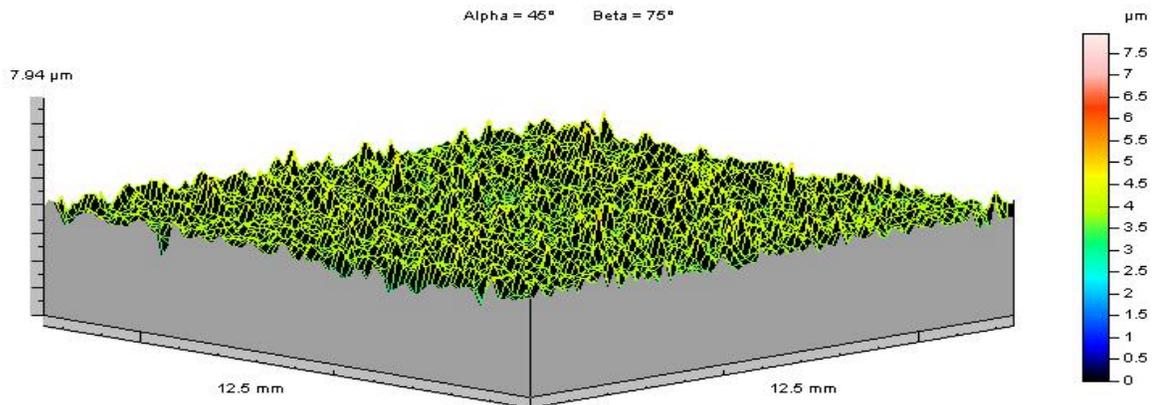


Figura 3. Imagem da superfície da amostra antes da oxidação.

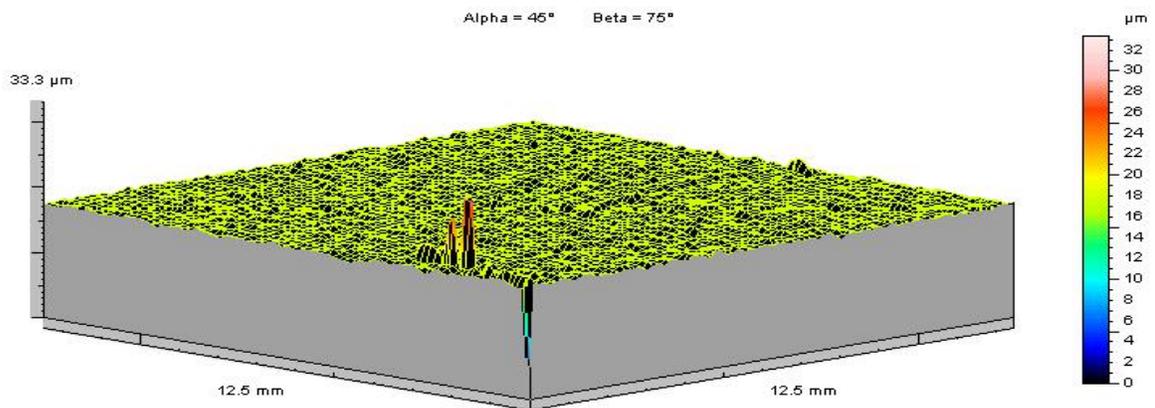


Figura 4. Imagem da superfície da amostra após 2 horas de oxidação.

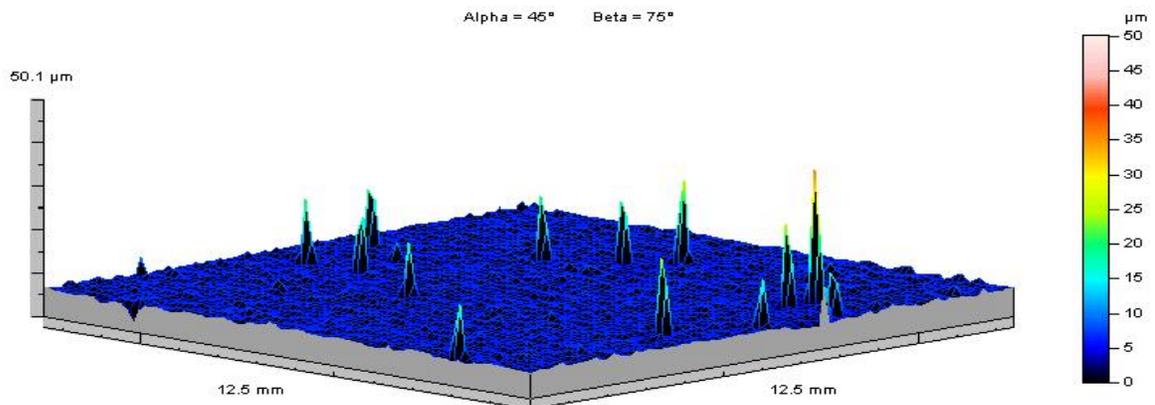


Figura 5. Imagem da superfície da amostra após 26 horas de oxidação.

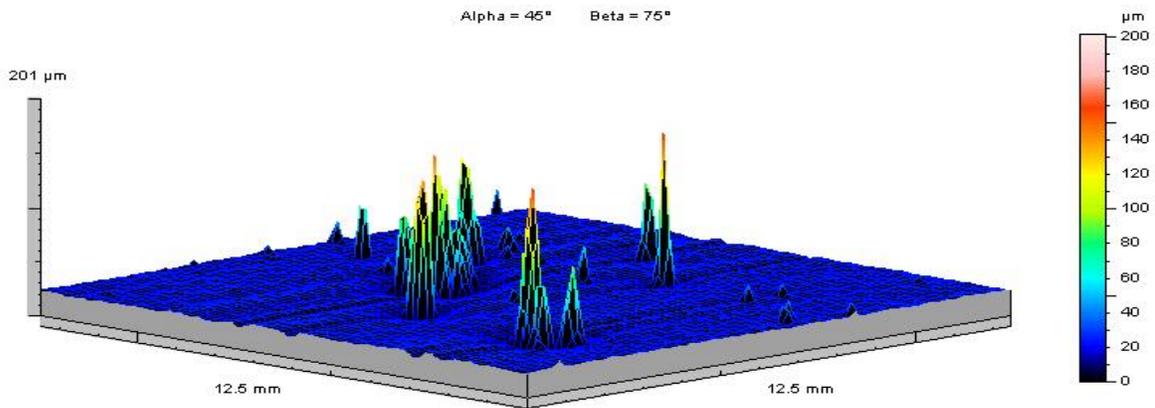


Figura 6. Imagem da superfície da amostra após 30 horas de oxidação.

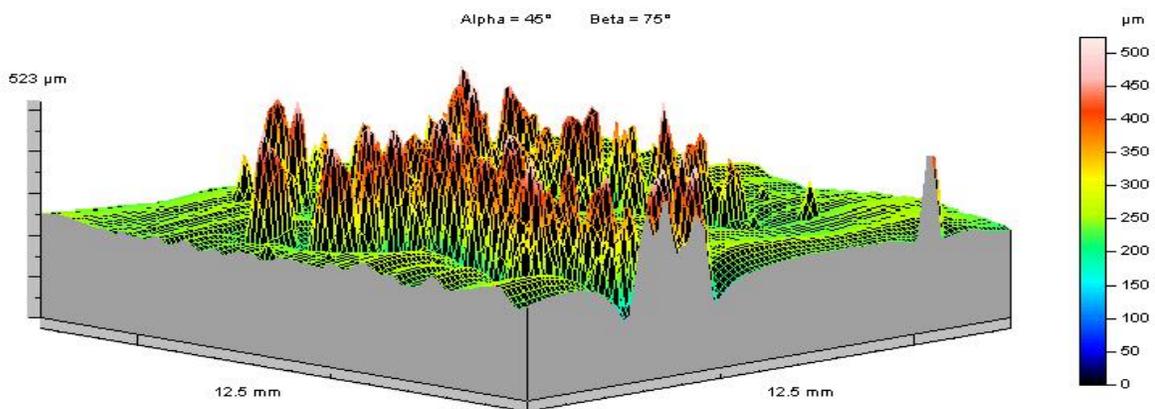
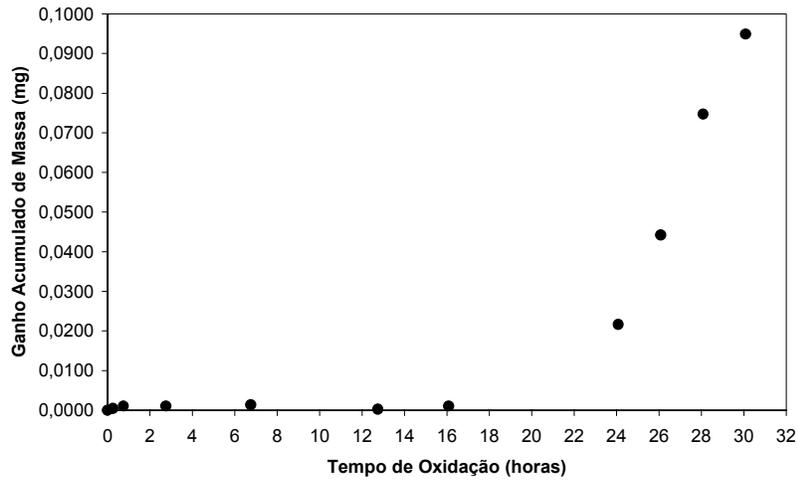


Figura 7. Imagem da superfície da amostra após 34 horas de oxidação-delaminação do filme.

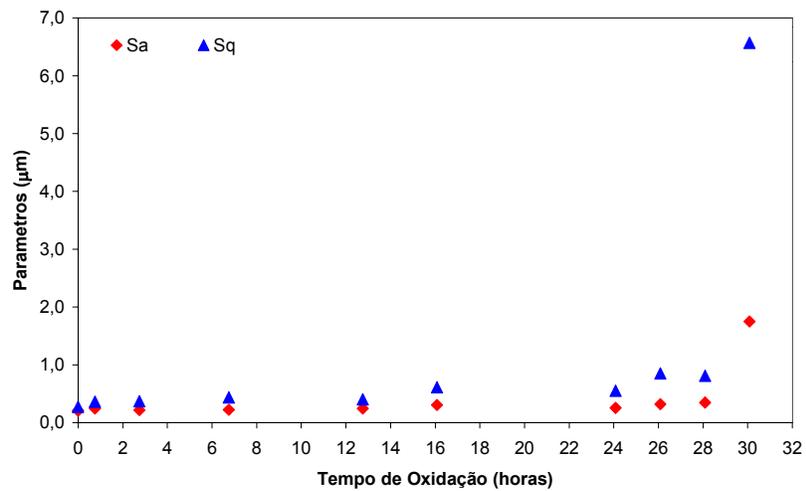
A imagem de referencia usada é a da figura 3, pois nessa imagem a amostra ainda não foi oxidada. A imagem da figura 4 fornece a superfície da amostra após 2 horas de oxidação. Pode-se observar que não há, praticamente, nenhuma mudança de topografia exceto por alguns picos isolados que aparecem nessa imagem. Tais picos são, provavelmente, devido às falhas do recobrimento. A figura 5 mostra que após um longo período de oxidação (26 horas) começa-se a observar a formação de óxido na superfície que é caracterizado por picos espalhados pela superfície da amostra. Na figura 6 pode-se observar uma elevação dos picos e o aparecimento de novos em outras áreas da amostra, atingindo o ápice da oxidação. Na figura 7 observa-se a formação de uma grande cordilheira que corta a amostra diagonalmente. Neste tempo de oxidação parece ocorrer a delaminação do filme iniciando a oxidação do substrato que no caso é a wídia. O produto encontrado para a oxidação do conjugado por 34 horas é semelhante àquele observado para a wídia em trabalho realizados anteriormente (SANTOS, 2005). Portanto quase todos os picos que estão nessa imagem são devido à oxidação da wídia e não mais do filme de TiAlN. Este fenômeno também foi observado para a amostra oxidada a 900°C, mas com um tempo de oxidação de apenas 105 minutos.

O gráfico de ganho de massa, apresentado na figura 8a mostra que, para o conjugado oxidado a 800°C o ganho de massa só é mensurável para tempos de oxidação em torno de 24 horas. Já o gráfico dos parâmetros de perfilometria Sa e Sq (figura 8b) indica alterações desses parâmetros para tempos bem inferiores a 24

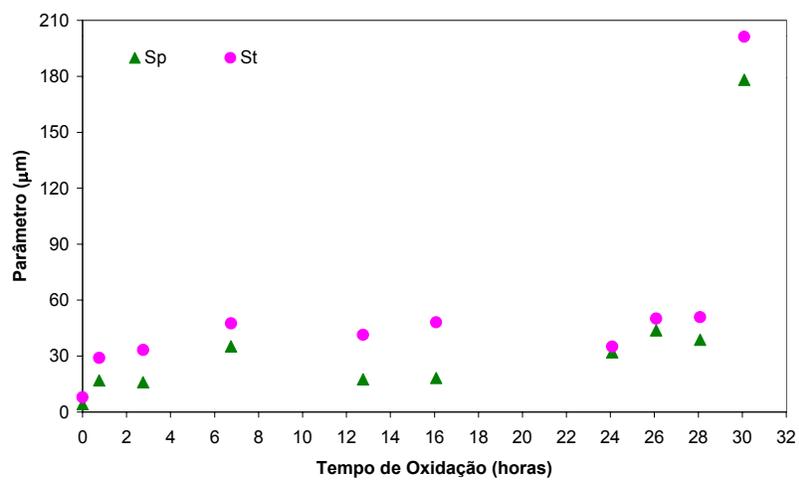
horas. Outros parâmetros de amplitude, tais como Sp e St apresentaram o mesmo comportamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 8. Gráficos de: (a) ganho de massa, (b) parâmetros Sa e Sq, (c) parâmetros Sp e St obtidos por perfilometria para a amostra oxidada a 800°C.

Esses resultados indicam que a perfilometria pode ser uma ferramenta promissora para o estudo de oxidação.

Para a oxidação do conjugado recoberto com (TiAl)N a 800°C por 34 horas o ganho de massa foi bastante acentuado assim como a alteração dos parâmetros de perfilometria mostrou-se muito pronunciada como pode ser observado na tabela 1. Esse resultado indica que a suposição de delaminação do recobrimento de (Ti,Al)N nessas condições com a conseqüente oxidação da wídia procede.

Tabela 1. Valores de perda de massa e de parâmetros de perfilometria para o conjugado oxidado a 800°C por 34 horas.

ΔM (mg)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sp (μm)	St (μm)
0,0543	32,06	52,30	278,85	523,30

4. CONCLUSÕES

- O parâmetro de rede calculado da fase $Ti_{1-x}Al_xN$ permitiu saber a proporção de Ti e Al cujo valor da incógnita x é 0,59.
- Através do teste de adesão pode-se concluir que o recobrimento do filme não é homogêneo em todos os lados da amostra, pois ocorre delaminação no lado 1 com uma carga de 62,5 Kgf e no lado 2 somente com uma carga de 125 Kgf.
- Com a temperatura de 900°C o filme apresentou delaminação durante o ensaio, provavelmente devido ao fato da adesão do filme não estar como esperado.
- A perfilometria conseguiu mostrar algumas alterações na superfície antes de haver um ganho de massa detectável pela balança utilizada. Parâmetros de perfilometria tais como Sa, Sq, Sp e St refletem essas pequenas mudanças.
- Para um tempo de 34 horas na temperatura de 800°C parece ocorrer a delaminação do filme de (Ti,Al)N com a conseqüente oxidação da wídia.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à FAPEMIG – Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais pelo suporte financeiro e ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico. Agradecimentos à Marília Mendonça de Lima, Janaína Kizzi de Moraes Silva e a Rafael Drumond Mancosu pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) PALDEY, S.; DEEVI, S.C. Single layer and multilayer wear resistant coating of TiAlN: a review. *Material science and Engineering*, V A342, 2003.
- 2) T. Ikeda, H. Satoh, *Thin Solid Films* 195 (1991) 99.
- 3) O. Knotek, M. Böhmer, T. Leyendecker, F. Jungblut, *Mater.Sci. Eng. A105-106* (1988) 481-488.
- 4) D. McIntyre, J. E. Greene, G. Hákanasson, J.E. Sundgren, W.D. Munz, *J. Appl. Phys.* 67 (3) (1990) 1542- 1553.
- 5) HEINKE,W; LEYLAND,A; MATTHEWS.A; BERG,G; FRIEDRICH,C; BROSZEIT,E. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. *Thin Solid Films*. Germany, v.270, p.431-438, 1995.
- 6) J.P. Celis, J.R. Roos, E. Vancoille, S. Boelens, J. Ebberink, G. Guhring, *metal finishing*, April (1993)19-22.
- 7) M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi. *Thin Solid films* 339 (1999) 203-208.
- 8) HOMMELMAP 4.0. Help do software Mountains.
- 9) SANTOS, S. G., Estudo da oxidação de recobrimentos de Cr-N, depositados por PAPVD em substrato de metal duro, por meio da técnica de perfilometria tridimensional, Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 75 p., 2005. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

- 10) MUMMERY, L., Surface Texture Analysis: The Handbook, West Germany: Hommelwerke GmbH, 1992, 105p.
- 11) STOUT, K.J.; BLUNT, L. Three Dimensional Surface Topography. 2ed. Penton Press, 1994, 285p.

Monitoring of the Phenomenon of Oxidation in the Film of (Ti, Al)N deposited for PAPVD¹

Fábio Rocha Silva ²
Bruno Romão Pedrolli Candido ³
Cristina Godoy ⁴

Abstract :

This work have evaluated the oxidation phenomenon of (Ti,Al)N coatings on WC-Co. This system has been applied in cutting tools for to promote an increase of its useful life decurrent of its bigger resistance to the consuming. (Ti,Al)N coatings when submitted the temperatures above of 800°C they give origin to the formation of dense and a superficial adherent oxide layer that acts as a barrier hindering the consuming for adhesion between the material of the tool and of the part enters to be machining. In this work the oxidation of the re-covered conjugated ones with (Ti, Al)N proceeded with the heating from same the a 900°C and 800°C, for varied times, followed of the cooling to air. Surface profilometry was used after oxidation the to obtain description of surface of the conjugated. The results had shown that the temperature of oxidation of 900°C was high the sufficient to generate tensions capable to promote the delamination of the film of (Ti, Al)N for warm up times of 105 minutes. The oxidated sample 800°C only presented measurable alterations in the profit of mass and the perfilometria after 24 hours of heating. The profilometry technique (topographical parameters and images) indicated that oxidation phenomenon changed the superficial roughness and this roughness increased with the oxidation time.

Key Words: Oxidation; topography; coating; TiAlN

-
1. *Contribuição Técnica a ser apresentada no 5º ENEMET, 25-29 de Julho de 2005, Minas Gerais.*
 2. *Alunos de graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG bolsista de iniciação científica CNPq*
 3. *Alunos de graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG bolsista de apóio técnico CNPq.*
 4. *Orientadora dos bolsistas, professora Adjunta, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.*