

Síntese e caracterização de filmes de TiN depositados em aço ferramenta AISI H13

Synthesis and characterization of TiN films deposited on AISI H13 tool steel

Guilherme Faria da Silva¹, André Kraszczuk¹, André Paulo Tschiptschin¹

RESUMO

Filmes finos de nitreto de titânio (TiN) foram depositados por magnetron sputtering reativo com fonte DC pulsada em substratos de aço ferramenta AISI H13 e silício polido (100). A microestrutura e as propriedades mecânicas foram analisadas utilizando difração de raios-X, Espectroscopia Raman, nanodureza e microscópio eletrônico de varredura com canhão de efeito de campo (MEV-FEG). O delineamento de experimentos (DOE) foi aplicado para estudar as interações entre as variáveis dos experimentos e para identificar quais os efeitos e interações afetam o procedimento experimental de maneira significativa. Os resultados mostram que os espectros Raman podem ser usados como uma técnica complementar ao DRX para caracterizar revestimentos de TiN. As espessuras dos filmes variaram entre 600 e 1942 nm. A condição com diferença de potencial de -150 V e fluxo de nitrogênio de 5 sccm mostrou-se mais eficiente no crescimento de filmes com nanodureza próxima de 28 GPa, podendo estar relacionado com a densidade microestrutural do revestimento.

Palavras-chave: Filmes finos; TiN; Nanodureza; DRX; MEV-FEG; DOE.

ABSTRACT

Titanium nitride (TiN) thin films have been deposited by DC reactive magnetron sputtering on AISI H13 tool steel and single crystal silicon (100) substrates. Using X-ray diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, nanoindentation and Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) the microstructures and mechanical properties were analyzed. To study the interaction among the variables of the experiments and to identify which effects and interactions affect significantly the experimental procedure the Design of Experiments (DOE) was applied. The results show that Raman spectra could be used as a complementary technique with XRD to characterize the TiN coatings. Coatings thicknesses ranged from 600 to 1942 nm. The experimental condition with Bias of -150 V and nitrogen flow of 5 sccm showed the best performance in the films growth, with nanohardness of ≈ 28 GPa, which could be related to the microstructural density of the coating.

Keywords: Thin films; TiN; Nanoindentation; XRD; FEG-SEM; DOE.

¹Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – São Paulo (SP) – Brasil

Autor correspondente: Guilherme Faria Silva – Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Av. Prof. Mello Moraes n. 2463, 05508-030, – São Paulo (SP) – Brasil/ Email: faria.gui@gmail.com

Recebido: 29/09/2016 **Aprovado:** 02/02/2017

INTRODUÇÃO

Revestimentos de TiN depositados por *magnetron sputtering* têm sido comprovados como um revestimento extremamente útil em ferramentas de corte feitas de aço rápido. Filmes de TiN são utilizados amplamente para a proteção de ferramentas, esses revestimentos geralmente fornecem alta dureza, baixo coeficiente de atrito, boa resistência à corrosão, oxidação e ao desgaste⁽¹⁾.

A Espectroscopia Raman é uma técnica não invasiva que oferece informação vibracional de moléculas orgânicas e inorgânicas. No campo da engenharia de superfície a microscopia Raman tem sido usada para estudar desgaste, detritos de desgaste, tensão superficial, oxidação e também o efeito dos parâmetros de deposição em filmes duros de PVD. Constable, Yarwood e Münz⁽²⁾ mostraram que o espalhamento na faixa acústica pode ser primeiramente determinado pelas vibrações de íons pesados de titânio (tipicamente entre 150 e 300 cm⁻¹) e na faixa óptica por vibrações de íons leves de nitrogênio (tipicamente entre 400 e 650 cm⁻¹).

Montgomery e Runger⁽³⁾ afirmam que a técnica do delineamento de experimentos (DOE) é uma poderosa ferramenta para os estudos iniciais de um processo, visto que trabalha sempre com dois níveis para cada fator, denominados de nível máximo e nível mínimo. O DOE pode ser feito com 2 ou mais fatores, sendo que os fatores podem tanto ser dados quantitativos contínuos, como dados qualitativos nominais. O DOE permite também entender como os fatores interagem entre si, permitindo assim identificar quais efeitos e interações afetam significativamente a variável resposta. Por fim, Montgomery e Runger⁽³⁾ afirmam que o DOE é capaz de produzir uma equação de regressão que auxilia no modelamento do processo, desde que sejam respeitados os domínios estipulados para cada fator.

Nesse artigo foi utilizado um método estatístico para desenvolver uma relação entre parâmetros de deposição e a nanodureza dos revestimentos. Com os espectros Raman aliados aos difratogramas de raios-X pode-se relacionar as fases presentes nos filmes com as estruturas cristalinas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Filmes de TiN com diferentes concentrações no fluxo de N₂ foram produzidos a partir de um reator PVD operando com *magnetron sputtering* reativo, usando um alvo de titânio e gás N₂, ambos de alta pureza (99,999%). Os filmes foram depositados em dois tipos de amostras: aço AISI H13 temperado, revenido e polido, e silício polido tipo n (100) com espessura de 380 +/- 20 µm. Todos os substratos passaram por limpeza em banho de ultrassom com acetona, etanol e água para remover contaminações, e foram secos em jato de nitrogênio antes de serem colocados na câmara de deposição. Antes da deposição, a câmara foi evacuada até 10⁻⁶ Torr. A temperatura das amostras

foi mantida em 350 °C e a potência aplicada no *magnetron* foi de 600 W. Em todos os experimentos foi depositada uma camada de titânio de aproximadamente 50 nm para melhorar a adesão entre o filme de TiN e o aço. O fluxo de nitrogênio para a câmara e a diferença de potencial (*Bias*) aplicada ao porta-amostra variaram conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Condições usadas para deposição dos filmes de TiN.

Condição	Bias (Volts)	Fluxo N ₂ (sccm)
1	-50	5
2	-150	2
3	-150	5
4	-50	2

As espessuras dos filmes foram determinadas em microscópio eletrônico de varredura com canhão de efeito de campo, Inspect 50 (MEV – FEG), pela análise transversal da fratura das amostras de silício. Para investigar a estrutura e a orientação cristalina foi utilizado um difratômetro X'Pert, Philips, operando com radiação de cobre (Cu Kα, λ=1,542 Å).

A nanodureza e o módulo de Young dos filmes foram determinados utilizando curvas de força e deslocamento, obtidas com uma ponta de diamante Berkovich e um carregamento máximo de 5 mN, adquiridas em um tribômetro Hysitron TI 950. O método de Oliver e Pharr⁽⁴⁾ foi aplicado para calcular as propriedades mecânicas dos filmes.

A espectroscopia Raman dos filmes foi realizada utilizando um espectrômetro Raman Horiba Xplora ONE acoplado ao microscópio Olympus BX41 com laser de comprimento de onda de λ=532 nm, potência do laser de 10 mW e intervalo entre 100 e 1000 cm⁻¹.

Os cálculos estatísticos relacionados com o DOE foram realizados utilizando o programa Minitab.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos difratogramas de raios-X da Fig. 1 pode ser observada a fase Fe-α devido à baixa espessura dos filmes de TiN. Na condição 3 nota-se a alta intensidade do pico de TiN (111), isso pode estar relacionado com o aumento do tamanho de grão do filme, como verificado por Chavda⁽¹⁾. Na condição experimental 4, a qual apresentou a maior espessura da camada, houve a diminuição do pico (111) seguido pelo aumento do pico (200).

Na Fig. 2 observam-se inicialmente três bandas devido à transição acústica na região entre 215 e 460 cm⁻¹, essas bandas se referem ao modo acústico longitudinal (TA – 215 cm⁻¹), acústico transversal (LA – 330 cm⁻¹) e ao modo acústico de segunda ordem (2A – 460 cm⁻¹), mesmo comportamento verificado por Chen⁽⁵⁾. As bandas subsequentes, 566 e 610 cm⁻¹, são referentes ao modo óptico transversal (TO – 550 cm⁻¹) e ao óptico longitudinal

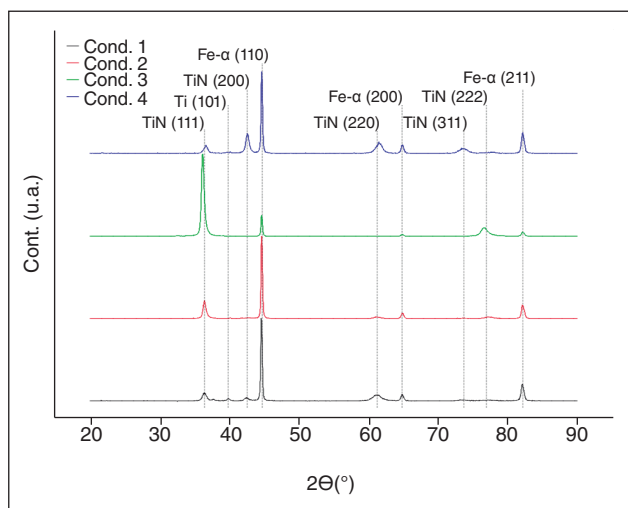


Figura 1: Difratomogramas de raios-X das 4 condições.

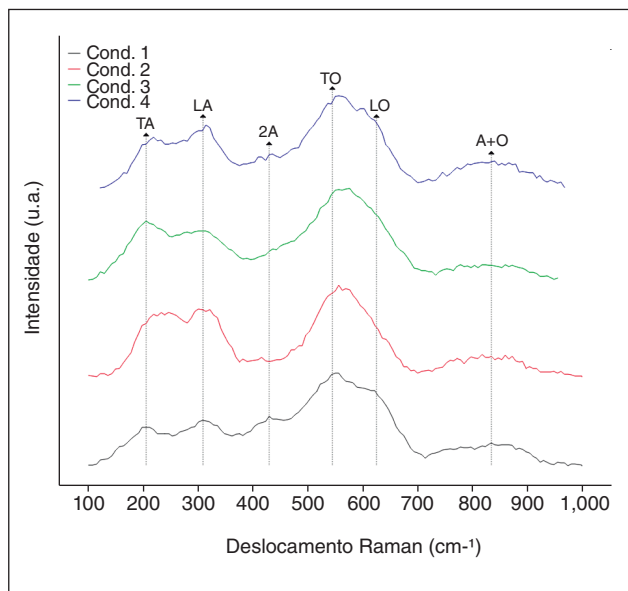


Figura 1: Difratomogramas de raios-X das 4 condições.

(LO - 630 cm^{-1}). Em frequências mais altas pode ser notada a transição de segunda ordem A+O em 825 cm^{-1} , como observado por Constable⁽²⁾.

Na Fig.3 podem ser observadas imagens de MEV-FEG dos filmes de TiN depositados de forma reativa. As microestruturas podem ser descritas como uma matriz densa de grãos colunares fibrosos, verificado também por Recco⁽⁶⁾. Houve grande variação nas espessuras dos filmes, isso pode estar relacionado

com a densidade dos filmes, pois o filme que apresentou a menor espessura, obteve a maior dureza entre os filmes.

A Tabela 2 apresenta a nanodureza (H), módulo de Young (E), espessura e as condições utilizadas na deposição dos filmes. Foi observado que com fluxo de N_2 menor os filmes apresentam uma espessura maior, e que quando se opera o reator com uma diferença de potencial maior os filmes se mostram mais densos e com menor espessura.

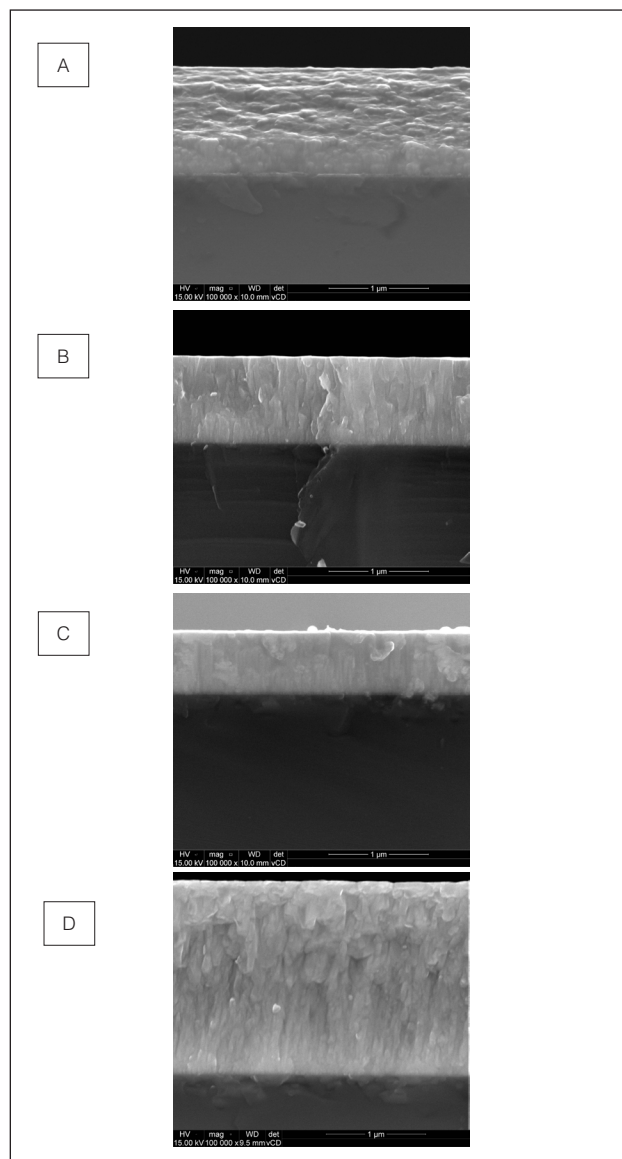


Figura 3: Imagens de MEV-FEG da seção transversal da fratura dos revestimentos de TiN nas condições (A) 1, (B) 2, (C) 3 e (D) 4.

Tabela 2: Valores de nanodureza (H), módulo de Young (E) e espessura dos filmes.

Condição	Bias (V)	Fluxo de N_2 (sccm)	H (GPa)	E (GPa)	Espessura (nm)
1	- 50	5	24,2 ± 3,4	298,4 ± 20,4	1072 ± 9
2	-150	2	23,2 ± 3,0	275,9 ± 20,4	880 ± 8
3	- 150	5	28,3 ± 0,8	292,7 ± 4,2	600 ± 7
4	- 50	2	24,1 ± 2,4	310,7 ± 15,5	1942 ± 21

A técnica DOE para o estudo estatístico levou em conta dois fatores para cada dois níveis (2^2). A seguir serão apresentados os cálculos e as explicações da técnica:

- Fator A: Percentual de Nitrogênio na reação
- Fator B: Bias
- Variável Resposta: Nanodureza (GPa)

A Tabela 3 mostra os coeficientes da equação de regressão, o efeito das variáveis e da interação entre os fatores A e B. Observe que somente os itens cujo P-Valor for inferior a 0,05 (95% confiabilidade) são considerados significativos, visto que, rejeita-se a hipótese H_0 (no caso do DOE, a hipótese H_0 é que, a nível populacional, os coeficientes dos termos são iguais a zero, e portanto, desprezíveis).

Utilizando a tabela ANOVA obtém-se a soma dos quadrados, graus de liberdade, quadrado médio e F calculado. O Minitab calcula o P-Valor, representado pela área sob a curva, e considera o F calculado como limite inferior. Pode-se observar que a conclusão em termos de significância das variáveis é a mesma (Tabela 4).

Os resíduos (diferença entre o valor experimental e o valor modelado) são utilizados em análises de regressão e ANOVA para indicar quão bem o modelo se ajusta aos dados, na Fig. 4 pode-se observar que os resíduos seguem uma distribuição normal, e não apresentam padrão, ou seja, são aleatórios, próximos de zero e não são dependentes da ordem dos experimentos, indicando que o modelamento do DOE foi satisfatório.

O teste estatístico de Anderson-Darling, que mede quão bem os dados seguem uma distribuição Normal, foi efetuado para que fosse apresentado um valor para o P-Valor. Considerando a hipótese H_0 como a qual os dados (resíduos) seguem uma

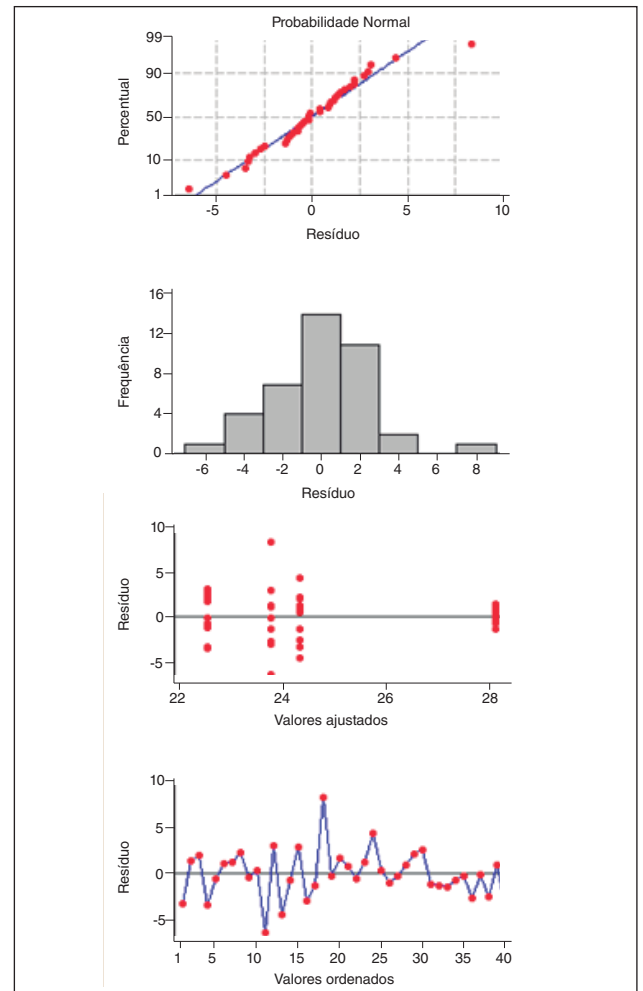


Figura 4: Análise residual para nanodureza.

Tabela 3: Estimativa do efeito e dos coeficientes para nanodureza.

Termo	Efeito	Coefficiente	Coefficiente Erro Padrão	Teste t de Student	P-Valor
Constante		24,6669	0,4308	57,26	0
%N ₂	2,5108	1,2554	0,4308	2,91	0,006
Bias	1,2868	0,6434	0,4308	1,49	0,144
%N ₂ *Bias	3,0766	1,5383	0,4308	3,57	0,001
Desvio padrão = 2,72447		R ² = 39,47%		R ² (ajustado) = 34,43%	

Tabela 4: Análise da variância para nanodureza.

Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F calculado	P-Valor
Efeitos Principais	2	79,60	39,800	5,36	0,009
%N ₂	1	63,04	63,041	8,49	0,006
Bias	1	16,56	16,559	2,23	0,144
Interação de 2ª Ordem	1	94,65	94,654	12,75	0,001
%N ₂ *Bias	1	94,65	94,654	12,75	0,001
Erro Residual	36	267,22	7,423		
Erro Absoluto	36	267,22	7,423		
Total	39	441,47			

distribuição normal, pode-se através desse P-Valor calculado comprovar que os resíduos seguem uma distribuição Normal. A Fig. 5 apresenta o P-Valor de 0,167, ou seja, há evidências amostrais para aceitar a hipótese H_0 , pois o P-Valor $\geq 0,05$ e pode-se afirmar que os dados seguem uma distribuição normal.

Na Fig. 6 pode-se observar que o coeficiente angular das retas possui uma diferença na inclinação, essa inclinação indica o quão significativo é o efeito do fator analisado, quanto maior a inclinação maior será o efeito do parâmetro estudado. O cruzamento entre as retas em (B) indica interação significativa no parâmetro em análise.

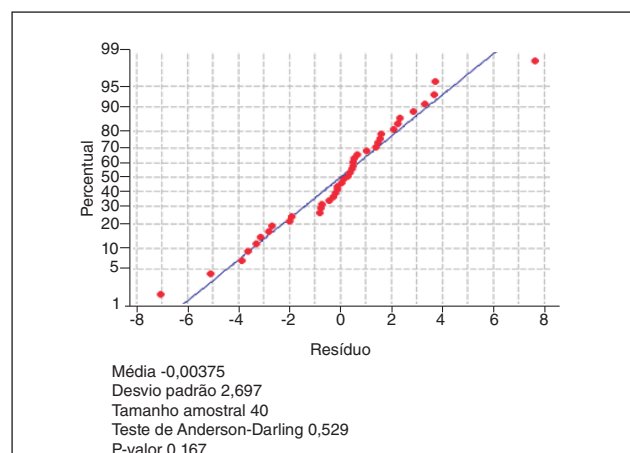


Figura 5: Análise de normalidade dos resíduos.

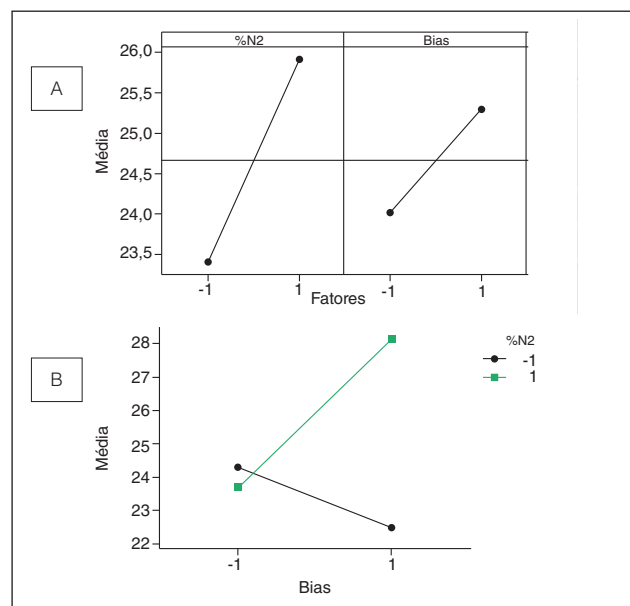


Figura 6: Gráfico de (A) efeitos principais e (B) interações para nanodureza.

CONCLUSÕES

A técnica DOE foi aplicada para relacionar as variáveis dos experimentos com a nanodureza dos filmes estudados. O estudo foi realizado utilizando o programa Minitab para facilitar os cálculos do DOE.

Os difratogramas se mostraram eficazes na identificação das fases presentes nos filmes, foi observada uma mudança no comportamento da fase (111) de TiN para a condição de menor espessura e maior dureza.

Os espectros Raman demonstraram que podem ser utilizados para verificar a composição do filme, pois ela apresenta uma assinatura espectral em forma de bandas específicas para o material estudado.

Com as imagens de MEV-FEG observou-se a variação das espessuras dos filmes e pode-se relacionar com o comportamento da nanodureza.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à agência CAPES pelas bolsas de mestrado e doutoramento e à Universidade de São Paulo pelo apoio financeiro ao NAP-TRIBES - Núcleo de Apoio à Pesquisa em Tribologia e Engenharia de Superfícies da USP

REFERENCES

1. CHAVDA, M. R., DAVE, D. P., CHAUHAN, K. V., RAWAL, S. K., Tribological Characterization of TiN Coatings Prepared by Sputtering, *Procedia Technology*, v. 23, p. 36-41, 2016.
2. CONSTABLE, C. P. P., YARWOOD, J., MÜNZ, W.-D., Raman microscopic studies of PVD hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 116-119, p. 155-159, 1999.
3. MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C., Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. 5. ed., 2012.
4. OLIVER, W. C., PHARR, G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
5. CHEN, C. C., LIANG, N. T., TSE, W. S., CHEN, I. Y., DUH, J. G., Raman spectra of titanium nitride thin films. *Chinese Journal of Physics*, v. 32, n. 2, p. 205-210, 1994.
6. RECCO, A.A.C., OLIVEIRA, I.C., MASSI, M., MACIEL, H.S., TSCHIPTSCHIN, A.P., Adhesion of reactive magnetron sputtered TiNx and TiCy coatings to AISI H13 tool steel, *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 4-7, p. 1078-1083, 2007.