

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiNO OBTIDOS POR MOCVD

Pillis, M.F. (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Brasil),
Chiaramonte, Th. (Unicamp - Brasil e Université de Bourgogne – França),
Josse-Courty, C. (Université de Bourgogne – França),
dos Santos, A. O. (Unicamp – Brasil),
Cardoso, L.P. (Unicamp – Brasil),
Sacilotti, M. (Université de Bourgogne – França)*

Resumo

Na última década, diferentes aplicações foram encontradas para revestimentos cerâmicos de alta dureza e alta resistência ao desgaste no setor industrial. Dentre estes se destacam os revestimentos de nitretos de metais de transição, que apresentam alta dureza, estabilidade térmica, aparência atrativa e são quimicamente inertes. Neste trabalho amostras de AISI 304L foram recobertas com TiNO utilizando-se um equipamento MOCVD. O tempo de deposição foi de 1h e os substratos foram aquecidos a 600, 650 e 700°C. As amostras foram caracterizadas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura, análise química por energia dispersiva, e difração de raios-X. Foram obtidos filmes de espessura uniforme com grãos de tamanho nanométrico. Nas temperaturas de 650 e 700°C observou-se, além do filme depositado, a presença de uma camada superficial de nitretos devido à reação do nitrogênio com o substrato.

Abstract

Nanocrystalline coatings are known to exhibit high hardness and resistance. In the last decade many applications were found to ceramic coatings with high hardness and wear resistance in industries. Among these it can be put in relief the transition metal coating nitrides, due to its high hardness, thermal stability, attractive appearance and inertness. In the present work samples of AISI 304L were coated by TiNO by using a horizontal conventional MOCVD equipment. The deposition time was 1h and the substrates were warmed at 600, 650 and 700°C. Samples were characterized by scanning electron microscopy coupled with chemical analysis by dispersive energy and X-ray diffraction. Coatings with uniform thickness and nanometric grain size were obtained. At 650 and 700°C it was observed besides the deposit, a superficial layer of nitrides that were formed by the reaction between nitrogen and the substrate.

1. Introdução

A deposição de camadas duras de nitretos, carbetos ou óxidos sobre a superfície de materiais utilizados em engenharia aumenta a vida útil dos componentes, comparados a componentes não recobertos. Essas camadas limitam a velocidade de desgaste e, em alguns casos também a velocidade de oxidação e corrosão [1]. Revestimentos de metais de transição são de especial interesse devido à alta dureza, estabilidade térmica, aparência atrativa e quimicamente inertes. O uso de revestimento como TiN, TiCN e TiAlN aplicados sobre componentes estruturais é bastante reconhecido por melhorar o desempenho de ferramentas de

cutting tool [2]. Makino et al. [3] showed that a small amount of oxygen increases the hardness of TiN. In this way, TiNO is an ideal candidate to coat stainless steels or cutting tools [4].

2. Procedimento experimental

In this work the deposition of a thin film of TiNO occurred in a horizontal MOCVD equipment. This equipment is essentially composed of a reaction chamber, which consists of a quartz tube heated by radiofrequency, a chamber heated that contains the organometallic precursor, and a vacuum pump that keeps the reaction chamber at a pressure lower than atmospheric. The lines for the organometallic vapor are kept heated. The deposition was carried out using $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ as a source of titanium and oxygen and the carrier gas was nitrogen. Ammonia (NH_3) was used as a source of nitrogen. The deposition time was 1 h and the substrates were heated at 600, 650 and 700°C. The flow of N_2 was 0.5 l/min and that of NH_3 was 0.6 l/min. The pressure inside the reactor was kept at 60 torr. Samples of AISI 304L with dimensions 10x10x2 mm were previously ground with silicon carbide water paper up to grit 1200, polished with diamond pastes of 6, 3 and 1 μm , and degreased in acetone.

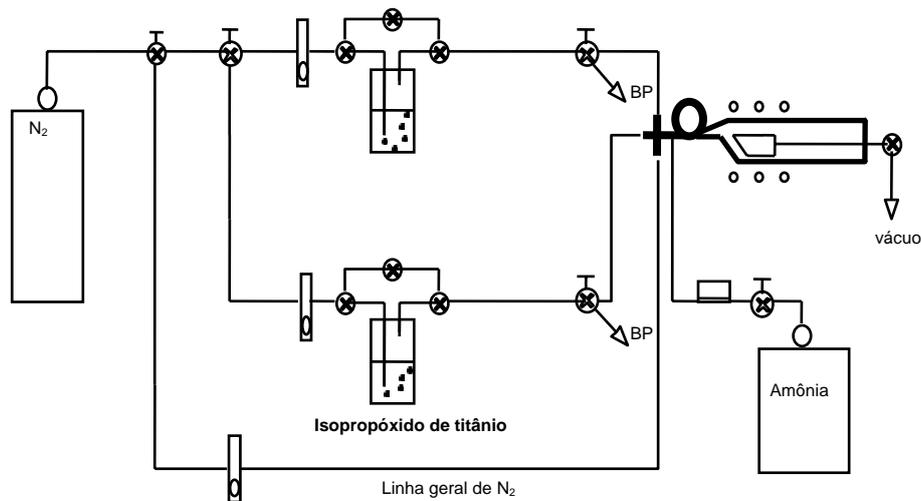
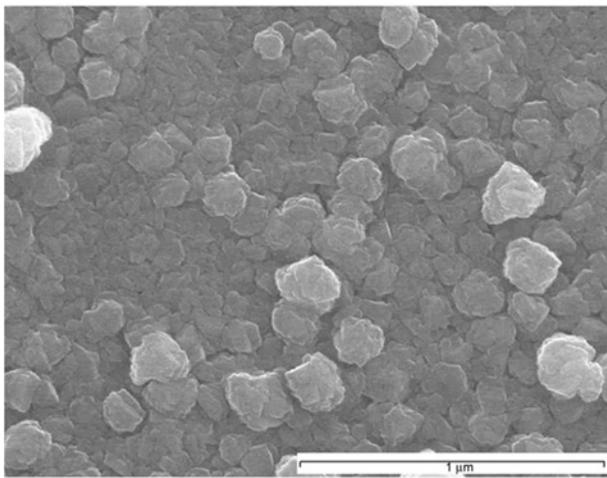


Figura 1: Equipamento MOCVD mostrado esquematicamente [4].

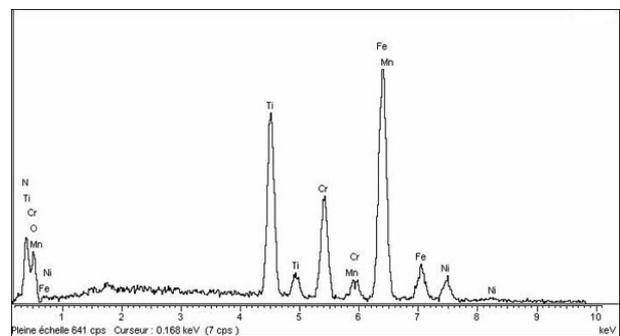
The samples obtained were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), coupled to micro-regional chemical analysis by energy dispersive (EDS), and X-ray diffraction (DRX). To infer the thickness of the deposited layer, a silicon (Si (100)) sample, which cleaves easily, was placed in the reactor, together with the stainless steel, allowing the visualization of the fracture section.

3. Resultados e Discussão

A figura 2a mostra a superfície do TiNO depositado sobre o substrato de AISI 304L a 600°C por 1h. O tamanho médio de grão medido foi de aproximadamente 70 nm. A figura 2b mostra a análise via EDS obtida na superfície da amostra. Foram detectados os elementos Ti, N e O, constituintes do filme, além de Fe, Cr, Ni e Mn, constituintes do substrato. Deposições simultâneas foram feitas tanto sobre o AISI 304L, quanto sobre Si (100) monocristalino, e permitem supor que a espessura depositada em ambos os materiais seja a mesma. Na figura 3 está apresentada a superfície de fratura do Si recoberto com TiNO. A espessura média medida foi de 370 nm.



(a)



(b)

Figura 2: TiNO depositado sobre AISI 304L a 600° por 1h. (a) Imagem de MEV da superfície do filme; (b) Espectro de EDS nessa superfície.

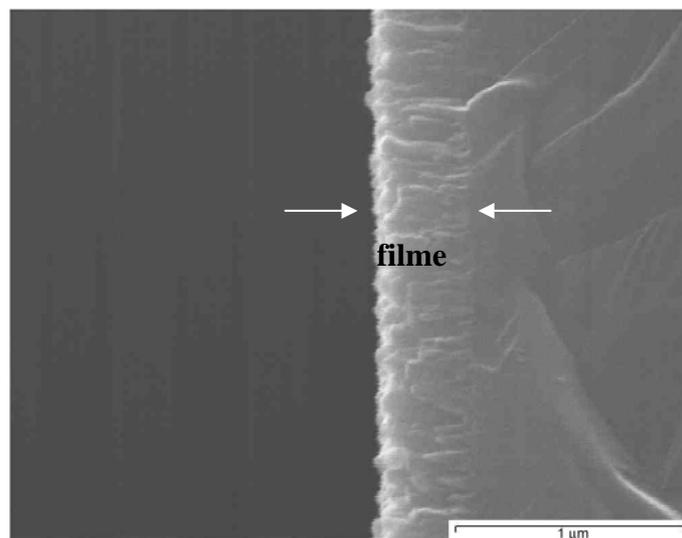


Figura 3: Secção de fratura do filme de TiNO depositado sobre Si (100) a 600°C por 1h.

Na figura 4a está apresentada a superfície do AISI 304L recoberto por um filme de TiNO. A temperatura utilizada foi de 700°C e o tempo de 1h. Observam-se partículas bem mais grosseiras que as da figura 3, como conseqüência da maior temperatura utilizada no processo. Na figura 4b está apresentado o espectro de EDS da superfície da amostra. Foram detectados os elementos Ti, N e O, relativos ao revestimento e ainda Fe, Cr, Mn, Si e Ni, constituintes do substrato.

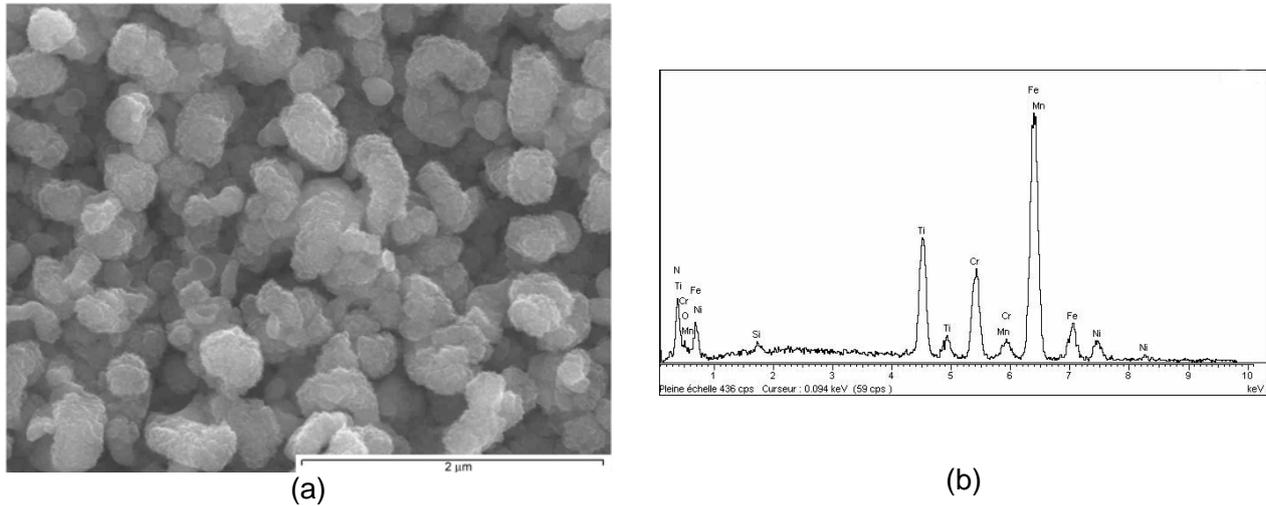


Figura 4: TiNO depositado sobre AISI 304L a 700° por 1h. (a) Imagem da superfície do filme obtida por MEV; (b) Espectro de EDS da superfície.

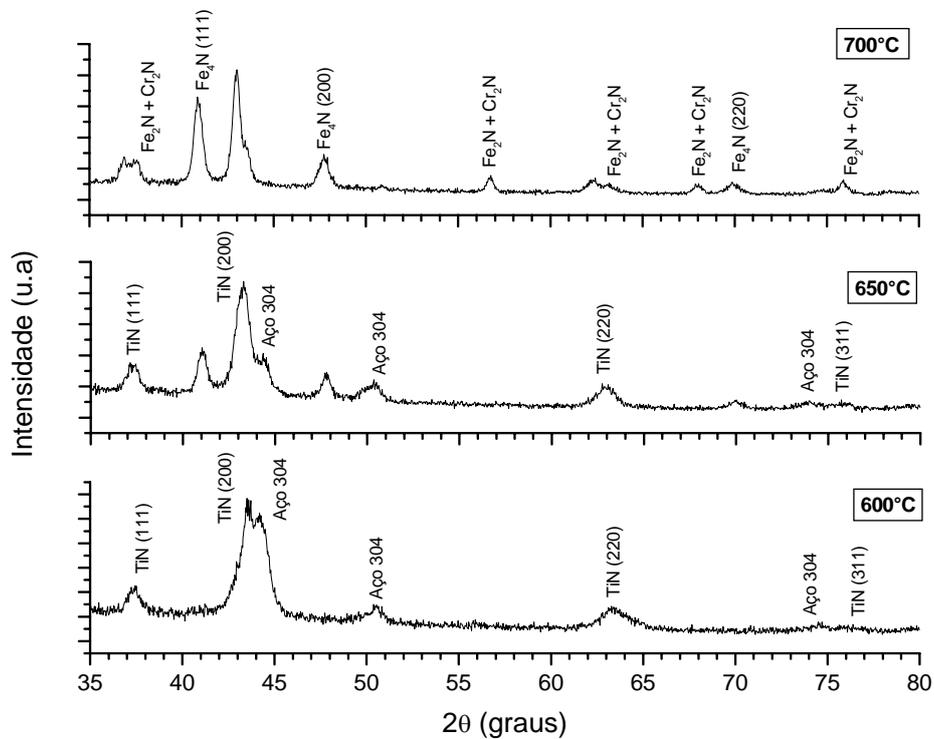


Figura 5 : Difratomogramas de raios-X para as amostras recobertas a 600, 650 e 700°C.

A figura 5 mostra os difratogramas de raios-X para as amostras recobertas a 600, 650 e 700°C. Esses resultados foram obtidos em um difratômetro Philips (PW 1710), dotado de monocromador de grafite para feixe difratado, passos de 0,02° e 1 s de tempo de contagem, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Observa-se claramente no difratograma para 600°C, as contribuições do TiN e do substrato (aço). Para a temperatura de 650°C, há o surgimento das fases correspondentes às camadas de nitretos (Fe_2N , Cr_2N e Fe_4N) que são formadas na região próxima da superfície do substrato [5], com maior contribuição da fase Fe_4N . Finalmente, para a temperatura do substrato de 700°C, observa-se claramente, as contribuições dos nitretos que aparecem indexadas no difratograma. Neste caso, a contribuição do substrato (aço) torna-se menos importante, embora ainda visível.

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos, pode-se considerar que é possível a obtenção de filmes finos de TiNO de espessura uniforme e grãos de tamanho nanométrico, utilizando-se a técnica MOCVD, e o precursor $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ como fonte tanto de titânio quanto de oxigênio. A formação de camadas de nitretos de Fe e Cr foram observadas para temperaturas do substrato a partir de 650°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro concedido através do projeto n°. 04/04756-3, e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

1. K. Lukaszewicz et al. *J. Mater. Proc. Techn.* 157-158, 380(2004).
2. S. C. Tjong and H. Chen. *Mater. Sci. Eng.R* 45, 1(2004).
3. Makino, Y. et al. *Surf.Coat.Techn.*98, 934(1998).
4. F. Fabreguette *Thesis*, Université de Bourgogne, France, 2000.
5. K.Yokota et al. *J. Mater. Sci.* 38, 2011(2003).