



## PROPRIEDADES MECÂNICAS DE REVESTIMENTOS FINOS EM MULTI-CAMADAS ULTRAFINAS ATRAVÉS DO MÉTODO DE NANOINDENTAÇÃO

**M. Fátima Vales Silva**, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Departamento de Mecânica – Rua S. Tomé 4200 Porto, Portugal

**P. Hancock**, Cranfield University, SIMS – Bedford, MK43 OAL, U.K.

**J.R.Nicholls**, Cranfield University, SIMS – Bedford, MK43 OAL, U.K.

**Resumo.** Os componentes de alta tecnologia possuem exigências bastante restrictas em termos do ratio potência/peso e tempo de vida útil. Tais componentes dificilmente possuem as propriedades exigidas quando constituídos por um só material. Desta forma, a tecnologia de superfícies é e será uma tecnologia em constante desenvolvimento no aumento da resistência ao desgaste, fadiga, corrosão e bio-compatibilidade de materiais. Nesta última década o melhoramento do desempenho dos revestimentos duros está centrada no desenvolvimento de novas ligas, revestimentos de composição complexa, estruturas metastáveis e revestimentos em multi-camadas. Os revestimentos em multi-camadas ultrafinas (<100nm) são utilizados para melhorar adesão revestimento/substrato, para produzir revestimentos com resistência ao desgaste, com baixa reactividade química e baixo atrito. O método de nanoindentação permite medir as propriedades mecânicas de revestimentos finos através do registo contínuo da força e deslocamento durante a impressão. Este estudo confirma a utilização do método de nanoindentação na medição das propriedades elásticas de revestimentos em multi-camadas ultrafinas de metal/cerâmico (X/TiB<sub>2</sub>), sendo X a camada de metal (Al, NiCr).

**Palavras-Chaves:** Revestimentos, Multi-camadas, “Sputtering”, Nanoindentação

### 1. INTRODUÇÃO

Os diboretos são cerâmicos refractários que apresentam um conjunto de propriedades únicas de interesse industrial, tais como: térmicas, eléctricas, mecânicas e químicas. No entanto, são materiais frágeis, quando maciços, o que é uma limitação na utilização destes materiais nas aplicações de engenharia. Sob a forma de filmes finos e ultrafinos permitem obter propriedades do compósito (revestimento/substrato) muito superiores às do substrato sem apresentarem comportamento frágil (Vales Silva, M.F., 1998).

Os diboretos mais atractivos são constituídos por metais de transição (Hf, Ta, Ti, Zr), principalmente o diboreto de titânio (TiB<sub>2</sub>). Este diboreto apresenta um elevado quociente de resistência/peso, elevado módulo de Young (480GPa), elevada dureza (3370HV), elevado ponto de fusão (2980°C), baixa resistência eléctrica (10-30μΩcm), elevada resistência à oxidação até temperaturas de 1400°C, é quimicamente inerte mas é extremamente frágil

(McColm, I.J., 1983; Hove, J.E.; Riley, W.C., 1965; Lay, L., 1991; Matsubara, E.; Waseda, Y.; Takeda, S.; Taga, Y., 1990)

O objectivo deste trabalho foi depositar revestimentos finos de X/TiB<sub>2</sub>, sendo X a camada de metal, pelo processo de “sputtering” para minimizar a fragilidade do diboreto de titânio. A caracterização das propriedades mecânicas dos revestimentos formados por multi-camadas foi efectuado pelo método de nanoindentação.

## 2. REVESTIMENTOS FINOS EM MULTI-CAMADAS ULTRAFINAS

Os componentes em aplicações de engenharia devem ter características estruturais de rigidez ou ductilidade e suportarem as cargas aplicadas, sem perderem a sua funcionalidade (falhas em serviço). Tais propriedades estão associadas ao material constituinte dos componentes. No entanto, propriedades superficiais também podem ser exigidas no seu funcionamento, tais como: mecânicas, eléctricas, ópticas, térmicas ou outras que afectam o tempo de vida útil do componente (Subramanian, C; Strafford, K.N.; Wilks, T.P.; Ward, L.P., 1996; Wert, J.J.; Oppliger, S.J., 1992)

A combinação das propriedades estruturais e superficiais pretendidas para um dado componente normalmente é obtida através de revestimentos ou tratamentos superficiais. Os componentes estruturais com elevada dureza/resistência conjuntamente com elevada tenacidade e aderência na interface substrato/revestimento, dificilmente são conseguidos com revestimentos constituídos por uma só camada. Deste modo, a melhor opção é o projecto de revestimentos constituídos por multi-camadas.

A selecção de materiais que constitui o compósito substrato/revestimento é um dos factores importantes na produção e funcionalidade de revestimentos finos. A figura 1 descreve um critério de selecção de materiais de tais compósitos, no qual estão identificados três subsistemas, tendo cada um deles propriedades específicas (Subramanian, C; Strafford, K.N.; Wilks, T.P.; Ward, L.P., 1996, Holleck, H., 1986):

- ◆ Sistema superfície do revestimento/ atmosfera envolvente.
- ◆ Sistema revestimento propriamente dito.
- ◆ Sistema substrato/revestimento.

Considerando as principais propriedades dos materiais duros actualmente disponíveis sob a forma de revestimentos conjuntamente com o critério descrito na figura 1, é possível projectar e produzir revestimentos com propriedades específicas para determinadas aplicações. Contudo, é importante ter em consideração que tais sistemas envolvem dois tipos de interfaces: interface substrato/revestimento e interfaces das multi-camadas do revestimento.

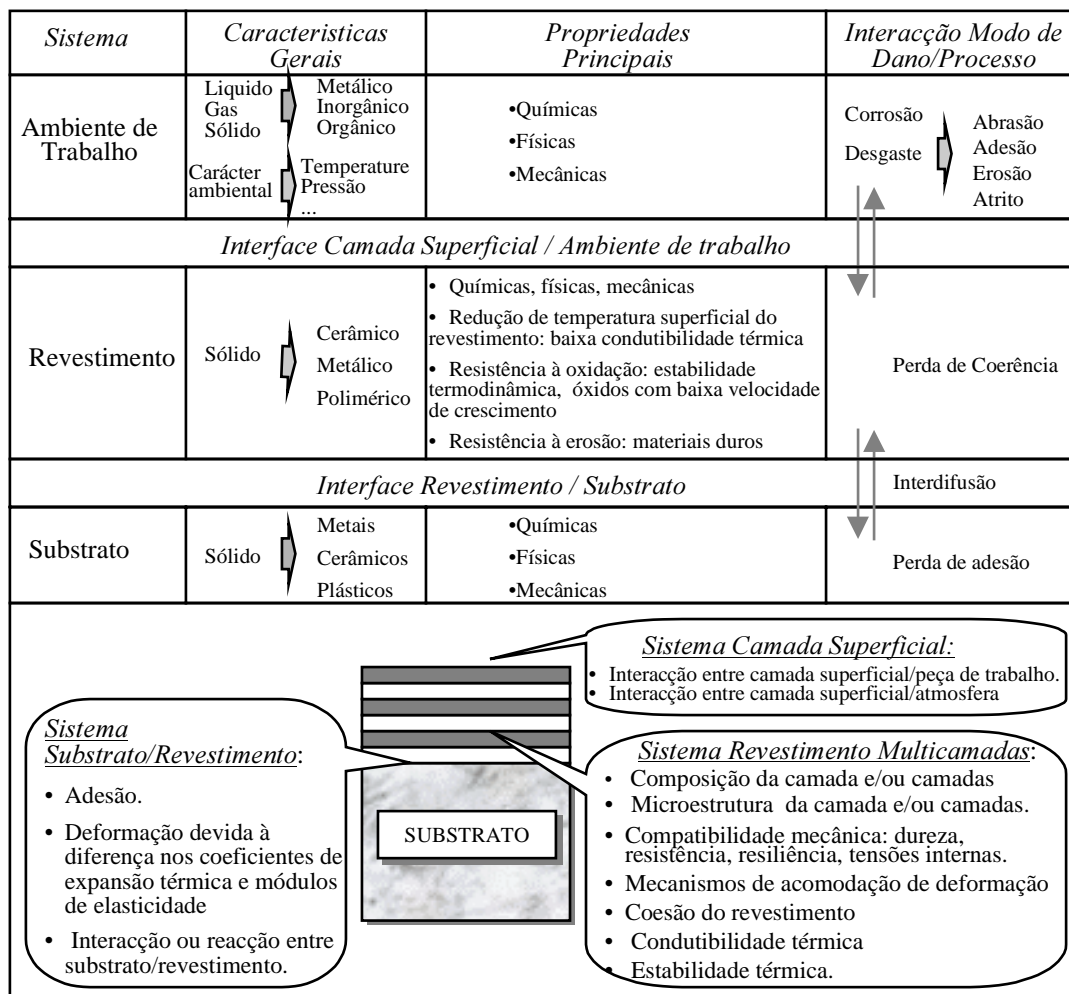


Figura 1. Propriedades principais do sistema composto substrato/revestimento (Vales Silva, M.F., 1998).

### 3. MÉTODO DE NANOINDENTAÇÃO

As técnicas tradicionais de microdureza não permitem medir as propriedades mecânicas de revestimentos com espessura inferior a 5µm, isto é, para ordens de grandeza inferiores ao micron.

Nesta última década, vários esforços têm sido feitos no sentido de ultrapassar estas restrições através do desenvolvimento de técnicas designadas por “não-tradicionais” tais como nanoindentação (Nix, W.D., 1989; Oliver, W.C.; Pharr, G.M., 1992).

O princípio da técnica de nanoindentação consiste em penetrar um material duro (penetrador) na amostra a medir. Quando a força aplicada ao penetrador aumenta, o material que constitui a amostra deforma primeiro elasticamente seguida de deformação plástica. O processo de recuperação da deformação elástica inicia-se quando o penetrador é removido da amostra. A secção transversal da impressão obtida está na figura 2. A resolução da profundidade de penetração, neste método, é superior a 1nm (Brotzen, F.R., 1994; Pharr, G.M.; Oliver, W.C., 1992).

As deformações elásticas e plásticas, que ocorrem durante a indentação, estão ilustradas na figura 3. Como o declive da curva de carregamento aumenta com a profundidade de penetração, devido ao aumento da área de contacto durante a indentação, não se consegue

determinar o módulo de elasticidade do material. No entanto, como a superfície de contacto máximo foi obtida no carregamento, é possível determinar o módulo de elasticidade através da curva de descarregamento se a área de contacto e as propriedades do penetrador forem conhecidas.

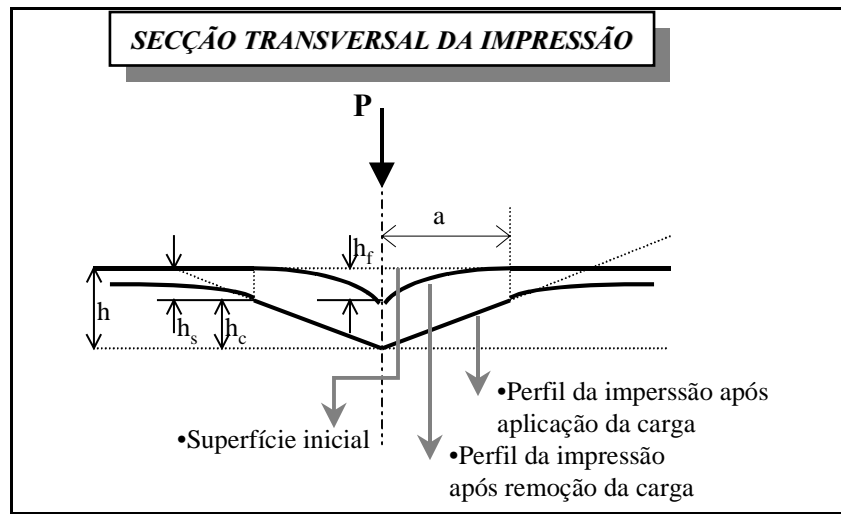


Figura 2. Seção transversal da impressão obtida.

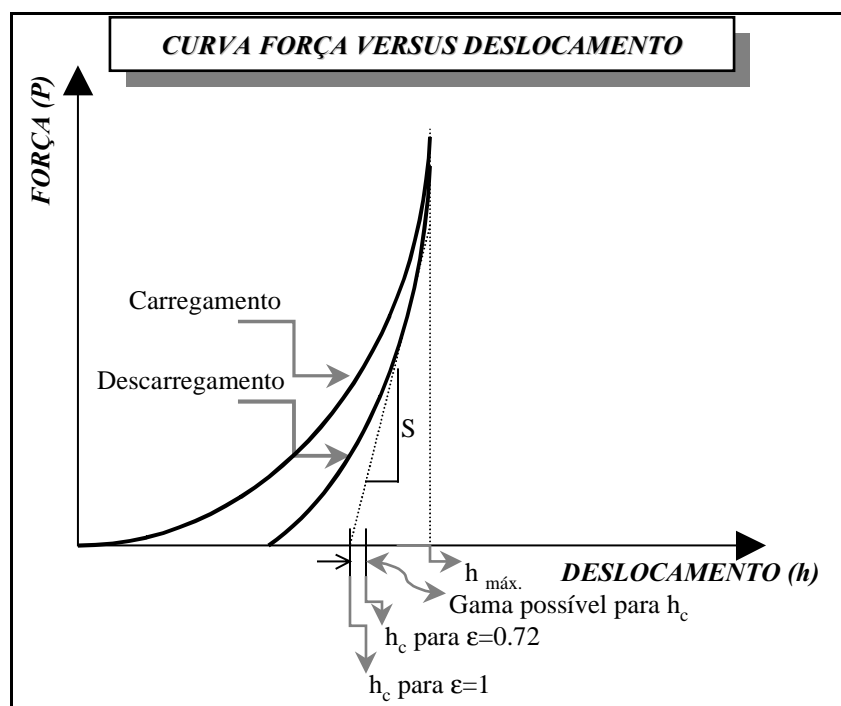


Figure 3. Curva força versus deslocamento obtido .

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os revestimentos de Al/TiB<sub>2</sub> e NiCr/TiB<sub>2</sub> foram depositados através do processo sequencial de “sputtering”, utilizando o sistema multi-eléctodos R.F. magnetron esquematizado na figura 4.

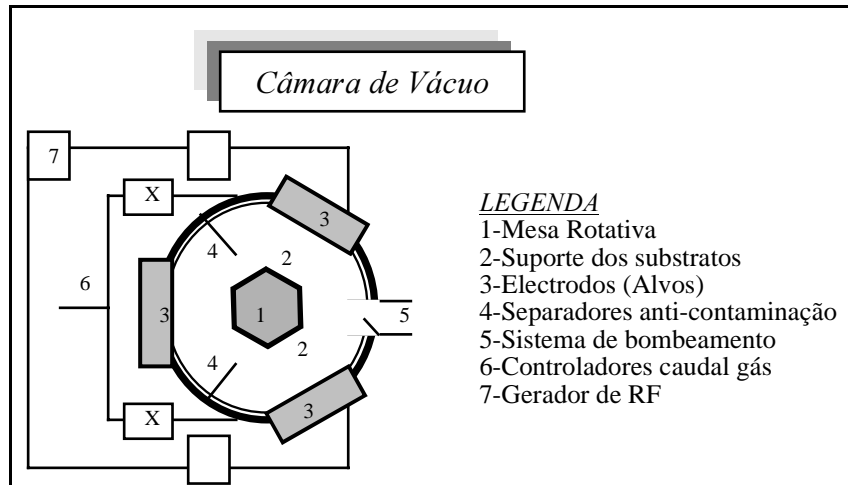


Figure 4. Representação esquemática da câmara de vácuo e do processo de “sputtering”.

Os três eléctrodos utilizados são constituídos por placas rectangulares (100×200mm) de 99.5% TiB<sub>2</sub>, 99.7%Al e NiCr (Nimonic 75). Os revestimentos foram depositados em chapas de aço (AISI 1095) e alumínio (99.5%) com as dimensões de 50×10×0.2mm. Os alvos metálicos e cerâmico foram montados em posição opostas para produzir os revestimentos em multi-camadas. As condições de deposição estão indicadas na tabela 1.

Tabela 1. Condições de deposição dos revestimentos á base de TiB<sub>2</sub>

<i>Systema</i>	$\lambda$ (nm)/ $V_c$ (%)	<i>Nº de camadas</i>	<i>Gás de Deposição</i>	<i>Pressão de Deposição (Pa)</i>	<i>Potência de Deposição metal/TiB<sub>2</sub> (WRF)</i>
TiB <sub>2</sub>	-	1	Ar	0.6	300
Al/TiB <sub>2</sub>	50/75	200	Ar	0.6	400/300
Al/TiB <sub>2</sub>	50/75	200	Ar	0.6	400/400
Al/TiB <sub>2</sub>	50/75	200	Ar	0.6	400/440
NiCr/TiB <sub>2</sub>	50/75	200	Ar	0.6	200/300
NiCr/TiB <sub>2</sub>	50/75	200	Ar	0.6	200/400

A espessura total dos revestimentos foi 5µm, constituídos por 200 camadas ultrafinas. No projecto do compósito revestimento/substrato foram utilizados dois parâmetros (figura 5): composição do comprimento de onda ( $\lambda=50\text{nm}$ ) e a fracção de volume de cerâmico ( $V_c=75\%$ ), definidas pelas seguintes equações:

$$\lambda = t_c + t_m \quad (1)$$

$$V_c = \frac{t_c}{(t_c + t_m)} \quad (2)$$

Onde  $t_c$  é a espessura da camada de cerâmico e  $t_m$  é a espessura da camada de metal

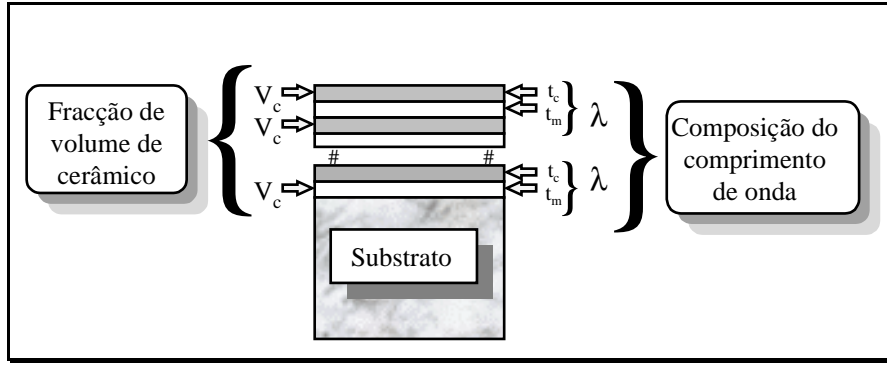


Figure 5. Parâmetros que definem os revestimentos em multi-camadas.

As propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos foram medidas por nanoindentação, utilizando o equipamento Nanoindenter 550 com penetrador Berkovitch. Os ensaios foram efectuados de forma que a profundidade de penetração esteja de acordo com  $t_f/10$ , baseada na espessura total do revestimento de  $t_f = 5\mu\text{m}$ . A análise dos resultados foi baseada no modelo Oliver e Pharr de acordo as seguintes equações (Nix, W.D., 1989; Oliver, W.C.; Pharr, G.M., 1992):

$$H = \frac{P_{\text{max.}}}{A_c} \quad (3)$$

$$E_r = \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \times \left( \frac{1}{\sqrt{A_c}} \right) \times \left( \frac{1}{C_s} \right) \quad (4)$$

$$\left( \frac{1}{E_r} \right) = \left[ \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \right] + \left[ \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \right] \quad (5)$$

Onde  $E_i$  e  $\nu_i$  são o módulo de Young e coeficiente de Poisson do penetrador de diamante tomando os valores de 1141GPa e 0.07 respectivamente.  $E_s$  e  $\nu_s$  são o módulo de Young e coeficiente de Poisson da amostra a analisar.  $H$  é a dureza da amostra a analisar e é definida pelo quociente entre a força máxima aplicada ao penetrador ( $P_{\text{máx.}}$ ) e a área de contacto do penetrador ( $A_c$ ).  $C_s$  é um parâmetro que define a cedência do sistema.  $E_r$  é o modulo effectivo que é calculado através do declive da curva de descarregamento

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 5 e 6 apresentam valores de dureza e módulo de elasticidade respectivamente, para os revestimentos de  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Al/TiB}_2$  e  $\text{NiCr/TiB}_2$  obtidos conforme a tabela 1.

A Substituição da camada de alumínio pela camada de NiCr no revestimento  $\text{X/TiB}_2$ , produz um aumento de dureza para as mesmas condições de deposição da camada de cerâmico. O aumento da potência de deposição da camada de  $\text{TiB}_2$ , na gama estudada, não provoca variações significativas na dureza do revestimento (valor entre parênteses no eixo das abcissas). No entanto um ligeiro aumento de dureza foi observado nos revestimentos de  $\text{NiCr/TiB}_2$  depositados em substrato de aço e um ligeiro decréscimo no revestimento depositado no substrato de alumínio, o que pode ser atribuído à diferença de rigidez dos substratos.

O mesmo comportamento foi observado em relação aos valores obtidos para o módulo de elasticidade dos referidos revestimentos. No entanto, o módulo de elasticidade dos

revestimentos de NiCr/TiB<sub>2</sub> depositados no substrato de aço é ligeiramente superior aos valores previstos pela regra das misturas.

O erro geral das medições efectuadas pelo equipamento de nanoindentação é inferior a 7%. Este erro depende essencialmente dos parâmetros de calibração do equipamento, tais como: cedência do equipamento, variações de temperatura, calibração da força e do deslocamento. A precisão destas medições podem ser optimizadas através da calibração adicional de uma amostra padrão.

Apesar da dificuldade em depositar, de forma reprodutível, revestimentos com 200 camadas, cuja espessura da camada de cerâmica e de metal é 37,5nm e 12,5nm respectivamente, estes revestimentos são aderentes ao substrato sem fissuras. Enquanto que os revestimentos de TiB<sub>2</sub> em mono-camadas apresentam microfissuras devido ao diboreto de titânio ser extremamente frágil. Deste modo, a presença de uma interface metálica facilita adesão do TiB<sub>2</sub> e a resistência do compósito.

A figura 7 mostra a fotografia obtida por imagem de SEM das multi-camadas de um revestimento de Al/TiB<sub>2</sub> para  $\lambda=200\text{nm}$

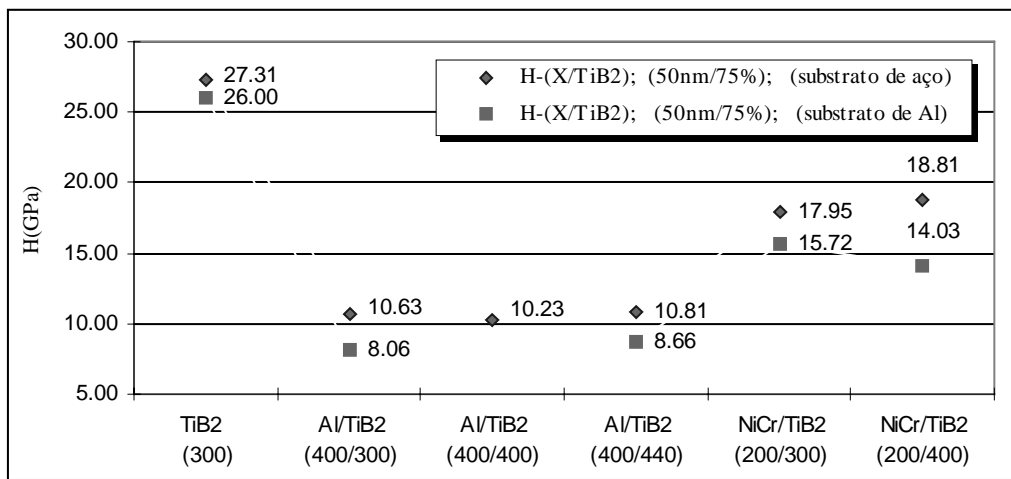


Figure 5. Resultados de dureza para os sistemas Al/TiB<sub>2</sub>, NiCr/TiB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub> depositados em substrato de aço e alumínio à pressão de deposição de 0.6Pa. Entre parênteses potência de deposição.

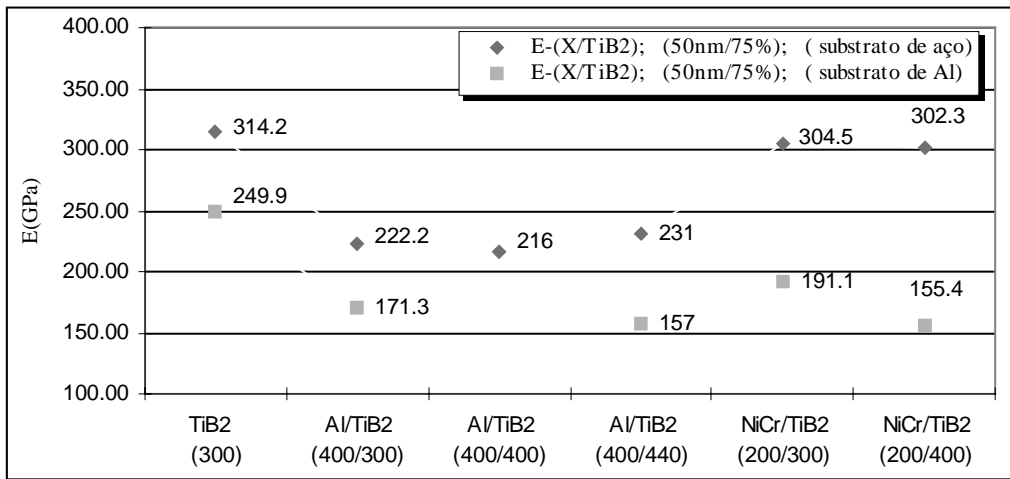


Figure 6. Resultados do módulo de elasticidade para os sistemas Al/TiB<sub>2</sub>, NiCr/TiB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub> depositados em substrato de aço e alumínio à pressão de deposição de 0.6Pa. Entre parênteses potência de deposição.

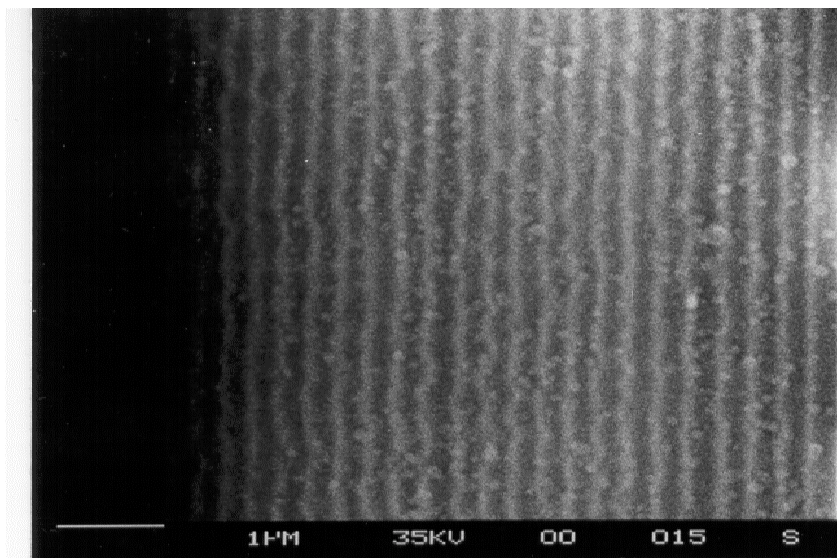


Figure 7. Revestimento de Al/TiB<sub>2</sub> depositado no substrato de alumínio para  $\lambda=200\text{nm}$  através da SEM análise.

## 5. CONCLUSÃO

O sistema de revestimento Al/TiB<sub>2</sub> apresenta valores de módulo de elasticidade inferiores aos previstos pela regra das misturas quando medidos por nanoindentação. No entanto, os valores de módulo de elasticidade dos revestimento de NiCr/TiB<sub>2</sub> são ligeiramente superiores aos previstos pela regra das misturas quando comparados com os revestimentos de TiB<sub>2</sub> produzidos nas mesmas condições de deposição.

Os revestimentos de X/TiB<sub>2</sub> aumentam a dureza global quando comparada com a dureza do substrato de alumínio atingindo valores de 15,72GPa para o sistema NiCr/TiB<sub>2</sub> e 18,86GPa para o sistema Al/TiB<sub>2</sub>. Em relação ao módulo de elasticidade o sistema NiCr/TiB<sub>2</sub> atinge valores de 304,5GPa quando depositado no substrato de aço (206GPa). Relativamente aos



revestimentos monocamadas em  $TiB_2$  verificou-se que a dureza global também aumenta quando comparada com o substrato de alumínio (26GPa) e o substrato de aço (27,3GPa). A mesma tendência também foi observada em relação ao módulo de elasticidade com valores de 249,9GPa para o substrato de alumínio e 314,2GPa para o substrato de aço.

Estes resultados mostram que a dureza e módulo de elasticidade dependem da estrutura em camadas dos revestimentos e do volume da camada de cerâmico que predomina no revestimento total.

## REFERÊNCIAS

- Brotzen, F.R., 1994, *Mechanical testing of thin films*, International Materials Reviews, vol.39, n.1, pp.24-45.
- Holleck, H., 1986, *Material selection for hard coatings*, Journal Vacuum Science Technology, vol.A4, n.6, pp.2661-2669.
- McColm, I.J., 1983, *Ceramic science for materials technologists*, pp.311-345.
- Hove, J.E.; Riley, W.C., 1965, *Modern ceramics: Some principles and concepts*, pp9-23.
- Lay, L., 1991, *Corrosion resistance of technical ceramics*, pp. 81-91.
- Matsubara, E.; Waseda, Y.; Takeda, S.; Taga, Y., 1990, *Structural study of  $TiB_2$  film by grazing incidence X-ray diffraction*, Thin Solid Films, vol.186, L33-L37.
- Nix, W.D., 1989, *Mechanical properties of thin films*, Metallurgical Transactions, 20A, pp.2217-2245.
- Oliver, W.C.; Pharr, G.M., 1992, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal Mater. Res., 7(6), pp.1564-1583.
- Pharr, G.M.; Oliver, W.C., 1992, *Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation*, M.R.S. Bulletin, vol.17, n.7, pp.28-33.
- Subramanian, C; Strafford, K.N.; Wilks, T.P.; Ward, L.P., 1996, *On the design of coating systems: Metallurgical and other considerations*, Journal of Materials Processing Technology, vol. 56, pp. 385-397.
- Vales Silva, M.F., Outubro 1998, *Multilayer  $TiB_2/X$  hard coatings by sputtering deposition*, Ph.D Thesis, Cranfield University, U.K.
- Wert, J.J.; Oppliger, S.J., 1992, *Influence of composition and processing parameters on mechanical properties and erosion response of Ni- $TiB_2$  coatings*, Materials Science and Technology, vol. 8, pp.825-835.

## Abstract

High technology application are so demanding in terms of power/weight ratio and lifetime that bulk materials components cannot fulfil the required properties. Consequently, surface engineering will continue to be a key technology in the development of improving wear, fatigue, corrosion and bio-compatibility of the materials. Attempts to improve the operating performance of hard coatings have been centered on the development of new types of matrix alloys, complex composition, metastable structures and multilayer coating design. The general concept of multilayer coatings design is nowadays well accepted and provides the ability to synthesise such materials for both Science and Technology with industrial applications. The motivation for using a multilayer coating design in the field of hard coatings is mainly to improve adhesion between film and substrate, to obtain wear-protective films with a low chemical reactivity and low friction, to increase the strength and hardness of the deposited film. In the last few years nanoindentation technique has been available for continuously measuring force and displacement during indentation. Such instruments allow mechanical properties of thin film to be determined. The aim of this paper is to use the

nanindentation technique, which is an appropriate method to measure elastic properties of metal/ceramic (X/TiB<sub>2</sub>) multilayer coatings, where X is the metal layer (Al and NiCr).

**Keywords:** Multilayer coatings, Sputtering, Nanoindentation