

Influência do teor de vanádio na estrutura e comportamento oxidativo de filmes finos de $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$

Luís Fernando Santos Sabino¹, Ronaldo Lima Rezende¹, Paula Larissa Lima Araújo¹, Iago Lemos Dias¹, Antônio Rocha Neto¹, Eduardo Kirinus Tentardini¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, Brasil (eng.mat.luis@outlook.com)

Resumo: Filmes finos de nitreto de cromo e vanádio ($\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$) foram depositados via técnica de magnetron sputtering, com o objetivo de verificar a influência do vanádio na morfologia e resistência à oxidação dos revestimentos. As imagens de MEV-FEG da seção-transversal e difratogramas de GIXRD demonstraram mudanças na morfologia de crescimento e na estrutura cristalina dos revestimentos com aumento do teor de V. Os ensaios de oxidação a 600 °C resultaram na oxidação de todos os revestimentos.

Palavras-chave: filmes finos; magnetron sputtering reativo; $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$; propriedades oxidativas; morfologia.

INTRODUÇÃO

Na indústria metalmecânica, peças e componentes operam em aplicações que exigem alta durabilidade. Em razão disso, o uso de revestimentos tem ganhado cada vez mais destaque, uma vez que estes melhoram o desempenho e aumentam a vida útil desses materiais.

Nesse contexto, filmes finos, especialmente de nitreto de cromo (CrN), se destacam nesse setor industrial devido às suas propriedades, como a inércia química e boas propriedades mecânicas (Berg et al., 1996; Mayhorfer et al., 2001; Ahn et al., 2002).

Contudo, mesmo apresentando altos valores de dureza, revestimentos de CrN tendem a oxidar quando expostos a temperaturas na ordem de 600 °C, formando o composto Cr_2O_3 , o que compromete seu desempenho em aplicações de alta temperatura (Lin et al., 2008; Khamse e Araghi, 2016; Chang et al., 2019)

Com objetivo de solucionar este problema, a incorporação de um terceiro elemento químico à matriz tem se mostrado uma estratégia viável, sendo o vanádio (V) um dos principais a ser empregado. Estudos anteriores demonstraram que o sistema ternário $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ apresentou variações na dureza, a depender do teor de vanádio, e redução do coeficiente de atrito quando comparados ao CrN puro (Uchida et al., 2004; Aissani et al., 2018; Kuprin et al., 2022).

Entretanto, embora existam estudos sobre esse revestimento e tenham sido verificados melhorias nas propriedades decorrentes da adição do vanádio ao sistema, ainda há uma lacuna na literatura acerca de

investigações quanto aos efeitos desse elemento na morfologia e nas propriedades oxidativas quando adicionado em altas concentrações (acima de 30 at.% V).

Diante do exposto, o presente trabalho visa depositar filmes finos de $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ em teores médios e altos de vanádio, $0,5 < x < 0,7$, por magnetron sputtering reativo (RMS) avaliando a microestrutura e resistência à oxidação em alta temperatura (600 °C). Para isso, os revestimentos depositados foram caracterizados por espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), difração de raios X de ângulo rasante (GIXRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes finos de $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ foram depositados utilizando um equipamento modelo *Orion 5-HV Sputtering System*, equipado com um porta-amostras giratório com a velocidade angular empregada de 10 rpm. Foram utilizados dois alvos, V e Cr, ambos possuindo 99,9% de pureza, com uma distância de trabalho de 100 mm em relação aos substratos e conectados em fontes de corrente contínua (DC) e radiofrequência (RF), respectivamente.

Como substratos foram utilizados *wafers* de silício monocristalino para todas as técnicas de caracterização. Todos os substratos passaram por um processo de limpeza em banho ultrassônico em acetona por 30 min antes de serem utilizados.

Na deposição destes revestimentos, todos os parâmetros foram mantidos constantes, com exceção da potência aplicada ao alvo de V. Sendo estes: pressão base 3×10^{-5} Pa, pressão de trabalho 4×10^{-1} Pa e tempo de deposição de 30 min. Além disso, outros parâmetros estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de deposição.

Amostras	Potência alvo V (W):	Potência alvo Cr (W):	Razão Ar/N ₂ (sccm)
Cr _{0,50} V _{0,50} N	30	50	19/2
Cr _{0,39} V _{0,61} N	60	50	19/2
Cr _{0,30} V _{0,70} N	90	50	19/2

As análises da composição obtidas por espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas utilizando o equipamento HITACHI TM 3000.

Análises microestruturais e identificação das fases presentes foram investigadas a partir da técnica de GIXRD, utilizando um equipamento Shimadzu XRD-6000 (30 kV e 30 mA, radiação Cu-K α , $\lambda = 0,154$ nm), ângulo de incidência de 1°, passo de 0,02°, velocidade de varredura de 2°/min e intervalo 2 θ variando de 30° a 80°.

As imagens de microscopia MEV-FEG da superfície e seções transversais dos filmes finos foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, modelo MEV-FEG ZEISS AURIGA 40.

Os ensaios de oxidação foram realizados em um forno de resistência elétrica, do tipo mufla, modelo JUNG LF00612. As amostras foram expostas às temperaturas de 600 °C por um período de 60 min em atmosfera ambiente, a uma taxa de aquecimento de 10°/min. Em seguida, a morfologia das amostras foi analisada por MEV utilizando-se o equipamento JEOL JCM 5700 (5kV e aumento de 1000x).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)

As análises de EDS foram realizadas para determinar os teores de Cr e V nos revestimentos. Os espectros estão apresentados na Figura 1 (a-c).

A partir dos espectros de EDS foram identificados a presença de Cr e V provenientes da composição das amostras depositadas. O nitrogênio (N), por ser um elemento químico leve, não pôde ser identificado por meio desta técnica.

À medida que há o aumento da potência aplicada ao alvo de V, observa-se um crescimento no pico do vanádio, o que indica aumento do teor do elemento químico nas amostras.

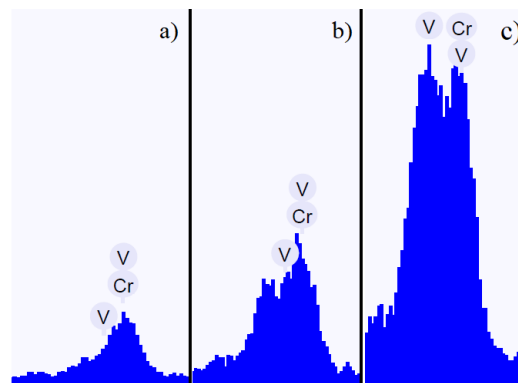


Figura 1. Espectros de EDS das amostras Cr_{1-x}V_xN depositados com as potências no alvo de vanádio de a) 30 W, b) 60 W e c) 90 W.

A Tabela 2 mostra a composição em porcentagem atômica (at.%) e a nomenclatura associada à cada amostra.

Tabela 2. Composição química determinada por EDS.

Nomenclatura	Cr (at.%)	V(at.%)
Cr _{0,50} V _{0,50} N	50,3	49,7
Cr _{0,39} V _{0,61} N	38,7	61,3
Cr _{0,30} V _{0,70} N	29,8	70,2

Análise da morfologia de crescimento dos revestimentos

Com o intuito de analisar a morfologia dos filmes finos depositados, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) das superfícies e das seções transversais das amostras como depositadas (CD). A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas da seção transversal de cada revestimento.

Na Figura 2a, observa-se que a amostra Cr_{0,50}V_{0,50}N apresenta uma microestrutura densa e compacta, sem a presença evidente de grãos refinados ou crescimento colunar.

Ao examinar a morfologia de crescimento do filme Cr_{0,39}V_{0,61}N (Figura 2b), nota-se uma semelhança com a microestrutura a amostra Cr_{0,50}V_{0,50}N. Percebe-se que a elevação do teor de vanádio para 61 at.% não resultou em grandes mudanças na morfologia, ainda apresentando uma estrutura densa, com pouca evidência de refinamento de grão.

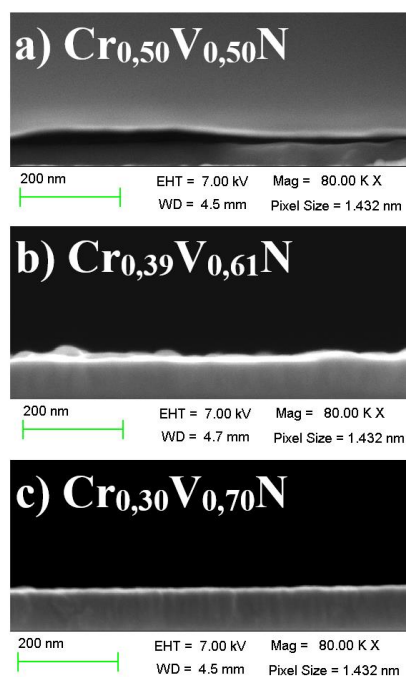


Figura 2. MEV-FEG da seção transversal das amostras CD.

Por outro lado, ao avaliar a morfologia da amostra $\text{Cr}_{0,30}\text{V}_{0,70}\text{N}$ (Figura 2c), repara-se que o crescimento colunar se torna mais evidente quando o teor de V atingi 70 at.%. Pode-se atribuir que as mudanças microestruturais neste sistema possuem uma dependência direta com a quantidade de V presente nos revestimentos.

Além disso, as micrografias também permitiram a estimativa da espessura dos filmes CD. Notou-se que a espessura das amostras foi da ordem de 80 nm para todas as composições. Esta pequena espessura pode ser atribuída ao curto tempo de deposição adotado (30 min).

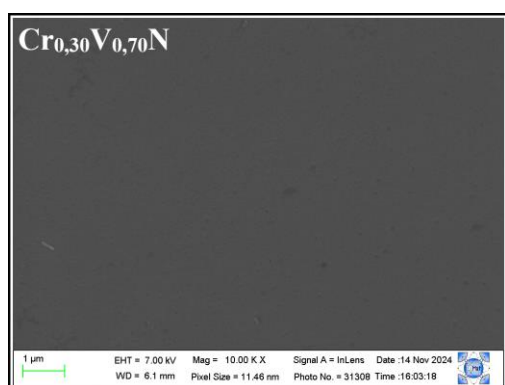


Figura 3. MEV-FEG superficial da amostra $\text{Cr}_{0,30}\text{V}_{0,70}\text{N}$ como depositada.

Por fim, foi avaliada a topografia de todas as composições. Entretanto, não foram constatadas mudanças superficiais na morfologia de crescimento

em nenhum dos teores de vanádio empregados. Por conta disso, para ilustrar a morfologia superficial de todas as amostras, apenas a micrografia do revestimento de $\text{Cr}_{0,30}\text{V}_{0,70}\text{N}$ (Figura 3) foi exibida.

Difração de raios X de ângulo rasante das amostras como depositadas (CD)

A fim de analisar as estruturas cristalinas dos filmes finos como depositados, foram realizadas análises de GIXRD. Os difratogramas estão presentes na Figura 4.

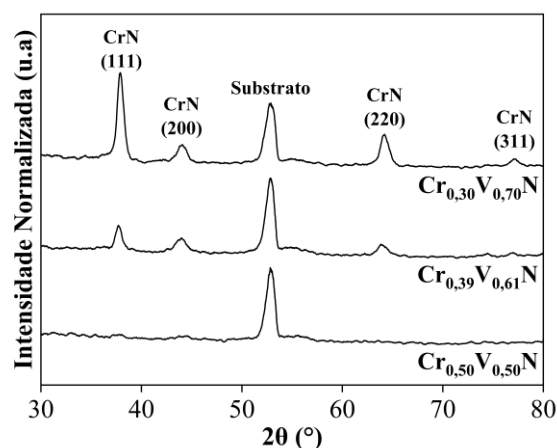


Figura 4. GIXRD das amostras CD.

Inicialmente, ao se avaliar a amostra de $\text{Cr}_{0,50}\text{V}_{0,50}\text{N}$, observa-se a ausência de picos difração ao longo da análise trazendo um caráter amorfo à amostra. Esse comportamento pode estar associado a dois fatores: (i) às potências aplicadas nos alvos de Cr e V durante a deposição e/ou (ii) ao crescimento competitivo entre duas fases diferentes, CrN e VN.

Com base na primeira hipótese, considera-se que a baixa potência tenha resultado em menor energia cinética dos átomos, o que, por conseguinte, reduziu a mobilidade atômica durante a formação do revestimento. Essa mobilidade limitada pode ter comprometido a organização atômica e morfologia, favorecendo a formação de uma estrutura amorfa e densa, conforme observado nas análises GIXRD e MEV-FEG (Figura 2a), respectivamente, além de ser um comportamento já descrito na literatura (Zhou et al., 2020; Du et al., 2020).

Por outro lado, ao se considerar a hipótese do crescimento competitivo entre as duas fases de nitretos, esse comportamento já foi reportado em sistemas como TiAlN , nos quais a adição do alumínio no TiN acima de 60%, resultou amorfização da estrutura (Liu et al., 2019; Man et al., 2004).

Em relação à amostra $\text{Cr}_{0,39}\text{V}_{0,61}\text{N}$, observa-se que, com o aumento do teor de vanádio, surgem picos característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada do nitreto de vanádio (CFC-VN) (PDF-25-1252). Entretanto, a baixa intensidade desses picos de difração, aliada à ausência de um plano preferencial de crescimento bem definido, sugere a formação de um revestimento com reduzido grau de cristalinidade. Essas características estruturais são corroboradas pela micrografia apresentada na Figura 2b, na qual se observa uma morfologia pouco definida, compatível com a formação de um revestimento com baixa cristalinidade e sem orientação preferencial de crescimento.

Ao avaliar o revestimento de $\text{Cr}_{0,30}\text{V}_{0,70}\text{N}$, percebe-se um aumento no grau de cristalinidade da amostra, evidenciado pelo crescimento da intensidade dos picos atribuídos ao VN. Além disso, nota-se o desenvolvimento de um plano preferencial de crescimento (111), tipicamente associado a uma orientação estrutural com baixa energia de deformação (Kumar et al., 2009; Freitas et al., 2015).

Essa textura de crescimento é característica de filmes finos obtidos por PVD, em razão da elevada concentração de defeitos e à baixa mobilidade atômica durante a formação dos revestimentos. Esses fatores promovem distorções no retículo cristalino, favorecendo o desenvolvimento de grãos com orientação preferencial (111), uma vez que esse plano possui uma menor energia de deformação e, consequentemente, contribui para uma redução da energia total do sistema.

Além disso, ao retornar à Figura 2c, nota-se que o revestimento desenvolve uma microestrutura de crescimento com característica colunar. Este comportamento está relacionado ao crescimento de grãos alongados na direção normal ao plano do substrato e é típica de cristais que se desenvolvem com a textura (111) (Kumar et al., 2009; Freitas et al., 2015).

Por fim, vale ressaltar que, em todas as amostras, há a presença de um pico intenso corresponde ao substrato de silício (Si), que se deve à pequena espessura das amostras e ao ângulo de incidência utilizado na análise (1°).

Difração de raios X de ângulo rasante das amostras oxidadas

Após submeter as amostras ao ensaio de oxidação à 600°C , estas foram analisadas novamente por GIXRD com intuito de verificar alterações microestruturais após o teste. Os padrões de difração estão presentes na Figura 5.

Em relação a amostra $\text{Cr}_{0,50}\text{V}_{0,50}\text{N}$, o padrão de difração exibiu alguns picos de baixa intensidade característicos do óxido de cromo (Cr_2O_3) e do óxido de vanádio (V_xO_y) (Lin et al., 2008; Horiuchi et al., 1976; Sklover et al., 1996). A presença desses óxidos indica mudanças estruturais no revestimento, possivelmente relacionadas à substituição do nitrogênio por oxigênio no reticulado, resultando na formação de óxidos. Esse comportamento já foi reportado na literatura em outros sistemas de nitretos de metais de transição (Chen et al., 2016; Chang et al., 2015; Mayrhofer et al., 2001).

Além disso, a baixa intensidade desses picos de óxidos pode indicar que o revestimento pode ter apresentado uma resistência à oxidação.

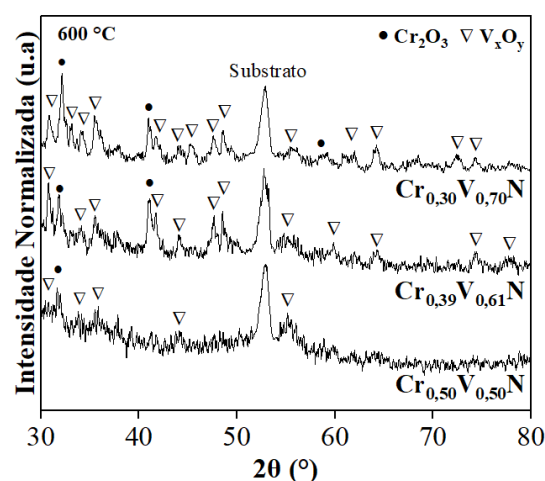


Figura 5. GIXRD das amostras oxidadas à 600°C .

Ao analisar os padrões de difração da amostra com 61 at.% de V, nota-se que os picos referentes ao VN não foram preservados após ensaios de oxidação. Em vez disso, observa-se um aumento na intensidade dos picos associados ao óxido de cromo e aos óxidos de vanádio ao longo de todo o difratograma.

Por fim, para o filme de $\text{Cr}_{0,30}\text{V}_{0,70}\text{N}$, novamente não foi constatada a presença dos picos de nitreto de vanádio. Nota-se, ainda, o surgimento de novos picos atribuídos aos óxidos de vanádio, bem como o aumento da intensidade dos picos relativos aos óxidos de cromo e vanádio já identificados nas amostras anteriores, o que indica uma oxidação completa do revestimento.

Avaliação da integridade dos revestimentos pós ensaio de oxidação

A Figura 6 apresenta as imagens de MEV obtidas após os ensaios de oxidação a 600°C , com o objetivo de avaliar a integridade dos filmes submetidos a essa temperatura.

Na Figura 6a, apresenta-se a imagem de MEV da amostra $\text{Cr}_{0,50}\text{V}_{0,50}\text{N}$ após o ensaio de oxidação. Nela, observa-se a presença de uma região central composta por bastonetes em forma de agulha, estrutura atribuída à oxidação seletiva do nitreto de vanádio (Zhou et al., 2004). Contudo, ao se avaliar outras regiões da superfície, notou-se que o revestimento, de modo geral, não sofreu uma degradação completa, apresentando apenas áreas localizadas com essa morfologia oxidada. Esses resultados indicam que o filme possui uma certa resistência ao processo de oxidação a 600 °C, o que corrobora com os dados do tópico de GIXRD das amostras oxidadas.

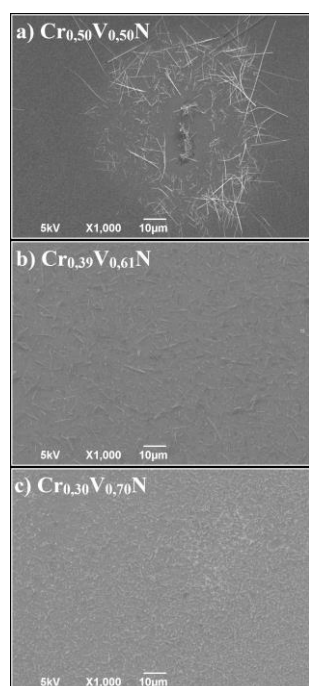


Figura 6. MEV superficial das amostras oxidadas à 600 °C.

Por outro lado, as imagens mostram que, com o aumento do teor de V para 61% (Figura 6b), além dos bastonetes, os quais estão mais homogêneos e espessos, observa-se um aumento da rugosidade superficial, indicando uma intensificação do processo de oxidação do revestimento. Acredita-se que o aumento da rugosidade seja decorrente da substituição do nitrogênio pelo oxigênio, processo no qual ocorre difusão de N_2 em direção à superfície. Esse gás pode ficar confinado no interior do revestimento, gerando pontos de pressão e, consequentemente, resultando em uma topografia irregular.

Por fim, para a amostra $\text{Cr}_{0,30}\text{V}_{0,70}\text{N}$, observa-se um perfil semelhante ao da amostra anterior. No entanto, há uma maior coalescência dos bastonetes de V_xO_y ao longo de toda a superfície do revestimento, o que está em concordância com a presença dos inúmeros picos vistos no difratograma (Figura 5). Além disso,

percebe-se uma rugosidade superficial mais acentuada, provavelmente associada à intensificação da liberação de nitrogênio resultante do processo de oxidação do filme fino.

CONCLUSÃO

A partir das investigações apresentadas, é possível concluir que:

- As imagens de MEV-FEG revelaram que a adição de 50 e 61 at.% de vanádio resultou em uma morfologia densa em ambas as amostras. Por outro lado, com 70 at.% de V, observa-se uma evolução estrutural para uma morfologia com grãos mais refinados e colunares. Em relação à superfície das amostras, a caracterização não evidenciou mudanças com o aumento gradual do elemento ternário na composição.
- Os resultados de GIXRD das amostras como depositadas indicaram que houve uma evolução gradual da microestrutura, que inicialmente apresentava características amorfas, para uma estrutura com maior cristalinidade à medida que o teor de V foi aumentado. Sugere-se que as mudanças morfológicas e microestruturais estejam associadas à baixa potência aplicada aos alvos, a qual resultou em baixa mobilidade atômica e, consequentemente, favoreceu a amorfização e o desenvolvimento do plano (111) como orientação preferencial.
- Em relação ao GIXRD das amostras oxidadas, observou-se a formação de óxido de cromo (Cr_2O_3) e óxidos de vanádio (V_xO_y) em todas as amostras. Esse comportamento indica mudanças estruturais nos revestimentos, atribuída à substituição do nitrogênio por oxigênio, levando à formação de óxidos.
- Ao avaliar a integridade dos revestimentos, verificou-se que a amostra $\text{Cr}_{0,50}\text{V}_{0,50}\text{N}$ apresentou oxidação seletiva do nitreto de vanádio, com formação de estruturas semelhantes a agulhas. Entretanto, os revestimentos $\text{Cr}_{0,39}\text{V}_{0,61}\text{N}$ e $\text{Cr}_{0,30}\text{V}_{0,70}\text{N}$ apresentaram a formação de bastonetes uniformemente distribuídos ao longo de toda a superfície da amostra. Além disso, notou-se um aumento da rugosidade superficial, atribuída à liberação de nitrogênio e sua difusão para superfície do revestimento. De maneira geral, ao comparar as integridades superficiais das amostras, o aumento do teor de vanádio resultou numa piora na resistência à oxidação.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à UFRN pelas análises de MEV-FEG e ao CLQM-UFS pelas análises de EDS. Este trabalho teve o apoio do CNPq, CAPES e FAPITEC/SE.



REFERÊNCIAS

- AHN, S. H. et al., **A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method.** *Surface and Coatings Technology*, v. 150, p. 319–326, 2002.
- AISSANI, L. et al., **Structural Mechanical and Tribological Behavior of Reactive Sputtered Cr-N and Cr-V-N Films.** *Diffusion Foundations*, v. 18, p. 27–34, 2018.
- BERG, G. et al., **Development of chromium nitride coatings substituting titanium nitride.** *Surface and Coatings Technology*, v. 86–87, p. 184–191, 1996.
- CHANG, L.-C. et al., **Mechanical properties and oxidation behavior of Cr-Si-N coatings.** *Coatings*, v. 9, n. 8, p. 528, 2019.
- CHANG, L.-C. et al., **Mechanical properties and oxidation resistance of reactively sputtered Ta1 – xZrxNy thin films.** *Surface & Coatings Technology*, v. 280, p. 27–36, 2015.
- CHEN, Y. I. et al., **Oxidation resistance and mechanical properties of Ta-Al-N coatings.** *Surface and Coatings Technology*, v. 303, pp. 41–47, 2016.
- DU, J. et al., **Enhancement of magnetic properties by adjusted structure in Fe nanocrystalline films via annealing and applying high magnetic field at different film-formation stages.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 495, p. 16585761, 2020.
- FREITAS, F. G. R. et al., **Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering.** *Materials Research*, v. 18, pp. 30–34, 2015.
- HORIUCHI, H. et al., **Crystal structures of V_nO_{2n-1} ($2 \leq n \leq 7$).** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 407–424, 1976.
- KHAMSEH, S. e ARAGHI, H., **A study of the oxidation behavior of CrN and CrZrN ceramic thin films prepared in a magnetron sputtering system.** *Ceramics International*, v. 42, n. 8, p. 9988–9994, 2016.
- KUMAR, A. et al., **Effect of crystallographic orientation of nanocrystalline TiN on structural, electrical and mechanical properties of TiN/NiTi thin films.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 479, p. 166–172, 2009.
- KUPRIN, A. S. et al., **Structural, mechanical and tribological properties of Cr-V-N coatings deposited by cathodic arc evaporation.** *Tribology International*, v. 165, p. 107246, 2022.
- LIN, J. et al., **A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses.** *Surface & Coatings Technology*, v. 202, p. 3272–3283, 2008.
- LIU, S. et al., **Modeling of metastable phase formation for sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films.** *Acta Materialia*, v. 165, p. 615–625, 2019.
- MAN, B.Y. et al., **Microstructure, oxidation and H_2 -permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique.** *Surface and Coatings Technology*, v. 180–181, p. 9–14, 2004.
- MAYRHOFER, P. H. et al., **Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings.** *Surface and Coatings Technology*, v. 146 – 147, p. 222–228, 2001.
- MAYRHOFER, P. H. et al., **Microstructure and mechanical thermal properties of CrN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering.** *Surface and Coatings Technology*, v. 142–144, p. 78–84, 2001.
- SHKCLOVER, V. et al., **Crystal structure of the product of Mg^{2+} insertion into V_2O_5 single crystals.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 123, n. 2, p. 317–323, 1996.
- UCHIDA, M. et al., **Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method.** *Surface and Coatings Technology*, v. 177–178, p. 627–630, 2004.
- ZHOU, C. et al., **Effect of the Sputtering Power on the Structure, Morphology and Magnetic Properties of Fe Films.** *Metals*, v. 10, p. 896, 2020.
- ZHOU, Z. et al., **Oxidation behaviour of nanoscale $TiAlNiVN$ multilayer coatings.** *Surface and Coatings Technology*, v. 177–178, p. 198–203, 2004.