Influência da dopagem de Cr na microestrutura e na resistência à oxidação de filmes finos de $Nb_{1-x}Cr_xN$

Joao Carlos de Jesus Santos[1], Paula Larissa Lima Araújo[1], Ronaldo Lima Rezende[1], Luís Fernando Santos Sabino[1], Eduardo Kirinus Tentardini[1]

[1]Departamento de Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, Brasil (jcarlosengmec@gmail.com)

Resumo: Filmes finos de nitreto de nióbio e cromo (Nb1-xCrxN) foram depositados através de magnetron sputtering com o objetivo de avaliar a influência da dopagem de cromo na resistência à oxidação dos revestimentos a partir de sua morfologia. As imagens obtidas via MEV-FEG apresentaram o processo de oxidação do filme fino de NbN estequiométrico e a melhoria da resistência à oxidação após a adição de cromo quando os revestimentos foram submetidos ao ensaio de oxidação em temperatura de 500° C. Os difratogramas de GIXRD demonstraram que a estrutura cristalina dos revestimentos não foi alterada após a adição do elemento dopante.

Palavras-chave: filmes finos; $Nb_{1-x}Cr_xN$**;** resistência à oxidação; *magnetron sputtering;* nitreto de cromo.

INTRODUÇÃO

Filmes finos têm sido utilizados em diversas aplicações industriais devido às suas boas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Esses revestimentos atuam modificando a superfície de peças e de componentes, aumentando a vida útil deles. Nesse sentido, os revestimentos de nitretos de metais de transição acabam se destacando por reunir as boas propriedades desejadas na indústria metalmecânica (FENKER et al., 2003; KIM et al., 2004).

Entre os nitretos de metais de transição mais pesquisados na literatura, o nitreto de nióbio (NbN) se destaca em aplicações que demandam desempenho mecânico, uma vez que possuem elevada dureza, podendo atingir 20 GPa, resistência ao desgaste e estabilidade química (WANG et al., 2009; SINGH et al., 2011). Porém, o NbN possui temperatura de oxidação em torno de 400 °C sendo esta relativamente baixa para diversas aplicações industriais (BARSHILIA et al., 2006; NEDFORS et al., 2014). Nesse contexto, estratégias são adotadas para mitigar esse problema, sendo uma delas a adição de um elemento ternário à composição química dos revestimentos, como por exemplo o cromo, muito utilizado para obter melhorias na resistência à oxidação em outros sistemas, como o nitreto de titânio e alumínio (TiAlN) e o nitreto de alumínio e cromo (AlCrN) que obtiveram melhorias na resistência à oxidação e na estabilidade térmica devido a adição de Cr (SUBRAMANIAN, B. et al., 2011; PALDEY, S. et al., 2003).

Entretanto, em relação a filmes finos de NbCrN, não são encontrados trabalhos que tragam informações relacionadas às análises da microestrutura, da morfologia superficial e da estabilidade térmica desses revestimentos.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo analisar a influência da adição de Cr em filme fino de NbN e comparar a estrutura e resistência à oxidação do NbCrN com o filme fino de NbN estequiométrico. O intuito é analisar se o teor de 10% de dopagem do filme fino já será suficiente para induzir o mecanismo de proteção da superfície, já que a dopagem nessa proporção resultou em superioridade de resistência oxidativa quando adicionado como elemento ternário em filmes de AlN e de ZrN (LIN et al., 2008; KHAMSEH et al., 2016).

Para isso, os filmes finos de NbN e de NbCrN foram depositados através da técnica de *magnetron sputtering*. Em sequência, os filmes foram caracterizados por espectroscopia de retroespalhamento Rutheford (RBS), por difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) e por microscopia eletrônica de varredura em alta resolução com emissão de campo (MEV-FEG). Posteriormente, os filmes foram submetidos a ensaios de oxidação em temperatura de 500 °C. Por fim, a integridade superficial das amostras foi analisada através de MEV.

MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes finos de NbN e de NbCrN com teor de 10% de Cr foram depositados em substratos de grafite e wafers de silício monocristalino (100) através da técnica de *magnetron sputtering* reativo. O equipamento utilizado para deposição foi o AJA Orion 5-HV *Sputtering System* utilizando-se alvos de Nb e Cr, ambos com pureza de 99,9 %, em fontes de corrente contínua (DC) e de radiofrequência (RF), respectivamente.

Os substratos foram limpos em banho ultrassônico por 15 minutos em acetona. Os parâmetros utilizados para deposição dos filmes finos consistiram em uma pressão base de 3×10^{-5} Pa e a pressão de trabalho foi de 4×10^{-1} Pa.

O fluxo dos gases argônio e nitrogênio foi de 14/7 sccm, e o tempo de deposição foi de 90 minutos. Nas deposições dos filmes finos submetidos às análises por RBS o tempo utilizado foi de 15 min.

Na tabela 1 estão apresentadas as nomenclaturas e as potências aplicadas para obtenção das amostras de NbN estequiométrico e da amostra com adição de cromo $Nb_{90}Cr_{10}N$ (10% de Cr).

Tabela 1. Potências de deposição dos filmes finos.

Nomenclatura	**Potência nos alvos**	
	Nb (W)	**Cr (W)**
NbN	100	-
$Nb_{90}Cr_{10}N$	100	40

Para a análise da composição química dos filmes depositados, foi realizada a técnica de RBS em um equipamento Tandetron de 3 MeV utilizando-se uma energia de feixe de 1200 KeV.

As estruturas cristalinas e as fases presentes nos revestimentos foram analisadas por GIXRD, empregando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000. As medidas foram realizadas com velocidade de varredura de 1°/min, passo angular de 0,02°, ângulo de incidência de 1,5°, sob condições de 40 kV e 30 mA.

A análise da morfologia superficial e da seção transversal dos revestimentos como depositados foram realizadas por meio de MEV-FEG, empregando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução Zeiss modelo Auriga 40.

Em seguida, os ensaios de oxidação foram realizados em um forno de resistência elétrica de modelo JUNG LF00612. A temperatura empregada no ensaio foi de 500 °C sob um tempo tratamento de 30 min com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Por fim, foram realizadas análises de MEV para verificar a integridade dos filmes finos com e sem a adição de cromo após o ensaio de oxidação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS)

As análises de RBS foram realizadas visando quantificar os teores dos elementos que compõem os filmes de NbCrN, além de verificar a estequiometria do NbN. A Figura 1 apresenta os espectros de RBS das amostras de NbN e de $Nb_{90}Cr_{10}N$.

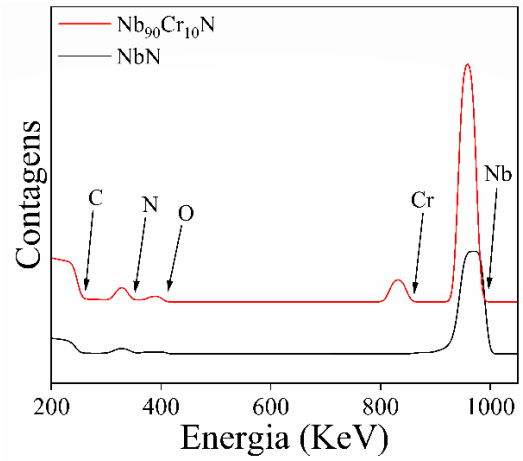

Figura 1. Espectros obtidos por RBS das amostras de NbN e de NbCrN.

De acordo com os resultados demonstrados na Figura 1, evidenciam-se a presença de carbono, associado ao substrato de grafite, e de nióbio, cromo e nitrogênio, proveniente dos filmes finos. Observou-se, ainda, o oxigênio como contaminante do filme. Esse contaminante pode ser proveniente de partículas residuais de elementos como O_2 e H_2O presentes na câmara de vácuo. Apesar de serem realizados ciclos de aquecimento da câmara e vácuo, a contaminação por oxigênio ocorre comumente em produção de filmes finos a base de nitretos por *magnetron sputtering* reativo (NETO et al., 2018).

A partir dos espectros de RBS foi possível simular os teores dos elementos, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração dos revestimentos obtidos pelo RBS.

Amostras	Nb (at.%)	Cr (at.%)	N (at.%)
NbN	49,0	-	51,0
$Nb_{90}Cr_{10}N$	35,7	9,5	54,8

A Tabela 2 traz as concentrações obtidas para o Nb, para o Cr e para o N, padrão empregado em trabalhos sobre de deposição de filmes finos. O oxigênio na curva de RBS apresentada na Figura 1 é comumente presente como contaminante na produção de revestimentos através do processo de *sputtering*. De acordo com a literatura, a presença de percentuais baixos desse elemento não provocou alterações nas propriedades oxidativas de filmes finos de nitretos de metais de transição (ZHANG et al., 2005), e por isso não foram incluídos no trabalho. Após análise de RBS, novas amostras foram depositadas para as demais caracterizações.

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

Para verificar as estruturas cristalinas dos filmes depositados foram realizadas análises de GIXRD de amostras depositadas sobre substrato de Si monocristalino. A Figura 2 apresenta os resultados de difração de raios X dos filmes finos depositados.

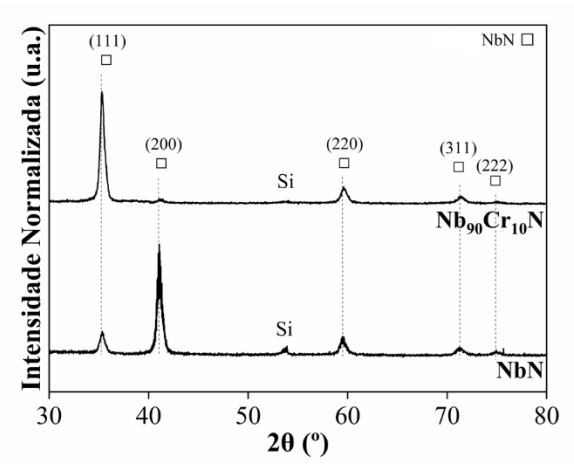

Figura 2. GIXDR dos filmes finos de NbN e $Nb_{90}Cr_{10}N$.

A partir do resultado de DRX é possível identificar que o filme fino de NbN estequiométrico possui estrutura tipo NaCl com os picos característicos nos planos (111), (200) e (220) (PDF-38-1155). Na amostra de NbN o crescimento ocorre com orientação preferencial no plano (200) como observado em trabalhos anteriores por (ZENG et al., 2003; CANSEVER et al., 2007). Como o NbN possui estrutura tipo NaCl, o crescimento se dá no plano preferencial (200) por ser o plano que possui menor energia de superfície, já que a orientação de crescimento do filme busca atingir um equilíbrio onde a energia total seja a menor possível (ZHAO et al., 1997).

Para a amostra de $Nb_{90}Cr_{10}N$ é apresentado um perfil semelhante ao da amostra de NbN, com os mesmos padrões de difração. Entretanto, observa-se uma mudança no plano preferencial de crescimento, agora sendo o plano (111). Quanto a isso, Pelleg et al. (1991) descrevem a energia de deformação como fator predominante na mudança de orientação de plano preferencial de crescimento cristalográfico de (200) para (111). Diferentemente do critério de menor energia de superfície, responsável pelo plano preferencial de crescimento do NbN. Assim, para minimizar a tensão acumulada, a orientação do crescimento preferencial cristalográfico se altera.

Ainda no gráfico, nota-se que as duas amostras apresentam um pico de Si em seus padrões de difração, esse pico se refere ao substrato de silício monocristalino utilizado para a deposição dos filmes finos analisados via GIXDR.

Análise da morfologia dos revestimentos depositados

As análises de MEV-FEG das amostras foram feitas para avaliar a integridade superficial e a morfologia de crescimento dos filmes por meio de imagens da superfície e da seção transversal, respectivamente. A Figura 4 ilustra a superfície da amostra de NbN como depositada (CD).

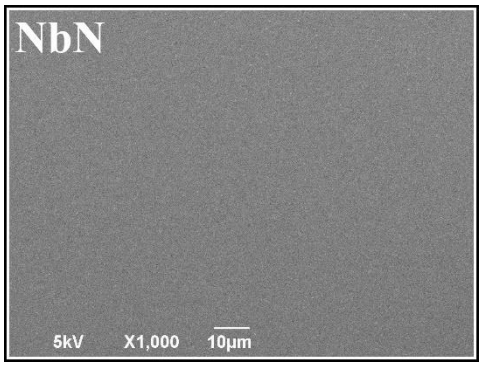

Figura 4. Imagem da superfície da amostra de NbN como depositada obtida via MEV.

A partir da Figura 4, observa-se que a amostra de NbN apresentou uma superfície uniforme, sem a presença de defeitos visíveis como bolhas, desprendimento do filme ou trincas. O revestimento dopado com Cr apresentou comportamento semelhante e por isso a sua imagem não foi incluída.

Quanto ao MEV-FEG da seção transversal, na Figura 5 está presente a imagem obtida para a amostra NbN CD.

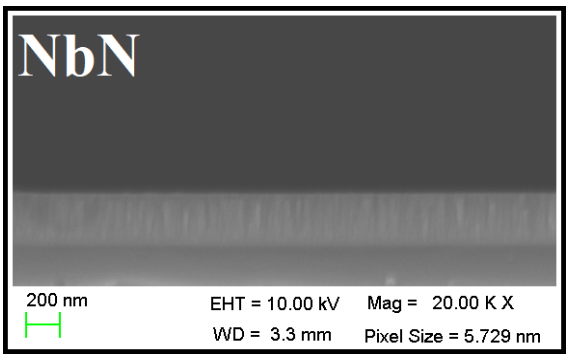

Figura 5. MEV-FEG da seção transversal da amostra de NbN CD.

Analisando a Figura 5, observa-se que a amostra de NbN CD apresenta uma microestrutura característica de grãos colunares, a qual é comum para filmes finos de nitretos de metais de transição obtidos por técnicas de PVD. Na Figura 6, por sua vez, está presente a imagem de MEV-FEG referente a amostra com 10 at.% de Cr adicionado.

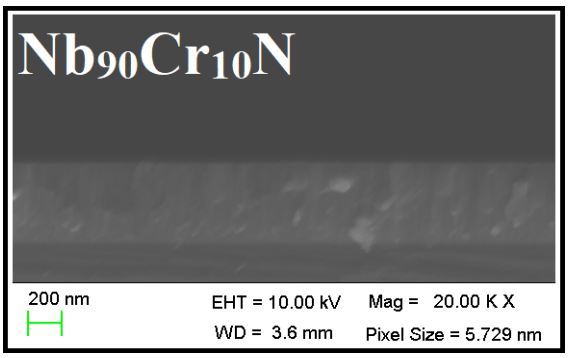

Figura 6. MEV-FEG da seção transversal da amostra de $Nb_{90}Cr_{10}N$ CD.

Pela Figura 6, percebe-se que a microestrutura com grãos colunares foi mantida, indicando que a adição de 10 at.% de Cr não foi suficiente para promover mudanças microestruturais no revestimento. Contudo, observa-se um aumento evidente na espessura do filme fino quando comparado à amostra de NbN. Esse comportamento ocorre devido a utilização de dois alvos para produção dessa amostra, em que, além dos 100 W aplicado ao alvo de Nb, também foram aplicados 40 W ao alvo de Cr. Consequentemente, houve um aumento na taxa de deposição do material, resultando em um filme de maior espessura, uma vez que o tempo de deposição foi mantido o mesmo.

Análise da morfologia dos filmes pós ensaio de oxidação

Na literatura é visto que a oxidação do NbN ocorre em aproximadamente 400 °C (WEN et al., 2013; NEDFORS et al., 2014). Por isso, a temperatura utilizada para o processo de oxidação da amostra com dopagem de Cr foi de 500° C para avaliação durante a pesquisa. Depois de realizada a caracterização microestrutural dos filmes finos como depositados, a morfologia dos filmes finos foi analisada através da análise por MEV.

Na figura 7 está representada a imagem obtida via MEV da superfície da amostra de NbN oxidada à temperatura de 500 °C.

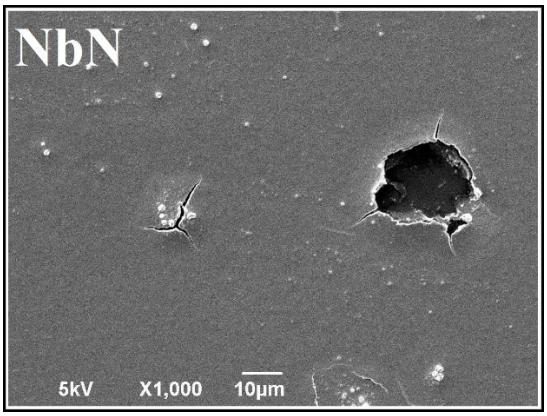

Figura 7. MEV da amostra superficial de NbN oxidada à 500 °C.

Ao analisar a Figura 7, é possível perceber que ocorreu a oxidação do filme fino de NbN, como já era esperado. A presença de formação de bolhas e o desprendimento total do filme fino em determinadas regiões confirmam o processo oxidativo sofrido para a amostra quando submetida à temperatura de 500 °C. Esse mecanismo de reação de oxidação ocorre mediante liberação de gás nitrogênio, que fica retido nas regiões mais externas do filme fino formando bolhas. Ao passo que as bolhas se rompem, o substrato passa a estar em contato com o meio oxidante após a transformação de NbN em Nb_2O_5 (NETO et al., 2018; FONTALVO et al., 2007).

Na Figura 8 é mostrado a imagem da amostra de $Nb_{90}Cr_{10}N$ oxidada à temperatura de 500 °C.

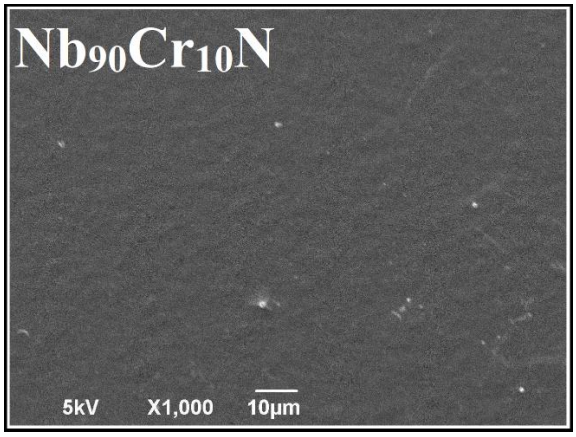

Figura 8. MEV da amostra de $Nb_{90}Cr_{10}N$ oxidada à 500 °C.

Este filme não apresentou bolhas, apesar de serem visíveis pontos claros que sugerem o início de formação de óxidos superficiais. Desse modo, a presença do teor de 10 % de Cr na amostra contribuiu para a estabilidade da integridade superficial do filme fino.

Pode-se inferir que o cromo atuou como principal agente de defesa química do filme fino. Como visto em alguns trabalhos sobre oxidação de CrN, o mecanismo de proteção em situações de exposição a altas temperaturas é baseado na formação de uma fina camada de óxido de cromo Cr_2O_3 que atua como barreira física ao reduzir a difusão de oxigênio para o interior do filme fino (KHAMSEH et al., 2016). No caso deste trabalho, ao passo que a entrada de oxigênio é impedida, o nióbio não sofre oxidação acelerada. Desse modo, a formação de Nb_2O_5 é evitada, pois se diminui a quebra de ligações de nitrogênio e o acúmulo de gás N_2 responsável posteriormente pela formação de bolhas superficiais. (NETO et al., 2018). Assim, o filme dopado manteve a integridade de sua superfície mais preservada.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, seguem as conclusões:

- As análises de GIXRD das amostras demonstram que tanto o filme fino dopado com 10 % de Cr quanto o filme fino de NbN manteve a estrutura tipo NaCl;
- A adição do elemento ternário favoreceu a alteração da orientação preferencial do crescimento cristalográfico no filme. O crescimento preferencial ocorreu no plano (200) para o NbN e no plano (111) para o NbCrN;
- As imagens de MEV-FEG mostraram que as amostras dos filmes finos como depositados detinham as suas superfícies íntegras, homogêneas e livres de defeitos. A partir das análises das seções transversais das duas amostras, foi possível verificar padrão de crescimento colunar dos filmes, padrão característico das técnicas de deposição de filmes finos via *magnetron sputtering;*
- Após a oxidação dos filmes, as imagens do MEV evidenciaram para a amostra de NbN o processo de oxidação sofrido pela amostra através da formação inicial de bolhas de gás N_2, que culminaram no desprendimento do filme fino do substrato e o expuseram ao ambiente oxidativo;
- Ao final do estudo foi possível analisar através das imagens de MEV para a amostra de $Nb_{90}Cr_{10}N$ submetida ao processo de oxidação que o CrN atuou como agente protetor filme fino ao impedir a difusão de oxigênio no interior da matriz mediante a formação de película superficial de Cr_2O_3.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

BARSHILIA, H. C.; RAJAM, K. S.; JAIN, A.; *et al*. **A comparative study on the structure and properties of nanolayered TiN/NbN and TiAlN/TiN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering**. Thin Solid Films, v. 503, n. 1-2, p. 158–166, 2006.

CANSEVER, N. **Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition.** Thin Solid Films 515. p. 3670-3674, 2007.

CUI, X., CUI, H., GUO, T., LIU, E., SHAO, T., JIN, G., **"Effects of Heat-treatment on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of NbN Films".** Physics Procedia 50, Vol 50. pp. 433-437, 2013.

FENKER, M.; BALZER, M.; BÜCHI, R.; *et al*. **Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications**. Surface and Coatings Technology, v. 163-164, p. 169–175, 2003

FONTALVO, G. A.; TERZIYSKA, V.; MITTERER, C. **High-temperature tribological behaviour of sputtered NbNx thin films.** Surface and Coatings Technology, v. 202, n. 4-7, p. 1017–1022, 2007.

FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLZER, C.; MITTERER, C. **Structure, mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings.** Surface and Coatings Technology, v. 204, n. 15, p. 2447–2453, 2010.

GHAFOOR, N.; PETROV, I.; KLENOV, D. O.; FREITAG, B.; JENSEN, J.; GREENE, J. E.; HULTMAN, L.; ODÉN, M. **Self-organized anisotropic (ZR1-SI)n nanocomposites grown by reactive sputter deposition**. Acta Materialia, pp. 179-189, 2015.

KHAMSEH, S.; ARAGHI, H. **A study of the oxidation behavior of CrN and CrZrN ceramic thin films prepared in a magnetron sputtering system.** Ceramics International, [S. l.], v. 42, n. 8, p. 9988-9994, 2016.

KIM, S. K.; CHA, B. C.; YOO, J. S. **Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process.** Surface and Coatings Technology, v. 177-178, p. 434–440, 2004.

NEDFORDS, N.; TENGSTRAND, O.; LU, J. **"Superhard NbB2−x thin films deposited by dc magnetron sputtering".** Surface and Coatings Technology, Vol. 257. p. 295–300, 2014.

NETO, P. C. et al. **Investigation of microstructure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N thin films with diferente Si content**. Surface and Coantings Technology, v. 353, p. 355-363, 2018.

SUBRAMANIAN, B.; MURALEEDHARAN, C. V.; ANANTHAKUMAR, R.; JAYACHANDRAN, M. **A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants**. Surface and Coatings Technology, v. 205, n. 21-22, p. 5014–5020, 2011.

PELLEG, J.; ZEVIN, L. Z.; LUNGO, S. **Reactive sputter deposited TiN films on glass substrate**. Thin Solid Films. Ed. 197, p. 117-128, 1991.

PALDEY, S.; DEEVI, S**. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review.** Materials Science and Engineering: A, v. 342, n. 1-2, p. 58–79, 2003.

VEPREK, S., Veprek-Heijman, M.G.J, **Industrial applications of superhard nanocomposite coatings**, Surface & Coatings Technology. v. 202. pp. 5063-5073, 2008.

WEN, M., HUANG, H., ZHANG, K., et al., "**The AlN layer thickness dependent coherent epitaxial growth, stress and hardness in NbN/AlN nanostructured multilayer films"**, Surface and Coatings Technology, Vol. 235 pp. 367–375, 2013.

ZENG X. T.; ZHANG, S.; SUNC, C. Q.; LIU, Y. C. **Nanometric-layered CrN/TiN thin films:** mechanical strength and thermal stability. Thin Solid Films. Ed. 424, p. 99-102, 2003.

ZHAO, J. P.; WANG, X.; CHEN, Z. Y.; YANG, S. Q.; SHI, T.S.; LIU, X.H**. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition.** J. Phys. D: Appl. Phys. Ed. 30, p. 5-12, 1997.

deposition. J. Phys. D: Appl. Phys. Ed. 30, p. 5-12, 1997.

ZHANG, S.; SUN, D.; FU, Y. et al. "**Ni-toughened nc-TiN/a-SiNx nanocomposite thin films,"** Surface and Coatings Technology v. 200. pp. 1530-1534, 2005.