

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE FILMES FINOS DE ZrN E Zr1-xSixN DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

Sabino¹, L.F.S.; Rezende¹, R.L.; Araújo¹, P.L.L.; Oliveira¹, F.S.; Matos¹, M.S.M.; Dias¹, I.L.; Terto¹, A.R.; Tentardini¹, E.K.

¹Universidade Federal de Sergipe, Av. Marcelo Deda Chagas, São Cristóvão -SE, 49107-230, Brasil

> Autor de correspondência: Luís Fernando Santos Sabino Endereço: Av. Marcelo Deda Chagas, S/N, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, São Cristóvão - SE, Brasil +5579981552893 *Email: eng.mat.luis@outlook.com

RESUMO:

Filmes finos de ZrN e Zr₉₂Si₈N foram depositados por *magnetron sputtering* reativo variando a temperatura do substrato (T_s) com objetivo de investigar as propriedades tribológicas destes revestimentos. As amostras foram caracterizadas por RBS, GIXRD e testes tribológicos do tipo esfera-sobre-plano com movimento linear recíproco. Foi verificado a influência da T_s na definição do plano preferencial de crescimento e no grau de cristalinidade dos filmes. Em relação aos coeficientes de atrito, o aumento da T_s resultou na elevação dos valores, diferindo dos resultados obtidos para a taxa de desgaste, os quais apresentaram uma diminuição para as amostras depositadas com aquecimento. Este comportamento foi analisado por meio de perfis 2D e 3D, além de imagens de MEV das trilhas de desgaste.

Palavras-chave: filmes finos, magnetron sputtering reativo, temperatura de substrato, Zr₉₂Si₈N, tribologia.

INTRODUÇÃO

Filmes finos de nitreto de zircônio (ZrN) têm sido utilizados com sucesso pela indústria metalmecânica devido às suas boas propriedades mecânicas. Entretanto, a temperatura de oxidação deste revestimento é próxima de 600 °C, o que compromete sua utilização em aplicações em altas temperaturas (1,2).

Uma alternativa para melhorar a resistência a oxidação dos filmes de ZrN é a adição de um terceiro elemento químico, como o silício (Si) (3-5). Filmes de nitreto de

zircônio e silício (Zr_{1-x}Si_xN) têm obtido destaque em aplicações mecânicas e tribológicas a altas temperaturas devido ao seu promissor desempenho (6-8).

Ao avaliar o sistema $Zr_{1-x}Si_xN$, observa-se que suas propriedades tribológicas possuem uma relação intrínseca com o teor de Si adicionado, sendo que os melhores resultados são obtidos com percentuais superiores a 6 at.%, nos quais existe a formação da fase a-Si₃N₄ nos contornos de grão do ZrN, conferindo aos revestimentos um comportamento amorfo (6,9,10).

Alguns estudos de filmes finos de carbetos de metais de transição, como TiC e TiSiC, indicam que há uma melhora considerável das propriedades mecânicas e tribológicas destes revestimentos quando se promove uma transição do comportamento amorfo para cristalino (11,12). Outros autores observaram que, para o sistema de óxidos, como TiO₂ e WO₃, a modificação da temperatura do substrato durante a deposição promoveu um aumento da cristalinidade dos revestimentos, resultando em melhora nas propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes finos (13,14).

Embora existam trabalhos acerca da influência da cristalinidade na resistência ao desgaste destes sistemas, não foram encontrados estudos na literatura que abordem o efeito da transição de uma estrutura amorfa para cristalina em filmes finos de Zr_{1-x}Si_xN com alto teor de silício nas suas propriedades tribológicas.

Nessa conjuntura, este trabalho tem como objetivo estudar como a cristalinidade afeta as propriedades tribológicas de filmes finos de Zr_{1-x}Si_xN. Para isso, foram depositados filmes finos de ZrN e Zr₉₂Si₈N depositados via *magnetron sputtering* reativo (RMS), sem aquecimento externo e à 700 °C e caracterizados por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) e ensaio tribológico do tipo esfera-sobre-plano com movimento linear recíproco (*ball-on-flat reciprocating*).

MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes finos de ZrN e Zr₉₂Si₈N foram depositados por PVD via *magnetron sputtering* reativo. Foram utilizados dois alvos simultaneamente: um de zircônio e o outro de silício, ambos com 99,99% de pureza, em fontes de corrente contínua (DC) e radiofrequência (RF), respectivamente. O equipamento utilizado foi o AJA modelo Orion 5-HV *sputtering system*, equipado com um porta-amostra giratório com velocidade angular de 10 rpm.

352

Substratos de polietileno, silício monocristalino e aço inoxidável (AISI 304) foram utilizados na produção dos revestimentos. Estes substratos passaram por um processo de limpeza com acetona, utilizando uma lavadora ultrassônica por 15 minutos e logo em seguida posicionados na câmara sob vácuo. Em específico para os substratos de aços, estes passaram por um tratamento superficial prévio com lixamento e polimento além do banho ultrassônico em álcool isopropílico por 15 minutos.

Para a deposição dos filmes finos de ZrN os parâmetros de deposição foram: potência no alvo de Zr: 120 W, fluxo Ar/N₂: 19/2 sccm, pressão de base: 3x10⁻⁵ Pa e pressão de trabalho: 4x10⁻¹ Pa. Para os revestimentos de Zr_{1-x}Si_xN todos os parâmetros de deposição do ZrN foram mantidos constantes, com exceção da potência no alvo de Si, que foi de 80 W. O aquecimento do substrato foi realizado por meio de uma lâmpada halógena localizada atrás do porta-amostra, permitindo a obtenção de amostras sem aquecimento (SA) e à 700 °C. Os tempos de deposição foram ajustados conforme as técnicas de caracterização a serem utilizadas: 15 minutos para o RBS e 60 minutos para as demais caracterizações.

As análises de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) foram realizadas utilizando partículas alfa (He⁺⁺) aceleradas até 2 MeV em um acelerador de partículas Tandetron de 3 MV. O equipamento conta com um detector à base de silício posicionado em um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente e com resolução de aproximadamente 12 KeV. Os resultados obtidos foram tratados no software *RUMP*.

Análises microestruturais e identificação das fases presentes foram investigadas pelo GIXRD, utilizando um equipamento Shimadzu XRD-6000 (30 kV e 30 mA; radiação Cu-K α , λ = 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 70°.

Os ensaios tribológicos foram realizados no tribômetro *UMT Tribolab ball-on-flat reciprocating* Bruker, utilizando esferas de aço cromo (AISI 52100) com 6,35 mm de diâmetro como contracorpo. A força normal utilizada foi 4 N, frequência de 1 Hz, com umidade relativa de 55% à 22 °C durante 15 min. Após isso foram obtidas imagens de MEV e perfis 2D e 3D, em um microscópio óptico 3D da *Bruker*, modelo *Contour GT-K 3D*, das trilhas de desgaste.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de RBS

Análises de RBS foram realizadas nas amostras de ZrN e Zr₉₂Si₈N buscando quantificar os teores de Zr, Si e N das amostras. O substrato escolhido para esta caracterização foi o polietileno visando obter uma análise quantitativa dos elementos leves. Na Tabela 1 estão presentes as composições obtidas.

Amostras	Composição química (at.%)		
	Zr	Si	Ν
ZrN	50,1 ± 0,6	-	$49,9 \pm 0,9$
Zr92Si8N	37,7 ± 0,9	8,0 ± 0,5	53,4 ± 0,9

Tabela 1 – Composição química das amostras definidas por RBS.

A partir dos resultados de RBS, verificou-se a razão Zr/N de 1 para a amostra de ZrN, confirmando a obtenção de um filme estequiométrico. Além disso, foi possível confirmar a obtenção do teor de Si desejado para a realização do estudo.

Análise de GIXRD

Os difratogramas de raios X obtidos das amostras de ZrN e Zr₉₂Si₈N sem aquecimento e à 700 °C são apresentados na Figura 1.



Figura 1 – GIXRD da amostra de ZrN_SA, ZrN_700, Zr₉₂Si₈N_SA e Zr₉₂Si₈N_700.

A partir da análise dos resultados de DRX é possível observar a presença dos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311), referentes à estrutura tipo NaCl (PDF-35-753) do ZrN.

Para as amostras de ZrN, observa-se uma mudança do plano preferencial de crescimento, passando do plano (111) para o (200) com o aumento da temperatura do substrato (T_s). Em relação a essa modificação, sugere-se que está relacionada ao fornecimento de energia ao sistema devido à temperatura de deposição, que aumenta a mobilidade atômica e possibilita a obtenção de uma textura com menor energia superficial. No entanto, nenhuma mudança apreciável na cristalinidade dos filmes é observada.

Para a amostra de Zr₉₂Si₈N_SA, foi observado que a mesma apresentou um comportamento amorfo, evidenciado pelo halo amorfo na análise. Contudo, com o aumento da temperatura de substrato, o filme manifestou um aumento no grau de cristalinidade, comprovado pelo surgimento dos picos de ZrN. Além disso, os planos preferenciais de crescimento observados são os (111) e o (200), diferentemente das amostras de ZrN puro, que apresentaram planos preferenciais de crescimento bem definidos, como desejado para este trabalho.

Coeficiente de atrito

A Figura 2 (a-b) mostra os coeficientes de atrito dos revestimentos de ZrN e do Zr₉₂Si₈N com as diferentes temperaturas de substrato.



Figura 2 – Coeficiente de atrito das amostras de a) $ZrN_SA e ZrN_700 e b$) $Zr_{92}Si_8N_SA e Zr_{92}Si_8N_700$.

Conforme ilustrado, observa-se que em ambas as amostras houve uma evolução inicial para coeficiente de atritos maiores, até serem atingidos picos máximos, nos quais se estabilizam à medida que o tempo de análise progride. A presença de óxidos e rugosidades superficiais podem ter influenciado diretamente no comportamento da curva, gerando um aumento nos valores. Esses fatores tornam-se menos significativos com o tempo de análise, resultando em uma estabilização do valor, conforme já observado no trabalho de Choi et al. (2014).

É possível notar uma evolução dos coeficientes de atrito da região linear para valores mais altos em ambas as amostras com o aumento da temperatura de substrato. Esse comportamento pode ser atribuído à mudança do plano preferencial de crescimento para o (200) e possíveis alterações na morfologia superficial do filme.

O comportamento descrito já foi observado em outros sistemas binários e ternários e pode ser um fator que influenciou os resultados, visto que a topografia dos revestimentos resulta em efeitos diretos na resistividade, desempenho mecânico, eletroquímico e, possivelmente, o comportamento tribológico (15-17).

Por fim, nota-se que o efeito da variação do coeficiente de atrito se mostrou atrelada à mudança da temperatura de substrato e não à cristalinidade, visto que a amostra de ZrN se manteve cristalina e apresentou mudanças no valor do coeficiente.

Taxa de desgaste médio (K)

Buscando averiguar o comportamento de desgaste das amostras foram realizados cálculos da taxa de desgaste médio (K) das amostras utilizando a equação de Archard (18). As taxas de desgaste médio dos revestimentos de ZrN e Zr₉₂Si₈N estão presentes nas Figura 3(a-b), respectivamente



Figura 3 – Taxa de desgaste médio (K) das amostras a) ZrN_SA e ZrN_700 e b) Zr₉₂Si₈N_SA e Zr₉₂Si₈N 700.

É possível notar que ambas as amostras apresentaram um comportamento semelhante em relação à redução de K com o aumento da temperatura de substrato. Uma possível causa para isto seria as alterações da rugosidade superficial devido às mudanças morfológicas de crescimento do filme, resultantes da variação na temperatura de substrato e da mudança do plano preferencial de crescimento.

Isso reforça a hipótese de que os fatores superficiais são o efeito dominante nas propriedades tribológicas dos filmes finos de Zr₉₂Si₈N. Além disso, observa-se que a cristalinidade não parece ser o fator que afeta diretamente na taxa de desgaste.

É notório que os filmes finos de Zr₉₂Si₈N apresentaram taxas de desgaste maiores, com valores na ordem de 10⁻⁸ m²/N, em comparação aos valores das taxas de desgaste do ZrN, que estão na ordem de 10⁻¹⁰ m²/N. O que indica que, novamente, a cristalinidade não apresentou influência nesta propriedade.

Devido à grande diferença de desempenho da amostra de Zr₉₂Si₈N e visando um melhor entendimento desse comportamento superficial, foram obtidos perfis de perfilometria ótica e micrografias das trilhas de desgaste.

Perfilometria ótica e trilhas de desgaste

Os perfis e as trilhas de desgaste das amostras de Zr₉₂Si₈N_SA e Zr₉₂Si₈N_700 estão presentes nas Figuras 4 (a-c) e 5 (a-c), respectivamente.

Figura 4 – a) Imagem de MEV superficial da trilha desgaste, b) Imagem de MEV da borda da trilha de desgaste e c) Perfis 2D e 3D das trilhas de desgaste da amostra de Zr₉₂Si₈N_SA



Conforme pode ser observado, as micrografias de MEV superior e lateral das trilhas de desgaste da amostra de Zr₉₂Si₈N_SA (Figuras 4a-b) apresentam detritos abrasivos em toda a região do revestimento, evidenciados pela coloração mais escura nas imagens. Esses detritos também podem são visíveis nas regiões elevadas dos perfis 2D e 3D (Figura 4c).

Outro aspecto importante é a profundida da trilha de desgaste. A amostra de Zr₉₂Si₈N_SA apresentou uma maior profundidade de desgaste, o que pode ser associado a uma baixa adesão do revestimento ao substrato, resultando no aumento do desgaste, como ilustrado na Figura 3b.

Na Figura 5 abaixo, estão presentes as trilhas de desgaste da amostra de Zr₉₂Si₈N _700. Conforme observado na amostra sem aquecimento, detritos abrasivos também estão presentes no revestimento (Figura 5a e Figura5 b).

Figura 5 –a) Imagem de MEV superficial da trilha desgaste, b) Imagem de MEV da borda da trilha de desgaste e c) Perfis 2D e 3D das trilhas de desgaste da amostra de Zr₉₂S_{i8}N_700.



Ao avaliar os perfis 2D e 3D, é possível notar uma menor profundidade da trilha, indicando uma menor taxa de desgaste do revestimento e uma possível maior adesão do filme devido ao aumento da T_s, como observado em outros sistemas (19). Essa observação corrobora com os dados apresentados no tópico de taxa de desgaste.

Além disso, as micrografias das amostras de Zr₉₂Si₈N _SA e Zr₉₂Si₈N _700. apresentam regiões mais profundas (sulcos) resultantes do desgaste do revestimento,

bem como áreas de exposição do substrato, que não apresentam detritos. Essas áreas podem ser identificadas pelas regiões de coloração mais clara nas micrografias.

Portanto, sugere-se que a cristalinidade de filmes finos de nitretos não influencia diretamente nas propriedades tribológicas. Entretanto, a variação da temperatura de substrato se mostrou um parâmetro de deposição importante que afeta a adesão e, consequentemente, as propriedades tribológicas dos revestimentos de ZrSiN.

CONCLUSÃO

A partir das investigações, é possível concluir que:

- Os resultados de GIXRD indicaram que, com o aumento da temperatura do substrato para 700 °C, houve uma mudança na orientação preferencial de crescimento do plano (111) para o plano (200) para a amostra de ZrN. Além disso, a amostra de Zr_{1-x}Si_xN sem aquecimento externo apresentou um comportamento amorfo, com posterior cristalização a altas temperaturas como desejado para análise.
- Em relação aos coeficientes de atrito, observou-se um aumento em ambas as amostras à medida que a temperatura do substrato aumentou para 700 °C. Esta mudança pode estar associada às alterações superficiais resultantes da mudança no plano preferencial de crescimento e a possíveis alterações na morfologia do filme. Não foi possível afirmar que o comportamento do coeficiente de atrito está relacionado diretamente à cristalinidade dos filmes, uma vez que a amostra de ZrN apresentou comportamento semelhante ao de Zr_{1-x}Si_xN com o aumento da T_s.
- As análises das imagens de MEV e de perfis 2D e 3D das trilhas de desgaste das amostras de Zr_{1-x}Si_xN revelaram a presença de detritos abrasivos em todas as amostras. Com aumento da T_s, observou-se uma redução na profundidade dos perfis de desgaste, indicando uma maior adesão do revestimento ao substrato, o que corrobora com os resultados das taxas de desgaste. Além disso, o revestimento sem aquecimento apresentou sulcos profundos com exposição do substrato, sugerindo uma menor adesão do mesmo.
- Com base em todas as análises realizadas, pode-se inferir que as propriedades tribológicas dos filmes investigados não dependem exclusivamente da cristalinidade, mas sim da temperatura do substrato. Este fator se mostrou

importante para as modificações tanto das propriedades tribológicas quanto na adesão dos filmes finos de Zr_{1-x}Si_xN.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Superfícies (ISI Engenharia de Superfícies) pertencente ao Centro de Inovação e Tecnologia SENAI-FIEMG pelos ensaios tribológicos. Este trabalho teve apoio do CNPq, CAPES e FAPITEC/SE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DIAS, I. L. *et al.* Structural investigation of ZrN+Si₃N₄ thin films co-deposited by magnetron sputtering. SURFACE ENGINEERING, v. 38, p. 761-768, 2022. DOI: https://doi.org/10.1080/02670844.2022.2154965
- (2) REDDY, G. L. N. *et al.* Investigations on the oxidation of zirconium nitride films in air by nuclear reaction analysis and backscattering spectrometry. APPLIED SURFACE SCIENCE, v. 253, p. 7230-7237, 2007. DOI: http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.004
- (3) SALADUKHIN, I. *et al.* Structural Properties and Oxidation Resistance of ZrN/SiN_x, CrN/SiN_x and AlN/SiN_x Multilayered Films Deposited by Magnetron Sputtering Technique. COATINGS, v. 10, p. 149, 2020. DOI: <u>http://doi.org/10.3390/coatings10020149</u>
- MUSIL, J.; VIcek, J.; ZEMAN, P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000°C. ADVANCES IN APPLIED CERAMICS, v. 107, n. 3, p. 148-154, 2008.
 DOI: https://doi.org/10.1179/174367508X306460
- (5) MUSIL, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, v. 207, p. 50-65, 2012. DOI: http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073
- (6) CHOI, H. *et al.* Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr-Si-N nanocomposite coatings deposited by hybrid coating system. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, v. 259, p. 707-713, 2014.

DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.008

(7) ZHOU, M. *et al.* Influence of sputtering conditions on microstructure and mechanical properties of Zr-Si-N films prepared by radio-frequency-reactive sputtering. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A, v. 21, p. 1791-1795, 2003.

DOI: https://doi.org/10.1116/1.1598976

- (8) SANDU, C. S. *et al.* Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition. SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, v. 201, p. 4083-4089, 2006. DOI: <u>http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.100</u>
- (9) PILLOUD, D.; PIERSON, J. F.; TAKADOUM, J. Structure and tribological properties of reactively sputtered Zr-Si-N films. THIN SOLID FILMS, v. 496, p. 445-449, 2006. DOI: https://doi.org/10.1016/i.tsf.2005.09.062

DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.09.062</u>

(10) YALAMANCHILI, K. *et al.* Influence of microstructure and mechanical properties on the tribological behavior of reactive arc deposited Zr-Si-N coatings at room and high temperature. SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, v. 304, p. 393-400, 2016.

DOI: http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.042

- (11) CAMPS, I. *et al.* Tribological properties of TiSiN thin films deposited by laser ablation. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, v. 255, p. 74-78, 2014. DOI: <u>http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.064</u>
- (12) PHANI, A. R.; KRZANOWSKI, J. E.; NAINAPARAMPIL, J. J. Structural and mechanical properties of TiC and Ti-Si-C films deposited by pulsed laser deposition. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A, v. 19, p. 2252-2258, 2001.

DOI: <u>http://doi.org/10.1116/1.1382876</u>

- (13) GREENWOOD, O. D. *et al.* The influence of microstructure on tribological properties of WO₃ thin films. WEAR, v. 232, p. 84-90, 1999. DOI: https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00255-0
- (14) LYYTINEN, J. *et al.* Nanotribological, nanomechanical and interfacial characterization of atomic layer deposited TiO₂ on a silicon substrate. WEAR, v. 342-343, p. 270-278, 2015.

DOI: http://doi.org/10.1016/j.wear.2015.09.001

- (15) GONZALEZ-CARMONA, J. M. *et al.* TiNbN Hard Coating Deposited at Varied Substrate Temperature by Cathodic Arc: Tribological Performance under Simulated Cutting Conditions. MATERIALS, v. 16, p. 4531, 2023. DOI: https://doi.org/10.3390/ma16134531
- (16) ZHANG, M. *et al.* Influence of substrate bias on microstructure and morphology of ZrN thin film deposited by arc ion plating. TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, v. 22, p. 115-119, 2012. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S1003-6326(12)61694-X</u>
- (17) JENG, J. S.; CHEN, J. S. Effects of substrate bias and nitrogen flow ratio on the surface morphology and binding state of reactively sputtered ZrN_x films before and after annealing. APPLIED SURFACE SCIENCE, v. 255, p. 8263-8269, 2009. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.097</u>
- (18) ARCHARD, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, v. 24, p. 981, 1953. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1721448
- (19) KATARIA, S.; DASH, S.; TYAGI, A. K. Effect of adhesive and cohesive strength on the tribological behavior of non-reactively sputtered TiC thin films. SURFACE AND INTERFACE ANALISYS, v. 42, p. 7-12, 2010. DOI: https://doi.org/10.1002/sia.3128

STUDY OF THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ZrN AND Zr₁₋xSi_xN THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

ABSTRACT:

Thin films of ZrN and Zr₉₂Si₈N were deposited by reactive magnetron sputtering with varying the substrate temperature (T_s) in order to investigate the tribological properties of these coatings. The samples were characterized by RBS, GIXRD and ball-on-flat reciprocating tribological tests. The influence of T_s on the definition of the preferential growth plane and on the degree of crystallinity of the films was verified. In relation the friction coefficients, the increase in T_s resulted in an increase in the values, differing from the results obtained for the wear rate, which showed a decrease for the samples deposited with heating. This behavior was analyzed using of 2D and 3D profiles, as well as SEM images of the wear tracks.

Keywords: thin films, reactive magnetron sputtering, substrate temperature, Zr₉₂Si₈N, tribology.