

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito de filmes finos de óxido de nióbio obtidos por *magnetron sputtering* sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316

Guilherme A. Geríbola^a, Guilherme Scheidt^b, Oswaldo P. V. da Silva Junior^c,
Renato A. Antunes^d, Mara C.L.Oliveira^e, Marina F. Pillis^f

Abstract

The aim of this work was to investigate the effect of niobium thin films obtained by magnetron sputtering on the corrosion resistance of the AISI 316 stainless steel. The thicknesses of the films are 36 nm and 70 nm. The corrosion behavior of the specimens was evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization using a 3.5 % (by weight) NaCl solution at room temperature as the electrolyte for an immersion period of 19 days. The concentration of niobium and oxygen in the films was obtained by Rutherford backscattering spectroscopy technique (RBS). The results indicated that the composition of the films is near Nb₂O₅ and that the films provided a better corrosion resistance than the substrate.

Keywords: niobium oxide, corrosion, magnetron sputtering.

Resumo

Este trabalho teve por objetivo estudar o efeito de filmes finos de óxido de nióbio, nas espessuras de 36 nm e 70 nm, obtidos por *magnetron sputtering*, sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316. O comportamento à corrosão das amostras foi avaliado por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5 % em massa à temperatura ambiente por um período de imersão de 19 dias. A estequiometria dos filmes foi obtida por *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS). Os resultados indicaram que a composição de ambos os filmes se aproxima do composto Nb₂O₅ e que a resistência à corrosão dos filmes é superior à do substrato.

Palavras-chave: óxido de nióbio, corrosão, magnetron sputtering

^a Bel. Química Industrial, estudante de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

^b Bel. Física, estudante de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

^c Engenheiro de Materiais, Prest Vácuo Ltda.

^d PhD, professor na Universidade Federal do ABC

^e PhD, pesquisadora na empresa Electrocell Ltda.

^f PhD, pesquisadora no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Introdução

Os aços inoxidáveis são materiais amplamente utilizados nas indústrias química, petroquímica, automotiva, nuclear, de papel e celulose e alimentícia (1,2). O aço inoxidável austenítico AISI 316 é um material tecnologicamente importante, apresentando um papel de destaque nesse contexto. A susceptibilidade desse material a processos de corrosão em presença de íons cloreto é um fator que limita sua durabilidade e prejudica seu desempenho (3,4). A corrosão é severa em meios que contêm íons cloreto, que promovem a corrosão por pites e frestas (5-7).

A deposição de revestimentos pode proporcionar um aumento da resistência à corrosão em diversas aplicações, visando garantir um desempenho adequado do material em serviço. Os filmes de óxido de nióbio têm sido utilizados em uma variedade de aplicações tecnológicas como sensores (8,9), catalizadores (10,11) e revestimentos biocompatíveis (12-15). Apesar do grande número de aplicações e propriedades interessantes, apenas uma quantidade relativamente pequena de resultados está disponível sobre a preparação e as propriedades de filmes de óxido de nióbio. Artigos recentes descrevem a preparação por anodização (8,9), *sputtering* (16-18), processo sol-gel (14), e deposição química de vapores (19,20).

A técnica de obtenção de revestimentos por *magnetron sputtering* é um processo de deposição física de vapores classificado como condição de não equilíbrio, onde a estrutura do filme e suas propriedades são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição (21). Existem pelo menos três óxidos de nióbio estáveis: NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ e cada um deles tem propriedades diferentes (21). O pentóxido de nióbio é a fase mais estável termodinamicamente, apresentando a menor energia livre de formação (22). Assim, o pentóxido de nióbio sempre se forma quando é fornecida quantidade suficiente de oxigênio durante o processo de *sputtering*. Entretanto, quando outros óxidos são desejados, a quantidade de oxigênio deve ser limitada para prevenir a formação do Nb₂O₅ (23). Foi demonstrado que a deposição de óxido de nióbio por *magnetron sputtering* a baixas temperaturas conduz à obtenção de uma estrutura amorfa para espessuras abaixo de um valor crítico (16).

Neste trabalho, filmes finos de óxido de nióbio foram obtidos por *magnetron sputtering* utilizando o aço inoxidável AISI 316 como substrato, com particular interesse em avaliar a proteção contra a corrosão conferida pelo filme de óxido ao substrato imerso em uma solução aquosa 3,5 % em massa de NaCl. O comportamento de corrosão foi avaliado por espectroscopia de impedância e polarização potenciodinâmica.

Metodologia

Deposição dos filmes

Os filmes de óxido de nióbio foram depositados por pulverização catódica reativa, utilizando-se um equipamento convencional, um alvo de nióbio (99,9 % de pureza) em atmosfera Ar + O₂. O teor de oxigênio foi mantido constante e relativamente alto para promover a formação

de Nb₂O₅ com composição próxima à estequiométrica (24). Foram utilizados tempos de 15 min e 30 min à temperatura ambiente para a deposição. A pressão do sistema foi mantida em $8,40 \times 10^{-2}$ Pa e a distância entre o alvo e o substrato era de 15 cm. A potência do *magnetron sputtering* DC foi fixada em 400 W. A vazão de argônio foi de 100 mL/min e a de oxigênio 15 mL/min. A deposição foi feita simultaneamente em amostras de silício (100) polido e aço inoxidável AISI 316 de 19 mm de diâmetro e 6 mm de espessura, cujo acabamento superficial foi feito em lixas d'água de carbeto de silício até 600 mesh.

Caracterização dos filmes

Os filmes depositados sobre silício foram utilizados para a medição de espessura, caracterização por microscopia eletrônica de varredura, e para caracterização por RBS. Os testes de corrosão foram realizados em filmes depositados sobre o aço inoxidável.

Espectroscopia de espalhamento Rutherford (RBS)

As concentrações atômicas de nióbio e oxigênio nos filmes de óxido foram obtidas por meio da técnica de espectroscopia de espalhamento Rutherford. Esta técnica tem sido utilizada para este propósito por vários autores (17,21,24). As análises por RBS foram feitas usando um feixe de hélio de energia 2.2 MeV num acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH e o ângulo de detecção das partículas retroespalhadas foi de 120 graus.

Elipsometria

A espessura dos filmes foi obtida por meio da técnica de elipsometria num elipsômetro fabricado pela Rudolph Research Corporation, modelo Auto EL IV MS, usando um ângulo de incidência de 70 graus e comprimento de onda incidente de 632,8 nm.

Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

As amostras de filmes crescidos sobre Si foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) FEI Quanta 600 acoplado a um equipamento de análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Foi observada a secção transversal dos filmes.

Difração de raios X

As análises por difração de raios X foram executadas num equipamento Philips X'Pert usando radiação Cu K α com geometria rasante, e ângulo de incidência de 5°. As medidas foram tomadas no intervalo de 2θ variando entre 10 e 80°, com passo de 0,02°.

Ensaio eletroquímicos

A resistência à corrosão das amostras revestidas com os filmes de óxido de nióbio foi analisada em uma solução de NaCl 3,5 % em massa à temperatura ambiente. O comportamento eletroquímico foi caracterizado por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmica. Um arranjo convencional com

três eletrodos foi utilizado em todas as medidas, sendo um fio de platina o contraeletrodo, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o aço inoxidável recoberto com filmes de óxido de nióbio como eletrodo de trabalho. Todos os potenciais mencionados no texto são referentes ao ECS. As amostras permaneceram imersas por 19 dias no eletrólito antes das medidas eletroquímicas. Os dados de EIE foram obtidos no potencial de circuito aberto utilizando uma faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos por década de frequência e uma perturbação senoidal com amplitude de ± 10 mV. As curvas de polarização foram obtidas a uma taxa de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ entre -0,25 V em relação ao potencial de circuito aberto e + 1,0 V. Os dados foram analisados utilizando o programa GPES para determinar valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) das amostras. Todas as medidas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT100 com módulo FRA (Frequency Response Analyser).

Resultados e discussão

Caracterização dos filmes

A espessura média dos filmes, determinada por elipsometria, foi obtida considerando-se a média de cinco medidas. Os filmes apresentaram 36 nm e 70 nm de espessura para 15 min e 30 min de deposição, respectivamente.

Na Figura 1 estão apresentados os espectros de RBS para os filmes à base de nióbio, obtidos com fluxo de oxigênio igual a 15 mL/min, analisados com a utilização do programa SIMNRA (25). A análise estequiométrica dos filmes depositados durante 15 min e 30 min sugere a formação do composto $\text{Nb}_2\text{O}_{5,35}$, o que equivale a uma razão Nb/O igual 0,3738 para ambos os filmes. G.Ramírez et al. (21) variaram a pressão e a quantidade de oxigênio e obtiveram razões Nb/O variando entre 0,390 e 0,430 e mostraram que a razão Nb/O aumenta com a quantidade de oxigênio do processo. M. Serényi et al. (3) encontraram o composto $\text{Nb}_2\text{O}_{5,14}$ (Nb/O igual a 0,3891), além de 2 % de argônio, gás usado no processo de *sputtering*. No presente trabalho foi encontrado argônio na quantidade de 1,5 %. Foroughi-Abari et al.(23) depositaram filmes de óxido de nióbio variando a pressão e o fluxo de oxigênio. Determinaram que os fluxos de oxigênio necessários para a obtenção de NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ a uma pressão constante de 0,93 Pa são aproximadamente (2, 4 e 6) mL/min, respectivamente.

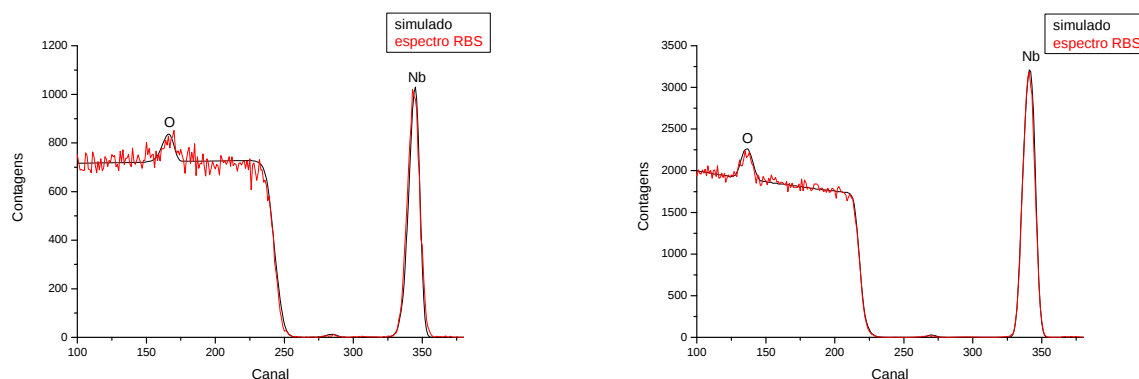


Figura 1 - Espectros de RBS de filmes de Nb_2O_5 . (a) 15 min de deposição; (b) 30 min de deposição.

Na Figura 2 está apresentada a secção transversal dos filmes de Nb_2O_5 depositados sobre substrato de silício. Observa-se espessura uniforme dos filmes. A Figura 2c é o espectro de EDS da amostra e confirma a presença de nióbio e oxigênio.

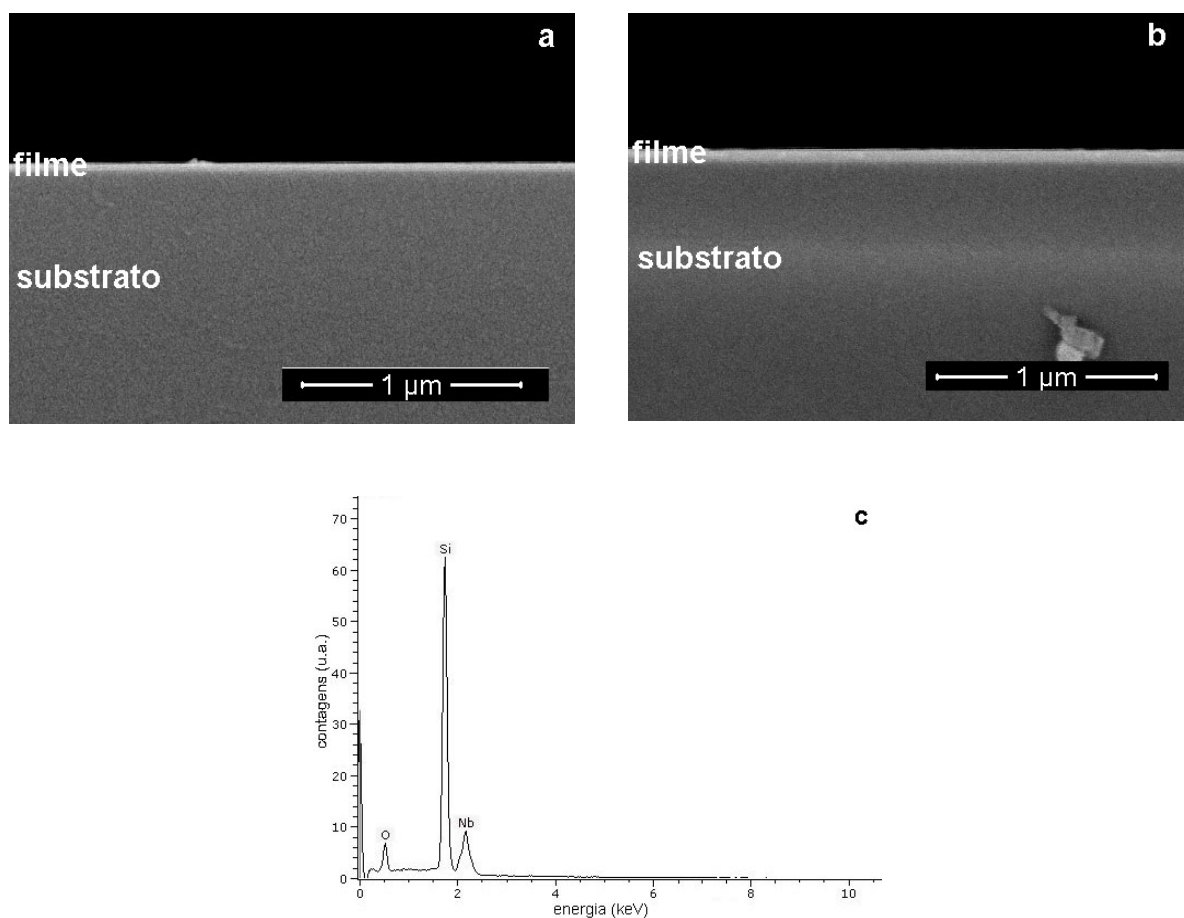


Figura 2 - Filmes de pentóxido de nióbio depositados sobre silício. (a) secção transversal do filme obtido após 15 min de deposição; (b) secção transversal do filme obtido após 30 min de deposição; (c) análise por EDS do filme.

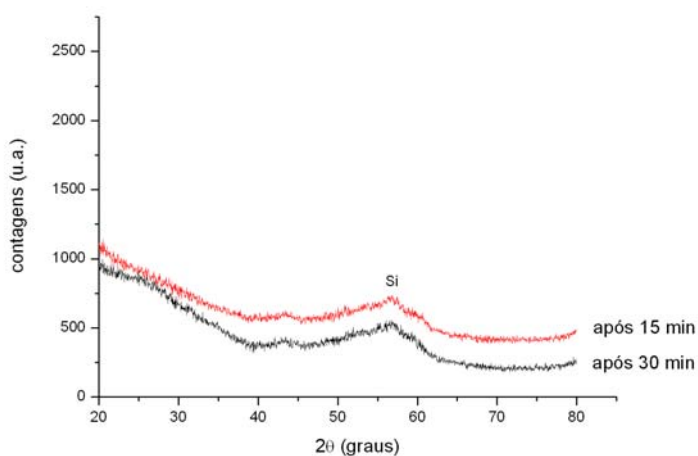


Figura 3 - Espectros de difração de amostras recobertas por Nb_2O_5 após 15 min e 30 min de deposição.

Na Figura 3, estão apresentados os difratogramas dos filmes de Nb_2O_5 . Não aparecem reflexões referentes ao filme, o que sugere que este seja amorfo. Evidências semelhantes foram encontradas por Ramírez et al. (21) e Serényi et al. (3).

Comportamento eletroquímico

Na Figura 4, está mostrado o diagrama de Nyquist, após imersão por 19 dias em solução de NaCl 3,5 % em massa à temperatura ambiente, dos filmes de Nb_2O_5 . Os diagramas são caracterizados por um arco capacitivo, independentemente das condições de deposição do filme. Os arcos possuem achatamento semelhante, porém o filme mais espesso apresenta valores mais altos de impedância em baixas frequências do que o filme obtido após 15 min. As duas condições de deposição apresentaram valores significativamente mais altos de impedância em baixas frequências do que o substrato. Esse comportamento está associado a um material com resistência à corrosão mais elevada (26).

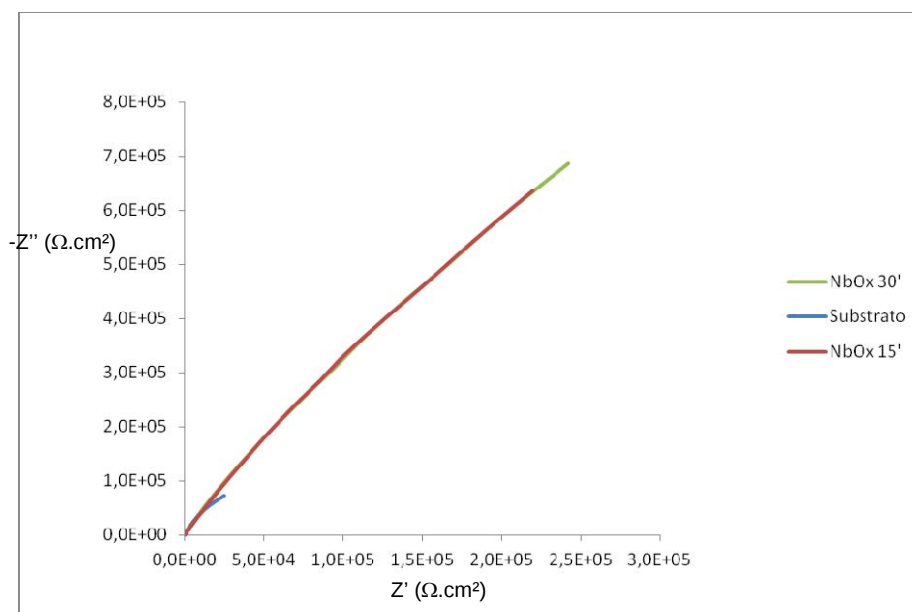


Figura 4: Diagrama de Nyquist comparativo entre os filmes de 36 nm e 70 nm de espessura, e o substrato.

Na Figura 5, estão mostradas curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes obtidos com 15 min e 30 min de deposição sobre substratos de aço inoxidável AISI 316, após 19 dias de imersão em solução de NaCl 3,5 % em massa à temperatura ambiente. Na Tabela 1, estão apresentados os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e resistência de polarização (R_p), obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 5. Os valores de densidade de corrente de corrosão e resistência de polarização são da mesma ordem de grandeza do substrato não revestido. Os valores foram obtidos considerando apenas a parte catódica da região de Tafel. Esses resultados confirmam aqueles obtidos por EIE, evidenciando o caráter de proteção contra corrosão efetivo dos filmes de óxido de nióbio.

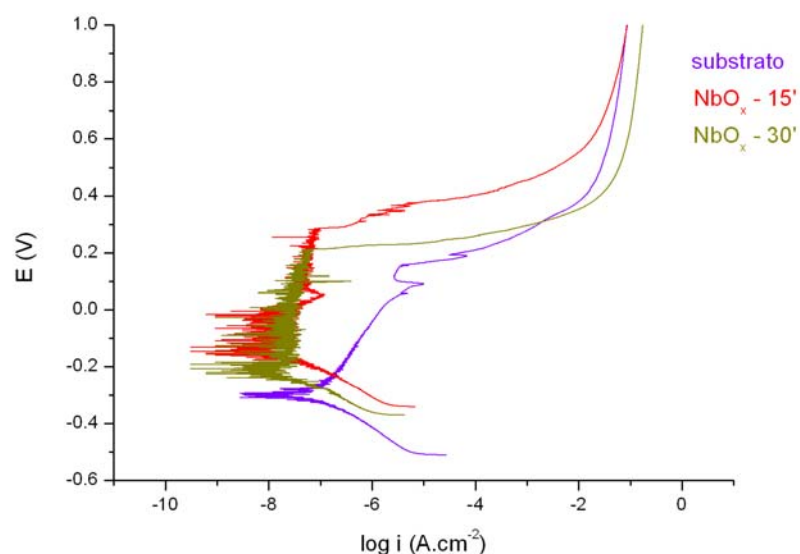


Figura 5: Curvas de Polarização Potenciodinâmica dos filmes de espessura de 36 nm e 70 nm, e do substrato.

Tabela 1 - Valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e resistência de polarização (R_p) obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 5.

Condição	$i_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$R_p(\text{ohm})$	$E_{\text{corr}}(\text{V})$
15 min	$4,135 \cdot 10^{-8}$	$6,503 \cdot 10^5$	-0,149
30 min	$3,636 \cdot 10^{-8}$	$4,504 \cdot 10^5$	-0,222
Substrato	$2,393 \cdot 10^{-8}$	$3,140 \cdot 10^5$	-0,298

Como pode ser observado por meio das técnicas de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica, os óxidos têm um comportamento eletroquímico superior ao substrato não revestido. Resultado semelhante foi obtido por Ramirez et al. (21).

Conclusões

Foi possível a obtenção de filmes de pentóxido de nióbio com composição muito próxima à estequiométrica utilizando-se a técnica de pulverização catódica reativa. O composto obtido apresentou a estequiometria $\text{Nb}_2\text{O}_{4,9}$ para filmes depositados durante 1 min e 30 min, e vazão de oxigênio de 15 mL/min.

As amostras de AISI 316 recobertas pelo filme de pentóxido de nióbio apresentaram comportamento eletroquímico superior, conferindo proteção ao substrato, como mostrado pelas curvas de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Prest Vácuo Ltda. pela deposição dos filmes de nióbio, à CBMM pelo fornecimento do alvo de nióbio, ao IFUSP e à EPUSP-elétrica pelas facilidades oferecidas para as análises por RBS e elipsometria, respectivamente, e à CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Referências bibliográficas

- (1) ALKHATEEB, E.; ALI, R.; VIRTANEN, S.; POPOVSKA, N. Electrochemical evaluation of the corrosion behavior of steel coated with titanium-based ceramic layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 8-9, p. 3006-3011, Jan. 2011.
- (2) PADHY, N.; KAMAL, S.; CHANDRA, R.; MUDALI, U.K.; RAJ, B. Corrosion performance of TiO₂ coated type 304L stainless steel in nitric acid medium. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16-17, p. 2782-2788, May 2010.
- (3) WANG, Y.; WANG, W.; LIU, Y.; ZHONG, L.; WANG, J. Study of localized corrosion of 304 stainless steel under chloride solution droplets using the wire beam electrode. **Corrosion Science**, v. 53, n. 9, p. 2963-2968, Sept. 2011.
- (4) FENG, H.-P.; HSU, C.-H.; LU, J.-K.; SHY, Y.-H. Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 347, n. 1-2, p. 123-129, April 2003.
- (5) DU, G.; LI, J.; WANG, W.K.; JIANG, C.; SONG, S.Z. Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques. **Corrosion Science**, v. 53, n. 9, p. 2918-2926, Sept. 2011.
- (6) CONDE, A.; GARCÍA, I.; DE DAMBORENEA, J.J. Pitting corrosion of 304 stainless steel after laser surface melting in argon and nitrogen atmospheres. **Corrosion Science**, v. 43, n.5, p. 817-828, May 2001.
- (7) TSUTSUMI, Y.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 49, n. 3, p. 1394-1407, March 2007.
- (8) CHOI, J.; LIM, J.H.; RHO, S.; JAHNG, D.; LEE, J.; KIM, K. Nanoporous niobium oxide for label-free detection of DNA hybridization events. **Talanta**, v. 74, n. 4, p. 1056-1059, Jan. 2008.
- (9) RHO, S.; JAHNG, D.; LIM, J.H.; CHOI, J.; CHANG, J.; LEE, S.; KIM, K. Electrochemical DNA biosensors based on thin gold films sputtered on capacitive nanoporous niobium oxide. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, n. 6, p. 852-856, Jan. 2008.
- (10) TAMAI, T.; HANEDA, M.; FUJITANI, T.; HAMADA, H. Promotive effect of Nb₂O₅ on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 6, p. 885-888, June 2007.

- (11) TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, Feb. 2003.
- (12) RAMÍREZ, G.; RODIL, S.E.; ARZATE, H.; MUHL, S.; OLAYA, J.J. Niobium based coatings for dental implants. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2555-2559, Jan. 2011.
- (13) WANG, W.; MOHAMMADI, F.; ALFANTAZI, A. Corrosion behavior of niobium in phosphate buffered saline solutions with different concentrations of bovine serum albumin. **Corrosion Science**, v. 57, p.11-21, April 2012.
- (14) NAGARAJAN, S.; RAMAN, V.; RAJENDRAN, N. Synthesis and electrochemical characterization of porous niobium oxide coated 316L SS for orthopedic applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 3, p. 363-366, Feb. 2010.
- (15) ROJAS, P.N.; RODIL, S.E. Corrosion behavior of amorphous niobium oxide coatings. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 1443-1458, Feb. 2012.
- (16) LAI, F.; LIN, L.; HUANG, Z.; GAI, R.; QU, Y. Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb₂O₅ films. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 1801-1805, Dec.2006.
- (17) SERÉNYI, M.; LOHNER, T.; PETRIK, P.; ZOLNAI, Z. HORVÁTH, Z.E.; KHÁNH N.Q. Characterization of sputtered and annealed niobium oxide films using spectroscopic ellipsometry, Rutherford backscattering spectrometry and X-ray diffraction. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 22, p. 8096-8100, Sept. 2008.
- (18) VOL'PYAN, O.D.; OBOD, Y.A.; YAKOVLEV, P.P.; MESHKOV, B.B. Influence of bias potential on the optical properties of Nb₂O₅ films obtained by magnetron sputtering. **Journal of Optical Technology**, v. 67, n.10, p.889-891, Oct. 2000.
- (19) HARA, N.; TAKAHASHI, E.; YOON, J.H.; SUGIMOTO, K. Ellipsometric analysis of growth process and corrosion resistance of Nb₂O₅ films formed by MOCVD. **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, n.6, p.1669-1674, Jan.1994.
- (20) GERFIN, T.; GRAETZEL, M. Ellipsometric investigation of metal-organic vapor deposition of niobium oxide films. In: MRS Fall Meeting, 363, 1994. **Proceedings...**
- (21) RAMIREZ, G.; RODIL, S.E.; MUHL, S.; TURCIO-ORTEGA, D.; OLAYA, J.J.; RIVERA, M.; CAMPS, E.; ESCOBAR-ALARCÓN, L. Amorphous niobium oxide thin films. **Journal of Non-crystalline Solids**, North-Holland, v. 356, n. 50-51, p. 2714-2721, Nov. 2010.
- (22) JACOB, K.T.; SHEKHAR, C.; VINAY, M; WASEDA, Y. Thermodynamic Properties of Niobium Oxides. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v.55, n. 11, p.4854-4863, Aug. 2010.
- (23) FOROUGH-ABARI, A.; CADIEN, K.C. Growth, structure and properties of sputtered niobium oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 10, p. 3068-3073, March 2011.
- (24) VENKATARAJ, S.; DRESE, R.; KAPPERTZ, O.; JAYAVEL, R.; WUTTIG, M. Characterization of Niobium Oxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. **Physica Status Solidi A**, Berlin, v.188, n. 3, p. 1047-1058, Aug. 2001.
- (25) SIMNRA User's Guide; Matej Mayer; Max-Planck-Institut für Plasmaphysik; disponível em: www.simnra.com

(26) LIU, C.; BI, Q.; ZIEGELE, H.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Structure and corrosion properties of PVD CrN coatings. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 20, p. 772-780, 2002.