

NITRETAÇÃO A PLASMA DE ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA

RAQUEL MILANI

Caxias do Sul 2009

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

NITRETAÇÃO A PLASMA DE ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA

RAQUEL MILANI

Dissertação submetida à Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Janete E. Zorzi Co-Orientador: Prof. Dr. Gabriel V. Soares

Caxias do Sul 2009

NITRETAÇÃO A PLASMA DE ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA

RAQUEL MILANI

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 05 de maio de 2009.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Janete Eunice Zorzi (Orientadora) Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Gabriel Vieira Soares (Co-orientador) Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Cristiano Krug Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Cristiano Giacomelli Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol Universidade de Caxias do Sul

PUBLICAÇÕES DO AUTOR

Raquel Milani, Rodrigo P. Cardoso, Thierry Belmonte, Carlos A. Figueroa, Cláudio A. Perottoni, Janete E. Zorzi, Gabriel V. Soares e Israel J. R. Baumvol, "Nitriding of yttria-stabilized zirconia in atmospheric pressure microwave plasma", *Journal of Materials Research*, v. 24, nº. 6, p. 2021-2028, 2009.

Janete E. Zorzi, Cintia L. G. de Amorim, Raquel Milani, Carlos A. Figueroa, João A. H. da Jornada e Cláudio A. Perottoni, "Ball milling-induced pyrochlore-to-tungsten bronze phase transition on RbNbWO₆", *Journal of Materials Research*, v. 24, n°. 6, p. 2035-2041, 2009.

TRABALHOS APRESENTADOS

Congresso: 52 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis, Brasil.

Título: Nitretação da superfície de zircônia parcialmente estabilizada.

Autores: Raquel Milani, Gustavo R. Ramos, Gabriel V. Soares, Cláudio A. Perottoni e Janete E. Zorzi.

Congresso: VII Encontro Anual da SBPMat, 2008, Guarujá, Brasil.

Título: High hardness coating of Y-PSZ zirconia.

Autores: Raquel Milani, Cintia L. G. de Amorim, Gabriel V. Soares, Naira M. Balzaretti, Márcia M. Lucchese, Cláudio A. Perottoni e Janete E. Zorzi.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

À minha família, por ser a base que me sustenta. A minha gratidão e o meu amor eterno é para vocês: Pai, Mãe, Vó, Ever e Beta. Vocês são a minha razão de viver.

Ao Junior pelo seu amor, carinho e companheirismo.

Aos irmãos que ganhei: Gilmara e Giovanni por sempre me ajudarem na concretização dos meus sonhos e torcerem por mim.

À Prof^a. Dr^a. Janete E. Zorzi, minha orientadora, e ao Prof. Dr. Gabriel V. Soares, meu coorientador, deixo o meu mais verdadeiro MUITO OBRIGADA! Além de acreditarem em mim, vocês foram as pessoas que mais se dedicaram, contribuíram e me ajudaram diariamente neste processo de aprendizado e crescimento profissional.

Ao Dr. Rodrigo P. Cardoso pela enorme participação e contribuição na realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Cláudio A. Perottoni e ao Prof. Dr. Carlos A. Figueroa por terem participado ativamente e sempre se prontificarem em ajudar e contribuir neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol, meu respeito e admiração pelo excelente pesquisador e líder que és.

Aos colegas: Arthur (Tuy), Renan, Fernando (Piri), Gustavo e Cintia que colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

À Marga por toda a sua dedicação, ajuda e favores prestados. Você é uma doce pessoa e amiga.

Aos meus amigos: Alan, Cesar, Stevan, Eduardo, Larissa, Caio, Tatiana, Luciane, Sergio, Carina e Rejane, pelos momentos de estudo, de consolo e descontração. Obrigada por tudo! A minha mãe adotiva – Lu, preciso agradecer também por todo carinho e "colinhos" que ganhei.

Ao Paulinho e o Gervaldo pela confecção de algumas peças que foram utilizadas neste trabalho, inclusive do famoso "bolo de noiva".

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

As minhas amigas do coração: Cati, Silvia, Rá, Laura, Andi, Eli, Daia, Angela, Mari, Mariana, Michi e Fran pela verdadeira amizade que nos une. Os verdadeiros amigos são como tesouros e devemos guardá-los no lado esquerdo do peito.

A todos que contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho.

ÍNDICE

LIS	STA DE FIGURAS	vi
LIS	STA DE TABELAS	x
LIS	STA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
RE	SUMO	xiii
AB	STRACT	xiv
CA	PÍTULO I	1
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	A zircônia e suas aplicações industriais	2
1.2	O nitreto de zircônio como revestimento protetor e decorativo	9
1.3	A nitretação a plasma	13
1.4	As rotas de nitretação da zircônia	14
1.5	Estrutura desta Dissertação	
CA	PÍTULO II	20
2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	20
2.1	Preparação das pastilhas de 3Y-PSZ	20
2.2	Nitretação das pastilhas de 3Y-PSZ em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica.	21
2.3	Técnicas de análise e caracterização das propriedades mecânicas e físico-químicas das	5
amo	ostras nitretadas	24
2.3	.1 Microscopias	24
a)	Microscopia óptica (MO)	24
b)	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
2.3	.2 Difratometria de raios X (DRX)	27
2.3	.3 Microdureza Vickers (HV)	
2.3	.4 Perfilometria elementar por reação nuclear ressonante (NRP)	
2.3	.5 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)	
2.3	.6 Espectrometria de massas de íons e espécies neutras secundárias (SIMS - SNMS)	
CA	PÍTULO III	42
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1	Temperatura de tratamento das amostras	43

3.2	Análise visual das amostras	44
3.3	Microscopia óptica e eletrônica de varredura (MO e MEV)	46
3.4	Microdureza Vickers (HV)	
3.5	Difratometria de raios X (DRX)	
3.6	Perfilometria elementar por reação nuclear ressonante (NRP)	54
3.7	Espectrometria de massa de espécies neutras (SNMS)	
3.8	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)	
CA	PÍTULO IV	63
4	CONCLUSÕES	63
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fases cristalinas da zircônia pura (os círculos verdes representam os átomos de Zr, e os
círculos azuis, os átomos de O). Adaptado de [7]
Figura 2. Estrutura cristalina da zircônia estabilizada com ítria. Adaptado de [9]
Figura 3. Diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria. Adaptado de [9]
Figura 4. Lâminas de zircônia [10]7
Figura 5. Gemas de zircônia cúbica imitando perfeitamente o diamante
Figura 6. Dureza do filme de ZrN em função da fração de ZrO ₂ . Adaptado de [41] 11
Figura 7. Micrografias de filmes de ZrN depositados com (a) 0 sccm, (b) 4 sccm, (c) 5 sccm e
(d) 8 sccm de O ₂ [41] 12
Figura 8. Desgaste de ferramentas de corte revestidas com filmes de ZrN e TiN e do substrato
(YG6) sem revestimento. Adaptado de [15] 12
Figura 9. Esquema representativo do mecanismo de nitretação a plasma
Figura 10. Micrografias mostrando a região da superfície das amostras de Y-TZP após
tratamento térmico, envoltas em pó de ZrN, a 1600 °C, revelando a camada nitretada. (a) corte da
seção transversal da amostra nitretada durante 2 horas; (b) seção normal da amostra nitretada
durante 2 horas, onde pode-se observar a direção do crescimento colunar da camada nitretada; (c)
corte da seção transversal da amostra nitretada durante 4 horas; e (d) corte da seção transversal da
amostra nitretada durante 8 horas. Adaptado de [47]15
Figura 11. Perfis de microdureza Vickers para amostras de Y-TZP nitretadas durante 5 minutos,
1 hora e 2 horas e para o substrato de Y-TZP. Adaptado de [46] 16
Figura 12. (a) Intensidade do sinal de nitrogênio de AES em função da distânica à superfície para
amostras de Y-TZP após tratamento térmico, envoltas em pó de ZrN, a 1400, 1500 e 1600 °C
durante 2 horas. As setas indicam a região de interface entre a camada nitretada e o substrato. (b)
Diagrama ilustrativo da mudança da concentração de N em função da distância à superfície.
Adaptado de [47]
Figura 13. Vista esquemática do equipamento de nitretação a plasma de micro-ondas à pressão
atmosférica utilizado neste trabalho. Na ampliação pode-se observar a posição da amostra de
zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) cuja distância em relação
ao plasma pode ser controlada pelo suporte de TiN e pelo tubo de alumina

Figura 14. Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de
elétrons com a superfície. Adaptado de [59]
Figura 15. Representação esquemática da difração [1]
Figura 16. Esquema experimental da medida de microdureza Vickers
Figura 17. Curvas de seção de choque diferencial da reação ${}^{18}O(p,\alpha){}^{15}N$. Adaptado de [62] 31
Figura 18. Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na
respectiva curva de seção de choque. A altura das setas em negrito indica a energia do feixe de
íons. São representados os feixes de íons com três diferentes energias: E_r (energia da
ressonância), E_1 (> E_r) e E_2 (> E_1). Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a
energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta
seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda
da amostra é analisada [62]
Figura 19. Ilustração do efeito fotoelétrico. Adaptado de [66]
Figura 20. (a) Esquema do aparato experimental utilizado para XPS. (b) Foto da câmara de
análise de superfícies [66]
Figura 21. Espectro típico de XPS de um filme de SiO ₂ sobre Si. Adaptado de [66]
Figure 22. Esquema ilustrativo do princípio do método de SIMS. Adaptado de [68] 39
Figura 23. Espectro de massa típico de um sólido contendo compostos de C e F [69] 39
Figura 24. Esquema representativo de um equipamento usado para SIMS - SNMS. (1) e (2) feixe
de íons, (3) lente eletrostática, (4) amostra, (5) detector de íons, (6) filtro de massa, (7 - superior)
multiplicador de elétrons, (7 – inferior) Copo de Faraday e (8) tela de CCD. Adaptado de [69]. 40
Figura 25. Curvas típicas de temperatura das amostras em função do tempo de nitretação em
plasma de micro-ondas à pressão atmosférica para uma potência incidente de 400 W e potência
refletida de 100 W, onde pode ser observada uma saturação da temperatura em torno de 1450 K
para as amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos
Figura 26. Curvas típicas de temperatura das amostras em função do tempo de nitretação em
plasma de micro-ondas à pressão atmosférica para uma potência incidente de 1000 W e potência
refletida de 110 W, onde pode ser observada uma saturação da temperatura acima de 1550 K para
as amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos44

Figura 27. Imagens das amostras (a) 3Y-PSZ, (b) nitretada durante 60 minutos, (c) nitretada durante 120 minutos e (d) nitretada durante 240 minutos, nas condições apresentadas na Figura Figura 28. (a) Imagem de microscopia óptica da amostra de 3Y-PSZ nitretada e (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra de 3Y-PSZ nitretada. As condições de nitretação Figura 29. Dureza Vickers da amostra de 3Y-PSZ e das camadas nitretadas nas condições Figura 30. Profundidade das impressões na amostra de 3Y-PSZ e na superfície das camadas nitretadas nas condições indicadas na Figura 25. As cargas aplicadas foram de (a) 1 newton e (b) Figura 31. Imagem das impressões na superfície da amostra nitretada durante 240 minutos nas Figura 32. (a) e (b) Difratogramas de raios X em geometria $\theta \ge 2\theta$ para o substrato de 3Y-PSZ e para as amostras nitretadas nas condições indicadas na Figura 25. c-ZrN (fase cúbica do nitreto de zircônio), t-3Y-PSZ (fase tetragonal da zircônia parcialmente estabilizada com ítria) e c-3Y-Figura 33. Diagrama pseudoternário ZrN-ZrC-ZrO. Os parâmetros de rede "a" do Zr(C,N,O) indicados pelos círculos cheios representam a região monofásica e os círculos vazados a região **Figura 34.** Curvas de excitação experimentais (símbolos) da reação nuclear (a) ${}^{18}O(p,\alpha){}^{15}N e$ (c) $^{15}N(p,\gamma)^{16}O$ em torno da energia de ressonância 151 keV e 429 keV, e as respectivas simulações (linhas) para as amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos. Os losangos cheios e a linha ponto-traço representam as curvas de excitação do padrão (a) $Si^{18}O_2$ e (c) $Si_3^{15}N_4$, servindo para estabelecer a energia correspondente as posições (a) ¹⁸O e (c) ¹⁵N na superfície, que são indicadas pelas setas verticais. A concentração correspondente de (b) O e (d) N versus as curvas de profundidade obtidas por simulação, após a correção pela abundância isotópica natural de Figura 35. Concentração atômica de N, O e Zr em função do tempo de sputtering. Adaptado de

Figura 36. Perfis de concentração de oxigênio, nitrogênio e zircônio determinados por
espectrometria de massa de espécies neutras para uma amostra de 3Y-PSZ nitretada em plasma
de micro-ondas à pressão atmosférica durante 60 minutos em 1300 K58
Figura 37. Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do N 1s para o padrão do pó de ZrN
(quadrados cheios) e para as amostras de 3Y-PSZ nitretadas durante 60 e 120 minutos nas
condições indicadas na Figura 2560
Figura 38. Espectros de XPS da região dos fotoelétrons de Zr 3d para o padrão do pó de ZrN
(quadrados cheios), para amostra de 3Y-PSZ (triângulos vazados) e para as amostras de 3Y-PSZ
nitretadas durante 60 e 120 minutos nas condições indicadas na Figura 2561
Figura 39. Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do O 1s para a amostra de 3Y-PSZ
(triângulos vazados) e para as amostras de 3Y-PSZ nitretadas durante 60 e 120 minutos nas
condições indicadas na Figura 2562

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela com os parâmetros de rede e as estruturas cristalinas da zircônia	ı pura [1,3]4
Tabela 2 : Parâmetros e condições de nitretação	23
Tabela 3: Influência da razão O/N na dureza e cor do filme de ZrN. Adaptado de	[41]46

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

eV	Elétron volt
keV	Quilo elétron volt
MeV	Mega elétron volt
μm	Micrometro
nm	Nanometro
d.c.	Corrente contínua (direct current)
r.f.	Rádio frequência (radio frequency)
λ	Comprimento de onda
°C	Graus Celsius
mm	Milímetro
min	Minuto
Ø	Diâmetro
mbar	Milibar
h	Altura
<i>d</i> E/ <i>d</i> x	Variação de perda de energia em função da profundidade
K	Fator cinemático
θ	Ângulo theta
BE	Energia de ligação (Binding Energy)
Κα	Radiação característica emitida por raios X
hv	Energia do fóton
d	Distância interplanar
n	Número inteiro correspondente à ordem de difração
W	Watt
sccm	Centímetros cúbicos normais por minuto (standard cubic centimeters per minute)
slm	Litros normais por minuto (standard liters per minute)
3	Emissividade espectral
F	Força
А	Área
a_0	Parâmetro ajustável
Y-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com ítria (yttria-partially stabilized zircônia)
3Y-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3% mol yttria-partially stabilized zircônia)
HV	Dureza Vickers (Vickers Hardness)
SE	Elétrons secundários (Secondary Electrons)
BSE	Elétrons retroespalhados (Backscattering Electrons)

EDS	Espectroscopia por dispersão em energia (Energy Dispersive Spectroscopy)
CCD	Dispositivo de carga acoplado (charge-coupled device)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MO	Microscopia óptica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios X
NRP	Perfilometria de reação nuclear ressonante (Narrow Resonant Nuclear Reaction Profiling)
RBS	Espectrometria de retoespalhamento Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
SIMS	Espectrometria de massa de íons secundários (Secondary Ion Mass Spectrometry)
SNMS	Espectrometria de massa de espécies neutras (Sputtered Neutral Species Mass Spectrometry)
PVD	Deposição física de vapor (Physical Vapor Deposition)
AES	Espectroscopia de elétrons Auger (Auger Electron Spectroscopy)
LSGS	Laboratoire de Science et Génie des Surfaces
LMEV	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura
LDRX	Laboratório de Difratometria e Refletometria de Raios X
LMCer	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LAMEC	Laboratório de Ensaios Mecânicos
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Neste trabalho foi investigada experimentalmente a nitretação da zircônia parcialmente estabilizada com ítria em um plasma de micro-ondas à pressão atmosférica. As características morfológicas, mecânicas e físico-químicas da camada resultante do processo de nitretação a plasma foram analisadas por diferentes métodos, tais como microscopia óptica e eletrônica de varredura, microdureza, difração de raios X, perfilometria química elementar por reação nuclear ressonante, por espectrometria de massas de espécies secundárias neutras e análise química composicional por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X. A estrutura da camada nitretada a plasma é complexa, sendo composta de zircônia tetragonal e cúbica, bem como de nitreto e oxinitreto de zircônio. A taxa de crescimento da camada nitretada foi de aproximadamente 4 µm min⁻¹, muito maior do que as obtidas por qualquer outro método relatado na literatura, enquanto que a dureza teve um aumento típico da ordem de 50% em relação à dureza da zircônia parcialmente estabilizada com ítria. A adesão da camada nitretada ao substrato de zircônia é assegurada pelo fato que a camada de ZrN cresce à partir do substrato por um mecanismo ativado termicamente, mediante o qual átomos de N substituem átomos de O na matriz da zircônia.

ABSTRACT

High temperature plasma nitriding of yttria-partially stabilized zirconia in atmospheric pressure microwave plasma was investigated. The morphological, mechanical and physico-chemical characteristics of the resulting nitrided layer were characterized by different methods, like optical and scanning electron microscopy, micro-indentation, X-ray diffraction, narrow resonant nuclear reaction profiling, secondary neutral mass spectrometry, and X-ray photoelectron spectroscopy, aiming at investigating the applicability of this highly efficient process for nitriding of ceramics. The structure of the plasma nitrided layer was found to be complex, composed of tetragonal and cubic zirconia, as well as zirconium nitride and oxynitride. The growth rate of the nitrided layer, ~ 4 μ m min⁻¹, is much higher than that obtained by any other previous nitriding process, whereas a typical 50% increase in Vickers hardness over that of yttria-partially stabilized zirconia was observed. The adherence of the substrate through a thermally activated mechanism whereby N atoms replace O atoms in the zirconia network.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação descreve o trabalho experimental de nitretação superficial de uma cerâmica, especificamente a zircônia parcialmente estabilizada com ítria, em um plasma de micro-ondas à pressão atmosférica. O material sólido zircônia (ZrO₂) parcialmente estabilizada com ítria, ou Y-PSZ (yttria-partially stabilized zirconia), possui excelentes propriedades mecânicas de volume (*bulk*), especialmente para aplicações em altas temperaturas, tais como alta dureza e alta tenacidade à fratura. A proposta do presente trabalho é agregar a esse material de base, uma camada superficial de nitreto de zircônio, altamente aderente ao substrato, agregando assim propriedades adicionais ao compósito resultante, que o tornam único e superior a todos os outros materiais cerâmicos, ampliando largamente o campo de aplicações. As propriedades relevantes a serem agregadas pela camada superficial de nitreto de zircônio são dureza na região próxima à superfície significativamente superior ao volume (substrato, ou *bulk*, ou simplesmente zircônia parcialmente estabilizada com ítria), resistência ao desgaste e à corrosão e condutividades elétrica e térmica apreciáveis, comparáveis a um condutor, enquanto que a zircônia parcialmente estabilizada com ítria é um isolante elétrico e térmico.

Uma característica importante do nitreto de zircônio é a coloração dourada, a qual pode ser variada mediante a adição controlada de oxigênio ao nitreto de zircônio, formando oxinitreto de zircônio. O conjunto das propriedades a serem acrescentadas à zircônia nitretada torna esse material atraente para novas aplicações tecnológicas. A rota escolhida para executar a proposta deste trabalho é a nitretação superficial a plasma, em particular plasma gerado por micro-ondas. Este método permite, em princípio, atingir elevadas temperaturas e nitretar camadas superficiais espessas em intervalos de tempo razoavelmente curtos, uma vez que o método pode fornecer taxas de nitretação apreciavelmente altas.

Assim sendo, para introduzir o tema desse trabalho faz-se necessário apresentar alguns fundamentos, os quais serão descritos a seguir nesta seção:

- a) o material de base, zircônia parcialmente estabilizada com ítria, ou Y-PSZ, e as suas principais aplicações industriais,
- b) as propriedades do nitreto de zircônio, ZrN, especialmente quando utilizado como revestimento protetor da superfície na forma filmes finos,
- c) a nitretação a plasma, por ser uma das técnicas utilizadas atualmente para modificar as propriedades superficiais dos materiais,
- d) as rotas alternativas de nitretação superficial de zircônia e os resultados obtidos.

1.1 A zircônia e suas aplicações industriais

A zircônia (ZrO_2) possui características mecânicas, térmicas e elétricas que fazem com que o campo de aplicações seja bastante abrangente [1]. Esse material é estudado desde 1892, com a descoberta da badeleíta (mineral, 80 a 90% ZrO_2) [1,2]. Atualmente, vem sendo produzido sinteticamente para uso em diversas aplicações, tais como peças cerâmicas de alta resistência mecânica e alta tenacidade [3], sensores de gases [4,5], e células a combustível [2]. Além disso, a zircônia na fase cúbica tem um índice de refração apreciavelmente alto, semelhante ao do diamante, sendo usada na fabricação de jóias [1,2]. Outra aplicação de destaque da zircônia é na área biomédica, em implantes e próteses, por ser um material quimicamente inerte [6].

A fase estável da zircônia pura para temperaturas desde ambiente até 1170 °C é a monoclínica. A fase tetragonal ocorre no intervalo de temperatura entre 1170 e 2370 °C (cada átomo de zircônio tem oito átomos de oxigênio como vizinhos, quatro a uma distância de 0,2445 nm e outros quatro a uma distância de 0,2065 nm). A fase cúbica, estável na faixa de temperatura de 2370 °C até o ponto de fusão a 2680 °C, tem estrutura cristalina do tipo fluorita, em que cada átomo de zircônio é coordenado por oito oxigênios equidistantes e cada átomo de oxigênio é tetraedricamente coordenado por quatro átomos de Zr [1,2]. A Figura 1 apresenta esquematicamente as três estruturas cristalinas da zircônia, e a Tabela 1 apresenta os parâmetros de rede de cada uma das fases.



Figura 1. Fases cristalinas da zircônia pura (os círculos verdes representam os átomos de Zr, e os círculos azuis, os átomos de O). Adaptado de [7].

Estrutura Cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Parâmetro de rede "a" (Å)	a= 5,156	a= 5,094	a= 5,124
	b= 5,191	b= 5,177	
	c= 5,304		
	β= 98,9°		

Tabela 1: Tabela com os parâmetros de rede e as estruturas cristalinas da zircônia pura [1,3].

Apesar de ser um material refratário, a zircônia é muito suscetível a trincas quando submetida a choques térmicos, em função da fase monoclínica de baixa temperatura ter, excepcionalmente, um volume maior que os das fases de alta temperatura, cúbica e tetragonal. Entretanto, é possível reter metaestavelmente as fases de alta temperatura através de aditivos cerâmicos, tais como magnésia (MgO), cálcia (CaO) ou ítria (Y_2O_3) [1,3,8]. Os íons metálicos desses óxidos na solução sólida com a zircônia ocupam sítios do Zr^{+4} de forma substitucional, estabilizando as fases cúbica ou tetragonal, dependendo da concentração, à temperatura ambiente. Devido às diferenças nas valências destes íons (Mg⁺², Ca⁺², Y⁺³, Zr⁺⁴), vacâncias de oxigênio são geradas na matriz de zircônia, necessárias para o balanço de cargas que assegura a neutralidade elétrica, como pode se observado na Figura 2. Neste trabalho será utilizada especificamente a zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ).



Figura 2. Estrutura cristalina da zircônia estabilizada com ítria. Adaptado de [9].

A Figura 3 mostra o diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria ou Y-PSZ. Quando a concentração de aditivos é elevada (acima de 5% de ítria), a zircônia fica totalmente estabilizada na fase cúbica. Para concentrações mais baixas, ilhas de zircônia tetragonal permanecem retidas na matriz cúbica. Neste caso, a zircônia é parcialmente estabilizada (Y-PSZ) e apresenta um aumento substancial na tenacidade à fratura associado às ilhas tetragonais. Trincas podem ocorrer e a tensão local na extremidade de uma trinca induz a transformação martensítica da ilha tetragonal em monoclínica, com um consequente aumento de volume. Esse, por sua vez, retém a propagação da trinca evitando a ruptura catastrófica [3]. Esta propriedade permite aplicações de Y-PSZ em ambientes onde ela pode sofrer variações térmicas de um intervalo muito grande.



Figura 3. Diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria. Adaptado de [9].

As aplicações industriais mais importantes da zircônia resultam do fato deste material cerâmico ser uma alternativa ao aço para muitas aplicações. Este fato é amplamente discutido em [10].

Ferramentas de corte mais eficientes, juntas mais fortes e melhores instrumentos médicos deverão resultar de pesquisas efetuadas sobre alternativas cerâmicas ao aço. A chave para esses avanços está na zircônia, uma cerâmica com resistência mecânica semelhante à do aço e resistência à intempéries e corrosão química superior aos metais. Ela é potencialmente adequada para utilização em aplicações industriais e médicas. Lâminas de zircônia (Figura 4),

por exemplo, são muito mais afiadas e suaves do que suas correspondentes de aço, sendo melhores para cortes de precisão e duram até 50 vezes mais [10].



Figura 4. Lâminas de zircônia [10].

Até hoje, a utilização da zircônia tem sido limitada por sua perda de resistência e subsequente quebra quando sujeita a temperaturas entre 100 e 600 °C na presença de água, num processo chamado de degradação hidrotermal. Utilizando as mais avançadas técnicas disponíveis e trabalhando em nanoescala, os pesquisadores de novos materiais conseguiram inibir esse processo adicionando diminutas quantidades de alumina (óxido de alumínio) à zircônia, sem comprometer sua resistência. A colocação exata do material adicionado evita que a degradação atinja toda a zircônia a partir de sua superfície. Melhor produtividade na indústria e mais conforto para pacientes de próteses nos quadris são apenas dois dos muitos benefícios que poderão resultar da superação do calcanhar de Aquiles da zircônia [10].

Outra aplicação industrial muito relevante da zircônia é em células a combustível, que representa uma das alternativas que podem contribuir para a solução do aquecimento global. Neste dispositivo o eletrólito desempenha uma função crítica. Zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é o melhor eletrólito, mas somente em 1000 °C. A redução da temperatura de operação é necessária para este dispositivo ser economicamente viável. Portanto, novos materiais para eletrólito têm sido investigados, tais como a cerâmica CeO_2 -10% mol ZrO_2 - 10% mol Y_2O_3 utilizando céria com 99,9% de pureza [10]. O maior valor de condutividade iônica obtida foi 1,3x10⁻³ s cm⁻¹ a 840 °C enquanto que da YSZ foi 1,8x10⁻³ s cm⁻¹. Apesar da condutividade do material desenvolvido neste trabalho estar muito próxima da YSZ, os resultados ainda não estão otimizados, porém indicam caminhos que poderão levar à otimização. Outro resultado importante foi o comportamento de amostras específicas em atmosfera redutora que mostrou que a presença de segunda fase em contorno de grão pode ser uma ferramenta a ser utilizada no controle da cinética de redução de cerâmicas à base de céria em alta temperatura e baixa pressão parcial de oxigênio. Portanto, pureza 99,9% é suficientemente baixa para gerar segunda fase, contudo são fortes as possibilidades de se atingir uma otimização das características.

O óxido de zircônio (ZrO₂) ocorre na natureza na forma de um mineral raro, chamado badeleíta, que cristaliza no sistema monoclínico. Existe, porém, a zircônia artificial, que tem a mesma composição química, mas cristaliza no sistema cúbico, sendo, por isso, chamada de zircônia cúbica. Tanto a badeleíta quanto a zircônia cúbica são usadas como gema, sendo a zircônia cúbica muito mais conhecida por ser a mais perfeita imitação de diamante já obtida (Figura 5). Ela serve, além disso, para, variando a cor, imitar outras gemas, como a ametista. Portanto, há dois tipos de zircônia, a natural, monoclínica, chamada de badeleíta, e a artificial, cúbica, chamada de zircônia cúbica. É por existirem essas duas estruturas cristalinas para uma mesma substância que a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) recomenda que se use sempre a denominação zircônia cúbica, e não apenas zircônia, quando se estiver falando da imitação de diamante [1,10].



Figura 5. Gemas de zircônia cúbica imitando perfeitamente o diamante.

Finalmente, mas longe de esgotar as aplicações, deve-se lembrar que a zircônia é um material refratário, que é largamente usado em sensores de gases, especialmente em altas temperaturas. Também é muito usado como ignitor em fornos de indução e com um filamento de platina associado, é usado como filamento emissor de luz operando em ar. Quando revestido com um filme condutor, ZrN por exemplo, a zircônia encontra muitas aplicações como contatos e interconexões em circuitos que operam em altas temperaturas.

1.2 O nitreto de zircônio como revestimento protetor e decorativo

Revestimento da superfície é um método eficaz de aumentar a durabilidade dos materiais usados em aplicações e meios agressivos, bem como de agregar ao material de base características de superfície superiores, tanto mecânicas, quanto termoquímicas, ópticas, entre outras. Selecionando o material e o método de revestimento adequado, é possível prolongar a vida em serviço do material do substrato, que pode ser aço, cerâmica, polímero, etc, agregando assim valor comercial a esses materiais. Revestimentos duros com materiais cerâmicos, tais como nitretos, carbetos, e oxinitretos e oxicarbetos metálicos são frequentemente utilizados devido à elevada aderência aos substratos, além de apresentarem excelente resistência ao

desgaste, corrosão, abrasão e erosão. Especialmente os nitretos metálicos duros são extensivamente usados em muitos tipos de operações de corte, nas quais eles aumentam a vida da ferramenta, aumentam a velocidade de operação, aumentando assim a produtividade [11-15].

A primeira geração de revestimentos obtidos com métodos de deposição física de vapor (PVD) envolvia filmes finos de TiN como o revestimento duro protetor, tendo sido inicialmente aplicado em brocas de aços. O desempenho superior de ferramentas revestidas com TiN-PVD motivou o seu uso em outras aplicações envolvendo proteção contra desgaste e abrasão em ferramentas, moldes e outros componentes de engenharia. O sucesso comercial de TiN-PVD motivou também o desenvolvimento de outros revestimentos, entre eles TiCN e TiAIN, que levam a produtividades ainda superiores [16-20].

Mais recentemente, filmes finos de nitreto de zircônio, ZrN, atraíram o interesse industrial como revestimentos protetores e decorativos [21-30]. Nitreto de zircônio (ZrN) é um material refratário, com estrutura cristalina cúbica a temperatura ambiente, com estabilidade térmica muito maior do que a de TiN e com dureza Vickers típica de 15 GPa [31,32], embora dureza bem superior, de até 27 GPa, já tenha sido observada [15]. Além disso, ZrN é um bom condutor de calor e eletricidade [33-35], resistente ao desgaste, corrosão e abrasão [15,35,36]. Finalmente, devido a sua grande afinidade por oxigênio [32,37,38], o ZrN adere muito bem à maioria dos substratos, devido à formação de oxinitreto de zircônio, ZrN_xO_y, na interface. O compósito formado pela deposição de filmes finos de ZrN, ou pela formação de ZrN na superfície da zircônia por nitretação tem muitas aplicações [15,33], como revestimento protetor de ferramentas de corte e em moldes, como barreira a difusão, como contatos elétricos e, não menos importante, como revestimento decorativo [39,40]. ZrN tem cor semelhante a do ouro [26,41,42], mas é a possibilidade de controlar a cor do revestimento, mediante a deposição controlada de oxinitreto de zircônio que tem especial interesse para revestimentos decorativos, pois a razão O/N no filme determina a sua cor [33,41]. Por outro lado, a razão O/N controla também a dureza do filme, como ilustrado na Figura 6.



Figura 6. Dureza do filme de ZrN em função da fração de ZrO₂. Adaptado de [41].

Revestimentos protetores e decorativos baseados em filmes finos de ZrN tem sido depositados sobre diferentes substratos, inclusive cerâmicos, por diferentes métodos de deposição. Entre esses métodos, mencionamos aqui: a) deposição por pulverização catódica *magnetron* reativa dc e rf (*reactive magnetron sputtering*), a partir de alvo de Zr, e não-reativa, a partir de alvo de ZrN [24,42-44], b) deposição por evaporação térmica com feixe de elétrons em plasma reativo (*ion plating*) [41,45], entre outros. A Figura 7 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de um filme de ZrN obtido por deposição de nitreto de zircônio por *íon plating* e a Figura 8 mostra os resultados de ensaios de desgaste em componentes de engenharia revestidos com ZrN.



Figura 7. Micrografias de filmes de ZrN depositados com (a) 0 sccm, (b) 4 sccm, (c) 5 sccm e (d) 8 sccm de O₂ [41].



Figura 8. Desgaste de ferramentas de corte revestidas com filmes de ZrN e TiN e do substrato (YG6) sem revestimento. Adaptado de [15].

1.3 A nitretação a plasma

A nitretação a plasma é uma técnica atraente para modificar as propriedades de superfície de materiais, por promover o aumento da dureza superficial, bem como, melhorar a resistência à corrosão, resistência ao desgaste e reduzir o coeficiente de atrito entre superfícies. Este processo é basicamente um tratamento superficial realizado em um ambiente altamente energético e em uma atmosfera reativa/dissociativa de nitrogênio [32]. A Figura 9 apresenta um esquema representativo do mecanismo de nitretação a plasma.



Figura 9. Esquema representativo do mecanismo de nitretação a plasma.

O mecanismo envolvido no processo de nitretação da zircônia é a formação de vacâncias na célula unitária induzida pela energia térmica em alta temperatura e pela presença de nitrogênio. Este elemento estabiliza a fase cúbica da zircônia pela substituição parcial dos íons de oxigênio (O^{2-}) por íons de nitrogênio (N^{3-}) provocando as vacâncias desejadas. Este mecanismo é idêntico ao dos cátions Mg^{2+} e Y^{3+} usados na estabilização das fases cúbica e

tetragonal da zircônia [46]. O nitrogênio, que normalmente é inerte e muito estável, reage com a superfície da zircônia levando à formação de ZrN [46].

Com base neste mecanismo, é possível modificar as propriedades superficiais da zircônia através da nitretação a plasma. A camada superficial formada de nitreto de zircônio apresenta propriedades mecânicas e tribológicas superiores às da zircônia, bem como, condutividade térmica e elétrica e cor controlável. Além disso, como a camada de ZrN cresce à partir da própria matriz de zirconia, as tensões de interface ZrN/ZrO₂ são minimizadas, assegurando alta aderência entre revestimento e substrato, especialmente em altas temperaturas. O processo de nitretação a plasma de zircônia é muito mais eficiente que os processos térmicos, o que levou à escolha desta técnica para o presente trabalho. Um aspecto adicional, de importância decisiva para o presente trabalho, foi a utilização de um plasma com frequência na região das micro-ondas, capaz de atingir as elevadas temperaturas necessárias para nitretar peças de zircônia com taxas temporais de crescimento da camada nitretada muito superiores aos outros métodos relatados na literatura, o que assegura um processo eficaz e economicamente viável. Assim, como será detalhado nos próximos capítulos, a nitretação da zirconia a plasma de micro-ondas aqui realizada, revelou-se um método extremamente adequado e conveniente para os objetivos propostos, não tendo sido encontrada na literatura nenhuma publicação relatando trabalho prévio semelhante.

1.4 As rotas de nitretação da zircônia

A nitretação da zircônia tem sido realizada utilizando diferentes métodos, tais como nitretação térmica [47-50], reação na fase sólida [51-53], nitretação a plasma dc [32] e nitretação a laser [31,54].

Zircônia pode ser nitretada parcialmente a temperaturas iguais ou superiores a 1400 °C, utilizando mistura de pós de ZrO_2 e Zr_3N_4 prensados, produzindo uma camada superficial de compostos ZrO_xN_y com um amplo intervalo de valores de x e y [51].

Um outro método de nitretação utilizado em Y-TZP consistiu em tratar termicamente o pó sinterizado de cerâmica embebido num leito de nitreto de zircônio ou envolvido em pó de ZrN [46,47]. A camada superficial das amostras de Y-TZP foram transformadas em zircônia cúbica estabilizada pela incorporação de nitrogênio. A espessura da camada nitretada aumentou com o tempo seguindo uma lei parabólica, permitindo estimar a difusividade de N no processo. A microestrutura da camada nitretada era composta de diferentes zonas de grãos colunares, que se desenvolveram ao longo das linhas de fluxo de N. A Figura 10 mostra algumas micrografias ópticas das amostras de Y-TZP nitretadas, revelando a camada nitretada.



Figura 10. Micrografias mostrando a região da superfície das amostras de Y-TZP após tratamento térmico, envoltas em pó de ZrN, a 1600 °C, revelando a camada nitretada. (a) corte da seção transversal da amostra nitretada durante 2 horas; (b) seção normal da amostra nitretada durante 2 horas, onde pode-se observar a direção do crescimento colunar da camada nitretada; (c) corte da seção transversal da amostra nitretada durante 4 horas; e (d) corte da seção transversal da amostra nitretada durante 8 horas. Adaptado de [47].



A Figura 11 mostra o perfil de dureza das amostras de Y-TZP nitretadas.

Figura 11. Perfis de microdureza Vickers para amostras de Y-TZP nitretadas durante 5 minutos, 1 hora e 2 horas e para o substrato de Y-TZP. Adaptado de [46].

Nesse trabalho foi também observada a evolução dos perfis de concentração de N por espectroscopia de elétrons Auger (AES), indicando distribuições de concentração variáveis de N para todas as temperaturas de nitretação. A Figura 12 mostra os resultados dessas medidas. Embora a composição da camada nitretada não tenha sido investigada, os perfis da Figura 12 indicam claramente que a camada nitretada é, muito provavelmente, composta por oxinitretos de zircônio.

Ainda vale mencionar aqui o trabalho de nitretação da zircônia em atmosfera de amônia (NH₃) em diferentes temperaturas de até 1100 °C, com observação *in-situ* da camada nitretada por difração de raios X, difração de elétrons e espectroscopia de perda de energia de elétrons [48]. A camada nitretada contém O e N, com razões N/O que variam de acordo com

temperatura e tempo de nitretação. As fases observadas são uma fase cúbica relacionada a zircônia contendo N, provavelmente ZrN_xO_y cúbico do tipo fluorita.



Figura 12. (a) Intensidade do sinal de nitrogênio de AES em função da distânica à superfície para amostras de Y-TZP após tratamento térmico, envoltas em pó de ZrN, a 1400, 1500 e 1600 °C durante 2 horas. As setas indicam a região de interface entre a camada nitretada e o substrato. (b) Diagrama ilustrativo da mudança da concentração de N em função da distância à superfície. Adaptado de [47].

Nitretação de Y-PSZ em plasma de foi realizada usando N_2 e H_2 na mistura gasosa do plasma [32]. A análise da camada nitretada por difração de raios X revela a efetiva transformação da fase tetragonal da Y-PSZ (t-ZrO₂) na fase cúbica do nitreto de zircônio (c-

ZrN), com a superfície mostrando uma cor dourada característica. A taxa de nitretação obtida foi de aproximadamente 2 nm min⁻¹. Neste caso, as evidências experimentais também indicaram a formação de oxinitreto de zircônio na camada nitretada. O levantamento bibliográfico realizado não levou a publicações relatando trabalhos de nitretação da zirconia em plasmas de micro-ondas ou de radio-frequências.

Finalmente, a zircônia tem sido nitretada em atmosfera de N_2/H_2 , mediante aquecimento da superfície por um feixe de laser de alta potência [31,54]. Nesse método, o processamento da superfície de Y-PSZ (t-ZrO₂) por um feixe de luz monocromática de alta energia e em atmosfera contendo nitrogênio, dissocia a molécula de N_2 e produz espécies N^+ e NH^+ que difundem no substrato, reagindo substitucionalmente com as moléculas de zircônia, produzindo uma camada superficial de ZrN contendo oxigênio.

1.5 Estrutura desta Dissertação

As seções 1 a 4 deste Capítulo introduziram as bases conceituais desta dissertação e os aspectos mais importantes da pesquisa já realizada constante na literatura.

No Capítulo 2 serão apresentados:

- a) os métodos experimentais utilizados para preparar as pastilhas de Y-PSZ utilizadas ao longo de todo o trabalho,
- b) o método de nitretação a plasma de micro-ondas, a mistura gasosa utilizada e as rampas de temperatura em função do tempo que foram efetivamente utilizadas para a nitretação das pastilhas de Y-PSZ,

c) os métodos de análise e caracterização mecânica e físico-química das camadas nitretadas, tais como microdureza, microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios X, perfilometria elementar por reação nuclear e por espécies secundárias e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos, a análise dos dados e os métodos utilizados para obtenção dos parâmetros relevantes. Neste mesmo Capítulo é apresentada a discussão dos resultados obtidos, à luz dos objetivos estabelecidos no Capítulo 1 e dos fatos já descritos na literatura, também apresentados no Capítulo 1.

No Capítulo 4 são apresentadas as conclusões desta dissertação e algumas perspectivas para continuidade do trabalho de pesquisa no tema.

CAPÍTULO II

2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados i) os métodos experimentais utilizados para preparar as pastilhas de Y-PSZ utilizadas ao longo de todo o trabalho, ii) o método de nitretação a plasma de micro-ondas, a mistura gasosa utilizada e as rampas de temperatura em função do tempo que foram efetivamente utilizadas para a nitretação das pastilhas de Y-PSZ e iii) os métodos de análise e caracterização mecânica e físico-químicas utilizados para avaliar as características das camadas nitretadas, tais como microdureza, microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios X, perfilometria elementar por reação nuclear e por espécies secundárias e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X.

2.1 Preparação das pastilhas de 3Y-PSZ

Os substratos de cerâmica utilizados no presente trabalho foram produzidos a partir de um pó de zircônia comercial parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (Tosoh TZ-3YB), com tamanho médio de partícula de 0,6 µm. A conformação das peças de zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) foi realizada por compactação do pó no interior de uma matriz metálica cilíndrica, por prensagem uniaxial (1 kbar). Desta maneira, foram produzidas pastilhas de 8 mm de diâmetro e 10 mm de espessura. Após, as pastilhas foram sinterizadas em um forno de Lindberg, sobre um leito de pó de alumina (Al₂O₃), durante 2 horas a 1500 °C, em pressão e atmosfera ambiente. A rampa programada
para o aquecimento do forno foi lenta, de 1 °C min⁻¹, para evitar a formação de trincas e empenamento das amostras durante esta etapa.

No processo de sinterização ocorre a ligação entre as partículas do pó de 3Y-PSZ, promovida pelo aquecimento do material a uma temperatura em torno de 70% da sua temperatura de fusão. Após a sinterização, o material fica mais compacto, reduzindo de volume e aumentando sua resistência mecânica. Uma redução de volume de aproximadamente 21% foi observada nas amostras de 3Y-PSZ após a sinterização. A conformação e sinterização das amostras utilizadas neste trabalho, foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da UCS.

2.2 Nitretação das pastilhas de 3Y-PSZ em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica

Após o processo de sinterização, as amostras de 3Y-PSZ foram nitretadas em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica no equipamento de nitretação disponível no LSGS (*Laboratoire de Science et Génie des Surfaces*) na *École des Mines de Nancy* – França, com o qual foi estabelecida uma cooperação científica.

O plasma de micro-ondas à pressão atmosférica foi gerado em uma cavidade ressonante de 2,45 GHz no interior de um tubo de quartzo, refrigerado a ar a fim de garantir sua integridade. A fonte de alimentação usada para fornecer a potência de micro-ondas foi uma GMP 12 KE/D SAIREM. Uma mistura gasosa de argônio, hidrogênio e nitrogênio foi utilizada para sustentar o plasma. A temperatura das amostras foi determinada por espectroscopia óptica, e foi observada uma dependência da temperatura das amostras com a potência de micro-ondas, com a posição da amostra no reator e também com o tempo de processamento. Uma visualização esquemática do equipamento de nitretação utilizado neste trabalho é apresentada na Figura 13, onde pode-se observar a posição da cavidade ressonante e da amostra de 3Y-PSZ, bem como a existência de uma fenda que possibilita a análise de espectroscopia óptica, utilizada para medir a temperatura das amostras durante o processo de nitretação. O reator de micro-ondas utilizado no presente trabalho está descrito com maiores detalhes nas referências [55,56].



Figura 13. Vista esquemática do equipamento de nitretação a plasma de micro-ondas à pressão atmosférica utilizado neste trabalho. Na ampliação pode-se observar a posição da amostra de zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) cuja distância em relação ao plasma pode ser controlada pelo suporte de TiN e pelo tubo de alumina.

Para o tratamento das amostras, inicialmente foi inserido gás argônio no interior do tubo de quartzo, aberto o plasma e aguardado o mesmo estabilizar. A seguir, foi posicionada a amostra na altura desejada em relação ao fundo da cavidade ressonante e inseridos os gases hidrogênio e nitrogênio. A partir deste momento foi cronometrado o tempo de nitretação. Os principais parâmetros e as melhores condições de nitretação obtidas neste trabalho estão apresentados na Tabela 2.

Parâmetros do Processo			
Potência incidente (W)	400		
Potência refletida (W)	100		
Distância da amostra ao fundo da cavidade ressonante (mm)	10		
Mistura gasosa Ar/N ₂ /H ₂ (slm)	5 / 1 / 0,1		
Tempo de nitretação (min)	60 120 240		

Tabela 2: Parâmetros e condições de nitretação.

As medidas de temperatura foram realizadas por pirometria multi-espectral na região da luz visível (entre 520 e 650 nm) usando um espectrômetro Ocean Optics S2000 calibrado em intensidade relativa. Os espectros foram adquiridos durante o tratamento, em intervalos de aproximadamente 5 minutos e a medida da temperatura foi obtida posteriormente, pelo ajuste da curva de emissão da amostra com a temperatura do corpo negro e dos parâmetros da função que descreve a emissividade da superfície da amostra. Para obtenção do espectro utilizou-se um colimador físico de maneira a coletar somente a luz advinda da superfície lateral da amostra. A função escolhida para a emissividade espectral (ɛ) é descrita por:

$$\varepsilon = \frac{1}{(1+a_0\lambda^2)} \tag{1}$$

Onde, $\mathfrak{a}_{\mathbb{Q}}$ é o parâmetro ajustado e λ o comprimento de onda da luz emitida.

Maiores detalhes sobre o método estão nas referências [57,58].

2.3 Técnicas de análise e caracterização das propriedades mecânicas e físico-químicas das amostras nitretadas

2.3.1 Microscopias

As análises microscópicas foram realizadas em microscópio óptico e eletrônico de varredura. Embora operem em magnificações diferentes, informações similares foram obtidas das duas análises. Em uma escala comparativa, o olho humano tem um poder de resolução máximo de até 10³ vezes, permitindo ver com nitidez um objeto de até 100 µm; o microscópio óptico tem um poder de resolução duas ordens de magnitude maior que o olho humano, ampliação de até 10⁵ vezes, permitindo ver com nitidez objetos de até 1 µm, enquanto o microscópio eletrônico de varredura utilizado tem uma magnificação de 10⁶ vezes, permitindo uma boa definição de imagem de objetos com dimensões até 100 nm. A seguir serão descritos alguns detalhes de cada uma das técnicas microscópicas utilizadas.

a) Microscopia óptica (MO)

Para análise óptica da camada nitretada e do substrato, foi utilizado um microscópio óptico da marca Nikon modelo EPIPHOT 200, que permitiu a realização de avaliações preliminares sobre a espessura da camada nitretada, bem como foi utilizado nas medidas de microdureza. Este microscópio está disponível no Laboratório de Microscopia Óptica da UCS.

b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhe e com alta resolução. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de

elétrons no material, sob condições de alto vácuo (Figura 14). A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, auger e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE - secondary electrons) e retroespalhados (BSE - backscattering electrons) emitidos pelo material analisado. A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do material em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do material orientadas para o detector, bem como defeitos do material. A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente (Figura 14), e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolução para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo. A imagem de BSE (backscattering electrons) é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do material. Esta região possui formato de "pêra" e se estende desde a superfície até alguns micrometros no interior do material (Figura 14). O volume da região ionizada depende do número atômico (Z) médio da zona de interação do material com o feixe de elétrons. As imagens BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de backscattering abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada. Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações

utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS, destacam-se os perfis e mapas químicos. Os materiais não condutores de corrente elétrica devem ser previamente metalizados para serem analisados no MEV. A metalização consiste na deposição, sob vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (por exemplo, ouro ou carbono) sobre a superfície do material, possibilitando a condução da corrente elétrica. A análise de microscopia eletrônica de varredura da camada nitretada e do substrato foi realizada em um microscópio da marca Shimadzu modelo SSX-550 disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LMEV) da UCS.



Figura 14. Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície. Adaptado de [59].

2.3.2 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é um método que auxilia na identificação da estrutura cristalina de compostos quando há ordem de longo alcance. A difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente. O método difratométrico empregado é a difração em baixo ângulo, que utiliza raios X monocromáticos e amostras compostas de um filme sobre um substrato. Basicamente o método consiste na difração de raios x monocromáticos pelos planos cristalinos da amostra. O ângulo de difração da radiação incidente está relacionado com o espaçamento interplanar da amostra de acordo com a Lei de Bragg:

$$2dsen\theta = n\lambda$$
 (2)

Onde: d é a distância interplanar, θ é o ângulo de difração, n é o número inteiro correspondente à ordem de difração e λ é o comprimento de onda do raio x incidente [60]. Um esquema da difração pode ser visto na Figura 15.



Figura 15. Representação esquemática da difração [1].

A caracterização das amostras por difração de raios X foi realizada em geometria θ x 2 θ , com tubo de cobalto (Co K α , comprimento de onde 1,788970 Å), com 2 θ variando entre 15 e 150°. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Siemens modelo D500, disponível no LSGS e complementadas no Laboratório de Difratometria e Refletometria de Raios X (LDRX) da UCS . A partir dos difratogramas obtidos, foi calculado o parâmetro de rede "a" das amostras nitretadas, com auxílio do programa XRDA [61].

2.3.3 Microdureza Vickers (HV)

A microdureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece a penetração de uma ponteira de diamante, com formato piramidal de base quadrada e ângulo entre as faces de 136°, sob uma determinada carga. A Figura 16 mostra um arranjo experimental deste tipo. O valor da dureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo de ensaio. Essa relação é expressa da seguinte forma:

$$HV = \frac{F}{A} \qquad (3)$$

O equipamento que faz o ensaio Vickers não fornece o valor da área de impressão da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio óptico acoplado as medidas das diagonais formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide. Conhecendo as medidas das diagonais, é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada. A microdureza Vickers é a mais indicada para determinação de dureza em superfícies tratadas ou para a determinação de dureza de microconstituintes individuais de uma estrutura. As cargas aplicadas nestas medidas foram de 1 e 5 N. Nas amostras aqui investigadas, a dureza Vickers pode ser empregada sem

maiores problemas, pois a espessura das camadas nitretadas (em torno de 500 μm) são grandes o suficiente para estarem dentro da região de aplicação deste tipo de técnica. No caso de camadas mais finas, medidas de nanodureza são mais indicadas, pois de outro modo estaríamos medindo a dureza do substrato e não da camada tratada. Para determinar a microdureza Vickers das amostras foi utilizado um microdurômetro marca Shimadzu modelo HMV-2, disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC) da UCS.

Na Figura 16 está representada ilustrativamente a ponteira piramidal de base quadrada e a marca de impressão deixada no material.



Figura 16. Esquema experimental da medida de microdureza Vickers.

Para determinar a profundidade das impressões foram utilizadas as seguintes equações (4) e (5):

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2}$$
 (4) $h = \frac{d}{2\tan 74}$ (5)

onde, HV é a dureza Vickers (kgf/mm²), P é a carga aplicada pelo penetrador Vickers (kgf), d é o comprimento médio da diagonal da impressão (mm) e h é a profundidade da impressão (mm).

2.3.4 Perfilometria elementar por reação nuclear ressonante (NRP)

Pode-se provocar reações nucleares sobre nuclídeos estáveis bombardeando uma amostra com um feixe de íons desde que ele seja de um elemento adequado e tenha energia cinética suficiente para penetrar a barreira coulombiana do núcleo. Produtos das reações nucleares detectados normalmente incluem prótons, partículas α , raios γ e nêutrons. Uma reação nuclear pode ser representada da seguinte forma:

$$A_2(A_1, A_3)A_4$$
 (6)

onde A_1 é o feixe de íons e A_2 o alvo, resultando nos produtos A_3 e A_4 . Se tomarmos como exemplo a reação nuclear ¹⁸O(p, α)¹⁵N essa representação indica:

$${}^{18}\text{O} + p \rightarrow \alpha + {}^{15}\text{N} \qquad (7)$$

significando que uma amostra contendo ¹⁸O foi bombardeada com p, resultando numa partícula α num núcleo de ¹⁵N.

Análise por reação nuclear ressonante (NRP) é uma técnica que permite determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade, isto é, o perfil de concentração dos elementos. Neste trabalho, as medidas de NRP foram realizadas no acelerador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS e utilizadas para determinar perfis de concentração de ¹⁸O e ¹⁵N nos sistemas investigados. A base dessa técnica está na existência de ressonâncias estreitas, intensas e isoladas na curva de seção de choque (veja Figura 17) de algumas reações nucleares.



Figura 17. Curvas de seção de choque diferencial da reação ¹⁸O(p,α)¹⁵N. Adaptado de [62].

Nesse caso, a curva de seção de choque da reação ¹⁸O(p, α)¹⁵N apresenta uma ressonância desse tipo na energia de 151 keV, com uma largura Γ de 100 eV. Embora existam outras ressonâncias, essa é escolhida por ocorrer na energia mais baixa, de modo que o poder de freamento dos íons na matéria, que determinam a resolução em profundidade da medida, é o maior possível. A principal vantagem da NRP frente a técnicas de espalhamento elástico de íons como RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), está no fato da NRP ser sensível a um nuclídeo específico, apresentando uma contribuição desprezível dos outros isótopos, resultando numa maior sensibilidade de detecção. Antes de explicar detalhadamente a técnica de NRP devemos chamar atenção para a grande diferença (~ 10³) no valor de seção de choque da ressonância em 151 keV em relação ao valor de seção de choque para valores adjacentes de energia (ver Figura 17). Vamos considerar agora que temos uma amostra contendo ¹⁸O em toda sua extensão, porém com uma distribuição em profundidade variável. Se incidirmos um

feixe de prótons a 151 keV na superfície dessa amostra, esse feixe produzirá reações nucleares com os átomos de ¹⁸O presentes em uma fina camada nessa superfície e o número de seus produtos (partículas α), que são proporcionais a concentração de ¹⁸O nessa camada, serão contados e seu valor armazenado. Conforme o feixe penetra na amostra, ele perde energia pelo poder de freamento eletrônico, e sua energia fica abaixo da energia da ressonância. Como a seção de choque abaixo da ressonância é desprezível comparada com o valor na ressonância, praticamente nenhum evento de reação nuclear ocorrerá em camadas mais internas da amostra. Essa situação está ilustrada no topo da Figura 18. Agora aumentamos a energia do feixe acima da ressonância. Ele não induzirá reações nucleares na superfície, pois a seção de choque acima da ressonância também é desprezível comparada com o valor na ressonância, contudo, o feixe perderá energia ao penetrar na amostra e sua distribuição em energia será alargada pelo efeito de straggling. Assim, o feixe atingirá a energia de 151 keV em uma camada mais profunda da amostra. Nessa camada, ocorrerão reações nucleares com os átomos de ¹⁸O ali presentes e seus produtos serão contados e esse valor armazenado (região central da Figura 18). Esse processo de aumentar passo a passo a energia do feixe e contar os produtos de reação para cada energia de feixe continua até que as contagens dos produtos se tornem desprezível, isto é, até que a concentração do nuclídeo no filme tenda a zero (ou ao limite de sensibilidade da técnica). Fazse, então, um gráfico do rendimento da reação (número de produtos detectados) em função da energia do feixe, que é chamado de curva de excitação. Essa curva de excitação contém informação detalhada [62-65] sobre o perfil de concentração C(x) do elemento de interesse, no caso ¹⁸O. A ressonância estreita atua como um filtro de energia de alta resolução, permitindo sensibilidade em profundidade subnanométrica (~ 0,7 nm) próximo à superfície da amostra

para ângulos de inclinação da amostra em torno de 60°, com limite de detecção da ordem de 10^{13} ¹⁸O/cm².



Figura 18. Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas em negrito indica a energia do feixe de íons. São representados os feixes de íons com três diferentes energias: E_r (energia da ressonância), E_1 (> E_r) e E_2 (> E_1). Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada [62].

A partir da curva de excitação experimental pode-se extrair o perfil de ¹⁸O no filme de interesse. Para tanto, é necessário simular essa curva de excitação experimental supondo que ela seja resultado da convolução de vários componentes. Essa teoria está implementada no programa FLATUS, tanto para o cálculo do perfil de concentração, como também para o cálculo da curva de excitação como um todo. Nesse programa, gera-se uma curva de excitação teórica a partir de um perfil de concentração definido pelo usuário. Essa curva é, então, comparada com a curva de excitação experimental a fim de se validar ou não o perfil arbitrado, que deve ter maior concordância possível com a curva de excitação experimental.

Neste trabalho foram utilizadas as reações nucleares de ${}^{18}O(p,\alpha){}^{15}N e (c) {}^{15}N(p,\gamma){}^{16}O$ em torno da energia de ressonância 151 keV e 429 keV, respectivamente. Como padrões foram usados Si ${}^{18}O_2$ e Si ${}_{3}{}^{15}N_4$, que serviram para estabelecer à energia correspondente as posições de ${}^{18}O$ e ${}^{15}N$ na superfície e contribuíram para a análise quantitativa dos elementos. Os perfis de concentração de oxigênio e nitrogênio na camada nitretada foram obtidos após simulação e correção pela abundância isotópica natural.

2.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS, na sigla em inglês: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), é uma técnica largamente usada para determinar a composição química de superfícies. Nessa técnica, a amostra é inserida em um ambiente de ultra alto vácuo (entre 10⁻⁸ e 10⁻¹² mbar), e então é irradiada com fótons na faixa dos raios X. Esses raios X incidentes arrancam elétrons de níveis internos da amostra através do efeito fotoelétrico, representado na Figura 19. Os elétrons (fotoelétrons) emitidos da superfície da amostra são analisados por um analisador hemisférico, que os separa em energia, e então são contados em Channeltron[®]. Uma representação do esquema experimental está mostrada na Figura 20 (a) e uma foto do equipamento usado, na Figura 20 (b). A energia dos fotoelétrons está relacionada com o átomo emissor e com o ambiente químico desse átomo na amostra. Já a quantidade de fotoelétrons é relacionada à concentração do átomo emissor na amostra. Se os elementos presentes na amostra estiverem presentes em concentrações atômicas iguais ou superiores a 1%, é possível utilizar essa técnica para identificá-los, com exceção de H e He para os quais a seção de choque de ionização com raios X é muito pequena. Para entendermos melhor os princípios da técnica de XPS, devemos analisar mais profundamente o processo de fotoemissão. Primeiramente, devemos lembrar que elétrons só serão ejetados de um átomo caso a radiação que incida sobre eles tenha uma frequência (energia) maior ou igual a certo valor característico.



Figura 19. Ilustração do efeito fotoelétrico. Adaptado de [66].



Figura 20. (a) Esquema do aparato experimental utilizado para XPS. (b) Foto da câmara de análise de superfícies [66].

Assim, se a energia do fóton for muito baixa, nenhum processo de fotoemissão ocorrerá. À medida que a energia desse fóton é aumentada, começará a se observar, a partir de um determinado valor limite, o processo de fotoemissão. A energia cinética dos elétrons emitidos crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes: utilizando-se uma radiação incidente com energia maior que o valor limite citado anteriormente, o excesso de energia dos fótons, além desse valor, será transmitido para os elétrons. Outra característica importante desse processo é que, utilizando fótons energéticos o suficiente para produzir fotoelétrons, a quantidade desses fotoelétrons será proporcional à intensidade da radiação incidente. A física básica desse processo pode ser descrita pela equação de Einstein [66,67]:

$$BE = h \nu - KE - \Phi_A \tag{8}$$

na qual *BE* é a energia de ligação do elétron no átomo em relação ao nível de Fermi, hv é a energia dos raios X incidentes, *KE* é a energia cinética dos fotoelétrons que serão detectados e ϕ_A é a função trabalho do analisador de energia dos fotoelétrons. Assim, a energia de ligação, que contém as informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu o processo de fotoemissão, é facilmente calculada a partir dos valores de hv (conhecido), *KE* (determinado no experimento) e ϕ_A (conhecido). Os espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons (*BE*). Num espectro de XPS podemos observar muitas vezes pequenos deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, conhecidos como deslocamentos químicos. Estes deslocamentos químicos trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra. Essa diferença na energia de ligação dos diferentes estados químicos de um determinado átomo deve-se principalmente a redistribuição eletrônica dos elétrons de valência, que afetam também a energia de ligação de átomos em níveis eletrônicos mais internos (caroço). A energia dos picos de XPS e de seus deslocamentos químicos são geralmente comparadas com valores padrões existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos.

A Figura 21 mostra um espectro típico de fotoelétrons provenientes do orbital 2p de átomos de Si presentes numa amostra composta de um filme de SiO₂ de 6 nm de espessura sobre um substrato de Si, ilustrando o efeito de deslocamento químico. O sinal centrado em ~99 eV corresponde a fotoelétrons vindos de átomos de Si não oxidados do substrato. O sinal em ~103 eV corresponde a fotoelétrons vindos de átomos de Si oxidado, ou seja, da camada de SiO₂. De maneira geral, quanto maior o estado de oxidação do átomo emissor, maior a energia de ligação do fotoelétron.



Figura 21. Espectro típico de XPS de um filme de SiO₂ sobre Si. Adaptado de [66].

A análise de XPS foi realizada neste trabalho para determinar o estado químico do O, N e Zr na superfície das amostras nitretadas, na 3Y-PSZ e no pó de ZrN. Esta análise foi realizada no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS.

2.3.6 Espectrometria de massas de íons e espécies neutras secundárias (SIMS - SNMS)

O método de espectrometria de massas de íons secundários (SIMS) é utilizado para análise química elementar qualitativa e quantitativa de todos os elementos e espécies químicas existentes próximos a superfícies de um sólido, bem como para determinar a distribuição em profundidade dos mesmos a partir da superfície. Por outro lado, o método de espectrometria de massas de espécies neutras secundárias (SNMS) é utilizado como uma importante variante de SIMS, com exatamente as mesmas finalidades.

SIMS-SNMS consiste em bombardear a superfície do material a ser analisado com íons de energias apreciáveis, na faixa de alguns milhares de eV, produzindo como resultado a ejeção de todas as espécies químicas existentes na região próxima à superfície, sejam átomos, moléculas ou aglomerados. Tais espécies são ejetadas pelo mecanismo físico-químico de pulverização, ou ejeção por cascata de colisões, ou mais simplesmente *sputtering*. Além disso, as espécies podem ser ejetadas ionizadas, e sua análise em massas consiste no método SIMS, ou ejetadas eletricamente neutras e sua análise em massas consiste no método SNMS [68,69].

A Figura 22 ilustra os princípios do método enquanto que a Figura 23 apresenta um espectro de massas característico.



Figure 22. Esquema ilustrativo do princípio do método de SIMS. Adaptado de [68].



Figura 23. Espectro de massa típico de um sólido contendo compostos de C e F [69].

Na versão SIMS-SNMS estático, o método serve para o propósito mencionado acima, ou seja realizar análise química elementar qualitativa ou quantitativa da superfície dos materiais. Por outro lado, a versão SIMS-SNMS dinâmico determina a composição elementar do material em função da profundidade à partir da superfície. Neste último caso, a inspeção em profundidade é possibilitada pelo fato que o feixe de íons energético primário utilizado para bombardear a superfície, pulveriza o material, produzindo uma cratera cuja profundidade é proporcional ao tempo de bombardeamento, de modo que as espécies são ejetadas de profundidades progressivamente maiores com o tempo e a análise em massas das espécies corresponde a tais profundidades.

A Figura 24 apresenta um esquema representativo de um equipamento usado para SIMS-SNMS.



Figura 24. Esquema representativo de um equipamento usado para SIMS - SNMS. (1) e (2) feixes de íons, (3) lente eletrostática, (4) amostra, (5) detector de íons, (6) filtro de massa, (7 - superior) multiplicador de elétrons, (7 – inferior) Copo de Faraday e (8) tela de CCD. Adaptado de [69].

No presente trabalho foi utilizado um feixe primário de césio para produzir espécies secundárias neutras, ou seja, foi utilizado o método SNMS com íons primários de césio. Além disso, como o objetivo era determinar a distribuição em profundidade de Zr, N e O, foi utilizado SNMS no modo dinâmico.

CAPÍTULO III

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram nitretadas, amostras de zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica em diferentes condições de tratamento. Tendo em vista a estabilidade térmica apreciável e por serem isolantes elétricos e térmicos, os materiais cerâmicos necessitam de elevadas temperaturas para ativar o transporte e incorporação de espécies como nitrogênio, em geral por mecanismos de difusão-reação. Devido às dificuldades que existem em nitretar estes materiais, a série contemplando as sete primeiras amostras, serviu para ajustar os parâmetros de tratamento e encontrar as condições adequadas de funcionamento do sistema onde o processo de nitretação ocorre. As amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos, com potência incidente de 400 W e refletida de 100 W e com uma mistura gasosa de argônio, hidrogênio e nitrogênio, na seguinte proporção: 5, 0,1 e 1 slm (standard litres per minute), foram as selecionadas para análise e caracterização das propriedades físico-químicas e mecânicas. Entretanto, neste capítulo serão apresentados alguns resultados para outras amostras, bem como será realizada uma discussão para todos os resultados obtidos, à luz dos objetivos estabelecidos no Capítulo 1 e dos fatos já descritos na literatura. Estes resultados serão organizados em seções i) temperatura de tratamento, ii) análise visual das amostras, iii) microscopia óptica e eletrônica de varredura, iv) microdureza Vickers, v) difração de raios X, vi) perfilometria por reação nuclear, vii) perfilometria por espectrometria de massa de espécies neutras e viii) espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X, para facilitar a compreensão dos dados obtidos.

3.1 Temperatura de tratamento das amostras

A evolução da temperatura das amostras durante o tratamento foi obtida por análise de espectroscopia óptica. Na Figura 25 estão apresentadas as medidas de temperatura para a série das amostras selecionadas. De acordo com os resultados apresentados, observa-se uma tendência a saturação da temperatura das amostras em torno de 1450 K. Essas amostras foram nitretadas a uma distância de 10 mm do fundo da cavidade ressonante, região onde é gerado o plasma, conforme pode-se visualizar no esquema representativo inserido na Figura 25. A potência de micro-ondas incidente foi de 400 W e a refletida de 100 W.



Figura 25. Curvas típicas de temperatura das amostras em função do tempo de nitretação em plasma de microondas à pressão atmosférica para uma potência incidente de 400 W e potência refletida de 100 W, onde pode ser observada uma saturação da temperatura em torno de 1450 K para as amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos.

Neste trabalho, também foi observado que com potência de micro-ondas incidente maior, temperaturas de saturação substancialmente mais elevadas foram atingidas em intervalos de tempo muito menores, conforme pode ser observado na Figura 26, que apresenta as curvas típicas de temperatura para amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos, com potência de micro-ondas incidente de 1000 W e refletida de 110 W. Reciprocamente, e de acordo com as curvas típicas de temperatura apresentadas na Figura 25, com potência de micro-ondas incidente menor, temperaturas de saturação substancialmente inferiores foram alcançadas em tempos mais longos.



Figura 26. Curvas típicas de temperatura das amostras em função do tempo de nitretação em plasma de microondas à pressão atmosférica para uma potência incidente de 1000 W e potência refletida de 110 W, onde pode ser observada uma saturação da temperatura acima de 1550 K para as amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos.

3.2 Análise visual das amostras

Do mesmo modo que a zircônia (ZrO_2) pura, a zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) é um material cerâmico que também apresenta uma coloração esbranquiçada. Entretanto o nitreto de zircônio (ZrN) e o oxinitriteto de zircônio (ZrN_xO_y) apresentam coloração dourada [26,31-33,41], semelhante a tonalidade do nitreto de titânio (TiN). Na Figura 27 (a), (b), (c) e (d), são apresentadas as imagens referentes à amostra de 3Y-PSZ e as amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos, respectivamente. Observa-se que, após a nitretação, a amostra de 3Y-PSZ, originalmente branca (Figura 27 (a)), apresenta coloração dourada, como pode ser claramente visualizado nas Figuras 27 (b), (c) e (d).



Figura 27. Imagens das amostras (a) 3Y-PSZ, (b) nitretada durante 60 minutos, (c) nitretada durante 120 minutos e (d) nitretada durante 240 minutos, nas condições apresentadas na Figura 25.

Comparando as imagens referentes às amostras nitretadas, Figura 27 (b), (c) e (d), pode-se perceber que entre elas há uma diferença na tonalidade da cor e, de acordo com a literatura essa variação está relacionada com a mudança da razão de N/O [41] presente na camada nitretada. Os diversos autores [41] que observaram e apresentaram resultados semelhantes, atribuíram a variação da concentração de N e O na camada nitretada e/ou no filme depositado, não só a mudança da cor, mas também na dureza do material. Na Tabela 3, é apresentada a influência da razão N/O na coloração e na dureza do filme de ZrN_xO_y depositado por *ion plating* [41].

Número amostra	Composição	Dureza (GPa)	Cor
1	ZrN	24.1	Amarelo ouro
2	ZrN	24.4	Dourado
3	ZrN _{0.74} O _{0.19}	27.8	Dourado
4	ZrN _{0.61} O _{0.22}	25.0	Bronze
5	ZrN _{0.46} O _{0.47}	19.9	Azul
6	ZrN _{0.60} O _{0.75}	16.4	Azul escuro
7	ZrN _{0.57} O _{0.79}	16.4	Azul petróleo
8	$ZrN_{0.60}O_{1.26}$	15.7	Azul petróleo

Tabela 3 – Influência da razão O/N na dureza e cor do filme de ZrN. Adaptado de [41].

Outro resultado que pode ser extraído das imagens apresentadas na Figura 27, e com base na literatura, é a indicação da formação de nitreto de zircônio e/ou oxinitreto de zircônio nas amostras nitretadas devido à cor voltada para o dourado das mesmas (Figura 27 (b), (c) e (d)).

3.3 Microscopia óptica e eletrônica de varredura (MO e MEV)

Para análise da morfologia da camada nitretada e do substrato de 3Y-PSZ foi realizada análise por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostra nitretada nas condições apresentadas na Figura 25, durante 120 minutos. A Figura 28 apresenta as micrografias obtidas (a) por microscopia óptica e (b) por microscopia eletrônica de varredura. Ambas as micrografias, foram realizadas após o polimento da superfície da seção transversal da amostra com pasta de diamante, além de ataque químico com uma solução de HF:HNO3 (1:3) por 15 minutos [70]. A imagem de MO, Figura 28 (a), mostra um bom contraste entre a camada nitretada, com espessura de aproximadamente 500 µm, e o substrato de 3Y-PSZ. Também pode-se observar a presença de pequenas microtrincas na

região da camada nitretada, as quais provavelmente são oriundas ou do corte da secção transversal da amostra e/ou formadas por tensões compreensivas internas no material durante o processo de nitretação. Na imagem de MEV, Figura 28 (b), também é possível notar nitidamente, que existem duas regiões, as quais apresentam diferentes potenciais. Uma região com potencial negativo, imagem clara, referente ao substrato de 3Y-PSZ, evidenciando que o substrato é um isolante. Na outra região, com potencial positivo, a imagem é mais escura, confirmando que a camada nitretada é eletricamente condutora, pois, para análise de MEV é necessário ou que o material seja condutor elétrico, ou caso este não for, deve-se depositar um filme muito fino de algum material condutor, geralmente de ouro ou carbono, para que seja possível obter imagens de qualidade. Neste caso, a amostra analisada não foi recoberta com nenhum tipo de filme condutor e o resultado apresentado indica que a camada nitretada apresenta propriedades elétricas diferentes das propriedades de volume (*bulk*) do material, sendo a superfície condutora elétrica e o substrato isolante.



Figura 28. (a) Imagem de microscopia óptica da amostra de 3Y-PSZ nitretada e (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra de 3Y-PSZ nitretada. As condições de nitretação foram aquelas apresentadas na Figura 25, para tempo de nitretação de 120 minutos.

Um resultado de grande relevância, tanto científico quanto tecnológico, foi a taxa de nitretação obtida pela presente técnica. Resultado este que pode ser observado na imagem de

MO e de MEV (Figura 28 (a) e (b)), onde à espessura da camada nitretada é de aproximadamente 500 μ m. Esta taxa de nitretação, aproximadamente 4 μ m min⁻¹, é maior do que as obtidas por qualquer outro processo de nitretação relatado anteriormente na literatura. Com base nestes resultados, é comprovada a eficácia da técnica de nitretação em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica, que além de nitretar peças de 3Y-PSZ com elevada taxa de deposição, produz um revestimento integrado no substrato cerâmico, com excelente adesão.

3.4 Microdureza Vickers (HV)

Para avaliar as propriedades mecânicas da 3Y-PSZ e das amostras nitretadas foram realizadas medidas de dureza Vickers com cargas de 1 e 5 newtons. Os resultados são apresentados na Figura 29 (a) e (b), onde podemos observar que a dureza das amostras nitretadas, nas condições apresentadas na Figura 25 durante 60 e 120 minutos são significativamente maiores (16 a 18 GPa) do que a dureza do substrato de 3Y-PSZ (11 a 12 GPa). Outro resultado observado na Figura 29, é que a dureza da amostra nitretada durante 240 minutos é menor (13 GPa) do que as das amostras nitretadas em intervalos de tempo menores. Este comportamento também foi observado em outros estudos apresentados na literatura, onde nota-se claramente que a razão de N/O influencia fortemente na dureza da camada nitretada e/ou no filme depositado, como mostrado na Figura 6 e na Tabela 3. Observa-se pelos resultados obtidos, que quanto maior for a concentração de oxigênio na camada nitretada, menor será a sua dureza, podendo atingir a dureza do substrato quando a concentração de oxigênio for bem próxima a da 3Y-PSZ. Para confirmar esta afirmação é fundamental que seja determinado os perfis de concentração de oxigênio e nitrogênio das amostras nitretadas, pois os resultados referente a profundidade das impressões, apresentados

na Figura 30, indicam que a medida da dureza é realmente a dureza da camada nitretada, sem qualquer contribuição do substrato, visto que as impressões atingem uma profundidade máxima de aproximadamente 4 µm, enquanto que a camada nitretada tem uma espessura de centenas de micrometros.



Figura 29. Dureza Vickers da amostra de 3Y-PSZ e das camadas nitretadas nas condições indicadas na Figura 25. As cargas foram de (a) 1 newton e (b) 5 newtons.

Não foi observada uma dependência significativa da dureza com relação a carga aplicada. Também não foi observada a formação de trincas na camada nitretada, indicando que tanto o substrato quanto o revestimento apresentam excelente tenacidade à fratura, visto que a propagação de trincas está diretamente relacionada com a tenacidade do material. Quanto maior for o tamanho da trinca, menor será a tenacidade à fratura do material. Na Figura 31, pode-se visualizar a imagem referente a três impressões formadas na superfície da amostra nitretada durante 240 minutos, nas condições apresentadas na Figura 25, com carga aplicada de 5 newtons, onde não se observa a formação de trincas comprovando o que foi afirmado acima, que a camada nitretada possui elevada tenacidade à fratura. Ou seja, a produção de uma camada nitretada na região superficial da cerâmica não altera a sua grande tenacidade à fratura, que é uma das suas características mais importantes e valiosas.



Figura 30. Profundidade das impressões na amostra de 3Y-PSZ e na superfície das camadas nitretadas nas condições indicadas na Figura 25. As cargas aplicadas foram de (a) 1 newton e (b) 5 newtons.



Figura 31. Imagem das impressões na superfície da amostra nitretada durante 240 minutos nas condições apresentadas na Figura 25, com carga aplicada de 5 newtons.

3.5 Difratometria de raios X (DRX)

A estrutura cristalina das amostras selecionadas e da 3Y-PSZ foram determinadas por análise de difração de raios X, realizada em geometria θ x 2θ, onde os resultados são apresentados na Figura 32 (a) e (b). Os picos de difração obtidos a partir do substrato de 3Y-PSZ da amostra antes da nitretação podem ser atribuídos principalmente a zircônia tetragonal policristalina (t-ZrO₂) (N° cartão JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) 42-1164). Os difratogramas obtidos para as amostras nitretadas, nas condições apresentadas na Figura 25 durante 60, 120 e 240 minutos revelam o surgimento de novos picos de difração, que não aparecem no substrato de 3Y-PSZ, os quais são atribuídos ao nitreto de zircônio cúbico (c-ZrN) (Nº cartão JCPDS 35-753). Além disso, a nitretação por tempos progressivamente mais longos promove o crescimento de alguns picos, de baixa intensidade que são visíveis apenas no padrão de DRX da 3Y-PSZ. A transformação parcial de t-ZrO2 em c-ZrO₂ durante a nitretação a plasma e/ou em altas temperaturas foi observada anteriormente [31,32,38,49,50,51,54]. Com tudo, devido à posição desses picos de difração, é muito difícil separar e identificar cada fase (t-ZrO₂ e c-ZrO₂). Portanto, a composição química da camada nitretada pode consistir de c-ZrN, t-ZrO₂ (fase tetragonal da zircônia parcialmente estabilizada com ítria), e c-ZrO₂ (fase cúbica da zircônia parcialmente estabilizada com ítria e nitrogênio) que é resultante da substituição parcial de ZrO2 por ZrN durante a nitretação. Além disso, o N funciona como um estabilizador, e a adição de ítria retém a forma cúbica da ZrO₂ [32,71], permitindo a presença de oxinitreto de zircônio cúbico na camada nitretada. Na verdade, o oxinitreto de zircônio cúbico foi observado anteriormente por diversos autores [38,39,72] na nitretação a plasma de zircônia. Esta estrutura é normalmente formada quando a concentração de N na rede da zircônia não é suficientemente alta para transformá-la na estrutura de nitreto de zircônio. Assim, com o aumento da temperatura e tempo de nitretação e, consequentemente, com aumento da concentração de nitrogênio, existe uma transformação de fase contínua, incluindo, pelo menos, as seguintes etapas: t-ZrO₂ (estabilizada com ítria) \rightarrow c- ZrO_2 (estabilizada com ítria e nitrogênio) + c- $ZrO_xN_y \rightarrow$ c-ZrN [32,49,50,54]. Nesta sequência deve-se sempre ter em mente que tanto a c-ZrO₂, como o c-ZrN_xO_y, bem como a estrutura sal de rocha do c-ZrN são fases que contém ítrio.

Outra informação que confirma essa transformação é o valor dos parâmetros de rede extraídos aqui a partir dos difratogramas, e comparados com aqueles relatados na literatura, bem como com os arquivos JCPDS. Os parâmetros de rede "a" experimentais obtidos neste trabalho foram determinados a partir da posição dos picos de Bragg através de um ajuste de uma curva de perfil Lorenziano, com auxílio do programa XRDA [61].



Figura 32. (a) e (b) Difratogramas de raios X em geometria θ x 2θ para o substrato de 3Y-PSZ e para as amostras nitretadas nas condições indicadas na Figura 25. c-ZrN (fase cúbica do nitreto de zircônio), t-3Y-PSZ (fase tetragonal da zircônia parcialmente estabilizada com ítria) e c-3Y-PSZ (fase cúbica da zircônia parcialmente estabilizada com ítria e nitrogênio).

O parâmetro de rede "a" usualmente atribuído ao nitreto de zircônio é a = 4,5776 Å (N° cartão JCPDS 35-753). Quando oxigênio é incorporado na rede de ZrN, o parâmetro de rede aumenta com o aumento da concentração de oxigênio [72], atingindo um parâmetro de rede máximo de a = 4,60 Å para uma composição de $ZrN_{0,65}O_{0,35}$, como pode ser observado no diagrama pseudoternário ZrN-ZrO-ZrC (Figura 33). No presente trabalho, o parâmetro de rede experimental determinado foi a = 4,587(5) Å. Apesar da pequena diferença entre os parâmetros de rede de ZrN e ZrO_xN_y, os presentes resultados experimentais sugerem a presença de oxinitreto de zircônio na camada nitretada [50,72].

Com base nos resultados apresentados nos difratogramas (Figura 32 (a) e (b)), e do valor do parâmetro de rede experimental obtido, pode-se dizer que foi possível nitretar peças de 3Y-PSZ formando na camada nitretada composta tanto de nitreto de zircônio (ZrN) quanto de oxinitreto de zircônio (ZrO_xN_y).



Figura 33. Diagrama pseudoternário ZrN-ZrC-ZrO. Os parâmetros de rede "a" do Zr(C,N,O) indicados pelos círculos cheios representam a região monofásica e os círculos vazados a região polifásica [73].

Como observado anteriormente [32] e também neste trabalho, o N tem um papel fundamental nas transformações de fases, bem como a razão O/N influencia diretamente nas propriedades mecânicas da camada nitretada a plasma [35]. Devido à importância da presença de N na camada nitretada, ressaltamos a importância de determinar os perfis de concentração de N e O, como também já mencionado por outros autores [32,35,41] que consideram relevante investigar as concentrações desses elementos. Em particular, foi mostrado que a dureza do filme de ZrN_xO_y diminui com o aumento da razão de O/N (Tabela 3) [41], do mesmo modo que, os resultados obtidos neste trabalho indicam que a mudança da razão de O/N na camada nitretada influência na dureza do material. A Figura 33 mostra a quantidade de O e N nos perfis de concentração determinados por NRP e NRA para as amostras nitretadas nas condições descritas na Figura 25. Na Figura 34 (a) e (c) são apresentadas as curvas de excitação das reações nucleares ${}^{18}O(p,\alpha){}^{15}N e {}^{15}N(p,\gamma){}^{16}O$ em torno da ressonância de 151 keV e 429 keV, respectivamente, para as amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos, nas condições apresentadas na Figura 25 e para os padrões de $Si^{18}O_2$ e $Si_3^{15}N_4$ utilizados para determinar a posição em energia de ¹⁸O e ¹⁵N na superfície da amostra e possibilitar a análise quantitativa dos elementos. Os perfis de O e N correspondentes, após a correção pela abundância isotópica natural de O (¹⁸O:0,205 %) e N (¹⁵N:0,368 %) [74,75], são apresentados na Figura 34 (b) e (d), sugerindo a formação de uma camada de oxinitreto de zircônio com composição variável perto da superfície, de aproximadamente 200 nm de espessura. A concentração de O diminui a partir da superfície para dentro da camada nitretada, tornando-se muito pequena, abaixo do limite de sensibilidade da técnica de NRP, para uma espessura, a partir da superfície, em torno de 200 nm. Por outro lado, o aumento da concentração de N a

partir da superfície, atinge um valor máximo a uma profundidade de 200 nm a partir da superfície, valor este que permanece constante para profundidades maiores. Conforme mostrado na Figura 34, a concentração de N na região do platô é de aproximadamente 15% maior para as amostras nitretadas durante 60 e 120 minutos do que para a amostra nitretada durante 240 minutos, enquanto que a concentração de O é cerca de 20% maior nesta última. Os perfis de concentração experimentais são compatíveis com a oxidação da camada nitretada pela exposição ao ar, tal como descrita anteriormente por outros autores [26,34,76,77] ou, alternativamente, pela redução de ZrO₂ por nitretação, liberando oxigênio, que difunde e reage com a rede de ZrN altamente defeituosa, perto da região da superfície. Na verdade, a seção transversal das amostras nitretadas revela a cor cinza escuro em seu interior, evidenciando a deficiência de O abaixo da camada nitretada. Este último processo pode explicar a maior concentração de N observada no platô para tempos menores de nitretação, por um mecanismo termicamente ativado mediante o qual O é transportado do substrato cerâmico (região não-nitretada) para a região nitretada próxima à superfície.

As diferenças observadas nas concentrações de O e N no platô podem explicar as diferenças observadas na microdureza entre a amostra nitretada a plasma durante 240 minutos e aquelas nitretadas durante 60 e 120 minutos. Uma vez que a medida de microdureza é uma técnica na qual a profundidade de penetração é alguns micrometros abaixo da superfície, é medida essencialmente a dureza na região com concentração constante de nitrogênio. Assim, de acordo com a Figura 34, a maior dureza corresponde à maior concentração de N no platô.



Figura 34. Curvas de excitação experimentais (símbolos) da reação nuclear (a) ¹⁸O(p,α)¹⁵N e (c) ¹⁵N(p,γ)¹⁶O em torno da energia de ressonância 151 keV e 429 keV, e as respectivas simulações (linhas) para as amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos. Os losangos cheios e a linha ponto-traço representam as curvas de excitação do padrão (a) Si¹⁸O₂ e (c) Si₃¹⁵N₄, servindo para estabelecer a energia correspondente as posições (a) ¹⁸O e (c) ¹⁵N na superfície, que são indicadas pelas setas verticais. A concentração correspondente de (b) O e (d) N versus as curvas de profundidade obtidas por simulação, após a correção pela abundância isotópica natural de oxigênio e nitrogênio.

Conforme comentado anteriormente, outros autores também determinaram os perfis de concentração de O e N. No entanto, enquanto no presente trabalho as distribuições em profundidade das concentrações de O e N são quantitativas, expressas em átomos por centímetro cúbico, em outros trabalhos na literatura os autores não relatam quantitativamente a
distribuição da concentração desses elementos em relação à profundidade. A Figura 35 apresenta os perfis de concentração atômica de O, N e Zr *versus* o tempo de *sputtering*, para filmes de ZrN depositados por d.c. reativo *magnetron sputtering*, obtidos pela combinação da técnica de XPS e *sputtering* com argônio. Os resultados apresentados na Figura 35 são qualitativamente semelhantes aos obtidos neste trabalho (Figura 34), onde pode-se observar que a região próxima a superfície apresenta alta concentração de O, tendendo ao mínimo no interior do filme e, diferentemente, a concentração de N é mínima na região bem próxima a superfície, atingindo um valor máximo e mantendo-se constante em uma maior profundidade. A alta concentração de oxigênio bem próxima a região da superfície foi atribuída neste estudo, a oxidação ao ar do filme, bem como a contaminação com oxigênio presente no interior da câmara no momento da deposição.



Figura 35. Concentração atômica de N, O e Zr em função do tempo de sputtering. Adaptado de [78].

3.7 Espectrometria de massa de espécies neutras (SNMS)

Também foi realizada no presente trabalho, a nitretação de zircônia em temperaturas mais baixas do que as descritas na Figura 25, levando a resultados diferentes. Como pode ser observado na Figura 36, que mostra os perfis de O, N e Zr medidos por SNMS de uma amostra nitretada durante 60 minutos em temperatura de aproximadamente 1300 K na região de saturação. A potência de micro-ondas e a posição da amostra no reator eram tais, que poderia demandar tempos de nitretação muitos mais longos do que 60 minutos, para uma temperatura de saturação (equilíbrio) de aproximadamente 1300 K, como determinado por espectroscopia óptica. Portanto, a temperatura efetiva de nitretação neste caso, para um tempo de 60 minutos, é ainda apreciavelmente menor do que 1300 K. Em contraste com os perfis mostrados na Figura 34, a concentração de oxigênio neste caso, aumenta a partir da superfície, atingindo um valor máximo, com uma concentração constante de O a uma profundidade de aproximadamente 300 nm, enquanto que o perfil de concentração de N diminui a partir da superfície, atingindo um mínimo, com concentração constante nesta profundidade.



Figura 36. Perfis de concentração de oxigênio, nitrogênio e zircônio determinados por espectrometria de massa de espécies neutras para uma amostra de 3Y-PSZ nitretada em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica durante 60 minutos em 1300 K.

A Figura 36 mostra que o N neste caso tem um perfil de concentração típico de um processo limitado por difusão, indicando o início do estágio de nitretação da 3Y-PSZ [37,49,54], na qual uma frente de N se propaga a partir da superfície para dentro da rede do substrato de 3Y-PSZ. Diferentemente das amostras da Figura 34, para condições específicas de nitretação da presente amostra, apenas uma camada de oxinitreto de zircônio variável é formada próxima a superfície devido à baixa concentração de N, que não atinge a concentração crítica para a formação de uma camada contínua de ZrN.

3.8 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

As ligações químicas formadas na camada nitretada, em regiões próximas da superfície das amostras, foram analisadas por XPS. As Figuras 37, 38 e 39 mostram a região de energia dos fotoelétrons do N 1s, Zr 3d e O 1s, respectivamente, para a amostra de 3Y-PSZ não tratada, para o padrão do pó de ZrN, e para as amostras nitretadas durante 60, 120 e 240 minutos nas condições da Figura 25. A Figura 37 apresenta a região do fotoelétron do N 1s, para o padrão do pó de ZrN, que revela duas componentes usualmente observadas na literatura [77,79]. Uma delas, com uma energia de ligação de 397,6 eV, é associada à ligação do N no ZrN estequiométrico, enquanto que a outra, com uma energia de ligação em torno de 400 eV, é associada à ligação do N no ZrNx (x <1), com composição variável de N. Nas amostras nitretadas, observa-se a presença da componente anteriormente atribuída a ligação do N no ZrN estequiométrico, e o aparecimento de uma nova componente com energia de ligação de 402 eV que é atribuída a ligação do N no ZrOxNy, com composição variável de O e N



zircônio em regiões próximas a superfície da 3Y-PSZ nitretada a plasma, bem como indica que uma fase de nitreto de zircônio é também formada nesta região.

Figura 37. Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do N 1s para o padrão do pó de ZrN (quadrados cheios) e para as amostras de 3Y-PSZ nitretadas durante 60 e 120 minutos nas condições indicadas na Figura 25.

Os espectros de XPS da região dos fotoelétrons do Zr 3d, Figura 38, para o substrato de 3Y-PSZ e para o padrão do pó de ZrN mostram dubletos característicos destes compostos [71]. Pode-se observar que o dubleto associado à ligação do Zr na ZrO₂ apresenta uma maior energia de ligação do que o dubleto atribuído a ligação do Zr no ZrN. Esta diferença na energia de ligação é atribuída ao oxigênio, por ser um elemento mais eletronegativo que o nitrogênio, apresentando uma maior energia de ligação. Nas amostras nitretadas, o dubleto característico do ZrO₂ e do ZrN é identificado com intensidades em diferentes proporções. Segundo a literatura, isso pode ser atribuído seja a separação de fases ou a ligação do Zr no oxinitreto de zircônio. A maior intensidade observada no dubleto associado com a ligação do O-Zr corresponde à alta concentração de O em regiões próximas a superfície, como observado na Figura 34, que é a região inspecionada por XPS (≤10 nm). Além disso, a intensidade da componente Zr-N, atribuída à ligação Zr-N, é menor para maiores tempos de nitretação. Resgatando a discussão feita acima dos fotoelétrons do N 1s, interpretamos que a região de fotoelétrons do Zr 3d das amostras nitretadas é devida a ligação do Zr no oxinitreto de zircônio.



Figura 38. Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do Zr 3d para o padrão do pó de ZrN (quadrados cheios), para amostra de 3Y-PSZ (triângulos vazados) e para as amostras de 3Y-PSZ nitretadas durante 60 e 120 minutos nas condições indicadas na Figura 25.

A região de fotoelétrons do O 1s do substrato de 3Y-PSZ (Figura 39) exibe uma componente com energia de ligação de 530 eV, que é atribuído na literatura [71,80] a ligação

do O-Zr na ZrO₂. As amostras nitretadas mostram a mesma componente com energia de ligação em torno de 530 eV, que é consistente com o O no oxinitreto de zircônio pobre em N. Uma segunda componente está presente nesta região, a qual não pode ser associada a ZrO₂. A energia de ligação dessa componente sugere que sua origem pode estar na sinterização das amostras sobre leito de alumina, o que poderia introduzir algum óxido de alumínio, óxido de alumínio-zircônio, ou hidróxidos como observado anteriormente [81]. A diminuição da intensidade da componente associada à alumina também pode ver vista no espectro do fotoelétron das amostras nitretadas.



Figura 39. Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do O 1s para a amostra de 3Y-PSZ (triângulos vazados) e para as amostras de 3Y-PSZ nitretadas durante 60 e 120 minutos nas condições indicadas na Figura 25.

CAPÍTULO IV

4 CONCLUSÕES

A nitretação da zircônia parcialmente estabilizada com ítria em um plasma de microondas à pressão atmosférica foi efetivamente realizada neste trabalho. A taxa de crescimento da camada nitretada que foi obtida aqui, ao redor de 4 µm min⁻¹, é substancialmente maior do que as obtidas por qualquer outro método descrito na literatura. Isto é provavelmente devido à aceleração do processo de transporte de N e reação substitucional N-O na rede da zircônia. Tal aceleração é efeito combinado de, por um lado, a alta taxa de dissociação e ionização das espécies moleculares que compõem o plasma, ou seja, H₂ e N₂, pela potência em frequência de micro-ondas e, por outro lado, pela temperatura elevada, 1450 K, à qual o plasma eleva os substratos cerâmicos. Além disso, como a camada nitretada cresce a partir do substrato de zircônia, por substituição ativada termicamente de O por N, fica assegurada intrinsecamente uma excelente aderência do revestimento ao substrato, não tendo sido observado neste trabalho nenhum descolamento ou trincas da camada de ZrN. Finalmente, foi verificado que a camada nitretada é mais dura do que o substrato e boa condutora de eletricidade. Assim, o processo aqui proposto é eficaz e mostrou-se plenamente capaz de atingir o objetivo proposto.

As medidas de dureza Vickers mostraram que as camadas nitretadas durante 60 e 120 minutos apresentavam dureza entre 16 e 18 GPa, substancialmente maiores do que a dureza das pastilhas de zircônia parcialmente estabilizada com ítria aqui sinterizadas, que era entre 11 e 12 GPa. Para tempos de nitretação maiores, 240 minutos, a dureza era menor, ao redor de 13 GPa, o que foi aqui atribuído à menor concentração de N na região de patamar da camada nitretada para nitretação durante 240 minutos do que para 60 e 120 minutos.

A análise da camada nitretada por difração de raios X, juntamente com o cálculo detalhado dos parâmetros de rede à partir da posição angular dos picos de difração, indicaram que esta camada é composta de: a) c-ZrN, nitreto de zircônio cúbico b) t-ZrO₂, zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria, c) c-ZrO₂, zircônia cúbica parcialmente estabilizada com nitrogênio e ítria, e d) oxinitreto de zircônio com estrutura cristalina cúbica e razão N/O variável. Os resultados de difração de raios X são consistentes com uma transformação contínua de fases, incluindo pelo menos as seguintes etapas: t-ZrO₂ (estabilizada com ítria e nitrogenio) + c-ZrO_xN_y \rightarrow c-ZrN. Nesta sequência é sempre importante lembrar que as fases c-ZrO₂, c-ZrO_xN_y, bem como c-

ZrN, todas contêm ítrio, o que foi confirmado por espectroscopia de fotoelétrons em modo de inspeção, embora o estado químico do ítrio não tenha podido ser determinado aqui por esta técnica.

Os perfis de concentração de N e O em função da profundidade indicam que, na região próxima à superfície, as concentrações de N e O são apreciáveis e variáveis, sugerindo a formação de oxinitreto de zircônio de composição variável nesta região, a qual tem uma espessura aproximada de 200 nm. A concentração de O decresce a partir do seu máximo na superfície, enquanto que a concentração de N cresce, atingindo um valor alto e constante em profundidades superiores a 200 nm, sendo que a partir desta profundidade a concentração de O é menor do que a sensibilidade da técnica. Estes perfis são consistentes tanto com oxidação ao ar da camada nitretada, quanto com a redução da zircônia por nitretação, liberando oxigênio que migra para a superfície e é aí fixado por reação com a rede de ZrN.

Perfis de N, O e Zr determinados em amostras nitretadas a plasma em temperaturas substancialmente inferiores a 1450 K, ao redor de 1300 K, revelam perfis bastante diferentes

de N e O quando comparados com aqueles determinados para camadas nitretadas a 1450 K. A concentração de N é decrescente à partir da superfície e para o interior da matriz de zircônia. Por outro lado, a concentração de O cresce a partir da superfície, atingindo concentração constante para profundidades superiores a 100 nm, profundidades estas nas quais a concentração de N torna-se constante e muito pequena. Estes resultados indicam que, para temperaturas de nitretação a plasma de micro-ondas à pressão atmosférica inferiores a 1450 K, a distribuição de N é consistente com um perfil de migração de N do tipo difusivo, o qual não leva a uma concentração de N suficientemente alta para formar uma camada contínua de ZrN. Assim sendo, o presente trabalho parece indicar que a combinação plasma denso e alta temperatura de substrato parece ser essencial para a formação de uma camada de ZrN capaz de atingir o objetivo original aqui proposto, ou seja um substrato duro e com alta tenacidade à fratura (zircônia parcialmente estabilizada com ítria) e uma camada espessa, contínua e aderente de ZrN, a qual é muito mais dura do que o substrato, além de boa condutora de eletricidade e calor.

As ligações químicas existentes na camada nitretada foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X. Observando os fotoelétrons do N 1s, são identificados dois estados químicos bem distintos para o N. Um deles é associado ao N em ZrN e o outro ao N em oxinitreto de zircônio, ZrO_xN_y. Assim sendo, a observação das energias de ligação dos fotoelétrons do N 1s confirma plenamente a formação de oxinitreto de Zr na região próxima à superfície, além de ZrN. Da mesma forma, a observação dos fotoelétrons do Zr 3d também sugere a formação de oxinitreto de Zr na região próxima à superfície. Finalmente, a observação dos fotoelétrons do O 1s indicam somente a presença de

óxido de zircônio na região próxima a superfície, não tendo sido observada aqui energias de ligação destes fotoelétrons que possam ser associadas com oxinitreto de zircônio.

O presente trabalho tem uma continuidade natural, a qual consiste em realizar investigações semelhantes às aqui descritas, das características morfológicas, mecânicas e físico-químicas da camada nitretada resultante nas pastilhas de zircônia parcialmente estabilizada com ítria que foram nitretadas em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica, especialmente em temperaturas superiores a 1450 K, embora as temperaturas inferiores também mereçam atenção e detalhamento. Por outro lado, é essencial investigar o comportamento frente a desgaste, especialmente desgaste abrasivo, das camadas nitretadas. Estes estudos permitirão parametrizar a temperatura e o tempo de nitretação, bem como o comportamento tribológico, tendo em vista os objetivos visados de engenharia da superfície, otimizando o processo de nitretação em plasma de micro-ondas à pressão atmosférica e assim estabelecendo um processo industrial que pode ser patenteado.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] LUCCHESE, M.M. Nucleação e crescimento de filmes de diamante em substratos de zircônia parcialmente estabilizada. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

[2] HEUER, A.H.; HOBBS, L.W. (Ed.). *Science and Technology of Zirconia*. v.3, Colombus: American Ceramic Society, 1981.

[3] STEVENS, R. (Ed.). Zirconia and zirconia ceramics. Twickeham: Magnesium Elektron, 1986.

[4] STEELE, B.C.H. Oxygen ion conductors and their technological applications, *Materials Science and Engineering*, v. B13, p. 79-87, 1992.

[5] OSBORNE, J.J.; HARRIS, I.L.; ROBERTS, G.T.; CHAMBERS, A.R. Satellite and rocket-borne atomic oxygen sensors techniques, *Reviews Scientific Instruments*, v. 72, n. 11, p. 4025-4041, 2006.

[6] CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: A Picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 7, p. 1245-1255, 2009.

[7] CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. *Physical Ceramics* - Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley & Sons-MIT, 1997.

[8] DEGHENGHI, G.; CHUNG, T.-J.; SERGO, V. Raman investigation of the nitridation of yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, p.169-173, 2003.

[9] UNIVERSITY OF CAMBRIGDE. Disponível em http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php.

[10] INOVAÇÃO TECNOLOGICA. Disponível em http://www.inovacaotecnologica.com. /mapa.html>.

[11] PRENGEL, H.G.; PFOUTS, W.R.; SANTHANAM, A.T. State of the art in hard coatings for carbide cutting tools. *Surface & Coatings Technology*, v. 102, p. 183-190, 1998.

[12] KLOCKE, F.; KRIEG, T. Coated tools for metal cutting features and applications. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, v. 48, p. 515-525, 1999.

[13] KALSS, W.; REITER, A.; DERFLINGER, V.; GEY, C.; ENDRINO, J.L. Modern coatings in high performance cutting applications. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 24, n. 5, p. 399-404, 2006.

[14] DUCROS, C.; BENEVENT, V.; SANCHETTE, F. Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools. *Surface & Coatings Technology*, v. 163-164, p. 681-688, 2003.

[15] JIANXIN, D.; JIANHUA, L.; JINLONG, Z.; WENLONG, S.; MING, N. Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining process. *Wear*, v. 264, p. 298-307, 2008.

[16] SOKOVIC, M.; BAHOR, M. On the inter-relationships of some machinability parameters in finish machining with cermet TiN (PVD) coated tools. *Journal of Materials Processing*. *Technology*, v. 78, p. 163-170, 1998.

[17] FENSKE, G.R. Nitride and carbide coatings for high speed steel cutting tools. *Tribology Transactions*, v. 32, p. 339-345, 1989.

[18] SAHIN, Y.; SUR, G. The effect of Al₂O₃, TiN and Ti(C,N) based CVD coatings on tool wear in machining metal matrix composites. *Surface & Coatings Technology*, v. 179, p. 349-355, 2004.

[19] JINDAL, P.C.; SANTHANAM, A.T.; SCHLEINKOFER, U.; SHUSTER, A.F. Performance of PVD TiN, TiCN and TiAIN coated cemented carbide tools in turning. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 17, p. 163-170, 1999.

[20] HARRIS, S.G.; DOYLE, E.D.; VLASVELD, A.C. Influence of chromium contento n the dry machining performance of cathodic arc evaporated TiAlN coatings. *Wear*, v. 254, p. 589-596, 2003.

[21] PILLOUD, D.; DEHLINGER, A.S.; PIERSON, J.F.; ROMAN, A.; PICHON, L. Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics. *Surface & Coatings Technology*, v. 174-175, p. 338-344, 2003.

[22] PURUSHOTHAM, K.P.; WARD, L.P.; BRACK, N.; PIGRAM, P.J. Tribological studies of Zr-implanted PVD TiN coatings deposited on stainless steel substrates. *Wear*, v. 254, p. 589-596, 2003.

[23] TAVARES, C.J.; REBOUTA, L.; ALMEIDA, B.; BESSA, J.; SOUSA, J. Deposition and characterization of multilayered TiN/ZrN coatings. *Thin Solid Films*, v. 317, p. 124-128, 1998.

[24] LÓPEZ, G.; STAIA, M.H. High-temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 2092-2099, 2005.

[25] BRUGNONI, C.; LANZA, F.; MACHHI, G.; MÜLLER, R.; PARNISARI, E.; STROOSNIJDER, M.F. Evaluation of the wear resistance of ZrN coatings using thin layer activation. *Surface & Coatings Technology*, v. 100-101, p. 23-26, 1998.

[26] RAMOS, H.J.; VALMORIA, N.B. Thin-film deposition of ZrN using a plasma sputtertype negative ion source. *Vacuum*, v. 73, p. 549-554, 2004.

[27] IWAI, Y.; MIYAJIMA, T.; HONDA, T.; MATSUBARA, T.; KANDA, K. Evaluation of erosive wear resistance of TiN coatings by a slurry Jet impact test. *Wear*, v. 261, p. 112-118, 2006.

[28] ATAR, E.; SABRI KAYALI, E.; CIMENOGLU, H. Sliding wear behaviour of ZrN and (Zr, 12 wt% Hf)N coatings. *Tribology International*, v. 39, p. 297-302, 2006.

[29] BUKLE, E.; KREMPEL-HESSE, J.; MAIDHOF, H.; SCHUSSLER, H. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance. *Surface & Coatings Technology*, v. 112, p. 108-113, 1999.

[30] GARIBOLDI, E. Drilling magnesium alloy using PVD coated twist drills. *Journal of Materials Processing. Technology*, v. 134, p. 287-295, 2003.

[31] KATHURIA, Y.P. Physical aspects of laser nitriding of yttria stabilized t-zirconia. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 937-941, 2007.

[32] DELACHAUX, T.; HOLLENSTEIN, C.; LEVY, F.; VERDON, C. Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source. *Thin Solid Films*, v. 425, p. 113-116, 2003.

[33] NIYOMSOAN, S.; GRANT, W.; OLSON, D.L.; MISHRA, B. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, v. 415, p. 187-194, 2002.

[34] REDDY, G.L.N.; RAMANA, J.V.; KUMAR, S.; KUMAR, S.V.; RAJU, V.S. 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.

[35] AUGER, M.A.; ARAIZA, J.J.; FALCONY, C.; SÁNCHEZ O.; ALBELLA, J.M. Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique. *Vacuum*, v. 81, p. 1462-1465, 2007.

[36] ARIZA, E.; ROCHA, L.A.; VAZ, F.; CUNHA, L.; FERREIRA, S.C.; CARVALHO, P.; REBOUTA, L.; ALVES, E.; PH. GOUDEAU; RIVIÈRE, J.P. Corrosion resistance of ZrNxOy thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 469-470, p. 274-281, 2004.

[37] CARUSO, R.; GÓMEZ, B.J.; DE SANCTIS, O.; FEUGEAS, J.; DÍAZ-PARRALEJO, A.; SÁNCHEZ-BAJO, F. Ion nitriding of zirconia coated on stainless steel: structure and mechanical properties. *Thin Solid Films*, v. 468, p. 142-148, 2004.

[38] CHENG, Y.-B.; THOMPSON, D.P. Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, p. 683-688, 1993.

[39] MOHAMED, S.H.; EL-RAHMAN, A.M.A.; ARMED, M.R. Investigation of zirconium oxynitride thin films deposited by reactive pulsed magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, p. 7057-7062, 2007.

[40] VAZ, F.; CARVALHO, P.; CUNHA, L.; REBOUTA, L.; MOURA, C.; ALVES, E.; RAMOS, A.R.; CAVALEIRO, A.; PH. GOUDEAU; RIVIÈRE, J. P. Property change in ZrNxOy thin films: effect of the oxygen fraction and bias voltage. *Thin Solid Films*, v. 469-470, p. 11-17, 2004.

[41] HUANG, J.-H.; CHANG, K.-H.; YU, G.-P. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZrNxOy thin films on Si by ion plating. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 6404-6413, 2007.

[42] CHIEH, Y.-C.; LO, W.-Z.; LU, F.-H. Microstructure evolution of ZrN films annealed in vacuum. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 3336-3340, 2006.

[43] MOURA, C.; CARVALHO, P.; VAZ, F.; CUNHA, L.; ALVEZ, E. Raman spectra and structural analysis in ZrOxNy thin films. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 1132-1137, 2006.

[44] RAMANA, J.V.; KUMAR, S.; DAVID, C.; RAY, A.K.; RAJU, V.S. Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering. *Materials Letters*, v. 43, p. 73-76, 2000.

[45] CHANG, J.T.; YEH, C.H.; HE, J.L.; CHEN, K.C.; MATTHEWS, A.; LEYLAND, A. Deposition of yttria-stabilized zirconia films using arc ion plating. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 1401-1406, 2005.

[46] FERDER, A., ALCALÁ, J., LLANES, L., ANGLADA, M., Microstructure, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 2955-2962, 2003.

[47] CHUNG, T.-J.; LEE, J.-S.; KIM, D.-Y. Surface nitridation of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP): microstructural evolution and kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, p. 3193-3199, 1999.

[48] SHARMA, R.; NAEDELE, D.; SCHWEDA, E. In situ studies of nitridation of zirconia (ZrO2). *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 4014-4018, 2001.

[49] WRBA, J.; LERCH, M. Phase relationships in the ZrO₂-rich part of the systems Y-Zr-N-O, Ca-Zr-N-O, and Mg-Zr-N-O up to temperatures of 1150 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1787-1793, 1998.

[50] CHUNG, T.-J.; LEE, J.-S.; KIM, D.-Y.; KIM, G.-H.; SONG, H. Morphology and phase stability of nitrogen-partially stabilized zirconia (N-PSZ). *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, p. 172-178, 2001.

[51] LERCH, M. Nitridation of zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 79, p. 2641-2644, 1996.

[52] FU, B.; GAO, L. Synthesis of nanocrystalline zirconium nitride powders by reductionnitridation of zirconium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, p. 696-698, 2004.

[53] YAMAMURA, H.; YAMAMOTO, M.; KAKINUMA, K. Synthesis of ZrN thin film by a new carbothermal nitridation method of sol-gel derived ZrO₂. *Journal of Ceramic Society of Japan*, v. 113, p. 458-461, 2005.

[54] KATHURIA, Y.P. Laser surface nitriding of yttria stabilized tetragonal zirconia. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 5865-5869, 2007.

[55] CARDOSO, R.P.; BELMONTE, T.; HENRION, G; SADEGHI, N. Influence of trace oxygen on He(23S) density in a He-O₂ microwave discharge at atmospheric pressure:

behaviour of the time afterglow. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39, p. 4178-4185, 2006.

[56] CARDOSO, R.P.; BELMONTE, T.; KERAVEC, P.; KOSIOR, F.; HENRION, G. Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, p. 1394-1400, 2007.

[57] DUVAUT, Th.; GEORGEAULT, D.; BEAUDOIN, J.L. Pyrométrie multispectrela infrarouge: application aux métaux. *Revue Générale de Thermique*, v. 35, p. 185-196, 1996.

[58] RANC, N.; PINA, V.; SUTTER, G.; PHILIPPON, S. Temperature measurement by visible pyrometry: orthogonal cutting application. *Journal of Heat Transfer*, v. 126, p. 931-936, 2004.

[59] Jeol Ltda, Invitation to the SEM World (livreto editado pela Jeol).

[60] CULLITY, B.D. Diffraction I: Directions of Diffracted Beams In: Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, cap. 3, p. 81-99,1978.

[61] DESGRENIERS, S.; LAGAREC, K. XRDA: a program for energy-dispersive X-ray diffraction analysis on a PC. *Journal of Applied Crystallography*, v. 27, p. 432-434, 1994.

[62] H. LORENZ-WIRZBA, SCHMALBROCK P.; TRAUTVETTER, H.P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C.; RODNEY, W. The ¹⁸O(p,α)¹⁵N reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, v. 313, n. 3, p. 346-362, 1979.

[63] AMSEL, G.; NADAI, J.P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARD, E.; MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of the nuclear reactions using a 2 MeV Van der Graff. *Nuclear Instruments and Method*, v. 92, n. 4, p. 481-498, 1971.

[64] MAUREL, B.; AMSEL, G.; NADAI, J.P. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 197, n. 1, p. 1-13, 1982.

[65] BATTISTI, G.; AMSEL, G.; D'ARTEMARE, E.; VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in ${}^{18}O(p,\alpha){}^{15}N$ near 150 keV: application to isotopic tracing. 2. High-resolution depth profiling of ${}^{18}O$. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, v. 66, n.1 p. 1-10, 1992.

[66] C.D., RIGGS; W.M.; DAVIS, L.E.; MOULDER, J.F.; MUILENBERG, G.E. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, 1979.

[67] LU, Z.H.; McCAFFREY, J.P.; BRAR, B.; WIK, G.D.; WALLACE, R.M.; FELDMAN, L.C.; TAY, S.P. SiO₂ film thickness metrology by x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 71, n.19, p. 2764-2766, 1997.

[68] LABORATORY FOR SPACE SCIENCES, Washington University in Saint Louis. Disponível em < http://presolar.wustl.edu/work/what_is_sims.html>.

[69] SECONDARY IONS MASS SPECTROMETRY, University of London. Disponível em http://chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_5.html.

[70] KIM, K.H.; SHIM, K.B. The effects of lanthanum on the fabrication of ZrB₂-ZrC composites by spark plasma sintering. *Materials Characterization*, v. 50, p. 31-37, 2003.

[71] VALOV, I.; DE SOUZA, R.A.; WANG, C.Z.; BÖRGER, A.; KORTE, C.; MARTIN, M.; BECKER, K.-D.; JANEK, J. Preparation of nitrogen-doped YSZ thin films by pulsed laser deposition and their characterization. *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 1931-1941, 2007.

[72] MAZZONI, A.D.; AGLIETTI, E.F. The formation of ZrX (O-N-C) phase by the carbonitriding of zircon at high temperatures. *Materials Chemistry and Physics*, v. 65, p. 166-172, 2000.

[73] MAZZONI, A.D.; CONCONI, M.S. Study of carbonitriding reactions of zirconia. Synthesis of Zr(C,N,O) phases and β -type zirconium oxynitrides. *Ceramics International*, v. 30, p. 23-29, 2004.

[74] BAUMVOL, I.J.R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surface Science Reports*, v. 36, p. 1-166, 1999.

[75] VICKRIDGE, I.; AMSEL, G. SPACES: A PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 45, p. 6-11, 1990.

[76] MITSUO, A.; MORI, T.; SETSUHARA, Y.; MIYAKE, S.; AIZAWA, T. Mechanical properties of zirconium films prepared by ion-beam assisted deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 206, p. 366-370, 2003.

[77] RIZZO, A.; SIGNORE, M.A.; MIRENGHI, L.; SERRA, E. Properties of ZrNx films with x >1 deposited by reactive radiofrequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 1307-1313, 2006.

[78] DEL RE, M.; GOUTTEBARON, R.; DAUCHOT, J.-P.; LECLÈRE, P.; TERWAGNE, G.; HECQ, M. Study of ZrN layers deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, v. 174-175, p. 240-245, 2003.

[79] RIZZO, A.; SIGNORE, M.A.; MIRENGHI, L.; DIMAIO, D. Deposition and properties of ZrNx films produced by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 1486-1493, 2006.

[80] WIAME, H.; CENTENO, M.-A.; PICARD, S.; BASTIANS, P.; GRANGE, P. Thermal oxidation under oxygen of zirconium nitride studied by XPS, DRIFTS, TG-MS. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1293-1299, 1998.

[81] BOCKRIS, J.O'M.; KANG, Y. The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 1, p. 17-35, 1997.