



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E**  
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**  
**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
***STRICTO SENSU***  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE**  
**ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS**

**DAIANE ROMAN**

Caxias do Sul

2010

**DAIANE ROMAN**

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE  
ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS**

“Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo L. de O. Basso

Caxias do Sul, novembro de 2010

---

**Trabalho Financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).**

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE ZIRCÔNIO PARA  
APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS**

DAIANE ROMAN

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, no curso de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, pela comissão formada pelos professores:

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso (Orientador)  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Janete Eunice Zorzi  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Márcio Soares  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Almir Spinelli  
Universidade Federal de Santa Catarina

Suplente Prof. Dr. Carlos A. Figueroa  
Universidade de Caxias do Sul

“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência, e para chegar onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso antes de mais nada querer.”

Amyr Klink

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Basso por toda a dedicação, apoio, paciência, disposição e orientação durante este trabalho.

Ao prof. Dr. Israel por ter me incentivado.

Ao Cristiano Giacomelli por ter me ajudado no início deste trabalho.

A Deus por tudo que Ele tem me proporcionado.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos pelo grande incentivo, apoio e amor incondicional.

Ao Gustavo por ter acreditado em mim e pelos tantos dias de ausência.

A Marga e o Cesar por toda ajuda e amizade, muito obrigada por tudo.

Ao Fernando e Almir pelos incansáveis testes de corrosão.

Agradeço a amizade e o carinho de amigas muito especiais que estiveram comigo desde o começo: Ane, Gil, Jalma, e Francine.

A Carla Boeira pela dedicação e simplicidade.

Aos amigos Arthur e Sergio pelas diversas ajudas.

A todas as Erechim (Suzi, Juli, Tati, Juline e Carol).

A todos os colegas que conheci e me ajudaram sempre que precisei do LESTT.

A Cintia por inacabáveis difrações. Obrigada de coração pela ajuda.

A todos os alunos de iniciação científica do LESTT.

Enfim a todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão da Literatura.....	4
2.1	Biomateriais.....	4
2.2	Titânio.....	5
2.3	Nitinol.....	5
2.3.1	Efeito Memória de Forma .....	6
2.3.3	Superelasticidade.....	7
2.3.4	Corrosão em Meio Biológico .....	8
2.4	Filmes Finos .....	9
2.4.1	Deposição Física de Vapor (PVD) .....	10
2.4.2	<i>Magnetron Sputtering</i> .....	11
2.5	Nitreto de Zircônio (ZrN).....	14
3.	Técnicas e Caracterização .....	16
3.1	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	16
3.2	Espectroscopia de Foto Elétrons Induzidos por Raios X (XPS) .....	19
3.3	Difração de Raios X (DRX) .....	22
3.4	Nanoindentação .....	24
3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	25
3.6	Corrosão .....	26
3.6.1	Ensaio Eletroquímico .....	29
3.6.2	Corrosão por Pite.....	32
4	Procedimentos Experimentais: .....	34
4.1	Preparação das Amostras.....	34
4.2	Deposição de Filmes Finos.....	34
4.3	Caracterização dos Filmes Finos.....	36
5	Resultados e Discussão.....	38
5.1	Medida da Estequiometria .....	38
5.2	Medida da Espessura e Taxa de Deposição de ZrN .....	41
5.3	Propriedades Mecânicas .....	43
5.4	Difração de Raios X (DRX) .....	45
5.5	Análise Química dos Filmes.....	51
5.5.1	Espectros de XPS de ZrN Depositado sobre Titânio .....	51
5.5.2	Espectros de XPS de ZrN Depositado sobre Nitinol .....	54
5.6	Corrosão .....	55
6.	Conclusões.....	60
7.	Referências .....	61

8. Anexos:.....	68
-----------------	----

## Lista de Figuras

Figura 1 - Ciclo de transformação de fase da liga de NiTi.....	7
Figura 2 - Curva de tensão-deformação esquemática para NiTi superelástico.....	8
Figura 3 - Micrografia da seção transversal de filme fino de ZrN sobre Si.....	10
Figura 4 – Ilustração esquemática da nucleação e do crescimento do filme.....	10
Figura 5 - Processo do Magnetron Sputtering.....	12
Figura 6 – Esquema do sistema DC Sputtering.....	13
Figura 7 - Ilustração do equipamento de deposição de filmes finos.....	13
Figura 8 – Estrutura cristalina do ZrN.....	14
Figura 9 – Esquema experimental de uma análise por feixe de íons.....	16
Figura 10 – Representação esquemática do processo de retroespalhamento.....	17
Figura 11 – Espectros de RBS para o filme de ZrN.....	19
Figura 12 – Ilustração do efeito fotoelétrico.....	20
Figura 13 – Esquema do aparato experimental utilizado para XPS.....	20
Figura 14 – Esquema da produção de raios X a nível atômico.....	22
Figura 15 – Representação esquemática da difração.....	23
Figura 16 – Esquema do indentador.....	24
Figura 17 – Curva de carga e descarga (a) totalmente plástica, (b) elástico plástico e (c) totalmente elástico .....	25
Figura 18 – Principais componentes do microscópio eletrônico de varredura MEV.....	26
Figura 19 - Ilustração de dois metais A e B imersos em solução eletrolítica.....	27
Figura 20 – Curva do potencial de corrosão em função do tempo.....	30
Figura 21 – Curva de polarização potenciodinâmica com região de transpassivação.....	31
Figura 22 – Célula eletroquímica usada nas medidas potenciodinâmicas.....	32
Figura 23 – Corrosão por pite em filmes de nitreto de zircônio.....	33
Figura 24 – Várias formas de pite.....	33
Figura 25 – Equipamento de deposição de filmes finos do LESTT.....	35
Figura 26 – (a) Espectro de RBS, (b) Razão Zr/N em função da pressão parcial de N <sub>2</sub> .....	39
Figura 27 – (a) Razão de Zr/N em função do tempo, (b) Zr/N em função da temperatura.....	40
Figura 28 – Razão Zr/N em função da temperatura.....	40
Figura 29 – Imagens das amostras de ZrN depositadas em diferentes temperaturas.....	41
Figura 30 – Taxa de deposição do ZrN em função do tempo de deposição.....	42



Figura 31 – Imagens do MEV de uma seção transversal dos filmes de ZrN.....	42
Figura 32 – (a) Espessura dos filmes de ZrN em função da pressão parcial de N <sub>2</sub> (mbar), (b) espessura dos filmes de ZrN em função da temperatura de deposição.....	43
Figura 33 – (a) Dureza dos filmes de ZrN em função da pressão parcial de N <sub>2</sub> , (b) Dureza em função da temperatura.....	44
Figura 34 – Dureza do filme de ZrN em função da temperatura.....	45
Figura 35 – Difrátogramas para os filmes em função da pressão parcial de N <sub>2</sub> .....	46
Figura 36 – (a) Difrátogramas em diferentes tempo, (b) coeficiente de textura.....	47
Figura 37 – (a) Difrátogramas em diferentes temperaturas, (b) coeficiente de textura.....	48
Figura 38 – (a) Difrátogramas em diferentes temperaturas, (b) coeficiente de textura.....	49
Figura 39 – Coeficiente de textura do pico (111) dos filmes de ZrN versus temperatura.....	50
Figura 40 – (a) Espectros de XPS do N 1s sobre NiTi, (b) Espectro do Zr 3d sobre NiTi.....	51
Figura 41 – (a) Espectros de XPS do N 1s sobre Ti, (b) Espectro do Zr 3d sobre Ti.....	54
Figura 42 – Curvas de polarização potenciodinamica para o Ti com e sem revestimento.....	57
Figura 43 – Curvas de polarização potenciodinamica para o NiTi com e sem revestimento...	58

## **Lista de Tabelas**

Tabela 01: Composição do fluido biológico AFNOR S90 701.....	32
Tabela 02: Parâmetros de deposição dos filmes .....	36
Tabela 03: Dados obtidos com as curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de ZrN depositados sobre Titânio.....	57
Tabela 04: Dados obtidos com as curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de ZrN depositados sobre Nitinol.....	59

## Lista de Siglas e Abreviaturas

ZrN	Nitreto de Zircônio
PVD	Deposição Física de Vapor
CVD	Deposição Química de Vapor
RBS	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NiTi	Nitinol
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio
VC	Carbeto de vanádio
A <sub>f</sub>	Austenita final
DC	Corrente contínua
CFC	Cúbica de face centrada
MeV	Mega elétron volts
$\theta$	ângulo
$d$	Profundidade
K	Fator cinemático
E	Energia inicial
M	Massa do alvo
Q	Quantidade de átomos por.cm <sup>2</sup>
A	Área
N	Número total de íons incidentes
Z	Número atômico
$BE$	Energia de ligação do elétron no átomo em relação ao nível de Fermi
$h\nu$	Energia dos raios X incidentes, que é absorvida pelo átomo alvo
$KE$	Energia cinética dos fotoelétrons que serão detectados
$\phi_A$	Função trabalho do espectrômetro
$d$	Distância interplanar
n	Numero inteiro correspondente a ordem de difração
$\lambda$	Comprimento de onda dos raios X

Bi	Bismuto
H	Dureza
P	Carga
keV	Quilo elétron volts
nm	Nanometros
mm	Milímetros
mN	Milnewton
GPa	Gigapascal
$\mu\text{m}$	Micrometros
mbar	Milibar
eV	Elétron Volts
cm	Centímetros
W	Watt
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
min	Minutos
V	Volts
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EC	Eletrodo de grafite
$E_b$	Potencial de transpassivação ou pite
ET	Eletrodo de trabalho
ER	Eletrodo de referência
E	Potencial
j	Densidade de Corrente
UCS	Universidade de Caxias do Sul
LESTT	Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

## **Resumo**

Filmes finos nanométricos de nitreto de zircônio (ZrN) foram depositados sobre diferentes substratos, objetivando-se estudar a microestrutura da superfície e investigar o comportamento eletroquímico para obter a melhor composição que minimize reações de corrosão. Os filmes finos foram produzidos por deposição física de vapor (PVD). Foi estudada a influência da pressão parcial do gás nitrogênio, do tempo e da temperatura de deposição nas propriedades da superfície. Os filmes de ZrN foram caracterizados por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de fotoelétrons gerados por raios X (XPS), difração de raios X (DRX), nanodureza, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de corrosão. As propriedades dos filmes finos de ZrN variam com os parâmetros de deposição. Quanto maior a temperatura usada na deposição dos filmes maior a resistência contra corrosão. Quando depositado sobre o Titânio e sobre uma liga de NiTi, os ensaios de corrosão mostram que o revestimento de ZrN depositado por PVD pode efetivamente melhorar a resistência contra a corrosão.

Palavras chaves: revestimentos, nitreto de zircônio, PVD, corrosão

## **Abstract**

Zirconium nitride (ZrN) nanometric films were deposited onto different substrates, in order to study the surface microstructure and also to investigate the electrochemical behavior to obtain a better composition that minimizes corrosion reactions. The thin films were produced by physical vapor deposition (PVD). The influence of the nitrogen partial pressure, deposition time and temperature over the surface properties was studied. Rutherford backscattering spectrometry (RBS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), nanohardness, scanning electron microscopy (SEM) and corrosion experiments were performed to characterize the ZrN thin films. The thin films properties and microstructure changes according to the deposition parameters. The corrosion against resistance increases with temperature used in the films deposition. Corrosion tests show that ZrN thin films deposited by PVD onto titanium and onto alloy nitinol substrate effectively improve the corrosion resistance.

Key words: coatings, zirconium nitride, PVD, corrosion

## 1 Introdução

Revestimentos protetores baseados em filmes finos tem sido extensivamente empregados em diversos materiais, a fim de aumentar o desempenho frente à corrosão, desgaste e abrasão, melhorando assim as propriedades físico-químicas, mecânicas (dureza) e tribológicas dos materiais (adesão, atrito, desgaste).

Selecionando o material e o método de revestimento adequado, é possível prolongar a vida em serviço do material, que pode ser metal, cerâmica, polímero, etc, agregando assim valor comercial ao mesmo. Revestimentos cerâmicos, como nitretos, carbetos e oxinitretos são frequentemente utilizados devido a sua aderência ao substrato além de resistência ao desgaste, corrosão, abrasão e erosão. Especialmente, filmes de nitretos metálicos são usados em muitos tipos de operações de corte, nas quais esses revestimentos aumentam a vida da ferramenta, diminuindo o atrito, aumentando assim a produtividade [1, 2].

Dentre os materiais aplicados como revestimento protetor, destaca-se o nitreto de zircônio (ZrN) por possuir dureza entre 15 a 18 GPa, alta resistência à corrosão, abrasão e desgaste, além de possuir alta estabilidade térmica. Sendo assim, revestimentos de ZrN são empregados em ferramentas de corte, moldes e contatos elétricos [3]. Devido a sua coloração dourada, também pode ser utilizado como revestimento decorativo. Além disso, o ZrN apresenta excelente biocompatibilidade e boa condutividade térmica e elétrica, sendo aplicado como revestimentos sobre biomateriais [4, 5].

A fabricação de biomateriais visa uma combinação de propriedades físicas e químicas, semelhantes as do tecido a ser substituído, com a mínima resposta tóxica possível, sendo inerte e biocompatível. Os materiais utilizados para a substituição de tecidos no corpo humano podem classificar-se, como metálicos, poliméricos e cerâmicos [6].

Dentre os materiais utilizados em implantes, o titânio e a liga de NiTi (Nitinol) apresentam excelente biocompatibilidade e boa resistência a corrosão. O NiTi possui

propriedades de “memória de forma” e superelasticidade, sendo assim empregado na construção de produtos biomédicos, como *stents*, cateteres, implantes ortopédicos, aparelhos ortodônticos, entre outros [4].

Os tecidos no corpo humano contêm água, oxigênio dissolvido, proteínas, e vários íons como cloretos e hidróxidos, o que representa um ambiente agressivo para os metais e ligas usados em implantes. Apesar do nitinol e do titânio apresentarem resistência a corrosão, quando em contato com ambientes biológicos contendo íons de cloro, pode ocorrer a dissolução das camadas de óxidos presentes na superfície do material, resultando na liberação de íons nocivos ao corpo humano, comprometendo a biocompatibilidade da prótese [4, 7].

Nesse sentido, com a intenção de modificar as propriedades superficiais do Nitinol e do titânio, de modo a diminuir ou evitar totalmente a liberação dos íons nocivos foram produzidos sobre a superfície destes materiais filmes finos nanométricos de ZrN. Vários métodos são usados para produzir filmes de ZrN em escala industrial, sendo que os mais utilizados são a deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD) e deposição por descarga luminescente [8]. Dentre as diferentes técnicas, a utilizada neste trabalho foi a deposição física de vapor (PVD) [9].

A deposição de filmes finos de ZrN por PVD com “*reactive magnetron sputtering*<sup>1</sup>” foi realizada com um alvo de zircônio em atmosfera de baixa pressão de nitrogênio e argônio, de modo que filmes finos com composição e estequiometria controlados fossem obtidos sobre substratos de Ti e NiTi.

As propriedades dos filmes de ZrN estão diretamente ligadas às condições de deposição, dentre elas, a pressão parcial do gás nitrogênio, o tempo de deposição e a temperatura do substrato. A composição e a estequiometria dos filmes afetam suas

---

<sup>1</sup> Pulverização catódica magnetrônica reativa.



propriedades mecânicas e tribológicas, de modo que é necessário um controle apurado nos parâmetros de deposição.

Os filmes finos de ZrN foram caracterizados por diferentes técnicas, visando estudar suas propriedades físico-químicas e mecânicas. Foi utilizada a espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), que permite estudar a composição química e a espessura dos filmes. Para estudar as ligações químicas entre os átomos na superfície dos filmes finos, utilizou-se a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes no material. Para estudar a morfologia e a espessura os filmes finos, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura. Para o estudo das propriedades de dureza, foram utilizadas medidas de nanoindentação e finalmente, para estudar a resistência contra a corrosão, foram realizados testes de polarização potenciodinâmica em solução AFNOR S90-701 (saliva artificial).

## 2 Revisão da Literatura

### 2.1 Biomateriais

Segundo *Park, J. e colaboradores (2000)* biomaterial é uma substância ou uma mistura de substâncias, natural ou artificial, que atua no sistema biológico, com o objetivo de substituir ou tratar qualquer tecido, órgãos ou função do corpo. Considerando que havendo contato com fluídos é essencial que o material apresente biocompatibilidade, onde não produza resposta biológica adversa, não seja tóxico, alérgico, carcinogênico ou mutagênico [10].

Segundo *Ratner, B. e colaboradores (1996)* a ciência dos biomateriais pode ser definida como o estudo das interações entre materiais vivos e não vivos ou como um material que pode estabelecer uma interface com sistemas biológicos para avaliar, tratar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo [6].

São enquadrados como biomateriais, próteses, lentes, enxertos, cateteres, tubos de circulação extracorpórea, armações empregadas na engenharia de tecidos, entre outros [6].

No desenvolvimento de biomateriais é essencial obter uma combinação de propriedades físicas e químicas próximas à do tecido substituído com a mínima resposta tóxica possível. Vários tipos de materiais foram testados, como cerâmicas, titânio, platina (metais nobres), polímeros entre outros [11].

Dentre os materiais usados na confecção de implantes destacam-se os materiais metálicos, devido sua boa resistência mecânica, elevada tenacidade à fratura, facilidade de fabricação e baixo custo. Porém, a maioria dos elementos metálicos como Fe, Cr, Ni, Ti e Mo usados na confecção de implantes são tóxicos para o corpo humano em quantidades elevadas. A susceptibilidade a corrosão e os produtos liberados nos processos de corrosão são, portanto, os principais fatores que limitam o tipo de metal que poderá ser empregado como biomaterial. A corrosão pode levar à deterioração das propriedades mecânicas do material,

comprometendo o desempenho da função [11]. Para serem usados como implantes, os biomateriais devem exibir alta biocompatibilidade e vida longa no corpo humano (mais de 20 anos) sem corrosão, fratura ou delaminação [12].

Dentre os materiais metálicos usados em implantes temos como foco de estudo o Ti e o NiTi.

## **2.2 Titânio**

A necessidade de se encontrar um material que apresente biocompatibilidade com o organismo humano sempre motivou inúmeros estudos na área de novos materiais. Tal fato levou ao uso de materiais com características mecânicas e químicas semelhantes às existentes no organismo. O titânio tem se estabelecido como um material para uso em implantes devido a sua resistência à corrosão, alta dureza e alta estabilidade térmica [13]. Esta resistência deve-se à formação de uma película compacta protetora ( $\text{TiO}_2$ ), na superfície do metal. Se esta película não for dissolvida no meio ambiente, o titânio pode ser considerado com uma elevada resistência a corrosão. Contudo, se a película de óxido de titânio for solúvel em um dado meio, o emprego do titânio neste meio não é admissível. Os ácidos clorídrico, sulfúrico, oxálico e acético são exemplos disso.

No entanto, o titânio e suas ligas podem não atender todas as exigências clínicas referente à dureza e a resistência a corrosão. De fato, estudos mostram que a utilização de tratamentos superficiais, pode melhorar as propriedades químicas, mecânicas e de biocompatibilidade do titânio [14].

## **2.3 Nitinol**

O Nitinol foi desenvolvido na década de 60 por Buehler e colaboradores, composta por 55% de níquel e 45% de titânio [15]. Atualmente a liga binária NiTi é empregada na confecção de próteses endovasculares, aparelhos ortodônticos e outros produtos médicos [16].

O uso do Nitinol na área médica é extremamente importante devido suas características de memória de forma e superelasticidade que são propriedades ímpares encontradas em poucos materiais [17]. A liga de Nitinol possui capacidade de adaptação (pode sentir mudanças em seu ambiente e responder apropriadamente) a estímulos externos como carregamentos ou temperatura.

### **2.3.1 Efeito Memória de Forma**

O efeito memória de forma é a capacidade que o material possui de retornar a uma forma anterior previamente definida com um aumento na temperatura do ambiente em que o material se encontra após ter sofrido deformação plástica por tensão ou força externa [11]. Esta propriedade deve-se basicamente à presença de duas fases cristalográficas bem definidas, conhecidas como a austenita, termicamente mais estável e mais rígida (difícil de ser deformada) e martensita, termicamente menos estável e mais facilmente deformável. O efeito memória de forma ocorre devido à transição de uma fase cristalográfica para outra sob certas condições de temperatura.

Para a liga NiTi (composta de 55% Ni e 45% Ti), a fase martensita está em solução sólida na fase austenita. Quando a liga é sujeita a uma deformação por tensão, ocorre inicialmente uma deformação elástica. Com o aumento da tensão, ocorre então a deformação plástica e ao retirar-se a tensão, a liga permanece deformada, devido a deformação da fase martensita. Entretanto, quando a liga é aquecida além da temperatura de transformação martensita-austenita ( $A_f$ ), a fase martensita se transforma em austenita e ao ser resfriada a liga retorna a sua forma original antes da deformação devido a transformação da austenita em martensita novamente. Uma ilustração do ciclo do efeito memória de forma é mostrado na Figura 1.

A temperatura de transição, na qual a liga “lembra” da sua forma quando aquecida, pode ser ajustada por pequenas mudanças na composição da liga e também através de tratamento térmico. Nas ligas de NiTi, essa temperatura de transição pode ter um valor fixado desde  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O processo de recuperação da forma ocorre em uma faixa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  [18].

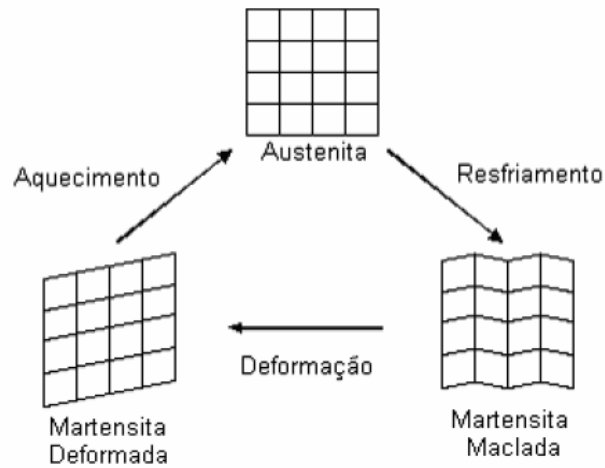


Figura 1- Ciclo de transformações de fase da liga de NiTi [18].

### 2.3.3 Superelasticidade

A mudança de forma pode ser a mais surpreendente característica do NiTi, mas esta liga também apresenta propriedades de superelasticidade, ou seja, é muito flexível (dobra facilmente). O NiTi é capaz de suportar grandes deformações quando submetido a tensões, mas volta a sua forma original quando a tensão aplicada cessa dentro de um limite [19]. Quando o material se encontra na forma austenítica, ou seja, se encontra em um ambiente com temperatura acima da temperatura de transformação martensita-austenita ( $A_f$ ), a tensão aplicada pode provocar transformação martensítica no material e quando a carga deixa de ser aplicada, o material volta à forma original na estrutura austenítica, que é termodinamicamente mais estável. A figura 2 mostra uma curva de tensão deformação esquemática que corresponde ao modelo de transformação superelástica. Quando o NiTi é deformado até seu limite elástico Hookiano (no NiTi aproximadamente 1,5% de deformação), existe um aparente

escoamento para uma tensão crítica. O NiTi pode ser então esticado para uma tensão relativamente constante ao longo de um patamar de carregamento até que toda a sua estrutura tenha se transformado em martensita. Quando a tensão é removida, a fase martensita imediatamente recupera elasticidade (descarregamento linear) e então começa a reverter para austenita no patamar de descarregamento. É importante ressaltar que a transformação martensítica só ocorre quando a liga estiver na forma austenítica [18].



Figura 2 – Curva tensão-deformação esquemática para NiTi superelástico, adaptado [20].

### 2.3.4 Corrosão em Meio Biológico

Existem dois fatores principais que determinam a biocompatibilidade de um material: o grande número de reações induzidas pelo material e a degradação deste no organismo (*in vivo*).

Sabe-se que o Nitinol apresenta boa biocompatibilidade e vários estudos tem demonstrado sua boa resistência à corrosão, porém a alta quantidade de Níquel na liga (55%) e sua possível dissolução por corrosão ainda provocam algumas discussões [18].

Normalmente a liga de NiTi se oxida formando uma camada superficial de  $TiO_2$  sem a presença de níquel na superfície [21]. Essa camada de óxido é responsável pela

biocompatibilidade e proteção contra dissolução [19]. O fator limitante no uso do Nitinol como biomaterial é a dissolução dessa camada de óxidos presente sobre a superfície do metal. A dissolução constitui um mecanismo para a introdução de íons nocivos no corpo humano, o que pode afetar a biocompatibilidade e a integridade mecânica de uma prótese [4, 7, 17, 22, 23]. Uma das principais consequências da corrosão na liga equiatômica de NiTi é a liberação de níquel para tecidos vizinhos ao implante. A liga em questão contém uma quantidade elevada de níquel (55% em peso), o qual é responsável por reações tóxicas, alérgicas e carcinogênicas quando em contato com tecidos vivos mesmo em concentrações moderadas [4, 7]. Estudos mostram ainda que íons  $\text{Ni}^{2+}$  podem substituir íons bivalentes como  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em sítios de enzimas e proteínas causando modificações na sua estrutura molecular [18].

Outro problema apresentado na liga NiTi são as fraturas dos *stents* devido ao processo de corrosão localizada. Sabe-se que o ambiente biológico possui uma quantidade elevada de íons de cloro ( $\text{Cl}^-$ ) de raio atômico bastante reduzido, o que permite de maneira fácil sua penetração na estrutura metálica porosa do material, iniciando o processo de corrosão [7].

A aplicação da liga NiTi em meio biológico deve apresentar propriedades que não prejudiquem o organismo no qual será implantado. Então é necessária uma superfície protetora e resistente que impeça a liberação de íons nocivos ao corpo humano, evitar principalmente o início da corrosão.

## 2.4 Filmes Finos

Filme fino pode ser definido como uma fina camada de um material disposto sobre um substrato, sendo a espessura deste revestimento muito menor que a da peça onde está disposta, geralmente variando de alguns nanômetros até micrometros dependendo da aplicação [24].

Filmes finos vem sendo utilizado em diversas áreas industriais como eletrônica, óptica, sensores, decoração, medicina, odontologia, mecânica, entre outros [24, 25]. Os

avanços nesta área estão ligados diretamente à tecnologia de deposição de filmes finos metálicos e cerâmicos, pois tais revestimentos melhoram as propriedades físicas, químicas e mecânicas das peças, aumentando a vida útil destas. Na Figura 3 é mostrada uma imagem da seção transversal de um filme fino de ZrN depositado sobre o substrato de Si.

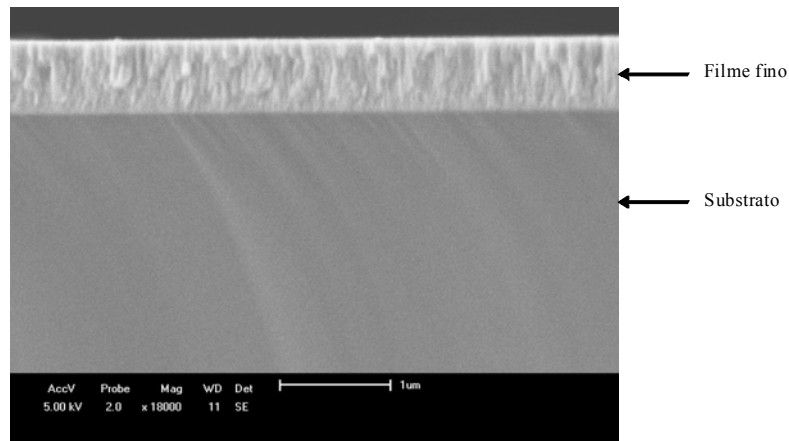


Figura 3 – Micrografia da seção transversal de um filme fino de ZrN sobre Si.

#### 2.4.1 Deposição Física de Vapor (PVD)

Existem inúmeras técnicas de deposição de filmes finos, cada uma com suas propriedades particulares. Dentre elas podemos citar como exemplo, técnicas que utilizam a deposição física de vapor (PVD). O processo de PVD consiste na remoção de átomos ou moléculas de uma fonte sólida, que são transportados até o substrato. Dando origem à formação do filme fino devido à nucleação e coalescência como representado na Figura 4.

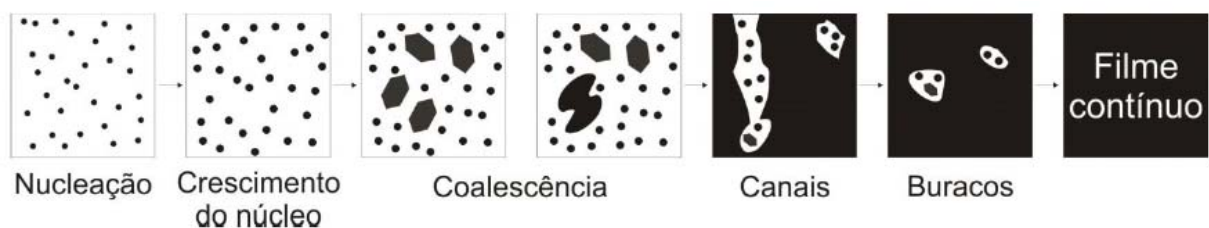


Figura 4 - Ilustração esquemática mostrando os passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme, adaptado [26].



Este processo de formação de filme fino é iniciado por pequenos aglomerados (*clusters*) que são nucleados na superfície do substrato. Estes *clusters* crescem em ilhas que coalescem para a formação de um filme contínuo [27]. Os canais e buracos são provenientes do crescimento das ilhas formadas. Normalmente os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas.

Estas técnicas utilizam câmaras de vácuo com gases em baixas pressões. A utilização de vácuo é necessária por dois motivos: (a) aumentar o livre caminho médio, ou seja, a distância entre duas colisões entre os átomos ou moléculas, que permite que a maioria dos átomos que saem do material fonte migre para a superfície do substrato e (b) limpeza do sistema, que significa principalmente eliminar o oxigênio dentro da câmara [28].

#### **2.4.2 Magnetron Sputtering**

Dentre as diversas técnicas de (PVD), destaca-se o processo de pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*). Este processo consiste em empregar um campo magnético por meio de ímãs permanentes que geram linhas de campo magnético onde se fecham em frente ao alvo, atuando como armadilhas de elétrons. Este método aumenta a taxa de bombardeamento do alvo, gerando um maior número de átomos ejetados. Na Figura 5 tem-se um esquema ilustrativo do interior da câmara onde ocorre o processo de *sputtering* [27].

O processo PVD é realizado em uma câmara de vácuo que possui gases a baixas pressões, que compõem o plasma. Esta técnica consiste na remoção de átomos ou moléculas da superfície de um sólido (alvo), que são conduzidos até o substrato. Neste instante, ocorre a nucleação, coalescência e formação do filme fino [27].

Uma alternativa para aumentar a eficiência de *sputtering* é utilizar uma substância pura no alvo e colocar o elemento químico faltante junto aos gases do plasma, por exemplo um alvo de zircônio puro, pode formar filmes de substâncias como nitreto ou dióxido de

zircônio. Para isso, é necessário que seja introduzido na atmosfera da câmara, respectivamente, nitrogênio ou oxigênio. Como o composto depende de uma reação para se formar, a técnica é denominada *Sputtering* reativo.

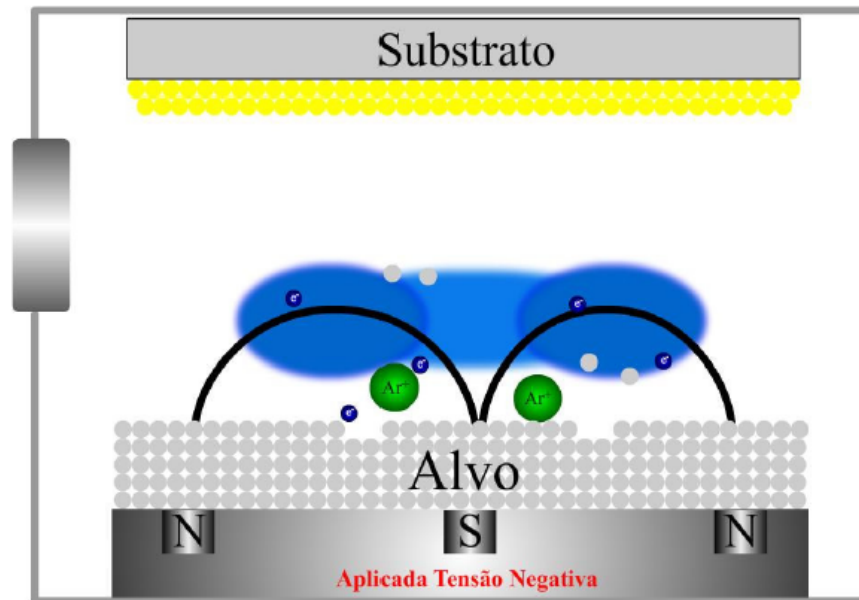


Figura 5- Processo do *magnetron sputtering* [28].

No processo de *magnetron sputtering* reativo, são utilizadas fontes de corrente contínua (DC). Este tipo de fonte é utilizada quando se usam alvos compostos de materiais condutores, pois aplicando-se uma tensão negativa no alvo, atraem-se os íons positivos do gás durante todo o processo de *sputtering*. Um esquema desse sistema é mostrado na Figura 6.

A fonte de tensão DC produzirá um campo elétrico entre os eletrodos, e o plasma pode ser formado se existirem condições satisfatórias de tensão aplicada e densidade de gás. Os elétrons que estão na câmara são acelerados para o ânodo, e podem causar ionização colidindo com átomos do gás. Os íons formados são acelerados na direção do cátodo podendo causar *sputtering*.

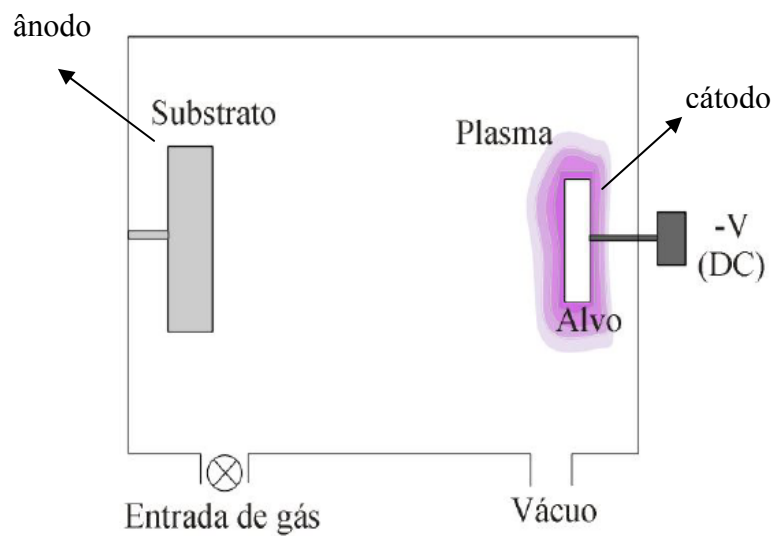


Figura 6- Esquema do sistema DC *sputtering*, adaptado [29].

A Figura 7 mostra o esquema de um equipamento de *magnetron sputtering*, que mostra os principais acessórios na utilização desta técnica.

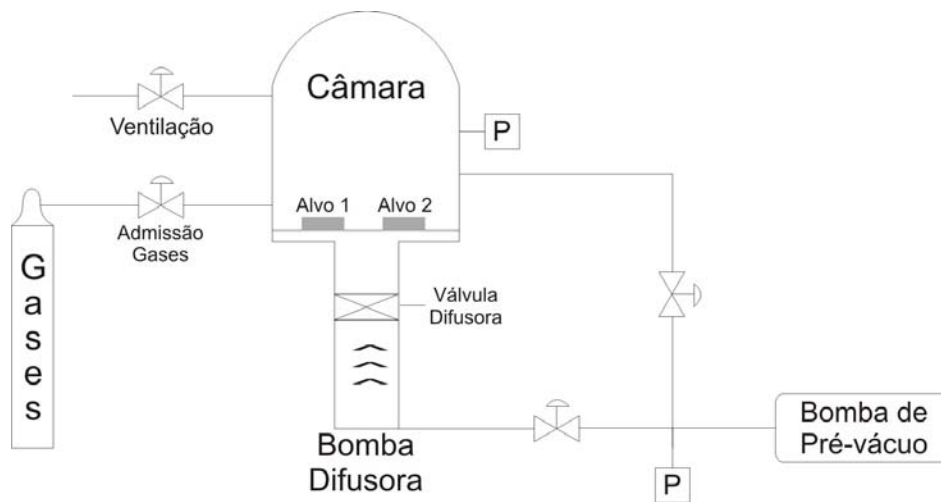


Figura 7- Ilustração esquemática do equipamento de deposição de filmes finos [28].

Através da técnica de *magnetron sputtering* é possível depositar uma gama muito grande de materiais como metais, cerâmicas, ligas e até polímeros [24].

## 2.5 Nitreto de Zircônio (ZrN)

Nitreto de zircônio é um material atraente devido suas boas propriedades químicas e físicas como baixo coeficiente de atrito, boa adesão ao substrato, alta condutividade térmica e elétrica [30], resistência à corrosão e ao desgaste, alta dureza. Uma de suas aplicações é o uso como barreira de difusão na indústria microeletrônica [31-33]. Devido a sua resistência contra corrosão apresenta boa biocompatibilidade [4].

O ZrN é um material cerâmico, composto de átomos que formam uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), conforme ilustrado na Figura 8. O filme de ZrN possui uma cor predominantemente dourada,

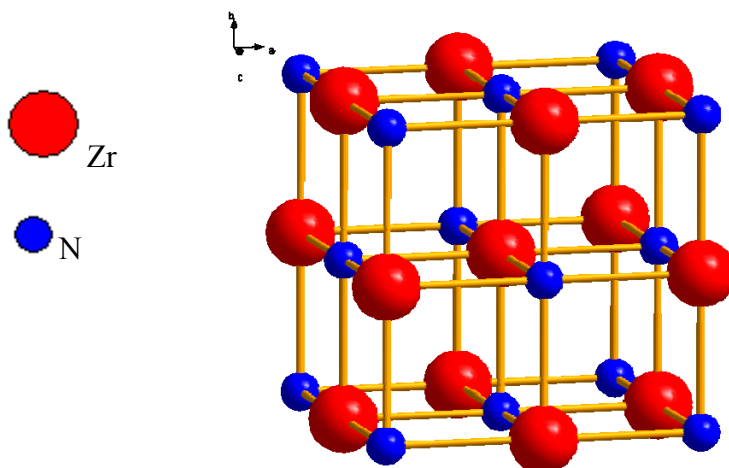


Figura 8 – Estrutura cristalina do ZrN..

Comparando-se com TiN o ZrN possui melhor estabilidade térmica, alta resistência a oxidação em elevadas temperaturas e tem maior energia livre negativa de formação [34]. Recentemente o ZrN começou a ser usado como revestimento protetor e decorativo devido à sua cor dourada e resistência a corrosão [35, 36].

O ZrN pode ser obtido através da deposição física de vapor, técnica que tem sido muito utilizada na melhoria do desempenho de ferramentas de corte e componentes

industriais. Desta forma, proporciona um aumento na vida útil dos mesmos, bem como um bom equilíbrio entre suas propriedades de interesse para a indústria metal-mecânica [37].

### 3. Técnicas e Caracterização

Nesta seção do trabalho estão descritas as técnicas utilizadas na caracterização dos filmes finos de ZrN.

#### 3.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A espectrometria de retroespalhamento Rutherford é particularmente útil para quantificar os elementos químicos presentes nas regiões próximas à superfície das amostras e determinar sua distribuição em profundidade.

Nessa técnica, um feixe monoenergético de íons (usualmente  $\text{He}^+$ ) com energia conhecida, na ordem de 1 a 2 MeV atinge a amostra. Essas partículas são retroespalhadas pela colisão com o núcleo dos átomos da amostra sendo possível a sua detecção (em um determinado ângulo  $\theta$ ) e a determinação de sua energia conforme ilustrado na Figura 9. O espalhamento pode ser considerado elástico, devido à energia do íon incidente ser muito maior que a energia de ligação dos átomos no alvo. Portanto, pode-se tratar o espalhamento como uma colisão clássica entre dois corpos (como bolas de bilhar) [38].

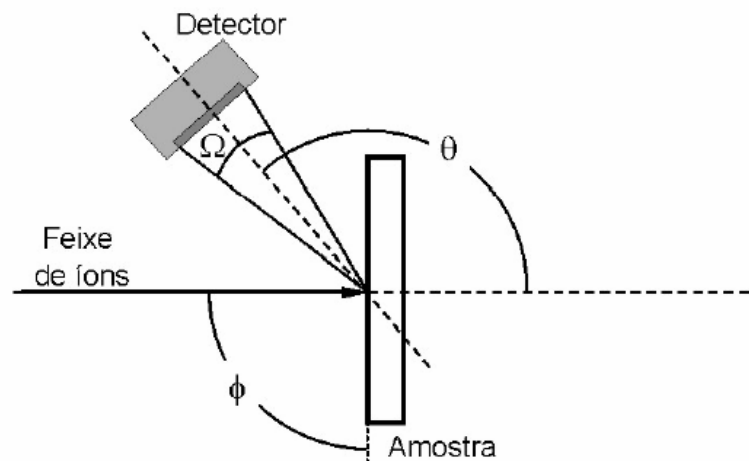


Figura 9. Esquema experimental de uma análise por feixe de íons, adaptado [38].

A Figura 10 ilustra o processo de perda de energia que ocorre através da transferência de momento do íon incidente para o núcleo do alvo durante a colisão e através das diversas interações com os elétrons que ocorrem pela passagem da partícula através do alvo antes e

depois de uma colisão com um átomo. Assim, uma partícula que é retroespalhada a uma profundidade  $d$  dentro do alvo, é detectada com uma energia menor do que uma partícula retroespalhada na superfície do alvo, devido a diferença no número de interações realizadas. Assim, é possível determinar a espessura e o perfil de profundidade em filmes finos [39].

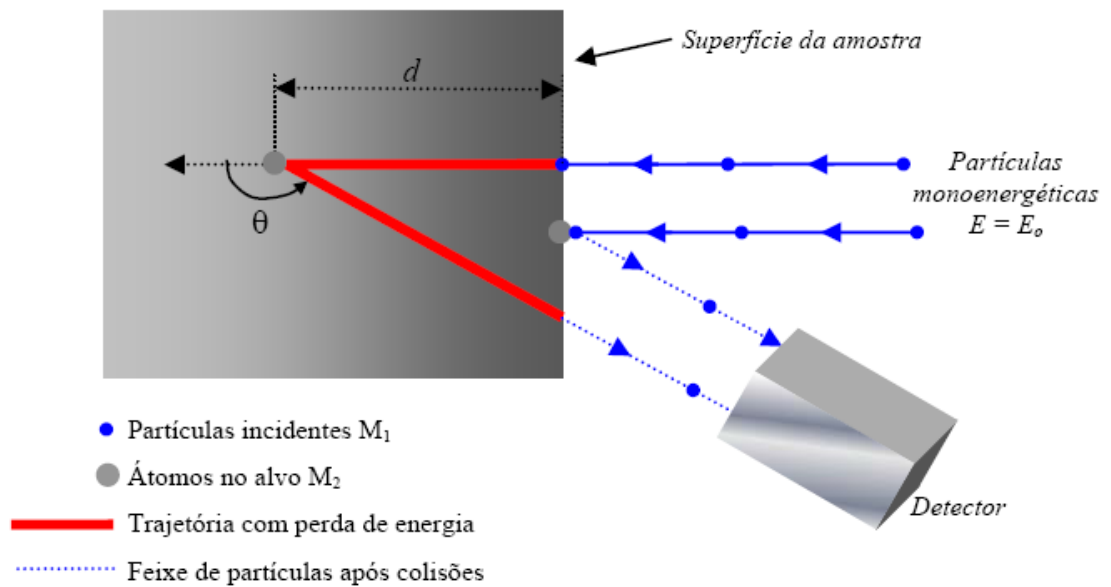


Figura 10. Representação esquemática do processo de retroespalhamento de partículas (●) ao colidirem com os átomos da amostras (●) na sua superfície e a uma distância  $d$  do seu interior [39].

Uma grandeza importante em RBS é o fator cinemático ( $K$ ), o qual é responsável pela análise qualitativa. Esse fator cinemático depende da razão entre as energias após o espalhamento ( $E$ ) e da energia inicial ( $E_0$ ) do espalhamento, onde:

$$K = E / E_0$$

O fator cinemático  $K$  depende da massa do íon, do átomo alvo, e do ângulo de espalhamento. Pode ser determinado através da conservação de energia e do momento na colisão elástica entre duas partículas. Para projétil e alvo de massas respectivamente iguais,  $M_1$  e  $M_2$ , e com um ângulo de espalhamento  $\theta$  (definido na Figura 9), tem-se:

$$K = \left[ \frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

Onde:

$M_1$  - Massa íon incidente;

$M_2$  - Massa do elemento alvo;

$\theta$  - Ângulo da trajetória da partícula antes e depois do espalhamento.

Além da análise qualitativa dos elementos presentes na amostra, é possível determinar a quantidade do elemento presente, relacionando a quantidade do elemento com a quantidade de íons retroespalhados detectados. A quantificação num espectro de RBS geralmente é feita pela comparação entre as áreas dos picos de um padrão com as áreas dos picos obtidos com a amostra que está sendo medida. Normalmente utiliza-se um padrão de bismuto (Bi) implantado em silício. Com a quantidade de átomos por centímetro quadrado e com a densidade do material que está sendo analisado consegue-se estimar a espessura do filme fino depositado [40]. No nosso caso foi utilizada a densidade do ZrN que é de  $7,09 \text{ g.cm}^{-3}$ . Essa relação de quantidade de átomos do material é dada pela seguinte equação:

$$Q_A = Q_{Bi} \cdot \frac{A_A}{N_A} \cdot \frac{N_{Bi}}{A_{Bi}} \cdot \frac{Z_{Bi}^2}{Z_A^2}$$

Onde:

Q - Quantidade de átomos por  $\text{cm}^{-2}$  do elemento de interesse;

A - Área do sinal correspondente no espectro medido;

N - Numero total de íons incidentes;

Z - Numero atômico.



Na Figura 11 é mostrado um espectro típico de RBS de um filme de ZrN depositado sobre substrato de carbono. Pode-se observar que as maiores energias encontram-se a direita do espectro onde são totalmente dependentes da massa de cada elemento. Pode-se também identificar os elementos presentes no filme através do canal, que está relacionado com a energia de cada elemento.

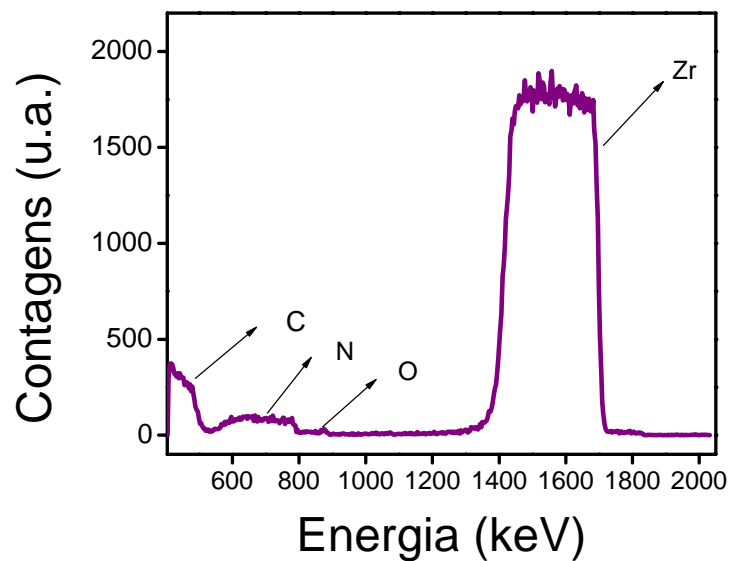


Figura 11 – Espectro de RBS para o filme de ZrN sobre substrato de carbono.

### 3.2 Espectroscopia de Foto Elétrons Induzidos por Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) é uma técnica de fotoemissão usada para estudar a composição química de superfícies e a composição química dos materiais, atingindo uma profundidade de análise de 10 nm. Nessa técnica a amostra é inserida em um ambiente de ultra alto vácuo ( $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  mbar), onde a amostra é irradiada com fótons na faixa de raios X [41]. Esses raios X incidentes arrancam elétrons de níveis mais internos dos átomos da amostra através do efeito fotoelétrico, representado na Figura 12.

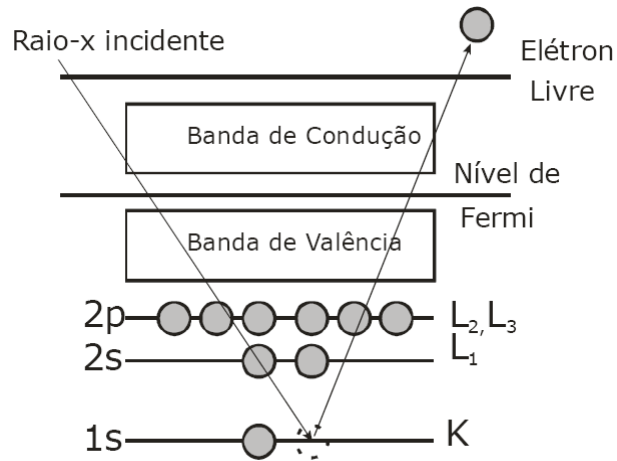


Figura 12 – Ilustração do efeito fotoelétrico [42].

Os elétrons (fotoelétrons) emitidos da superfície da amostra são analisados por um analisador hemisférico (duas cascas hemisféricas concêntricas), aplicando uma diferença de potencial entre elas permite-se a passagem de fotoelétrons com determinada energia os quais serão contados em um analisador multicanal tipo Channeltron®. Uma representação do esquema experimental é mostrada na Figura 13.

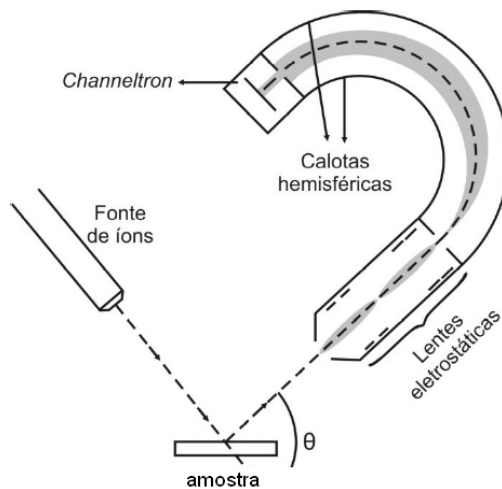


Figura 13 – Esquema do aparato experimental utilizado para XPS [42].

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 com a concentração do átomo emissor da amostra. Os elétrons só serão ejetados de um átomo caso a

radiação que incida sobre eles tenha uma energia maior ou igual a certo valor característico. A energia cinética dos elétrons emitidos crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes se utilizada 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 fotoelétrons e a quantidade desses fotoelétrons será proporcional à intensidade da radiação incidente. A relação entre as energias envolvidas pode ser descrita pela equação abaixo [42].

$$BE = h\nu - KE - \phi_A$$

Onde:

$BE$  - energia de ligação do elétron no átomo em relação ao nível de Fermi,

$h\nu$  - energia dos raios X incidentes, que é absorvida pelo átomo alvo,

$KE$  - energia cinética dos fotoelétrons que serão detectados,

$\phi_A$  - função trabalho do espectrômetro.

Assim a energia de ligação, que contém as informações sobre o átomo no qual ocorreu o processo de fotoemissão, é facilmente calculada a partir dos valores de  $h\nu$  (conhecido),  $KE$  (determinado no experimento) e  $\phi_A$  (conhecido). Os espectros de XPS são geralmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons ( $BE$ ). Em um espectro de XPS pode-se observar pequenos deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, conhecidos como deslocamento químico. Estes deslocamentos químicos trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra. Essa diferença de energia de ligação deve-se à 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 XPS e de seus deslocamentos químicos são geralmente comparados com valores padrões existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos.

### 3.3 Difração de Raios X (DRX)

DRX é uma das técnicas mais utilizadas para identificar as fases cristalinas presentes em materiais, além de possibilitar análises do tamanho de grão, orientação preferencial e defeitos na estrutura das fases.

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada em um sólido. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron gerado no cátodo de um tubo catódico, colida com um alvo metálico (ânodo). Quando esse elétron colide no material, arranca outro elétron da camada *K* que é liberado na forma de um fotoelétron, deixando uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada *K*, liberando energia na forma de um fóton de raios X. Esses fótons podem ser direcionados e colimados, formando um feixe de raios X. Um esquema da produção de raios X pode ser observado na figura 14.

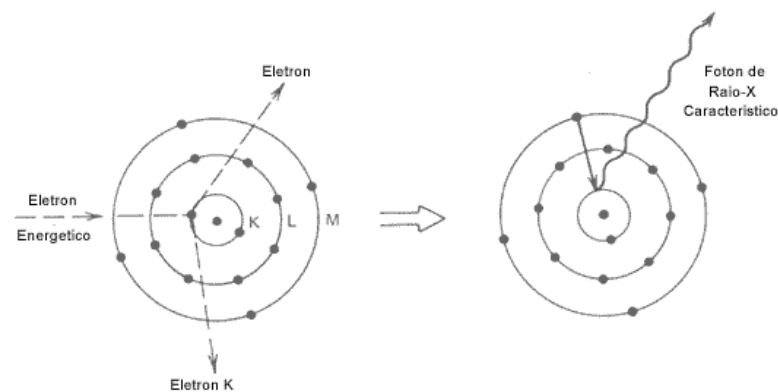


Figura 14 – Esquema da produção de raios X a nível atômico.

A difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente. Para estudar filmes finos, o método de difração empregado é o de incidência rasante, que utiliza raios X monocromáticos e amostras compostas de um filme fino sobre um substrato. 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:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde:  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de difração,  $n$  é o número inteiro correspondente à ordem de difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raios X incidente [43].

Um esquema da difração pode ser visto na Figura 15.

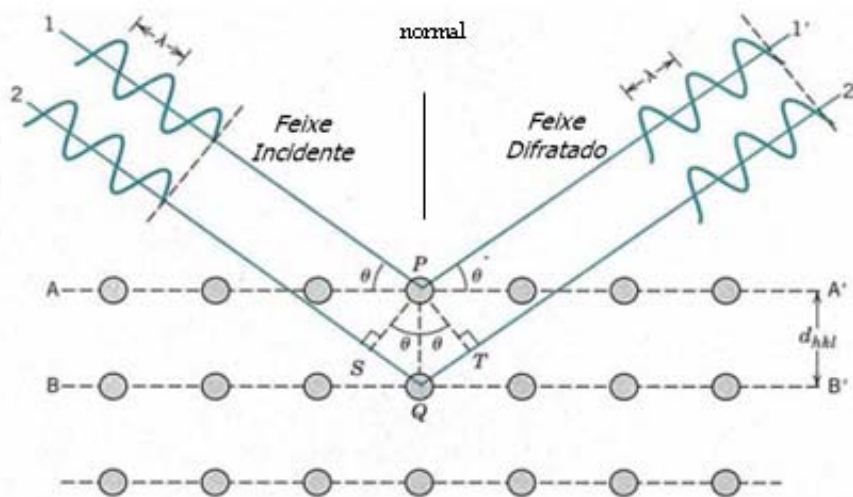


Figura 15 - Representação esquemática da difração [39].

Se incidir esse feixe de raios X em ângulos variáveis em um sólido cristalino e colocar essas intensidades em função do ângulo de espalhamento é obtido um gráfico chamado difratograma que analisado através da lei de Bragg fornece a distância entre os planos cristalinos do cristal. Com um comprimento de onda conhecido e determinando-se o ângulo de reflexão, é possível estabelecer a estrutura e a dimensão da rede cristalina. Para cada tipo de cristal existe um único padrão de difração correspondente. Dessa forma é possível determinar a posição dos elementos no sólido através da comparação com outros padrões de difração conhecidos [44].

### 3.4 Nanoindentação

A nanoindentação é uma técnica muito versátil, que pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas em escala de forças ou de profundidades muito pequenas. É uma ferramenta muito útil para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos.

A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração da ponta, a qual é feita em escala nanométrica. Os dados produzidos são colocados num diagrama força-deslocamento, que descreve uma curva denominada carga-descarga. Essas curvas fornecem as informações sobre um determinado ensaio servindo para caracterizar as amostras.

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação da dureza  $H$  e do módulo de elasticidade  $E$  da superfície ou de camadas superficiais de sólidos. Em uma medida de nanodureza, uma força (carga)  $P$  é aplicada a um indentador (uma ponta de diamante com uma determinada forma) em contato com a superfície da amostra, como mostra a Figura 16. Geralmente, isto é feito em três etapas. Primeiramente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo  $P_{Max}$ . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é controladamente retirada e o indentador removido da amostra [45].

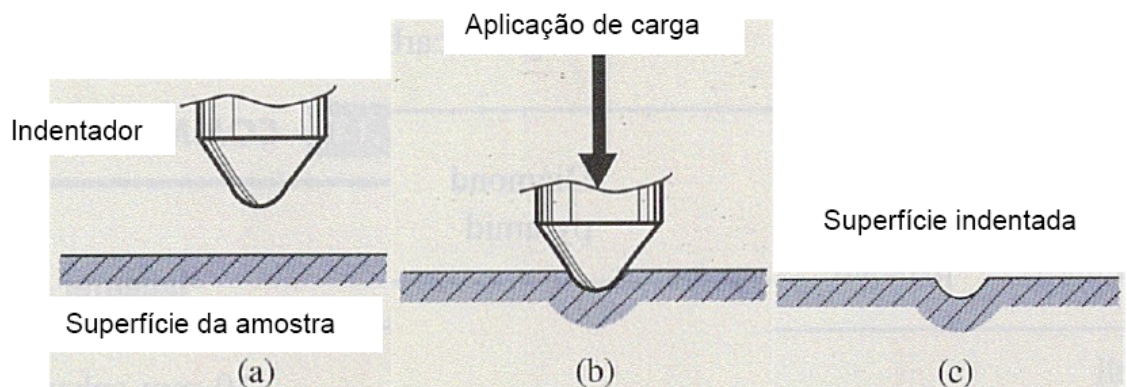


Figura 16 – (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) Indentador deformando a amostra através da aplicação de uma carga e (c) a amostra indenteda [45].

Durante o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga  $P$ . Exemplos típicos de curvas de profundidade *versus* carga são mostrados na Figura 17 para materiais com comportamento a) totalmente plástico, b) elástico plástico e c) totalmente elástico.

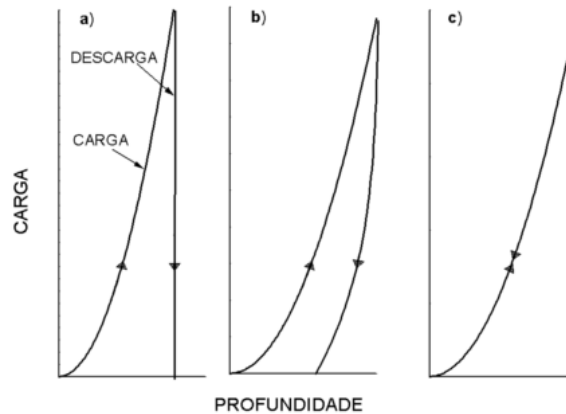


Figura 17 – Curvas de carga e descarga em materiais a) totalmente plástico, b) elástico plástico e c) totalmente elástico [45].

Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original (Fig. 17 c). Porém muitas vezes ele é impedido de retornar devido as deformações plásticas sofridas durante o processo de carga [46].

### 3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é um método de análise baseada em imagens microscópicas com grande definição e aumento, que possibilita verificar o aspecto da microestrutura do material, a morfologia e também a espessura dos filmes finos. A microscopia faz o uso de um feixe focalizado de elétrons de alta energia que varre a superfície da amostra. Nessa varredura a interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, resulta em uma série de radiações que são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando

detectadas irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primário vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. As imagens são formadas a partir da coleta desses elétrons secundários e/ou retro-espalhados, pelos detectores. As informações colhidas pelos detectores são transmitidas para uma tela catódica na forma uma imagem [47]. Na Figura 18 é apresentado um esquema com os principais componentes de um MEV.

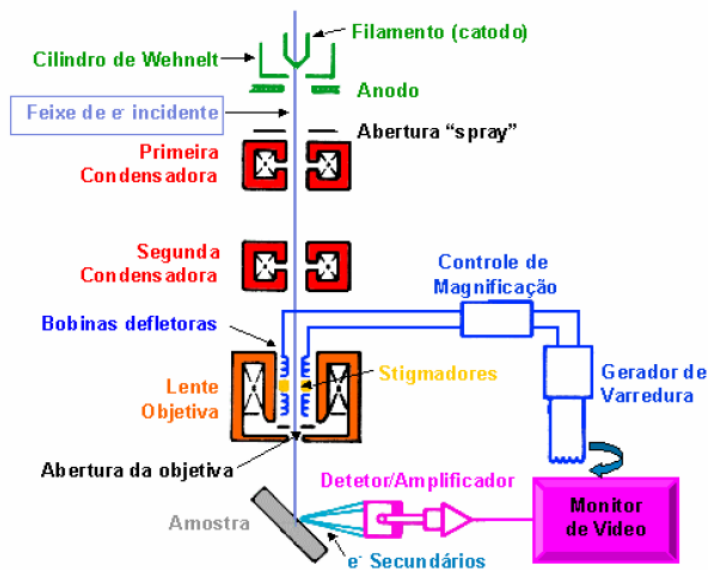


Figura 18 – Principais componentes do microscópio eletrônico de varredura MEV [48].

### 3.6 Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Será corrosão química se a espécie reduzida e a espécie oxidada estiverem no mesmo local, ou seja, no mesmo ponto da superfície de um metal de modo que a transferência ocorra diretamente entre as duas espécies. Será corrosão eletroquímica quando a reação de



oxidação do átomo metálico ocorrer em local diferente em que a espécie reduzida recebe elétrons [49].

A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Sendo a corrosão, em geral um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam [50]. Neste caso o fenômeno de corrosão pode ocorrer em diversas formas, sendo que a corrosão mais comumente ocorrida nos filmes de ZrN é a corrosão por pite.

Em materiais metálicos, a corrosão eletroquímica por reação com o meio dá origem a uma transformação química, que é ocasionada por um fluxo de elétrons. Esse fluxo de elétrons ocorre devido a uma diferença de potencial entre o metal e a solução em que está imerso. Evidentemente, as reações só poderão ocorrer se existir na solução um receptor de elétrons, que irá então sofrer redução. Ainda assim, para ocorrer transferência de cargas num processo de corrosão, é necessário um circuito elétrico completo, como ilustrado na Figura 19.

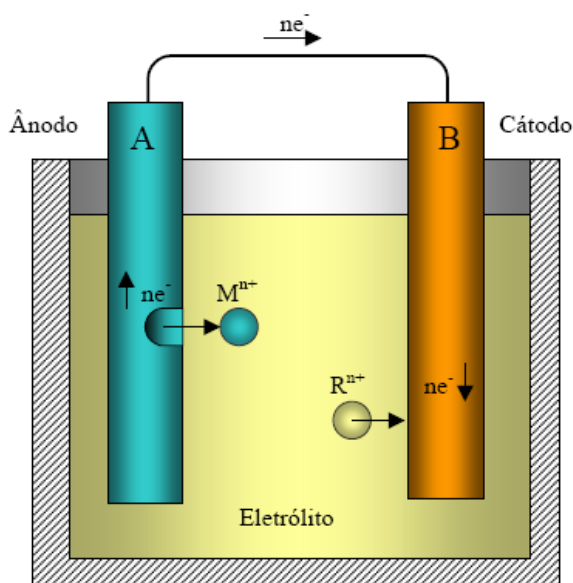


Figura 19 - Ilustração de dois metais A e B imersos em uma solução eletrolítica, constituindo uma pilha eletroquímica [50].

A Figura 19: apresenta uma célula de corrosão eletroquímica comumente chamada de “pilha de corrosão” e é composta por quatro componentes básicos:

- Ânodo: é o eletrodo onde ocorre a oxidação liberando íons positivos para o eletrólito e elétrons para o circuito elétrico.
- Eletrólito: é o meio condutor onde ocorre a difusão de íons.
- Cátodo: é o eletrodo onde ocorre a redução e onde ocorre a recepção de elétrons dos íons da solução.
- Circuito elétrico: ligação metálica entre o ânodo e o cátodo, por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

Nessa ilustração, temos  $R^{n+}$  representa uma espécie iônica contida na solução,  $M^{n+}$  representa um íon do metal “A” diluído no eletrólito e “ne<sup>-</sup>” representa os elétrons livres liberados no metal.

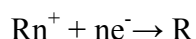
O processo eletroquímico de corrosão pode ser decomposto em três etapas principais: (a) Processo anódico: passagem dos íons para a solução; (b) Deslocamento de elétrons e íons: observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução; (c) Processo catódico: recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução. A passagem de um íon para a solução no ânodo é acompanhada da descarga simultânea de outro íon no cátodo, não se produzindo acúmulo de eletricidade [44, 50].

Durante a corrosão ocorrem simultaneamente dois tipos de reações denominadas, respectivamente, de reações anódicas e reações catódicas: A reação anódica consiste na oxidação (corrosão) do metal, devido à liberação de íons metálicos  $Mn^{+}$  para o meio aquoso (eletrólito), segundo a equação:



onde M representa um átomo metálico do retículo cristalino do ânodo,  $Mn^+$  representa um íon do metal diluído no eletrólito e  $ne^-$  representa os elétrons livres liberados no metal.

A reação catódica consiste na redução de íons contidos no eletrólito, na superfície catódica, segundo a equação:



onde  $Rn^+$  representa uma espécie iônica contida na solução e R à espécie reduzida.

### 3.6.1 Ensaio Eletroquímico

Potencial de corrosão é o potencial alcançado por um material em um determinado meio, normalmente uma solução salina denominada eletrólito, sem qualquer interferência externa, por exemplo, como a aplicação de tensão. O potencial de corrosão se caracteriza pelo estabelecimento de uma situação de equilíbrio entre os elementos do meio. *In vitro*, essa medida é obtida em função do tempo e tende a se tornar estável por alguns minutos de exposição, como apresentado na Figura 20. A diferença de concentração de íons em regiões distintas do eletrólito gera um gradiente de concentrações que dará origem a um fluxo de íons, ou seja, haverá difusão e a conseqüente formação de um campo elétrico, o qual é medido através de eletrodos. O potencial do corpo-de-prova, definido como eletrodo de trabalho é obtido em função de um eletrodo de referência, no caso da Figura 20 é um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Normalmente esse potencial varia em função do tempo até se estabilizar por completo e o valor final irá depender do meio eletrolítico, espécies dissolvidas, reações que irão ocorrer na interface, concentrações e temperatura [18].

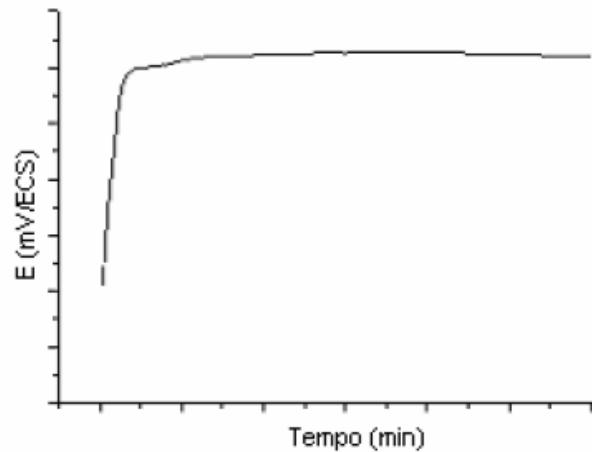


Figura 20 – Curva do potencial de corrosão em função do tempo [50].

A caracterização de materiais metálicos por métodos eletroquímicos pode ser feita de diversas maneiras. Dentre elas, destaca-se a análise das curvas de polarização potenciodinâmicas devido à quantidade de informações que podem ser obtidas. O ensaio potenciodinâmico gera uma curva Figura 21 onde duas regiões podem ser analisadas: uma região de transpassivação, a qual permite estimar o potencial de transpassivação ( $E_b$ ): e uma região próxima ao  $E_{\text{corr}}$ , que permite determinar a velocidade de corrosão da liga.

A região de transpassivação é caracterizada por um aumento acentuado e repentino da densidade de corrente (Figura 21, região A). O potencial eletroquímico no qual este aumento é observado denomina-se potencial de transpassivação ( $E_b$ )

A partir do comportamento da curva densidade de corrente *versus* potencial, na região próxima ao  $E_{\text{corr}}$  (Figura 21, região B), pode-se calcular a velocidade de corrosão (VC) de qualquer liga metálica.

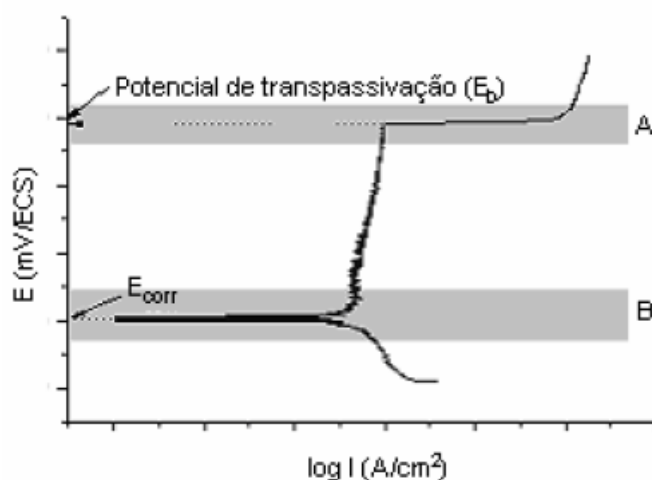


Figura 21 – Curva de polarização potenciodinâmica com região de transpassivação [50].

As curvas de polarização potenciodinâmica devem ser registradas empregando-se a um potenciostato acoplado a um microcomputador e a uma célula eletroquímica.

A célula eletroquímica utilizada nestes estudos é mostrada na Figura 22. A mesma contém cinco aberturas: três delas são utilizadas para os eletrodos.

As amostras de Ti e NiTi coberta com filme de ZrN foram fixadas nos suportes de vidros e revestidas com epóxi nos locais onde não havia a deposição dos filmes. Foi utilizado um eletrodo de trabalho (ET) que é onde as amostras estão fixas e o mesmo é conectado no potenciostato através de um fio de cobre. O outro eletrodo utilizado é o de referência (ER) que é o eletrodo de calomelano saturado Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ECS) imerso em KCl saturado, este é conectado na célula através de uma ponte salina constituída de KCl saturado com capilar de Luggin-Haber. E o eletrodo auxiliar ou contra eletrodo composto de grafite (CE), sua função é fazer a reação redox contrária; exemplo se no eletrodo de trabalho ocorrer a reação oxidação a reação de redução acontecerá no eletrodo auxiliar e vice-versa (isso durante a polarização). Os eletrodos de trabalho e o auxiliar estão imerso na solução de AFNOR S90-701 a uma temperatura controlada de 37 °C. Na Tabela 1 é mostrada a composição da solução em g/L.

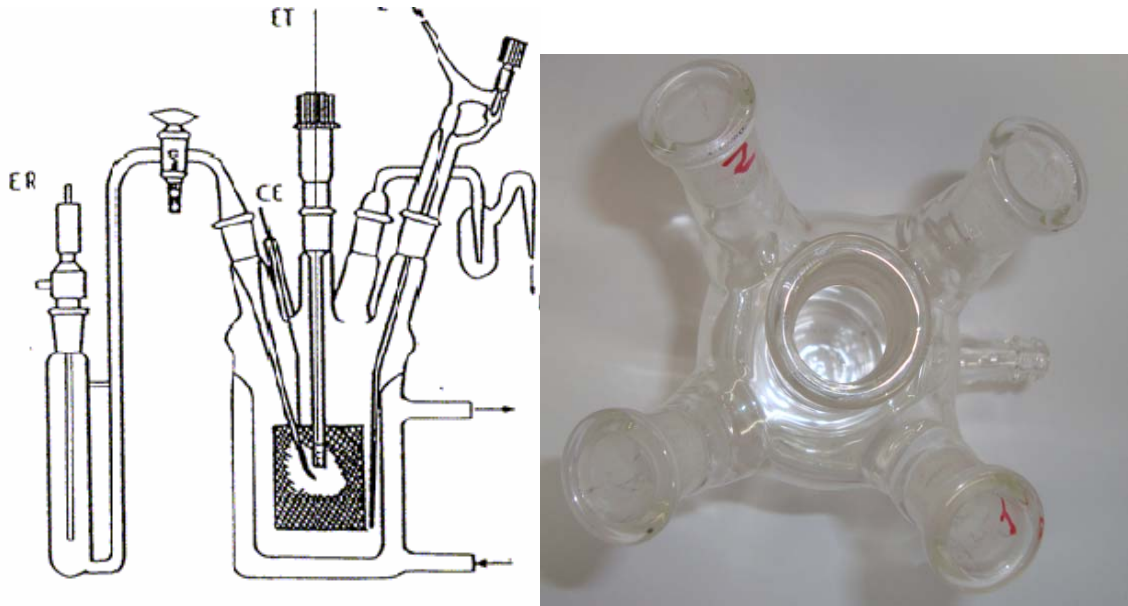


Figura 22 – Célula eletroquímica usada nas medidas potenciodinâmicas.

Tabela 1: Composição do fluido biológico AFNOR S90-701 (g/L)

AFNOR S90-701	g/L
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0,65
$\text{NaCl}$	6,70
$\text{KSCN}$	0,33
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,20
$\text{KCl}$	1,20
$\text{NaHCO}_3$	1,50

### 3.6.2 Corrosão por Pite

Corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro conforme mostrado na Figura 23. Ocorrem em metais que se passivam ou mantêm em sua superfície uma camada

uniforme de produtos de corrosão de caráter protetor. A célula responsável por este tipo de ataque é constituída por pequenos ânodos (região atacada) e cátodos (grande área). As velocidades de corrosão são muito elevadas.

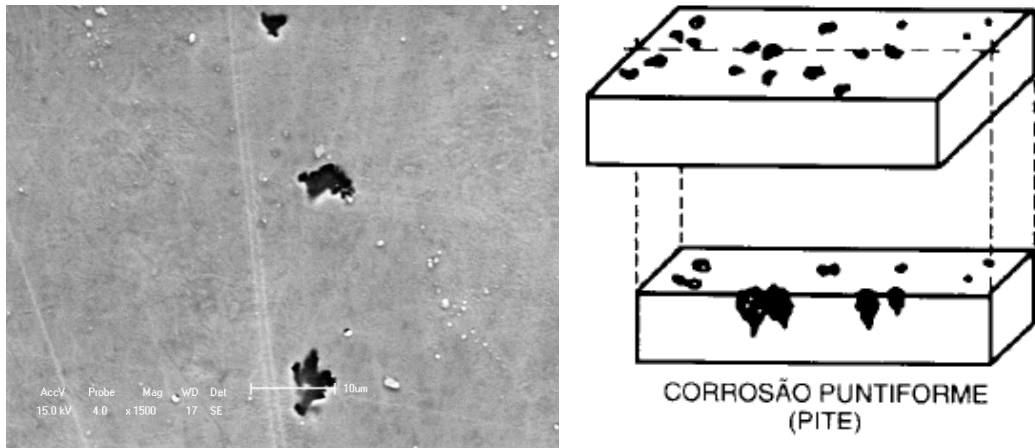


Figura 23 – Corrosão por pite em filmes de nitreto de zircônio [50].

A norma G 46-76-ASTM apresenta diferentes formas de pites, Figura 24. Pode-se observar que algumas se assemelham bastante às classificações usuais no Brasil para placas e alveolar [50].

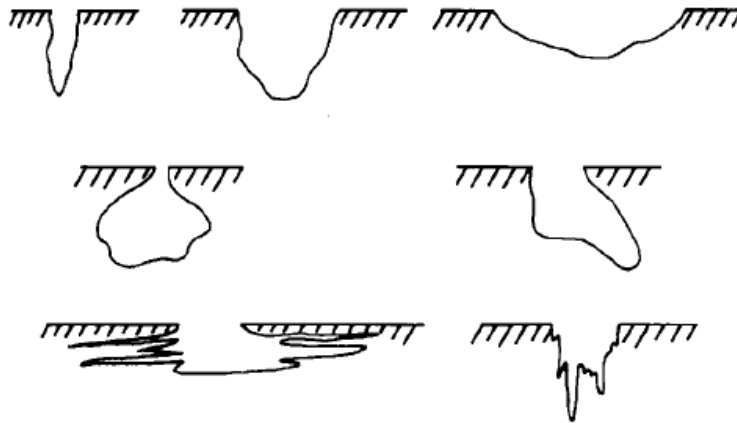


Figura 24 – Várias formas de pite [50].

O pite ocorre devido ao rompimento da película passiva, causado por agentes químicos ou esforços mecânicos [49].

## **4 Procedimentos Experimentais:**

### **4.1 Preparação das Amostras**

Os substratos escolhidos neste trabalho estão relacionados com as diferentes técnicas de análise utilizadas na caracterização dos filmes finos de ZrN. Foram utilizados substrato de carbono grafítico, em forma de folhas, com 5 mm de espessura da Carbon Sheet Purity, com 99,8% de pureza; titânio com 12,7 mm de diâmetro, da empresa A. Johnson Mathey Company, com 99,5% de pureza; A liga de NiTi composto de 55% de Ni e 45% de Ti, com diâmetro de 9,12 mm, da empresa Memry GmbH. O substrato de carbono foi utilizado nas análises de RBS, enquanto os substratos de Ti e NiTi foram usados nas análises de corrosão. O substrato de Si foi utilizado nas análises DRX, nanodureza, MEV e XPS.

As amostras de carbono foram cortadas e posteriormente limpas com cotonetes sem uso de solventes.

As amostras de titânio e nitinol foram cortadas e foram lixadas em diversas granulometrias e posteriormente polidas com alumina em suspensão de 0,1 e 0,05  $\mu\text{m}$ . Em seguida foram limpas com acetona PA em banho ultrassônico à temperatura ambiente por 30 min, depois foram secas em ar quente antes de serem posta na câmara de vácuo.

Em todas as séries preparadas, foram utilizados todos os substratos simultaneamente.

### **4.2 Deposição de Filmes Finos**

As deposições dos filmes de nitreto de zircônio foram realizadas utilizando-se um equipamento de pulverização catódica magnetrônica reativa (*magnetron sputtering*), via técnica de PVD, construído pelo Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamento Térmico (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul.



O equipamento de *magnetron sputtering* do LESTT consiste em uma câmara de vácuo de 50 L de volume composta por dois alvos e uma fonte de íons utilizada para a remoção de óxidos da superfície das amostras. Esse equipamento possui seis porta-amostras. Os alvos funcionam de forma independente e podem ser utilizados para fazer co-deposição de diferentes materiais ou deposição de multicamadas de filmes finos [28].

Na Figura 25 é mostrado o equipamento utilizado e confeccionado no LESTT.

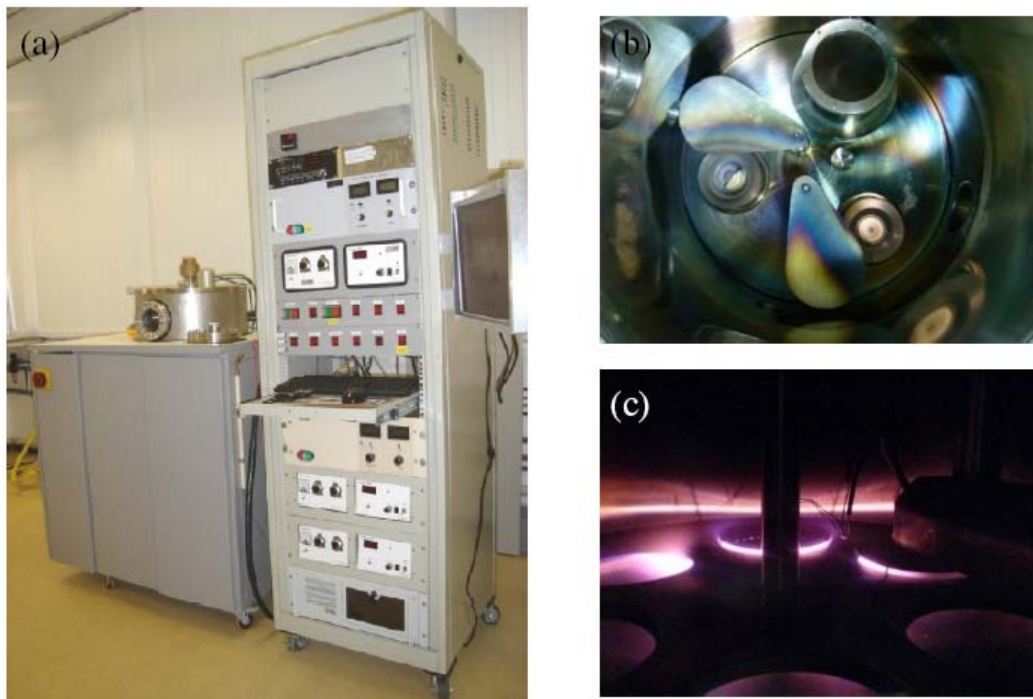


Figura 25 – Equipamento de deposição de filmes finos do LESTT: (a) equipamento com sistema de controle e fontes de potência, (b) vista superior da câmara e (c) porta amostras [28].

Foram preparadas 3 séries de amostras com o intuito de encontrar os melhores parâmetros de deposição para obter filmes finos de ZrN estequiométrico ( $N/Zr = 1$ ), ou seja, obter uma proporção de um átomo de Zr para um átomo de N. Segundo a literatura, nessa proporção os filmes apresentam as melhores propriedades tribológicas como resistência ao atrito e desgaste [5]. Para atingir este objetivo foram depositadas diferentes series variando-se a pressão parcial de nitrogênio, o tempo e a temperatura de deposição.

Após encontrados os melhores parâmetros de pressão parcial de  $N_2$  e do tempo de deposição, esses parâmetros foram mantido fixos na série da temperatura. As amostras depositadas em diferentes temperaturas foram submetidas a testes de corrosão com o finalidade de verificar a resistência do filme de ZrN em fluidos biológicos.

O primeiro passo no processo de deposição é a evacuação da câmara até uma pressão de base de  $6 \times 10^{-7}$  mbar, em seguida foram introduzidos os gases de argônio (Ar) com pureza de 99,9% e nitrogênio ( $N_2$ ) pureza de 99,9%. Foi utilizado um alvo de Zr, situado a 12 cm da amostra.

Os átomos do alvo são arrancados no processo de *sputtering* e ionizados no plasma onde reagem com os íons de nitrogênio sendo então acelerados em direção ao substrato, onde ocorre a deposição do filme [27]. A tabela 2 mostra os parâmetros de deposição utilizados nas diferentes series.

Tabela 2 – Parâmetros de deposição dos filmes

<b>Parâmetros do Processo</b>	
Potência DC (W)	100
Distância do magnetron a amostra (cm)	12
Pressão de argônio (mbar)	$3 \times 10^{-3}$
Pressão de nitrogênio (mbar)	$1,7 \times 10^{-2} - 0,2 \times 10^{-3}$
Temperatura (°C)	25 – 570
Tempo (min)	10 – 80
Alvo	Zr

### 4.3 Caracterização dos Filmes Finos.

As análises quantitativas e elementares foram realizadas através da técnica de RBS em um acelerador de íons tipo *Tandem*, do Instituto de Física da UFRGS, que utiliza uma energia de 2 MeV com íons de  $He^+$  e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165 °.

Os ensaios de nanodureza dos filmes foram realizados em um nanoindentador modelo Nanotest da marca Micro-Materials Ltd. Wrexham, U.k da UCS.

As análises da estrutura cristalina dos filmes ZrN foram realizadas através da difração de raios X, com incidência rasante de  $0,6^\circ$  num difratômetro de raios X marca Shimadzu XRD-6000 utilizando radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $U= 40 \text{ kV}$  e  $I= 30 \text{ mA}$ ) da UCS .

Para a análise da composição química dos diferentes elementos presente na superfície dos filmes foi utilizado à técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), com equipamento da marca Omicron SPHERA usando uma radiação-  $\text{Mg-K}\alpha$  ( $1253,6 \text{ eV}$ ), com um ângulo de  $60^\circ$  e uma resolução de energia de  $0,9 \text{ eV}$ . Este equipamento pertence ao Instituto de Física da UFRGS.

Para verificar a resistência a corrosão dos filmes, foi utilizado um potenciostato marca Voltalab modelo PGZ 100 utilizando-se uma solução de AFNOR S90 701. As medidas foram tomadas no laboratório GEPEA da Universidade Federal de Santa Catarina em colaboração com prof<sup>a</sup>. Almir Spinelli. Esses ensaios foram realizados dentro de uma célula de corrosão confeccionada para este trabalho.

A morfologia e topografia foram estudadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu, modelo SSX-550, da UCS.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Medida da Estequiometria

Os filmes finos de nitreto de zircônio depositados sobre substratos de carbono foram analisados por RBS. Essas análises permitem estimar a quantidade de átomos de cada elemento presente na amostra e a razão Zr/N no filme. A Figura 26 (a) apresenta um espectro típico de uma amostra após a deposição onde é possível observar claramente os picos correspondentes aos sinais característicos de retroespalhamento do Zr e do N. Também pode ser notado o sinal do substrato de carbono e um pequeno sinal de oxigênio indicando que o mesmo está presente na superfície do filme. Segundo a literatura as propriedades mecânicas, químicas, tribológicas e estrutural dos revestimentos dependem da composição e da estequiometria. Da literatura, sabe-se que o ZrN estequiométrico na proporção 1:1 é o que possui as melhores propriedades estruturais e de dureza [5].

Para formar filmes finos de ZrN estequiométricos foram variados diversos parâmetros de deposição como pressão parcial de N<sub>2</sub> (variando de  $1,7 \times 10^{-2}$  a  $0,2 \times 10^{-3}$  mbar); o tempo de deposição (10 a 80 min) e a temperatura de deposição (variando de 25 a 570 °C).

Na Figura 26 (b) a razão Zr/N é apresentada em função da pressão parcial de N<sub>2</sub>, mantendo-se constante a temperatura em 25 °C e a pressão de Ar em  $3 \times 10^{-3}$  mbar. A pressão total de trabalho durante a deposição pode ser calculada somando-se a pressão parcial de Ar com a pressão parcial de N<sub>2</sub>. Na Figura 26 (b) a reta tracejada mostra a relação atômica para ZrN na proporção de 1:1, para essa serie observa-se que dentro da margem de erro experimental todas as amostras apresentam-se estequiométricas.

Para posteriores deposições foi escolhida pressão parcial de N<sub>2</sub> de  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar, conforme destacado na Figura 26(b) (círculo), a fim de manter a pressão total durante a deposição em  $6 \times 10^{-3}$  mbar.

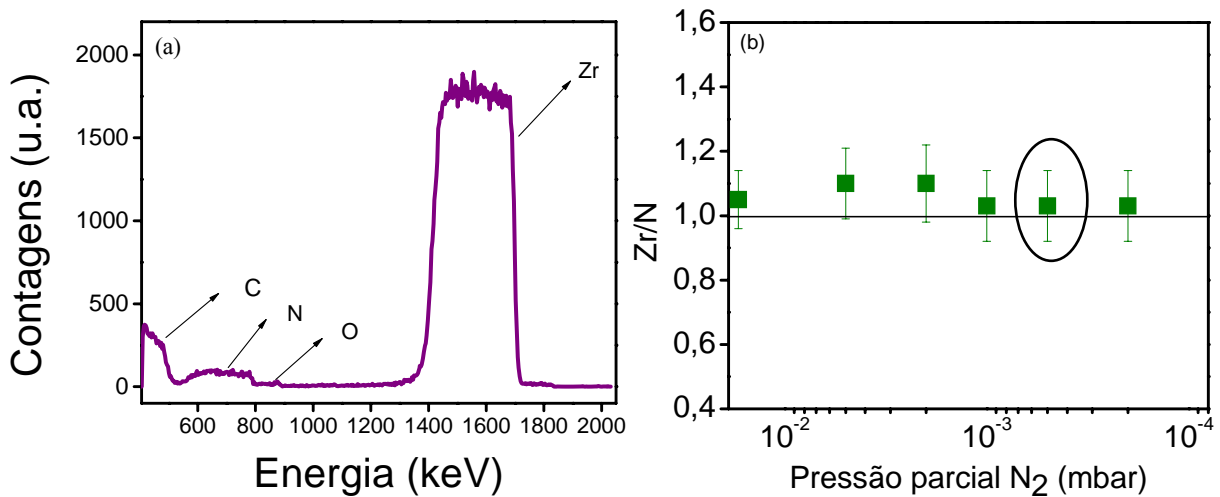


Figura 26 - (a) Espectro típico de RBS do filme ZrN depositado sobre carbono, (b) Razão de Zr/N em função da pressão parcial de N<sub>2</sub> (mbar) depositadas a 25°C durante 20 min.

Para a segunda série de amostras foram mantidas fixas a pressão parcial de N<sub>2</sub> em  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar e a temperatura em 25°C. O tempo de deposição foi variado de 10 min a 80 min. A Figura 27 (a) mostra a razão Zr/N em função do tempo de deposição. Para essa série é possível notar que a partir de 20 min. as amostras apresentaram-se estequiométricas na proporção de 1:1. Com menor tempo de deposição (10 min.) não foi obtido um filme estequiométrico.

Os parâmetros mantidos fixos para a terceira série de amostras foram o tempo de deposição de 60 min e a pressão parcial de N<sub>2</sub> de  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar. Foi alterada somente a temperatura do substrato que variou de 25 °C a 500 °C. A Figura 27 (b) mostra a razão Zr/N em função da temperatura para todas as amostras desta série. A análise desta figura revela que todas as amostras apresentaram-se aproximadamente estequiométricas.

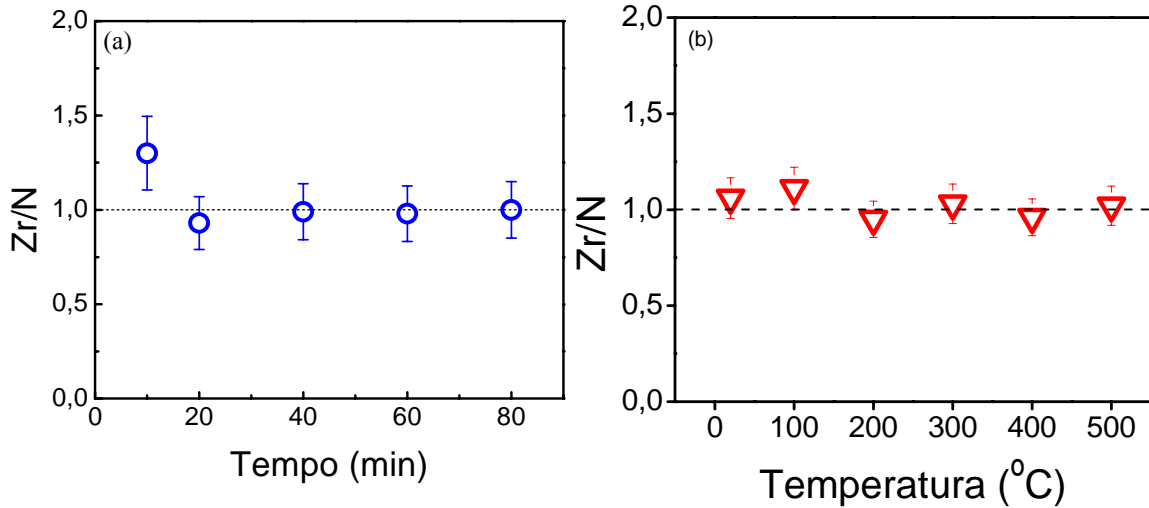


Figura 27- (a) Razão de Zr/N em função do tempo. (b) Razão de Zr/N em função da temperatura.

Após a preparação da terceira série de amostras, onde variou-se a temperatura de deposição, foi preparada uma quarta série de amostras utilizando os mesmos parâmetros de deposição da terceira série. Porém, foi preparada uma amostra com temperatura mais elevada (570 °C) com o intuito de verificar a estequiometria. Na Figura 28 pode-se constatar que não houve variação significativa na estequiometria dos filmes comparando-se com as análises anteriores vistos na Figura 27 (b).

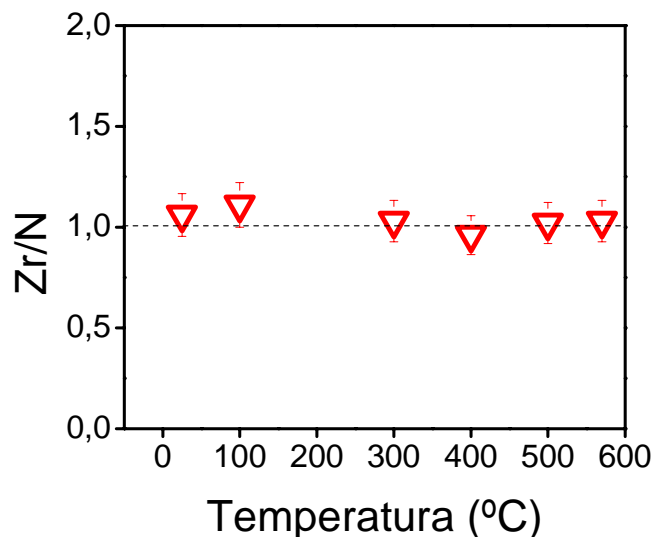


Figura 28- Razão de Zr/N em função da temperatura.

Sabe-se que o nitreto de zircônio (ZrN) possui uma coloração dourada, semelhante a tonalidade do nitreto de titânio (TiN). Na Figura 29, são apresentadas as imagens referente às

amostras de ZrN depositadas em diferentes temperaturas. Observa-se uma diferença na tonalidade da cor, sendo que em temperaturas mais baixas nota-se uma coloração amarela mais escura e a medida que aumenta-se a temperatura de deposição começa a surgir uma coloração mais dourada semelhante à cor de ouro. Sendo assim a temperatura possui influência na coloração das amostras. Isso pode ser atribuído a maior quantidade de oxigênio incorporado na superfície dos filmes em maiores temperaturas utilizadas na deposição. O oxigênio é normalmente encontrado na superfície dos filmes de ZrN, porque o zircônio termodinamicamente prefere reagir com o oxigênio do que com nitrogênio. Com o aumento da quantidade de oxigênio os filmes tornam-se mais dourados [51].

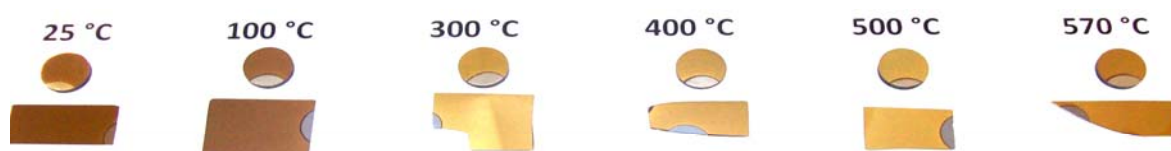


Figura 29 – Imagens das amostras de ZrN depositadas em diferentes temperaturas, nas condições apresentadas na Figura 27 (b).

## 5.2 Medida da Espessura e Taxa de Deposição de ZrN

A espessura dos filmes finos de ZrN foi caracterizada mediante estudos de RBS. Com base nas análises determinou-se a taxa de deposição em função do tempo.

A Figura 30 mostra a espessura em função do tempo de deposição. Observa-se que a espessura cresce linearmente com o tempo, com uma taxa de 5,3 nm por minuto. Esta é uma relação necessária para qualquer aplicação prática, uma vez que a espessura do revestimento apresenta um papel importante.

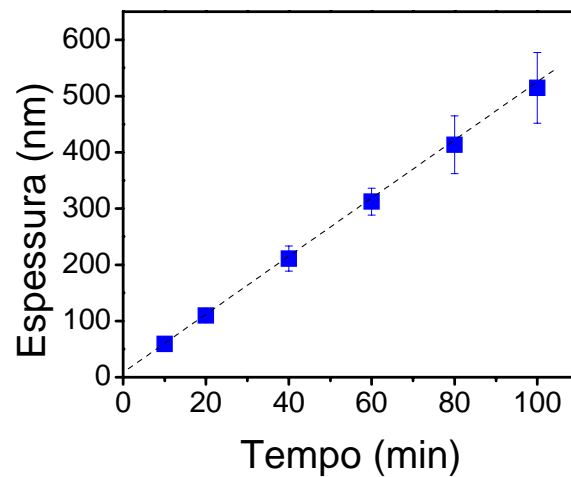


Figura 30 - Taxa de deposição do nitreto de zircônio depositados em função do tempo.

Outra técnica utilizada para medidas da espessura dos filmes finos de ZrN foi a Microscopia Eletrônica de Varredura. A espessura dos filmes pode ser medida diretamente através das imagens obtidas do perfil das amostras. A Figura 31 mostra uma imagem de seção transversal do filme de ZrN depositado sobre substrato de silício. As medidas de espessura obtidas por ambas as técnicas foram semelhantes.

Na Figura 31 também pode ser observada a microestrutura do filme depositado. Os filmes apresentam característica colunar indicando uma possível orientação preferencial no processo de crescimento, perpendicular ao substrato. Esta característica já foi observada anteriormente em filmes finos de ZrN [52].

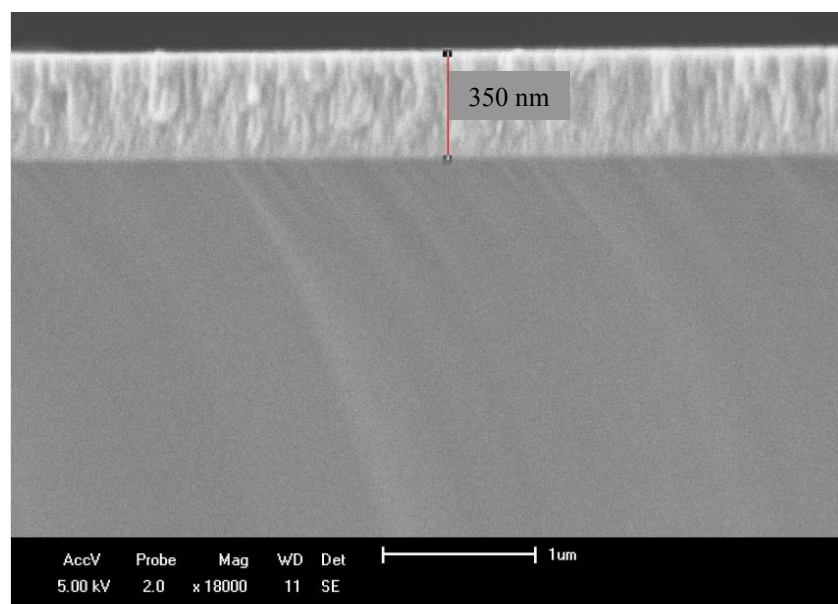


Figura 31 – Imagens do MEV de uma seção transversal dos filmes de ZrN depositados sobre Si.



A Figura 32 (a) mostra a espessura dos filmes de ZrN em função da pressão parcial de  $N_2$ . A temperatura de deposição foi de 25 °C durante 20 min. Pode-se ver claramente o aumento da espessura com a diminuição da pressão parcial de  $N_2$ . Esse comportamento é explicado pelo aumento do livre caminho médio das espécies no plasma com condições de baixa pressão, levando ao aumento na espessura do filme. A Figura 32 (b) mostra a espessura dos filmes de ZrN em função da temperatura do substrato. Nota-se que a espessura se mantém constante em diferentes temperaturas de deposição.

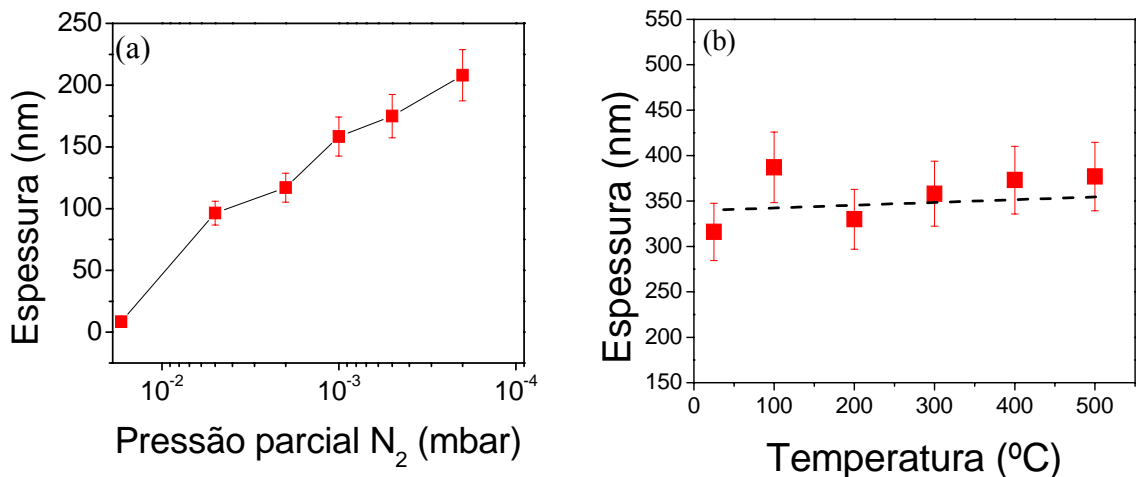


Figura 32 – (a) Espessura dos filmes de ZrN em função da pressão parcial de  $N_2$  (mbar), depositadas por 20 min a 25°C. (b) Espessura dos filmes de ZrN em função da temperatura de deposição depositadas com pressão parcial de  $N_2$  de  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar e tempo de 60 min.

Para determinar as propriedades de corrosão dos filmes, foi utilizado um tempo de deposição de 60 min, resultando em uma espessura de aproximadamente 340 nm.

### 5.3 Propriedades Mecânicas

Para avaliar as propriedades mecânicas dos filmes, foram realizadas medidas de dureza em um nanoindentador, utilizando-se uma carga inicial de 0,02 mN a uma profundidade de 10% da espessura do filme. Os resultados são apresentados na Figura 33 (a) onde são apresentadas as durezas dos filmes em função da pressão parcial de  $N_2$ . Observa-se uma maior dureza nos filmes com menores pressões de  $N_2$ , sendo que na pressão de  $0,5 \times 10^{-3}$

mbar foi obtido uma dureza de 18 GPa igual a reportada na literatura [5]. Isso ocorre porque em pressões mais baixas o livre caminho médio das moléculas é maior facilitando a deposição obtendo filmes com maior espessura.

Na Figura 33 (b) foi medida a dureza dos filmes em função do tempo de deposição. Observa-se que dentro da margem de erro experimental foi obtida uma mesma dureza para todas as amostras, indicando que o tempo de deposição não tem influência nas propriedades mecânicas do material.

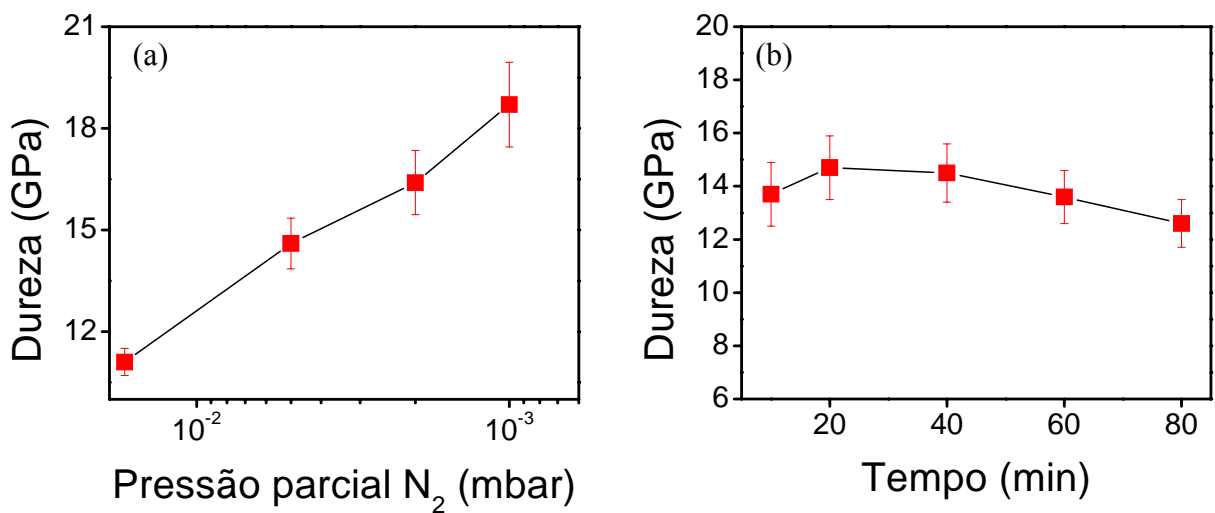


Figura 33- (a) Dureza do filme de ZrN em função da pressão parcial de N<sub>2</sub>. (b) Dureza em função do tempo de deposição.

Na Figura 34 são apresentadas as durezas dos filmes medidas em função da temperatura de deposição que foi variada de 25 a 570 °C. Observa-se que a dureza dos filmes aumenta com o aumento da temperatura do substrato [53].

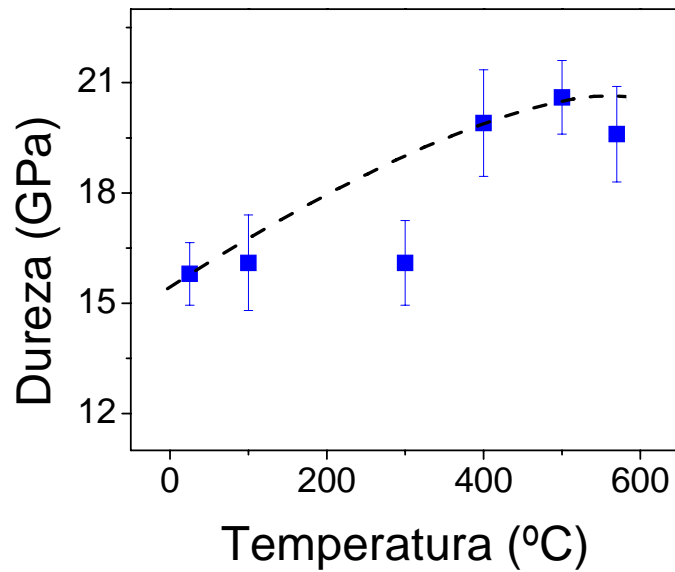


Figura 34 - Dureza do filme ZrN em função da temperatura.

#### 5.4 Difração de Raios X (DRX)

As estruturas cristalinas das amostras selecionadas foram determinadas por análises de difração de raios X, realizadas com incidência rasante de  $0,6^\circ$ . Foi utilizado como referência o padrão de difração de raios X de ZrN em pó utilizando a ficha do Portal da Capes nº 35-0753 no qual possui uma estrutura cúbica de face centrada.

A Figura 35 mostra os difratogramas dos filmes de ZrN depositados a temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  durante 20 min em diferentes pressões parciais de  $\text{N}_2$ . Claramente as linhas de difração são atribuídas a fase cúbica do ZrN, com picos menos intensos atribuídos ao substrato de Si. Como mostrado na Figura 35, a intensidade dos picos da fase ZrN tornam-se maiores com a diminuição da pressão parcial de  $\text{N}_2$ .

A intensidade dos picos de difração depende da interferência construtiva dos raios X depois do espalhamento pelos átomos (essencialmente pelos elétrons) que constituem cada

plano atômico [54]. Portanto, a intensidade do pico deve aumentar com o aumento da concentração das fases cristalinas.

O pico de ZrN (111) é mais intenso, indicando uma forte orientação preferencial na direção (111). Esses resultados podem ser interpretados observando-se a taxa de deposição e a espessura dos filmes para diferentes pressões parciais de  $N_2$ . Para altas pressões, o livre caminho médio é pequeno, e consequentemente a taxa de deposição e a espessura do filme são baixas. Para filmes muito finos ( $<10$  nm), o padrão de difração mostra uma baixa intensidade dos picos ou mesmo a ausência das linhas de difração. Por outro lado, para filmes mais espessos as linhas de difração são mais intensas e a estrutura cristalina torna-se evidente.

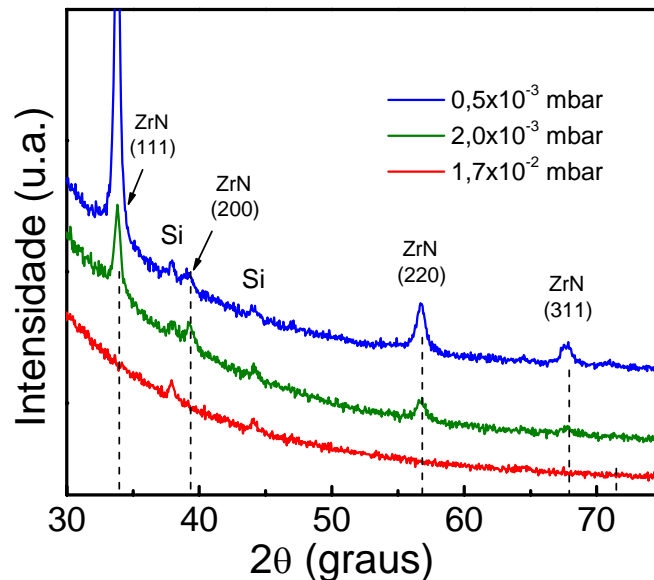


Figura 35 – Padrão de DRX para os filmes de ZrN depositado sobre substrato de Si a 25°C durante 20 min com diferentes pressões parciais de  $N_2$ . A estrutura cristalina é evidente para as amostras depositadas em baixas pressões parciais de  $N_2$ , devido o aumento da espessura.

A Figura 36 (a) mostra os difratogramas de raios X para os filmes de ZrN depositados em diferentes tempos de deposição, mantendo fixa a temperatura de 25 °C e a pressão parcial de  $N_2$  em  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar. A intensidade do pico de ZrN para os planos (111) claramente aumenta em função do tempo de deposição. Isso reflete uma orientação preferencial (textura) nos filmes depositados.

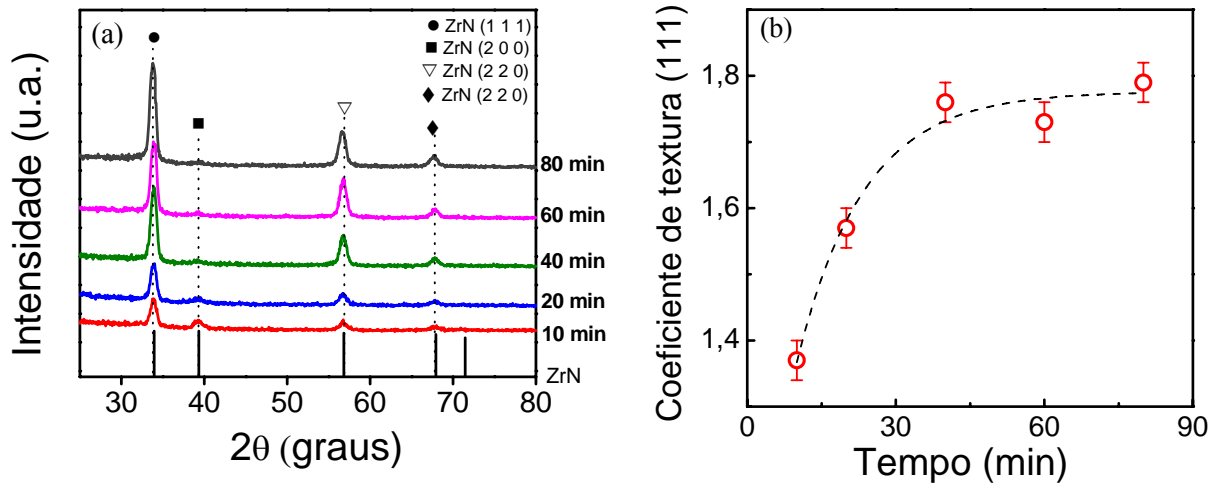


Figura 36 – (a) Padrão DRX dos filmes de ZrN depositados em substrato de Si a 25°C com pressão parcial de  $N_2$   $0,5 \times 10^{-3}$  mbar em diferentes tempos de deposição. (b) Coeficiente de textura dos planos (111) em função do tempo de deposição.

A orientação preferencial dos filmes pode ser estimada pelo coeficiente de textura  $P(hkl)_i$ , que pode ser calculado pelo método Harris [55] conforme a equação abaixo.

$$P(hkl)_i = \frac{I(hkl)_i}{I_0(hkl)_i} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(hkl)_i}{I_0(hkl)_i} \right]^{-1}$$

Onde:

$P(hkl)$  : coeficiente de textura;

$I_0(hkl)$  : intensidade dos planos  $(hkl)$  do padrão JCPDS;

$I(hkl)_i$  : intensidade do plano  $(hkl)$ ;

$n$ : número de picos de difração.

Foi calculado o coeficiente de textura do plano (111), das amostras depositadas em diferentes tempos como mostra a Figura 36 (b). Conforme revelado na Figura, os filmes finos de ZrN exibem uma orientação preferencial (111)  $P(111) > 1$ , e essa orientação preferencial aumenta com o aumento do tempo de deposição. Esse comportamento é atribuído ao aumento da espessura do filme de ZrN em maiores tempo de deposição. Em baixos tempos de deposição (10 e 20 min), o padrão de difração mostra um pico de baixa intensidade para o plano (200), que desaparece em maiores tempos de deposição. Isso ocorre devido à baixa

espessura dos filmes para baixos tempos de deposição. Em tais condições, o processo de deposição leva a formação de filme com estrutura ZrN tipo pó, com uma orientação de grãos aleatórias [35]. Esta orientação aleatória é confirmada pela intensidade dos diferentes picos atribuído a fase de ZrN, que são semelhantes aos observados em um padrão de pó das fases ZrN. Com o aumento no tempo de deposição, os filmes de ZrN crescem com orientação preferencial levando à ausência do pico atribuído ao plano (200).

A Figura 37 (a) mostra os difratogramas para os filmes de ZrN obtidos em diferentes temperaturas de deposição no intervalo de 25 a 500 °C, mantendo-se fixo o tempo de 60 min e a pressão parcial de N<sub>2</sub> em 0,5x10<sup>-3</sup> mbar. As linhas de difração da estrutura padrão do ZrN também estão presentes para comparação. Na Figura 37 (b) foi calculado o coeficiente de textura do plano (111). Conforme mostrado na Figura para essa serie de amostras, os filmes finos também apresentam uma orientação preferencial (111)  $P(111) > 1$ , porém essa orientação preferencial diminui com o aumento da temperatura de deposição.

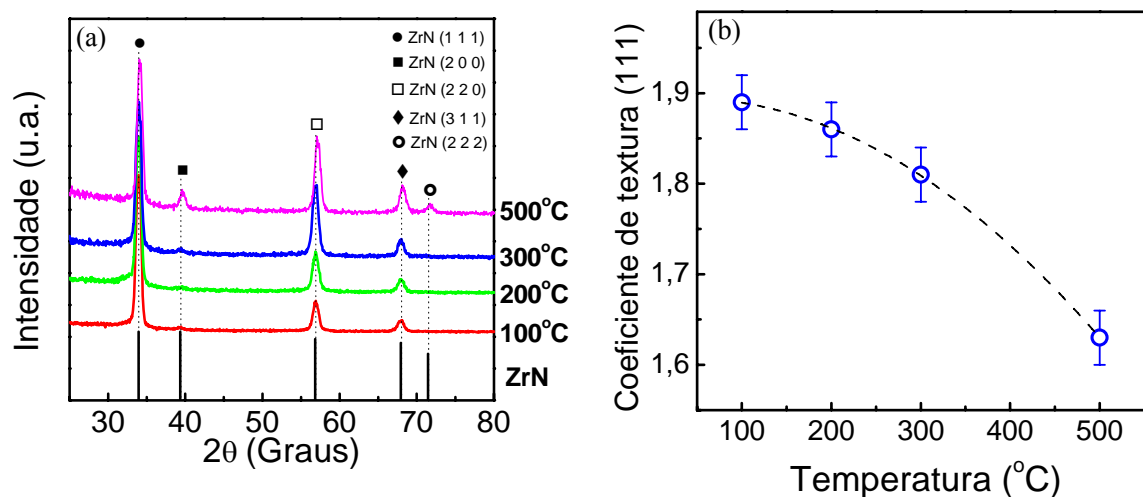


Figura 37 – (a) Padrões de DRX dos filmes de ZrN depositados sobre substrato de Si durante 60 min com pressão parcial de N<sub>2</sub> 0,5x10<sup>-3</sup> mbar em diferentes temperaturas de deposição. (b) Coeficiente de textura do plano (111) em função da temperatura de deposição.

Como mostrado acima, a intensidade dos picos de Bragg (DRX) depende da interferência construtiva dos raios X que saem da amostra depois do espalhamento [54]. Portanto a intensidade dos picos deve aumentar com o aumento da concentração atômica em

cada plano. Em uma estrutura CFC os planos (111) e (200) interceptam os locais intersticiais tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Tendo em conta que átomos de nitrogênio podem ocupar os dois interstícios, a observação experimental onde o coeficiente de textura  $P(hkl)_i$  varia com a temperatura do substrato pode ser atribuída pela troca dos átomos de nitrogênio entre ambos os interstícios. Esta observação foi feita com a deposição de VC em substrato de Si que apresentam a mesma estrutura cristalina [56]. Assumindo o mesmo efeito, a troca interatômica é determinada pela temperatura.

Na Figura 38 (a) as amostras foram preparadas nas mesmas condições da Figura 37(a). A pressão parcial de  $N_2$  de  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar e o tempo de 60 min foram mantidos fixos, alterando a temperatura de deposição que variou de 25 a 570 °C. Nesta serie de amostras foram usadas temperaturas mais elevadas na deposição dos filmes para verificar melhor o aumento da intensidade do pico (200).

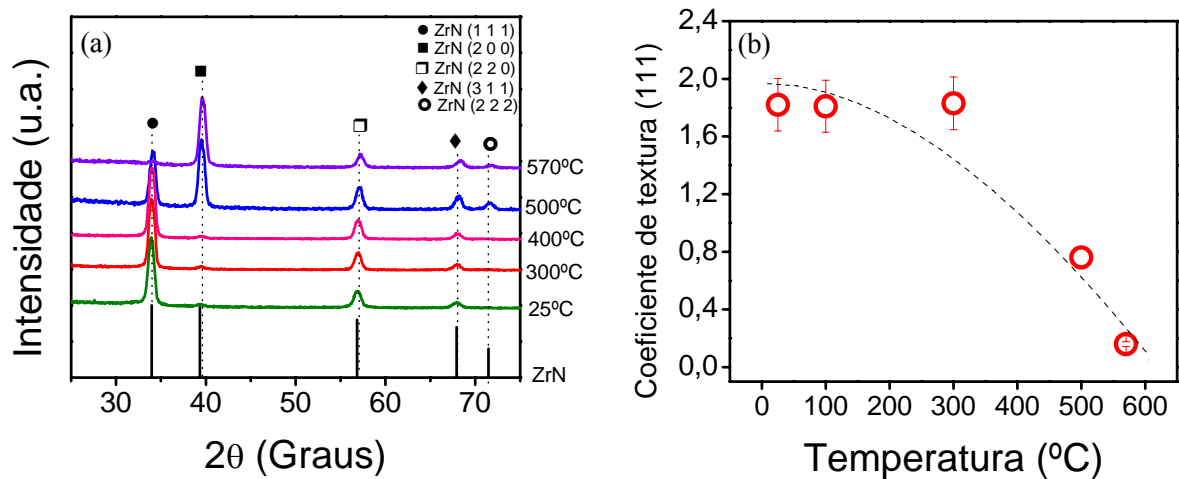


Figura 38 –(a) Padrões de DRX dos filmes de ZrN depositados sobre substrato de Si durante 60 min com pressão parcial de  $N_2$  de  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar em diferentes temperaturas de deposição. (b) Coeficiente de textura do plano (111) em função da temperatura de deposição.

Conforme mostrado na Figura 38 (a) os filmes de ZrN depositados abaixo de 400 °C exibiram orientação preferencial (111), e acima de 500 °C a orientação preferencial é na direção (200), isso pode ser confirmado observando a Figura 38 (b) onde até 400 °C o coeficiente de textura é maior que 1  $P(111) > 1$  indicando assim orientação preferencial (111),

porém acima de 500 °C o coeficiente de textura torna-se menor que 1  $P(111) < 1$  indicando orientação preferencial para o plano (200).

Segundo *Chield, Y.* e colaboradores a orientação preferencial (111) é governada pela energia de tensão, enquanto a orientação preferencial (200) é controlada pela energia da superfície, indicando que os cristais se reorganizam em altas temperaturas de acordo com as energias acima [57]. Conforme *Chield*, o coeficiente de textura, os parâmetros de rede, e a tensão média dos filmes diminuem com altas temperaturas; enquanto que o tamanho dos cristais aumentam com o aumento da temperatura.

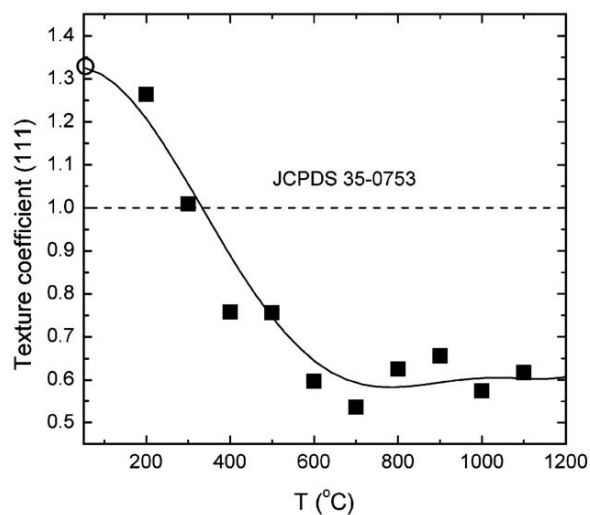


Figura 39 – Coeficiente de textura do pico (111) dos filmes de ZrN versus temperatura. A mudança da orientação preferencial (111) para (200) [57].

Segundo *Jiménez, H.* e colaboradores; a temperatura do substrato tem uma forte influência nas características estruturais e morfológicas dos filmes. Quando a temperatura do substrato é baixa, os átomos tem baixa mobilidade para favorecer a nucleação dificultando a formação de ilhas e produzindo grãos menores. Com o aumento da temperatura, a mobilidade dos átomos aumenta favorecendo a nucleação, produzindo um aumento no tamanho dos grãos [35].



Lou, H. Q. e colaboradores relatam que o crescimento do filme abaixo de 500 °C apresenta uma forte orientação (111), e acima de 500 °C a orientação preferencial é alterada para (200). Segundo autor, o aumento na temperatura do substrato conduz à uma maior mobilidade atômica durante o crescimento do filme e também para uma maior mobilidade dos contornos de grão. Deste fato seria esperado uma redução na dureza do filme; mas os filmes produzidos em altas temperaturas de fato exibem elevada dureza, ou seja, a dureza dos filmes aumenta com o aumento da temperatura do substrato [53].

## 5.5 Análise Química dos Filmes

### 5.5.1 Espectros de XPS de ZrN Depositado sobre Titânio

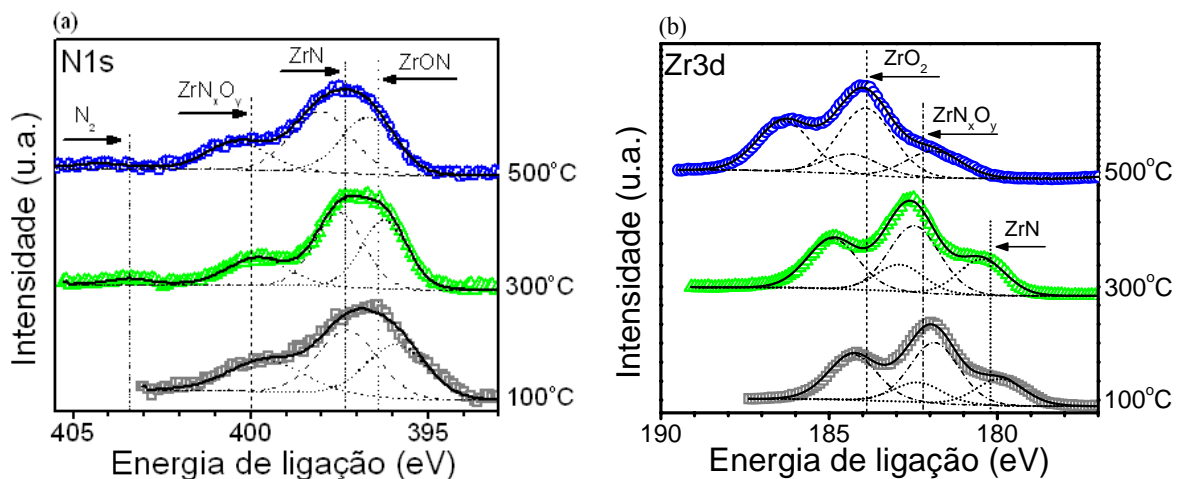


Figura 40 – (a) Espectro de XPS do N1s das amostras depositadas sobre Ti. (b) Espectro de XPS do Zr3d depositados sobre Ti na região do fotoelétron do ZrN depositados em diferentes temperaturas.

As ligações químicas entre os constituintes da superfície dos filmes de ZrN foram estudadas por XPS. A Figura 40 mostra os espectros referentes à energia de ligação dos fotoelétrons na região do N1s e do Zr3d dos filmes depositados em diferentes temperaturas (100 °C, 300 °C e 500 °C). Os espectros apresentados correspondem aos obtidos na literatura [58]. Uma vez que não foram tomados cuidados especiais para evitar a oxidação da superfície dos filmes de ZrN, a exposição ao ar causou a formação de uma camada de óxidos de alguns nanômetros de espessura na parte superior dos filmes finos de ZrN.

A Figura 40 (a) apresenta o espectro de XPS do N1s para os filmes finos de ZrN expostos ao ar, depositados em diferentes temperaturas. Existem três componentes nos espectros obtidos, comumente atribuídos ao nitrogênio em diferentes estados. Um componente é atribuído ao N no ZrN com energia de ligação de 397,4 eV [59]. Outro componente em 396,6 eV atribuído  $N^{3-}$  no ZrON [60]. Por fim, tem-se um componente do espectro atribuído ao nitrogênio no  $ZrN_xO_y$  em 399 eV [58]. O valor de referência para energia de ligação do N1s em compostos de ZrN é sugerido na literatura como sendo de 397,3 eV [59]. Em estudos de XPS em zircônia contendo nitrogênio, energia de ligação de 397,6 eV foram reportadas e atribuído ao nitrogênio no estado  $N^{3-}$  no ZrN e o valor de 396,4 eV para o  $N^{3-}$  no  $Zr_3N_4$  [59, 61]. Em estudos sobre a oxidação in situ de ZrN para  $ZrO_2$ , foi sugerido valores de 396,3 eV e 400,05 eV para o nitrogênio em oxinitretos  $Zr(N,O)$  [30]. Essa baixa energia de ligação atribuída ao oxinitreto de zircônio é controversa por que, de modo geral, o aumento do estado de valência de  $N^{3-}$  para valores menos negativos (oxidação) é sempre relacionado a um aumento na energia de ligação. Os mesmos autores reportaram um componente de maior energia de ligação em 403,2 eV atribuído à espécies de  $N_2$  adsorvida [30]. Com base nos fotoelétrons do N1s assumimos a formação de oxinitretos de zircônio em diferentes temperaturas de deposição na superfície dos filmes de ZrN.

A Figura 40 (b) mostra o espectro de XPS do Zr3d para os filmes finos expostos ao ar, depositados em diferentes temperaturas. O deslocamento para altas energias de ligação é evidente com o aumento da temperatura de deposição. De acordo com a literatura, o valor de referência para a energia de ligação do Zr3d no ZrN é de 179,6 eV até 180,3 eV [59].

Para a amostra depositada a 100 °C, na região do Zr3d temos dois dubletos atribuídos ao ZrN em 180 eV e ao  $ZrO_xN_y$  em 182,2 eV [62]. Para a amostra preparada com 300 °C o deslocamento para altas energias de ligações é evidente e dois dubletos são atribuídos. Um em 180,3 eV atribuído ao Zr3d no ZrN e outro em 182,5 eV atribuído ao Zr3d no oxinitreto de

zircônio [30]. Para a amostra preparada a 500 °C novamente ocorre o deslocamento para altas energias de ligação, onde encontramos picos em 182,5 eV e em 183,9 eV, atribuídos ao Zr3d no ZrNO e no ZrO<sub>2</sub>, respectivamente [63]. O deslocamento para elevada energia de ligação com o aumento na temperatura do substrato é devido ao aumento do estado de oxidação dos átomos de Zr. Conforme apontado por diferentes autores, o elevado número de espécies de Zr com diferentes estados de oxidação, não permite uma análise precisa do espectro XPS do Zr3d que permita diferenciar com precisão os estados químicos de nitretos, oxinitretos e óxidos de zircônio [62]. Segundo a literatura, mesmo quando realizado processo de limpeza por *sputtering* na câmara de medida de XPS, a contaminação com oxigênio ocorre devido a alta reatividade com os átomos de zircônio [62]. O aumento na intensidade dos dubletos associados à espécie de óxidos e oxinitretos na superfície com o aumento da temperatura do substrato, confirma a elevada concentração de O em regiões perto da superfície como visto na Figura 40 (b). Além disso, a intensidade do componente Zr3d atribuído a ligação Zr-N é menor para maior temperatura de deposição e desaparece para deposição em 500 °C. Baseado na discussão sobre os fotoelétrons N1s interpretamos os fotoelétrons Zr3d das amostras como sendo atribuídos aos oxinitretos de zircônio. Na região do fotoelétron O1s dos filmes de ZrN (não mostrados), temos duas componentes; uma com energia de ligação em 530 eV, atribuída na literatura ao ZrO<sub>2</sub> [64]. A segunda componente em 532 eV, que pode ser associada ao N-O e grupo de OH adsorvidos na superfície. A explicação mais aceita para o deslocamento na energia de ligação de ambos N1s e Zr3d para altas energias é a substituição dos átomos de nitrogênio pelo oxigênio na estrutura do Zr-N. Devido a alta eletronegatividade do oxigênio em comparação com a do nitrogênio, os elétrons de valência dos átomos de nitrogênio se afastam do núcleo devido à presença dos átomos de oxigênio. Como resultado, os elétrons dos níveis mais internos (1s) serão atraídos com mais força pelos prótons do núcleo. Analogamente, a energia de ligação do O1s também aumenta como resultado da diminuição

no número de átomos de nitrogênio [58, 62]. Além dessa explicação, alguns trabalhos descrevem que a variação do estado químico do nitrogênio e do zircônio é atribuído a defeitos na estrutura do ZrN ao invés da formação de diferentes compostos.

### 5.5.2 Espectros de XPS de ZrN Depositado sobre Nitinol

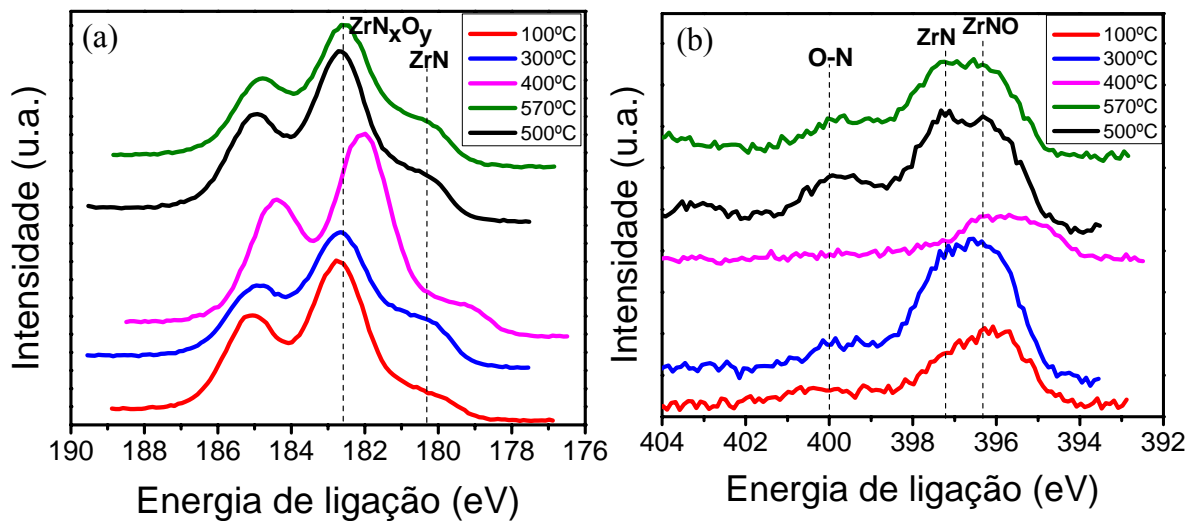


Figura 41 – (a) Espectro do Zr 3d das amostras depositadas em diferentes temperaturas. (b) Espectro do N 1s das amostras depositadas em diferentes temperaturas.

As ligações químicas entre os elementos presentes na superfície dos filmes finos de ZrN depositados sobre a liga NiTi foram estudadas por XPS. A Figura 41 mostra os espectros da energia de ligação dos fotoelétrons do Zr3d e N1s. Uma vez que não foram tomados cuidados especiais para evitar a oxidação da superfície dos filmes finos de ZrN, a exposição ao ar induziu a formação de uma camada de óxidos de alguns nanômetros de espessura na superfície dos filmes finos de ZrN. De acordo com a literatura, o valor de referência da energia de ligação do Zr3d em compostos de ZrN é de 179,6 eV a 180,3 eV [59].

Nos filmes finos depositados sobre NiTi, foram identificados dois dubletos atribuídos ao Zr. Em  $\sim 180,3$  eV, tem-se a energia de ligação do Zr3d no ZrN. Em  $\sim 182,6$  eV, tem-se a energia de ligação do Zr3d no  $ZrN_xO_y$ . É possível observar no espectro a presença do dubleto associado aos oxinitretos e também a presença do dubleto associado ao ZrN.

A Figura 41 (b) mostra a região do fotoelétron do N 1s para os filmes finos de ZrN depositados sob diferentes temperaturas. O valor de referência para energia de ligação do N1s no ZrN é de 397,3 eV [59]. Nos filmes depositados em diferentes temperaturas, observa-se a presença do pico do N1s associado ao ZrN em torno de ~397,1 eV [32]. A energia de ligação em 396,4 eV [62, 65] é atribuída ao oxinitreto de zircônio (ZrNO). Contudo as amostras não foram limpas com *sputtering* no processo de medida e devido a esse fator apresentam um pico em torno de 400 eV atribuído ao N-O adsorvidos [30, 62]. Segundo *Milosev* e colaboradores, a oxidação térmica induz a formação de camadas de óxidos na superfície dos filmes finos de ZrN. A transformação de um nitreto de zircônio para um óxido de zircônio é acompanhada pela liberação do N<sub>2</sub> [30].



A presença de oxigênio na superfície dos filmes pode ser explicada do ponto de vista termodinâmico. A oxidação pode ocorrer pelo fato de o ZrO<sub>2</sub> ser termodinamicamente mais estável que o ZrN. Na energia livre de Gibbs a reação de formação do  $\Delta G^\circ_f(\text{ZrN}) \sim -315 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  é menos favorável que  $\Delta G^\circ_f(\text{ZrO}_2) \sim -1020 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [5]. Sendo assim o oxigênio liga-se mais facilmente com o zircônio.

A entalpia de formação do óxido de zircônio  $\Delta H_f \text{ZrO}_2 = -1042,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [62] é mais favorável que nitreto de zircônio  $\Delta H_f \text{ZrN} = -365,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [66].

## 5.6 Corrosão

As amostras de Ti e NiTi com e sem o recobrimento com filme finos de ZrN, foram submetidas a testes de corrosão por polarização potenciodinâmica. Foi utilizada uma solução de saliva artificial AFNOR S90-701 simulando um fluido biológico, com o objetivo de estudar a resistência dos filmes frente ao processo de corrosão. As Figuras 42 e 43 apresentam curvas da densidade de corrente (j) em função da variação do potencial (E) obtidas através de

um potenciostato. Os potenciais de pite mais positivos, indicam maior resistência do filme ao ataque de elementos agressivos presentes no meio, entre eles, cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), gerando dissolução no filme de ZrN.

A Figura 42 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas dos filmes finos de ZrN depositados sobre substrato de Ti em diferentes temperaturas. A quebra de passividade em solução de saliva artificial depende claramente da temperatura de deposição dos filmes finos. No gráfico, a curva em preto corresponde ao substrato sem o revestimento, indicando que o titânio corroeu mais facilmente na solução do que o revestimento de ZrN. A corrosão comumente ocorrida nos filmes finos de ZrN é por pite. A corrosão por pite pode ser detectada pelas curvas potenciodinâmicas quando há um aumento brusco na densidade da corrente. O potencial onde tem início nesse aumento brusco na densidade de corrente é o potencial de pite. Este aumento na corrente deve-se há quebra da película passiva que impede a corrosão. Para as amostras depositadas, essa película é o filme fino de ZrN oxidado pelo contato prévio com ar atmosférico. Os ensaios de polarização mostram que o aumento da temperatura de deposição aumenta a resistência contra corrosão uma vez que o potencial de pite também segue essa tendência.

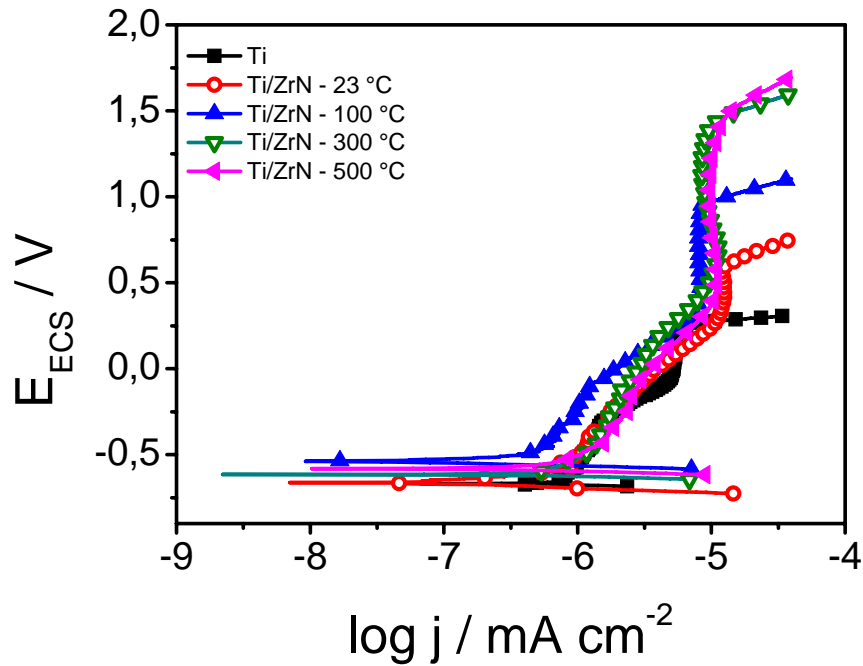


Figura 42 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para o Titânio sem e com revestimento de nitreto de zircônio.

Tabela 3: Potencial de pite obtidos através das curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes finos de ZrN depositados sobre titânio em diferentes temperaturas.

Amostra	$E_b /$ mV
Ti	243
ZrN/Ti – 23 °C	574
ZrN/Ti – 100 °C	961
ZrN/Ti – 200 °C	1097
ZrN/Ti – 300 °C	1460
ZrN/Ti – 400 °C	1489
ZrN/Ti – 500 °C	1511

$E_b$  = Potencial de pite

A Tabela 3 mostra os dados do potencial de pite obtidos dos testes de corrosão dos filmes de ZrN depositados sobre o substrato de titânio em diferentes temperaturas. Os dados mostram que o filme depositado a 500 °C rompe-se em um potencial de aproximadamente 1,51 V, mais positivo que o filme depositado a 100 °C que se rompe com um potencial de 0,96 V. Isso indica que é necessário maior potencial (mais positivo) para que o filme seja rompido na amostra depositada a 500 °C, em comparação com a amostra depositada a 100 °C.

Com isso interpreta-se que os filmes finos de ZrN depositados em maiores temperaturas, são mais resistentes.

A Figura 43 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de ZrN depositado sobre substrato de NiTi em diferentes temperaturas. Nota-se que quanto maior a temperatura de deposição dos filmes, o potencial de pite se desloca para valores mais positivos, indicando que nos filmes depositados em temperaturas mais elevadas é obtida maior resistência a corrosão. Quanto mais positivo é o potencial, mais protegido está o material, pois os processos de corrosão necessitam de um potencial mais elevado para ocorrer. Conforme observado na Figura 43 a temperatura de deposição influencia na resistência à corrosão do revestimento

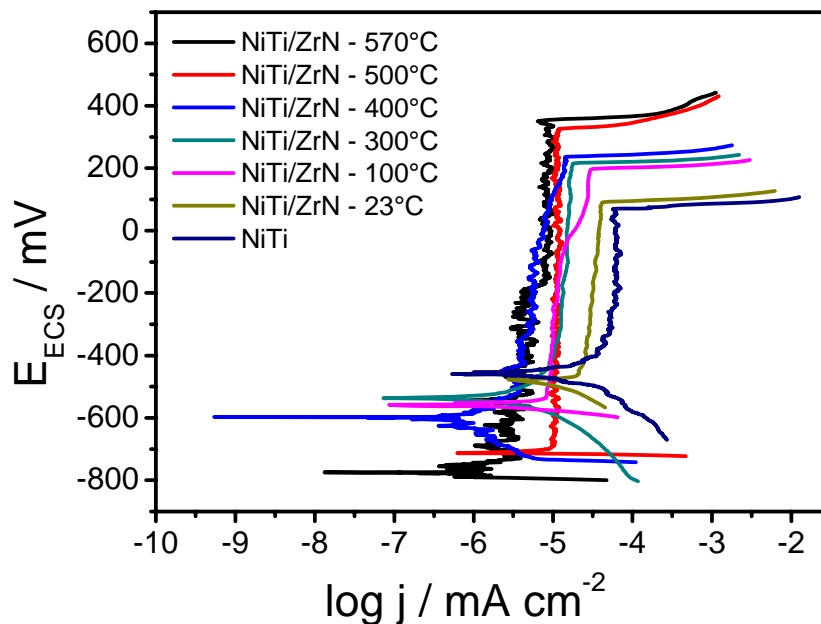


Figura 43 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para o Nitinol sem e com revestimento de nitreto de zircônio.

A Tabela 4 mostra os dados do potencial de pite obtidos dos testes de corrosão dos filmes de ZrN depositados sobre o substrato de Nitinol.



Tabela 4: Dados obtidos com a curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de ZrN depositados sobre Nitinol.

Amostra	$E_b$ / mV
NiTi	70
ZrN/NiTi 25 °C	93
ZrN/NiTi 100 °C	196
ZrN/NiTi 300 °C	214
ZrN/NiTi 400 °C	234
ZrN/NiTi 500 °C	328
ZrN/NiTi 570 °C	352

Nota-se que quanto maior a temperatura de deposição maior o potencial de pite e consequentemente maior a resistência a corrosão.

Os resultados obtidos com os testes de corrosão podem ser relacionados com os resultados apontados pelas análises de XPS. Correlacionando-se os dados dessas duas técnicas verifica-se que em maiores temperaturas de deposição, a superfície dos filmes é formada principalmente de  $ZrN_xO_y$  e  $ZrO_2$ . Esses compostos apresentam uma característica mais estável em comparação ao ZrN obtidos nas amostras depositadas em menores temperaturas. Durante a exposição ao ar, os filmes finos ZrN reagem com o ambiente, causando a substituição do nitrogênio pelo oxigênio da atmosfera. Este processo resulta na formação de uma camada superficial de oxinitretos e óxidos de zircônio representando uma barreira de proteção contra a corrosão.

## 6. Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e mecânicas de filmes finos de nitreto de zircônio (ZrN) depositados por *magnetron sputtering* reativo sobre substratos de Titânio e Nitinol.

A estequiometria das amostras obtidas em função da pressão parcial de N<sub>2</sub> mostrou que todas elas apresentaram-se estequiométricas, já as obtidas em função do tempo de deposição, a estequiometria foi alcançada a partir das amostras de 20 minutos. A estequiometria dos filmes calculada em função da temperatura mostrou que todas a amostra mantiveram-se estequiométricas.

Os picos de difração de raios X confirmaram a presença de ZrN. Foi observado nos filmes depositados variando-se a temperatura, o aumento na intensidade do pico (200). Esse comportamento está associado ao aumento da densidade de átomos nesses planos cristalinos devido a maior ocupação de seus interstícios.

Na realização dos ensaios mecânicos de nanodureza o que influenciou a dureza dos filmes foi à pressão parcial de nitrogênio e a temperatura sendo que o tempo não obteve variações significativas de dureza.

As análises da composição química dos filmes finos depositados sobre os substratos de Ti e NiTi em elevadas temperaturas revelaram a presença de oxigênio na superfície formando oxinitretos de zircônio. As amostras submetidas a testes de corrosão em fluido biológico, verificou-se que quanto maior a temperatura usada na deposição dos filmes maior a incorporação de oxigênio nos filmes e maior a resistência à corrosão. As análises eletroquímicas mostram que os filmes de ZrN depositados por PVD podem melhorar efetivamente as propriedades anticorrosivas do titânio e do Nitinol. Aumentando o potencial de aplicação desses materiais em ambientes biológicos.

## 7. Referências

1. Prengel, H. G., Pfouts, W. R., Santhanam, A. T., *State of the art in hard coatings for carbide cutting tools*. **Surface and Coatings Technology**, 102: p. 182 - 190. 1998.
2. 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*. **Journal of Mater. Process Technology**, 78: p. 163 - 170. 2008.
3. 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**, 43: p. 73 - 76. 2000.
4. Cheng, Y. and Zheng, Y. F., *A Study of ZrN/Zr Coatings Deposited on NiTi Alloy by PIIID Technique*. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, 34(4): p. 1105-1108. 2006.
5. Delachaux, T. H., Ch. Levy, F. Verdon, C., *Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source*. **Thin solid films**, 425: p. 113 - 116. 2003.
6. Ratner, B. D. H., A. S. Schoen, F.J. Lemons, J. E., **Biomaterials Science: An Introduction to Materials In Medicine**, New York: Elsevier. 484. 1996
7. Zheng, Y. F. L., D. Liu, X.L. Li, L., *Enhanced corrosion resistance of Zr coating on biomedical TiNi alloy prepared by plasma immersion ion implantation and deposition*. **Applied Surface Science**, 255: p. 512 - 514. 2008.
8. Ruan, J. L., Lii, D. F., Lu, H. H., Chen, J. S., Huang, J.L., *Microstructural and electrical characteristics of reactively sputtered ZrNx thin films*. **Journal of alloys and compounds**, 478: p. 671 - 675. 2008.
9. Heinrich, S. S., S. Hirsch, D. Gerlach, J.W. Manova, D. Assmann, W. Mandl, S., *Comparison of ZrN and TiN formed by plasma based ion implantation e deposition*. **Surface e Coatings Technology**, 202: p. 2310-2313. 2008.

10. Park, J. B., Bronzino, D. J., **Biomaterials, principles and applications**, Washington. 267. 2000
11. Oréface, R. L. P., M. M. Mansur, H. S., **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**, ed. Médica, C., Rio de Janeiro. 538. 2006
12. Conforto, E. A., B. O. Salito, A. Crestou, C. Caillard, D., *Rough surfaces of titanium and titanium alloys for implants and prostheses*. **Materials science and Engineering C**, C 24: p. 611 - 618. 2004.
13. Niu, E. W. L., L. Lv, G. H. Chen, H. Li, X. Z. Yang, Yang, S. Z., *Characterization of Ti-Zr-N films deposited by cathodic vacuum arc with different substrate bias*. **Applied Surface Science**, 254: p. 3909 - 3914. 2008.
14. Liu, X. C., P.K. Ding, C., *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*. **Materials Science and Engineering R**, 47: p. 49 - 121. 2004.
15. Wang, J. L., N. Rao, G. Han, E. Ke, W., *Stress corrosion cracking of NiTi in artificial saliva*. **Dental Materials**, 23: p. 133 - 137. 2007.
16. Tan, L. D., R.A. Crone, W.C., *Corrosion and wear-corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation*. **biomaterials**, 24: p. 3931-3939. 2003.
17. Poon, R. W. Y. H., J. P. Y. Luk, C. M. Y. Liu, X. Chung, J. C. Y. Chu, P. K. Yeung, K. W. K. Lu, W. W. Cheung, K. M. C., *Improvement on corrosion resistance of NiTi orthopedic materials by carbon plasma immersion ion implantation*. **Beam Interactions With Materials e Atoms**, 242: p. 270 - 274. 2006.
18. Pértile, L. B., *Caracterização mecânica e eletroquímica in vitro e in vivo da liga NiTi*, in *Pós graduação em ciência e engenharia de materiais*. 2005, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis.

19. Duering, T. P., A. Stockel, D., *An overview of nitinol medical applications*. **Materials Science and Engineering A**, A273 - 275: p. 149 - 160. 1999.
20. Shabalovskaya, A. S., *Surface, corrosion and biocompatibility aspects of nitinol as an implant material*. **Bio-Medical Materials and Engineering**: p. 69 - 109. 2002.
21. Speck, K. M., Fraker, A. C., *Anodic polarization behavior of Ti-Ni and Ti-6Al-4V in simulated physiological solutions*. **Materials Science**. 1980.
22. Li, Y. H. R., G. B. Rong, L. J. Li, Y. Y., *The influence of porosity on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid*. **Materials Letters**, 57: p. 448 - 451. 2002.
23. Chu, P. K., *Enhancement of surfaces properties of biomaterials using plasma-based technologies* **Surface e Coatings Technology**, 201: p. 8076 - 8082. 2007.
24. Mattox, D. M., **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation And Contamination Control**, Westwood U.S.A: Noyes. 1998
25. Freund, L. B., Suresh, S., **Thin film materials: Stress, defect formation and surface evolution**, ed. Press, C. U. 820. 2003
26. Bunshah, R. F., **Handbook of deposition technologies for films and coatings**, New Jersey 1994
27. Wasa, K. K., M. Adachi, H., **Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**, Norwich: Willian Andrew. 531. 2004
28. Aguzzoli, C., *Transporte atômico e reação química em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma.*, in *Dissertação (Mestrado em Materiais)*. 2008, Universidade de Caxias do Sul: Caxias do Sul.
29. Tentardini, K. E., *Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes*, in *Programa de Pós Graduação em*

- Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM*. 2004, UFRGS: Porto Alegre.
30. Milosev, I., Strehblow, H. H., Navinsek, B., *Comparasion of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation*. **Thin solid films**, 303: p. 246 - 254. 1997.
  31. Zhou, Q. G., Bai, X.D., Xue, X.Y. Ling, Y.H. Chen, X. W., Xu, J., Wang, D.R., *The influence of Y ion implantation on the oxidation behavior of ZrN coating*. **Surface engineering, surface instrumentation and vacuum technology**, 76: p. 517 - 521. 2004.
  32. Rizzo, A., Signore, M.A., Mirengi, L., Serra, E., *Properties of ZrNx films with x more1 deposited by reactive radiofrequency magnetron sputtering*. **Thin solid films**, 515: p. 1307 - 1313. 2006.
  33. Auger, M. A., Araiza, J.J., Falcony, C., Sanchez, O., Albella, J.M., *Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique*. **Surface engineering, surface instrumentation and vacuum technology**, 81: p. 1462 - 1465.
  34. Liu, C. P., Yang, H. G., *Deposition temperature and thickness effects on the characteristics of dc-sputtered ZrNx films*. **Materials Chemistry and Physics**, 86: p. 370 - 374. 2004.
  35. Jiménez, H., Restrepo, E., Devia, A., *Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by XRD*. **Surface and Coatings Technology**, 201: p. 1594 - 1601. 2006.
  36. Ariza, E., Rocha, L. A., Vaz, F., Cunha, L., Ferreira, S.C., Carvalho, P., Rebouta, L., Alves, E., Goudeau, Ph., Riviere, J.P., *Corrosion resistance of ZrNxOy thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering*. **Thin solid films**: p. 274 - 281. 2004.

37. Tjong, S. C., Chen, H., *Nanocrystalline materials and coatings*. **Materials Science and Engineering** 45. 2004.
38. Chu, W. K., Mayer, J. W., Nicolet, M. A., **Backscattering Spectrometry**. Academic Press ed, London, New York. 384. 1978
39. Blando, E., *Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super-rede de dureza*, in *Doutorado em Ciências dos Materiais UFRGS*. 2005: Porto Alegre. p. 137.
40. Krug, C., *Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análises multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons* in *Mestrado em Física*. 2000, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
41. Soares, V. G., *Propriedades físico-químicas e características elétricas de estruturas dielétrico/SiC*, in *Programa de pós-graduação em microeletrônica - PGMICRO*. 2008, Universidade federal do Rio Grande do Sul UFRGS: Porto Alegre.
42. Wagner, C. D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J. F., **Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy**. 1979
43. Pecharsky, K. V., Zavalij, Y. P., **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Springer ed. 2005
44. Basso, L. O. R., *Efeito do carbono no processo de nitrocarburação com plasma pulsado da liga metálica AISI H13*, in *Instituto de Física Gleb Wataghin*. 2007, Universidade Estadual de Campinas: Campinas - SP.
45. Oliver, W. C., Pharr G. M., *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. **Materials Research Society**. 1992.
46. Doerner, M. F., Nix, W. D., *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*. **Materials Research Society**. 1986.

47. Goldstein, J., Newbury, D. E., **Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis- A text for biologist, materials scientist and geologists.** 1992
48. Dedavid, A. B. G., I. C; Machado, G., **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras.**, Porto Alegre. 2007
49. Santos, C. B., *Caracterização da resistência a corrosão de camadas obtidas por nitretação a plasma e deposição física de vapor sobre aço inoxidável AISI 316 L*, in *PPGEM*. 2002, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
50. Gentil, V., **Corrosão**, ed. 3º, Rio de Janeiro. 1996
51. Niyomsoan, S., Grant, W., Olson, D. L., Mishra, B., *Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films.* **Thin solid films**, 415: p. 187 - 194. 2002.
52. Huang, J. H., Chang, K. H., Yu, G. P., *Synthesis and characterization of nanocrystalline ZrNxOy thin films on Si by ion plating.* **Surface and Coatings Technology**, 201: p. 6404 - 6413. 2006.
53. Lou, H. Q., Axén, N., Somekh, R. E., Hutchings, I. M. , *Effect of deposition conditions on the characteristics of reactively sputtered titanium nitride films.* **Surface and Coatings Technology**, 90: p. 123 - 127. 1996.
54. Kittel, C., **Introduction to solid state physics**, ed. 7, New York. 1996
55. Barrett, C. S. M., T. B., **Structure of metals**: Elsevier Science Ltd. 1980
56. Portolan, E., Amorim, C. L. G., Soares, G.V. Aguzzoli, C., Perottoni, C. A., Baumvol, I. J. R. Figueroa, C. A., *Carbon occupancy of interstitial sites in vanadium carbides films deposited by direct current reactive magnetron sputtering.* **Thin solid films**, 517: p. 6493 - 6496. 2009.
57. Chieh, Y. C. L., W. Z. Lu, F. H., *Microstructure evolution of ZrN films annealed in vacuum.* **Surface e Coatings Technology**, 200: p. 3336 - 3340. 2006.



58. Signore, M. A., Rizzo, A., Mirengi, L., Tangliente, M. A., Cappelo, A., *Characterization of zirconium oxynitride films obtained by radio frequency magnetron reactive sputtering*. **Thin solid films**, 515(17): p. 6798 - 6804. 2007.
59. Pietro, P. G., L; Sanz, J. M., *Electronic structure of insulating zirconium nitride*. **Physical Review B**, 47. 1993.
60. Johansson, L. I. J., H. I. P., *A core level study of ZrN (100) and NbN (100)*. **Materials Science Forum**. 2000.
61. Soto, G. C., de la W; Farias, M. H., *XPS, AES, and EELS characterization of Nitrogen-containing thin films*. **Journal of electron spectroscopy**, 135: p. 27 - 39. 2004.
62. Carvalho, P. C., J. M., Cunha, L., Méndez, S. L., Alpuim, P., Vaz, F., Alves, E., Rousselot, C., Elipe, A. R. G., *Influence of the chemical and electronic structure on the electrical behavior of zirconium oxynitride films*. **Journal of Applied physics**, 103. 2008.
63. Milani, R., *Nitretação a plasma de zircônia parcialmente estabilizada*, in *Programa de Pós Graduação em Materiais PGMAT*. 2009, UCS: Caxias do Sul.
64. Wiame, H. C., M. A; Picard, S; Bastians, P; Grange, P., *Thermal oxidation under oxygen of zirconium nitride studied by XPS, DRIFTS, TG-MS*. **Journal of the Europem Ceramic Society**. 1998.
65. Re, M. D., Gouttebaron, R., Dauchot, J. P., Leclere, P., Terwagne, G., Hecq, M., *Study of ZrN layers deposited by reactive magnetron sputtering*. **Surface and Coatings Technology**, 174 -175: p. 240 - 245. 2003.
66. Xiaoyan, M. C., L; Kewu, B; Ping, W; Weijing, Z., *Thermodynamic assessment of the Zr-N system*. **Alloys and Compounds**, 373: p. 194 - 201. 2003.

8. Anexos:

**Artigo Submetido:**

Daiane Roman, Juliane Bernardi, Cintia L. G. de Amorim, Fernando S. de Souza, Almir Spinelli, Cristiano Giacomelli, Carlos A. Figueroa, Israel J. R. Baumvol,, Rodrigo L. O. Basso. “*Microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering*”

Revista: *Materials Chemistry and Physics*

**Trabalhos apresentados em congressos:**

**Congresso:** 33º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, Brasil.

**Título:** Resistência a Corrosão do Titânio Revestido com Nitreto de Zircônio.

**Autores:** Souza de, F. S., Roman, D., Basso, R. L. O., Figueroa, C. A., Baumvol, I. J. R., Spinelli, A.

**Congresso:** PSE 2010 Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering, 2010, Garmisch-Partenkirchen, Alemanha.

**Título:** *Effects of N<sub>2</sub> partial pressure and substrate temperature of ZrN thin films deposited by DC magnetron sputtering.*

**Autores:** Roman, D., Amorim, C. L. G., Bernardi, J., Figueroa, C. A., Baumvol, I. J. R., Basso, R. L. O.

**Congresso:** 65º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2010, Rio de Janeiro, Brasil.

**Título:** Revestimentos Protetores de Nitreto de Zircônio

**Autores:** Roman, D., Amorim, C. L. G., Soares, G. V., Figueroa, C. A., Baumvol, I. J. R.,

Basso, R. L. O.

**Congresso:** IX SBPMAT Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010, Ouro Preto, Brasil.

**Título:** *Zirconium nitride thin films for application in biomaterials.*

**Autores:** Roman, D; Amorim, V; Figueroa, C. A., Baumvol, I. J. R; Souza, de F. S; Spinelli, A; Basso, R. L. O.

**Congresso:** IX SBPMAT Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010, Ouro Preto, Brasil.

**Título:** *Plasma Nitriding of nickel-titanium alloy.*

**Autores:** Bernardi, J.C; Roman, D; Amorim, V; Figueroa, C. A., Baumvol, I. J. R; Basso, R. L. O.