



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 ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MECÂNICA DE ZIRCÔNIA
NITRETADA A PLASMA**

MICHEL MOLOSSI

CAXIAS DO SUL

2014

MICHEL MOLOSSI

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MECÂNICA DE ZIRCÔNIA
NITRETADA A PLASMA**

“ Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Coorientadora: Profa. Dra. Jadna Catafesta

CAXIAS DO SUL

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

M728a Molossi, Michel, 1980-
Avaliação físico-química e mecânica de zircônia nitretada a plasma /
Michel Molossi. – 2014.
76 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Cezar Aguzzoli ; Coorientadora: Profa. Dra. Jadna
Catafesta.

1. Óxido de zircônio. 2. Nitruração. 3. Ítria. 4. Materiais - Testes. I.
Título.

CDU 2. ed.: 549.514.81

Índice para o catálogo sistemático:

1. Óxido de zircônio	549.514.81
2. Nitruração	66.095.81
3. Ítria	546.64
4. Materiais - Testes	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

AGRADECIMENTOS

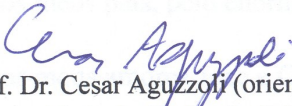
“Avaliação físico-química e mecânica de zircônia nitretada a plasma.”


Michel Molossi

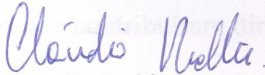
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento,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


Caxias do Sul, 27 de fevereiro de 2015.

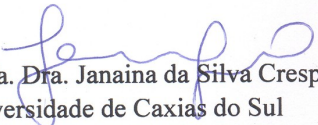
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Cesar Aguzzoli (orientador)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Jadna Catafesta (coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Cláudio Radtke
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Prof. Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo Dom da Vida, amor incondicional e pela presença constante em todos os momentos.

A meu orientador Dr. Prof. Cesar Aguzzoli, pela oportunidade, orientação, cobrança, paciência, bom humor e grande empenho de longas horas no laboratório e nas discussões dos resultados.

A minha coorientadora Dra. Prof. Jadna Catafesta, pelos ensinamentos e fundamental contribuição para realização deste trabalho.

As minhas grandes parceiras e amigas de laboratório Indiana, Tatiana e Ana Elisa pela ajuda, descontração e amizade. A todos aqueles que estiveram comigo e me apoiaram neste caminho.

Aos meus pais, pelo enorme incentivo e apoio.

Aos meus amores Joce e Gio, pelo suporte, carinho e amor integral.

A secretária do PGMAT, Margarida Henz Borge, pela competência e dedicação, sempre disposta a nos ajudar.

Aos colegas pelo companheirismo de cada dia.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente nesta jornada.

MUITO OBRIGADO!

*“A mente que se abre a uma nova
ideia, jamais voltará ao seu
tamanho original.”*

Albert Einstein

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - Introdução	1
CAPÍTULO 2 - Revisão bibliográfica	4
2.1 Zircônia.....	4
2.2 Nitreto de zircônio	9
2.3 Nitretação a plasma	12
2.4 Indução eletromagnética.....	19
2.5 Nitretação de cerâmicas.....	21
2.6 Trajetórias da nitretação de zircônia.....	22
CAPÍTULO 3 - Métodos e técnicas	26
3.1 Preparação das pastilhas de 3Y-PSZ	26
3.2 Limpeza superficial das amostras.....	26
3.3 Nitretação das pastilhas	27
3.3.1 Primeiro método – nitretação a plasma	27
3.3.2 Segundo método – nitretação por indução eletromagnética	29
3.4 Técnicas de caracterização	32
3.4.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)	32
3.4.2 Espectroscopia Raman	35
3.4.3 Difração de raios X (DRX)	40
3.4.4 Espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES)	41
3.4.5 Nanoindentação.....	44
3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussões.....	47
4.1 Análise visual das amostras.....	47
4.2 Perfil qualitativo da composição química das pastilhas nitretadas	48
4.3 Análises de difração de raios X.....	50
4.4 Análises por espectrometria de espalhamento Rutherford	53

4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS)	55
4.6	Análises de nanoindentação	57
4.7	Análise por espectroscopia Raman.....	61
CAPÍTULO 5 - Conclusões		64
CAPÍTULO 6 - Perspectivas Futuras.....		66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		67

RESUMO

Este trabalho apresenta a investigação experimental da nitretação da zircônia parcialmente estabilizada com ítria (3% mol), em particular por plasma gerado por radiofrequência (RF), usando dois métodos distintos: i) nitretação a plasma, por meio de uma câmara de nitretação e ii) nitretação por indução eletromagnética, através de um forno de indução de alta frequência. As características morfológicas, mecânicas e físico-químicas da camada resultante do processo de nitretação a plasma foram analisadas por diferentes técnicas, tais como microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de retroespalhamento Rutherford, nanoindentação, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente, difração de raios X, espectroscopia de dispersão em energia e análise química por espectroscopia Raman. A estrutura da camada nitretada a plasma é complexa, sendo composta de zircônia tetragonal e cúbica, bem como de nitreto e oxinitreto de zircônio. O trabalho apresenta um comparativo a fim de, verificar e analisar a eficiência de cada método, especialmente a nitretação por indução eletromagnética, que revelou-se um método inovador, não tendo sido encontrado na literatura trabalho semelhante.

ABSTRACT

This paper presents the nitriding experimental investigation of partially yttria stabilized zirconia (3 mol%), in particular, plasma generated by radiofrequency (RF), using two distinct methods: i) plasma nitriding, by means of a nitriding chamber and ii) nitriding by electromagnetic induction, through a high frequency induction furnace. The morphological, mechanical and physico-chemical characteristics of the resulting nitrided layer were analyzed by different techniques, such as scanning electron microscopy, Rutherford backscattering spectrometry, nanoindentation, glow discharge optical emission spectroscopy, X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy and chemical analysis by Raman spectroscopy. The structure of the plasma nitrided layer was found to be complex, composed of tetragonal and cubic zirconia, as well as zirconium nitrided and oxinitride. The paper shows a comparative order, check and analyze the effectiveness of each method, especially nitriding by electromagnetic induction, which proved to be an innovative method and has not been found in a similar study literature.

CAPÍTULO 1 - Introdução

Nos últimos 25 anos, tem-se observado um grande avanço em técnicas para modificação de superfícies [1,2]. Essas técnicas fazem uso de plasmas, lasers, feixes de íons e de elétrons como fontes energéticas para alteração estrutural e/ou composicional da superfície, ou ainda para deposição de filmes finos [1]. Esses tratamentos de superfície têm sido extensivamente empregados a fim de aumentar o desempenho de propriedades físico-químicas, morfológicas, magnéticas, térmicas, elétricas, mecânicas e tribológicas dos materiais, para as mais diversas aplicações, sem a necessidade de reprocessamento de todo o material [1-5].

Ao serem usadas espécies ionizadas para modificação de superfícies, elas podem ser empregadas de dois diferentes modos [5]. Um deles é a implantação iônica, a qual consiste de um pequeno fluxo iônico com uma alta energia média por íon; o segundo método é a deposição assistida por plasma, a qual consiste de um grande fluxo iônico com energia média por íon, suficiente para causar pulverização catódica (sputtering) e defeitos na rede cristalina do material. Esses processos oferecem a possibilidade de variar amplamente as propriedades físicas e mecânicas dos filmes através do controle dos parâmetros do plasma (densidade de elétrons, energia e sua função de distribuição) [1].

As possibilidades de combinações desses parâmetros dão origem as mais diversas técnicas de processamento de filmes por plasma como o íon plating, sputtering DC, sputtering RF, magnetron sputtering, entre outros. Dentre essas técnicas utilizando o plasma como fonte energética para modificação superficial, encontra-se a nitretação iônica. Esta técnica foi patenteada na década de 30 [6,7], mas teve seu uso comercial iniciado apenas nos anos 60, com grande avanço na década de 70, pois seu uso industrial teve pouca aceitação devido ao alto custo e dificuldades técnicas do equipamento, como abertura de arcos e superaquecimento de partes das peças durante o tratamento [8]. Com o advento da eletrônica de potência e da microeletrônica esses problemas foram quase que totalmente resolvidos [9], sendo que atualmente centenas de unidades estão espalhadas pelo mundo [8].

Desse modo, selecionando o material e o método de revestimento adequado, é possível prolongar a vida em serviço do produto, 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 estes revestimentos aumentam a vida da ferramenta, diminuindo o atrito, aumentando assim a produtividade [10,11].

Esta dissertação descreve o trabalho experimental de nitretação da superfície de uma cerâmica, especificamente a zircônia parcialmente estabilizada com ítria, em particular plasma gerado por radiofrequência (RF), usando dois métodos distintos: i) nitretação a plasma, por meio de uma câmara de nitretação e ii) nitretação por indução eletromagnética, através de um forno de indução de alta frequência. O material sólido zircônia (ZrO_2) parcialmente estabilizada com ítria, ou Y-PSZ (*yttria-partially stabilized zirconia*), possui notáveis propriedades mecânicas de volume (bulk), especialmente para aplicações em altas temperaturas, tais como alta dureza e alta tenacidade à fratura.

A finalidade do presente trabalho é agregar a esse material de base, uma camada superficial de nitreto de zircônio e/ou oxinitreto de zircônio, altamente aderente ao substrato, acrescentando assim propriedades adicionais ao composto resultante, que o tornam único e superior a inúmeros outros materiais cerâmicos, ampliando largamente o campo de aplicações. As propriedades relevantes a serem acrescentadas pela camada superficial de nitreto de zircônio e/ou oxinitreto de zircônio são dureza na região próxima à superfície significativamente superior ao volume (substrato, ou bulk, ou zircônia parcialmente estabilizada com ítria), resistência ao desgaste e à corrosão e condutividades térmicas e elétricas apreciáveis, comparáveis a um condutor, enquanto que a zircônia parcialmente estabilizada com ítria é um isolante térmico e elétrico.

Uma característica importante do nitreto de zircônio é a coloração dourada, a qual pode ser variada mediante a adição controlada de oxigênio ao nitreto de zircônio. Formando oxinitreto de zircônio. O conjunto das propriedades a serem anexadas à zircônia nitretada torna esse material atraente para novas aplicações tecnológicas.

Desse modo, para principiar o tema desse trabalho faz-se necessário apresentar alguns fundamentos, os quais serão descritos a seguir nestas seções:

- i. O material de base, zircônia parcialmente estabilizada com ítria, ou Y-PSZ, e as suas principais aplicações na indústria;
- ii. As propriedades do nitreto de zircônio (ZrN);
- iii. A nitretação a plasma, por ser uma das técnicas utilizadas atualmente para modificar as propriedades superficiais do material;
- iv. O uso da indução eletromagnética;
- v. A nitretação de cerâmicas;
- vi. As trajetórias alternativas de nitretação superficial de zircônia e as decorrências adquiridas.

CAPÍTULO 2 - Revisão bibliográfica

2.1 Zircônia

A zircônia (ZrO_2) possui características térmicas, elétricas e mecânicas que tornam seu campo de aplicações bastante abrangente [12]. Esse material é estudado desde o final do século XIX, com a descoberta da badeleíta (mineral, 80 a 90% ZrO_2) [12,13]. Atualmente, vem sendo produzido sinteticamente para uso em diversas aplicações, tais como peças cerâmicas de alta resistência mecânica e alta tenacidade [14], sensores de gases [15,16] e células combustíveis [13,17]. Além disso, a zircônia na fase cúbica apresenta um índice de refração apreciavelmente alto, semelhante ao do diamante, sendo usada na fabricação de jóias [12,13]. Uma aplicação adicional de importante relevância é na área biomédica, em implantes dentários e próteses, por ser um material quimicamente inerte [18].

A zircônia pura se encontra em sua fase estável (monoclínica) desde a temperatura ambiente até 1170 °C. A fase tetragonal intercorre no intervalo de temperatura entre 1170 e 2370 °C (cada átomo de zircônio tem oito átomos de oxigênio vizinhos, quatro a uma distância de 0,2445 nm e outros quatro a uma distância de 0,2065 nm). A fase cúbica tem estrutura do tipo fluorita, em que cada átomo de zircônio é coordenado por oito átomos de oxigênio equidistantes e cada átomo de oxigênio é tetraedricamente coordenado por quatro átomos de zircônio, permanecendo está fase estável na faixa de temperatura de 2370 °C até o ponto de fusão a 2680 °C [12,13,19]. A Figura 1 exhibe esquematicamente as três estruturas cristalinas da zircônia e a Tabela 1 mostra os parâmetros de rede de cada uma das fases.

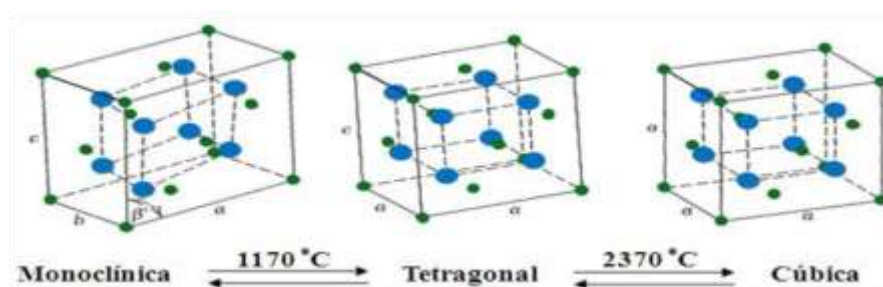


Figura 1: Fases cristalinas da zircônia pura. Os círculos verdes representam átomos de Zr e os círculos azuis, átomos de O. Adaptado de [20].

Tabela 1 - Estruturas cristalinas da zircônia pura e seus respectivos parâmetros de rede [12,14].

Estrutura Cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Parâmetros de rede (Å)	a = 5,156	a = 5,094	a = 5,124
	b = 5,191	b = 5,177	
	c = 5,304		
	$\beta = 98,9^\circ$		

Mesmo sendo um material refratário, a zircônia é muito suscetível a trincas quando submetida a mudanças térmicas bruscas, devido à fase monoclínica de baixa temperatura ter, incomumente, um volume maior que as fases de alta temperatura, tetragonal e cúbica. No entanto, é possível reter metaestavelmente as fases de alta temperatura através de aditivos cerâmicos, tais como cálcia (CaO), magnésia (MgO), céria (CeO₂) ou ítria (Y₃O₂) [12,14,21]. Os íons metálicos desses óxidos na solução sólida com a zircônia ocupam sítios do Zr⁺⁴ de forma substitucional, estabilizando a fase tetragonal ou cúbica, à temperatura ambiente, dependendo da concentração. Em virtude às diferenças nas valências destes íons (Ca⁺², Mg⁺², Ce⁺⁴, Y⁺³, Zr⁺⁴), vacâncias de oxigênio são geradas na matriz de zircônia, necessárias para o balanço de cargas que assegura a neutralidade elétrica, como pode ser observado na Figura 2. Utilizar-se-á neste trabalho especificamente zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ).

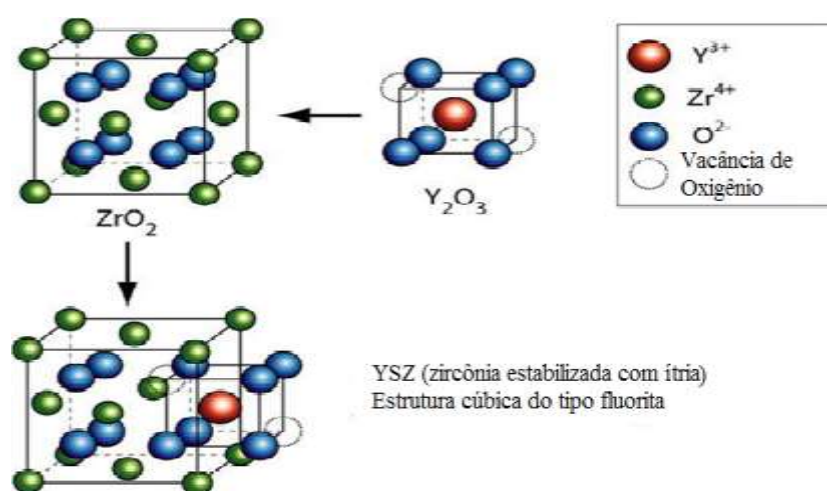


Figura 2: Estrutura cristalina da zircônia estabilizada com ítria. Adaptado de [22].

Observa-se na Figura 3 o diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria, Y-PSZ. Se a concentração do aditivo é elevada (acima de 5% de ítria), a zircônia fica totalmente estabilizada na fase cúbica. Para concentrações mais baixas, ilhas de zircônia tetragonal permanecem retidas na matriz cúbica. Neste caso, a zircônia é parcialmente estabilizada, Y-PSZ e apresenta um aumento substancial na tenacidade à fratura associado às ilhas tetragonais. Trincas podem ocorrer e a tensão local na extremidade de uma trinca induz a transformação martensítica da ilha tetragonal em monoclinica, com um moderado aumento de volume. Esse, por sua vez, retém a propagação da trinca evitando a ruptura catastrófica [14]. Esta propriedade permite aplicações de zircônia parcialmente estabilizada em ambientes onde ela pode sofrer variações térmicas de amplo intervalo.

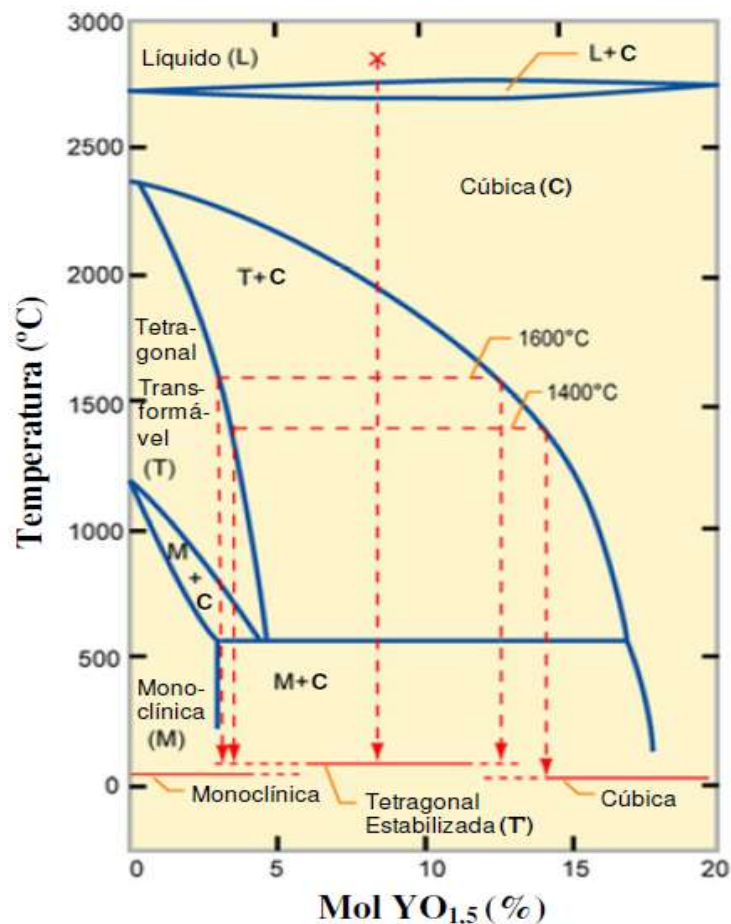


Figura 3: Diagrama de fase da zircônia estabilizada com ítria. Adaptado de [22].

Pesquisas comprovam que são possíveis diversas aplicações industriais para a zircônia, material cerâmico que revela-se apropriado como alternativa ao aço, para numerosos propósitos. Sendo, este aspecto, amplamente discutido em [23,24].

Entre as várias possibilidades estão: instrumentos médicos melhorados, ferramentas de corte mais eficientes e juntas mais fortes que resultam de estudos efetuados sobre alternativas cerâmicas ao aço. O fundamento para esses avanços está na zircônia, uma cerâmica com resistência mecânica semelhante à do aço e resistência à intempéries e corrosão química superior aos metais. Ela é potencialmente adequada para utilização em aplicações industriais e médicas. Lâminas de zircônia são muito mais afiadas e tênues do que suas correspondentes em aço (Figura 4), sendo superiores para cortes de precisão e duram dezenas de vezes mais [23].



Figura 4: Lâminas de zircônia. Adaptado de [23].

Ainda hoje, a utilização da zircônia tem sido limitada por sua perda de resistência e subsequente quebra quando, na presença de água, fica sujeita a temperaturas entre 100 e 600 °C, num processo chamado de degradação hidrotérmica. Utilizando as mais avançadas técnicas disponíveis e trabalhando em nanoescala, os pesquisadores de novos materiais conseguiram impedir esse processo adicionando ínfimas quantidades de alumina (óxido de alumínio) à zircônia, sem comprometer sua resistência. A colocação apurada do material adicionado evita que a degradação atinja toda a zircônia a partir de sua superfície. Melhor produtividade na indústria e mais conforto para pacientes de próteses nos quadris e dentárias são apenas alguns exemplos das muitas vantagens que poderão resultar na superação da vulnerabilidade da zircônia [23].

Outro ponto de destaque bastante pertinente da zircônia são em células a combustível, que representa uma das alternativas que podem contribuir para a solução do aquecimento global. Neste dispositivo o eletrólito desempenha uma função crítica, pois zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é melhor eletrólito, mas somente em 1000 °C. A diminuição da temperatura de operação se faz necessária para que este dispositivo seja economicamente viável. Portanto, novos materiais para eletrólitos têm sido investigados, tais como a cerâmica céria CeO_2 (10% mol ZrO_2 – 10% mol Y_2O_3) utilizando céria com 99,9% de pureza. O maior valor de condutividade iônica obtido foi $1,3 \times 10^{-3} \text{ s.cm}^{-1}$ a 840 °C enquanto que da zircônia estabilizada com ítria foi $1,8 \times 10^{-3} \text{ s.cm}^{-1}$ [23].

Apesar da condutividade do material desenvolvido nesse trabalho estar muito próxima da zircônia estabilizada com ítria, eles ainda não foram otimizados, porém indicam caminhos que poderão levar ao aprimoramento. Outro resultado importante foi o comportamento de amostras específicas em atmosfera redutora mostrando que a presença de segunda fase em contorno de grão pode ser uma ferramenta a ser utilizada no controle da cinética de redução de cerâmicas à base de céria em alta temperatura e baixa pressão parcial de oxigênio. Desse modo, pureza de 99,9% é suficientemente baixa para gerar segunda fase, contudo são consistentes as possibilidades de se atingirem melhoramentos das características [23].

O óxido de zircônio ZrO_2 , apresenta-se naturalmente na forma de um mineral raro, denominado badeleíta, que cristaliza no sistema monoclinico. No entanto, existe a zircônia artificial, que tem a mesma composição química, mas cristaliza no sistema cúbico, sendo chamada de zircônia cúbica. Em tal grau a badeleíta quanto a zircônia cúbica são usadas como gema, sendo a zircônia cúbica muito mais conhecida por ser uma perfeita imitação do diamante, possuindo um índice de refração muito semelhante (Figura 5). Variando a cor, ela possibilita a imitação de outras gemas, como a ametista. Portanto, existem dois tipos de zircônia, a natural, monoclinica, denominada badeleíta, e a artificial, cúbica, denominada zircônia cúbica. E por existirem essas duas estruturas cristalinas para uma mesma substância que a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) recomenda a utilização da denominação zircônia cúbica, e não apenas zircônia, ao se tratar da imitação do diamante [12,23].



Figura 5: Gemas de zircônia cúbica utilizadas na fabricação de jóias. Adaptado de [23].

Enfim, distante de expor todas as aplicações, a zircônia também é um material refratário, largamente utilizado em sensores de gases, especialmente em altas temperaturas. Bastante utilizada como ignitor em fornos de indução com um filamento de platina associado, usado como filamento emissor de luz operando em ar. Ao passo que revestida com um filme condutor, nitreto de zircônio por exemplo, a zircônia encontra muitas aplicações como contatos e interconexões em circuitos que operam em altas temperaturas.

2.2 Nitreto de zircônio

Revestir superfícies é um método eficiente de aumentar a durabilidade dos materiais usados em aplicações e meios agressivos, bem como agregar ao material de base características, tanto mecânicas, quanto termoquímicas, ópticas, entre outras de superfícies superiores. Selecionando o material e o método de revestimento adequado, é possível prolongar a vida útil do material do substrato, que pode ser aço, cerâmica, polímero, acrescentando assim valor comercial a esses materiais. Revestimentos duros como materiais cerâmicos, tais como nitretos, carbeto e oxicarbeto metálicos são frequentemente utilizados devido à elevada aderência aos substratos, além de apresentarem excelente resistência ao desgaste, corrosão, abrasão e erosão. Especialmente os nitretos metálicos duros são extensivamente usados em muitos tipos de operações de corte, nas quais eles aumentam a vida da ferramenta, aumentam a velocidade de operação, aumentando assim a produtividade [10,25-27].

A primeira criação de revestimentos obtidos com métodos de deposição física de vapor (PVD) envolvia filmes finos de TiN como revestimento duro protetor,

tendo sido inicialmente aplicado em brocas de aço. O alto desempenho de ferramentas revestidas com TiN-PVD motivou o seu uso em outras aplicações envolvendo proteção contra desgaste e abrasão de ferramentas, moldes e outros componentes de engenharia. O sucesso comercial de TiN-PVD motivou também o desenvolvimento de outros revestimentos, entre eles TiCN e TiAlN, que levam a rendimentos ainda superiores [11,28-32].

Atualmente, filmes finos de nitreto de zircônio ZrN, despertaram o interesse industrial como revestimento protetor e decorativo [4,19,33-39]. Nitreto de zircônio é um material refratário, com estrutura cristalina cúbica a temperatura ambiente, com estabilidade térmica muito maior do que o do TiN e com dureza Vickers peculiar de 15 GPa [4,19], no entanto, dureza bem maior de 27 GPa, já tenha sido publicada [11]. Nitreto de zircônio é um bom condutor térmico e elétrico [40,41], resistente ao desgaste, corrosão e abrasão [11,42,43]. Em consequência a grande afinidade por oxigênio [4,44,45], o ZrN adere muito bem a maioria dos substratos, graças a formação de oxinitreto de zircônio, ZrO_xN_y , na interface [43].

O compósito formado pela deposição de filmes finos de ZrN, ou pela formação de ZrN na superfície da zircônia por nitretação tem várias aplicações [11,40], como revestimento protetor de ferramentas de corte e em moldes, como barreira de difusão, como contatos elétricos e, não menos relevante, como revestimento decorativo [46,47]. Nitreto de zircônio apresenta cor similar a do ouro [37,48,49], contudo a possibilidade de controlar a cor do revestimento, relacionada a deposição controlada de oxinitreto de zircônio que tem especial relevância para revestimentos decorativos, visto que a razão O/N no filme determina a sua cor [40,48]. Em contrapartida, esta mesma razão O/N coordena a dureza do filme, como enfatizado na Figura 6. Esta figura apresenta a variação de dureza dos filmes de ZrN com as frações de ZrO_2 . O grau de dureza dos filmes depositados é substancialmente afetada pela fração de ZrO_2 ou o conteúdo de oxigênio [48].

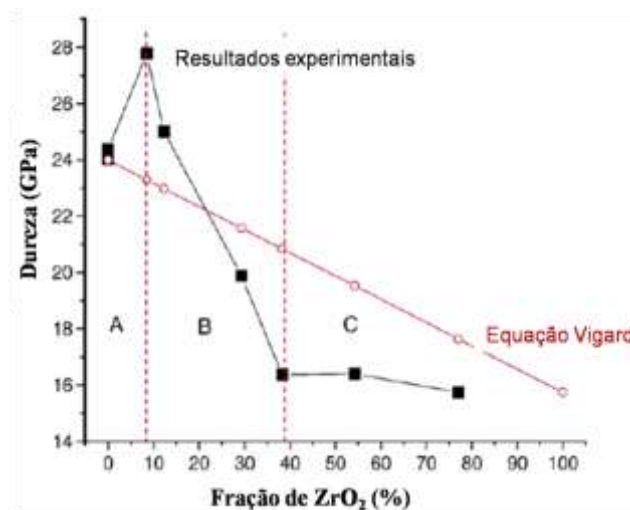


Figura 6: Dureza do filme em função da fração de zircônia. Adaptado de [48].

Revestimentos de proteção e decoração alicerçados em filmes de nitreto de zircônio vêm sendo depositados sobre diferentes substratos, inclusive cerâmicos, por distintos métodos de deposição. Dentre os métodos utilizados, assinalamos alguns: i) deposição de filmes finos de ZrN_xO_y conduzido por magnetron sputtering DC em alvos de zircônio usando ar e argônio como atmosfera reativa [35,50], ii) deposição de ZrN regido por plasma de microondas sustentado com mistura gasosa de argônio, nitrogênio e hidrogênio a pressão atmosférica [51], entre outros. A Figura 7 mostra imagens obtidas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura de zircônia parcialmente estabilizada com ítria 3Y-PSZ nitretadas por 120 min usando plasma de microondas e a Figura 8 mostra os resultados de caracterização tribológica das amostras revestidas com ZrN.

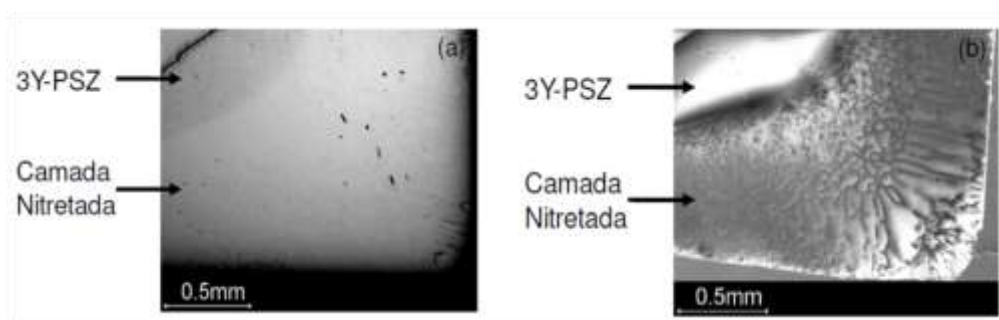


Figura 7: (a) Imagens de microscopia óptica e (b) microscopia eletrônica de varredura de 3Y-PSZ. Adaptada de [51].

Um comportamento bastante semelhante pode ser observado (Figura 8) para o coeficiente de atrito em cada par de amostras depositadas (a.d.) e temperadas (ann.). Somente para a amostra ZrN-3-ann. o substrato foi alcançado, detectado por um aumento abrupto do coeficiente de atrito de deslizamento numa distância de cerca de 9 m [42].

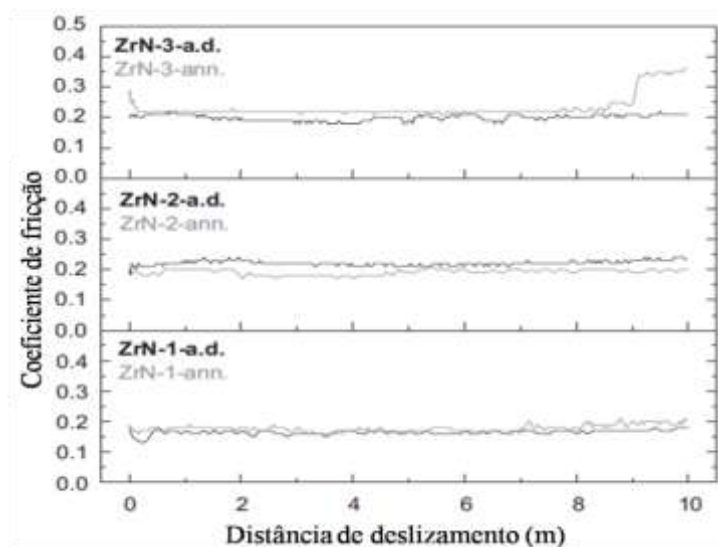


Figura 8: Evolução do coeficiente de fricção *versus* a distância de deslizamento das amostras depositadas (a.d.) e temperadas (ann.). Adaptado de [42].

2.3 Nitretação a plasma

A nitretação a plasma revela-se uma técnica atraente para modificação das propriedades de superfícies de materiais, por promover o aumento da dureza superficial, assim como, melhorar a resistência à corrosão, resistência ao desgaste e redução do coeficiente de atrito entre superfícies. Esse procedimento é fundamentalmente um tratamento superficial realizado em ambiente altamente energético, numa atmosfera reativa/dissociativa de nitrogênio [4]. O esquema representativo do mecanismo de nitretação a plasma está esquematizado na Figura 9.

No processo de nitretação iônica (glow discharge), o equipamento é constituído basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e uma câmara. O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir pressão em torno de 10^{-2} torr e possuir válvulas para controlar a vazão dos gases introduzidos para tratamento. A fonte de potência deve atingir uma corrente capaz de fornecer energia suficiente à peça para que seja aquecida. Na câmara (ânodo) estão os eletrodos onde o cátodo é também

o porta-amostra. Ainda na câmara, devem existir saídas para medida de pressão e temperatura e entradas para a atmosfera nitretante e bomba de vácuo [1].

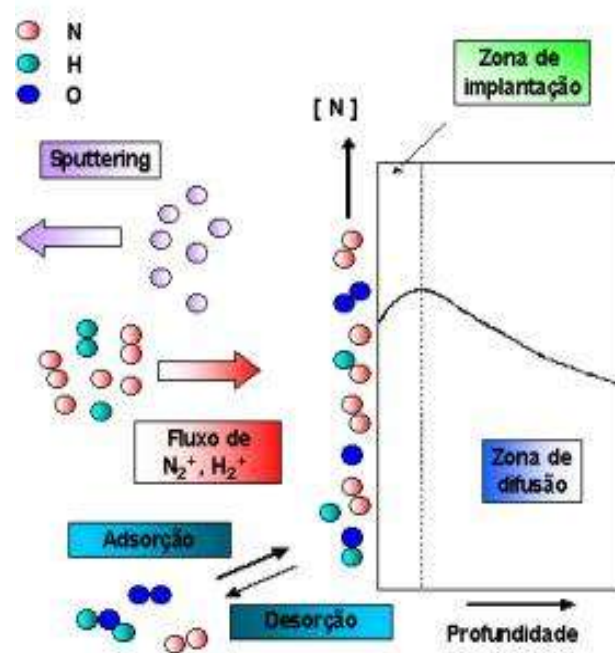


Figura 9: Esquema representativo do mecanismo de nitretação a plasma. Adaptado de [52].

A Figura 10 apresenta as condições sob as quais normalmente ocorre a nitretação iônica.

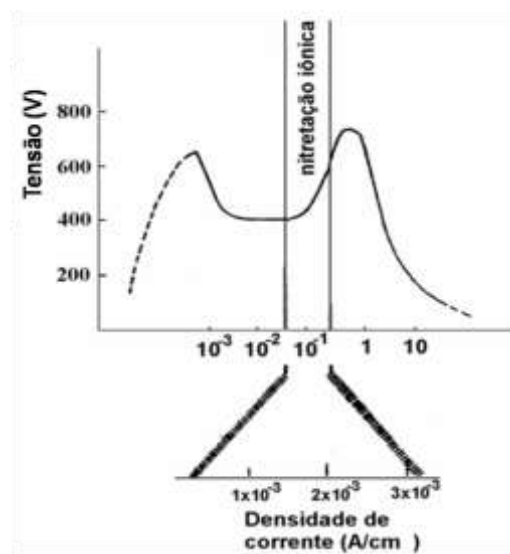


Figura 10: Curva mostrando as condições onde ocorre a nitretação iônica. Adaptado de [1].

Nestas condições o plasma já está revestindo completamente o cátodo e a peça a ser nitretada. Os íons desse plasma estão sendo acelerados para a superfície do cátodo onde diversos efeitos podem ocorrer com maior ou menor probabilidade dependendo dos parâmetros escolhidos para nitretação (Figura 11), dentre eles o aquecimento da peça devido ao bombardeamento pelos íons [1,53].

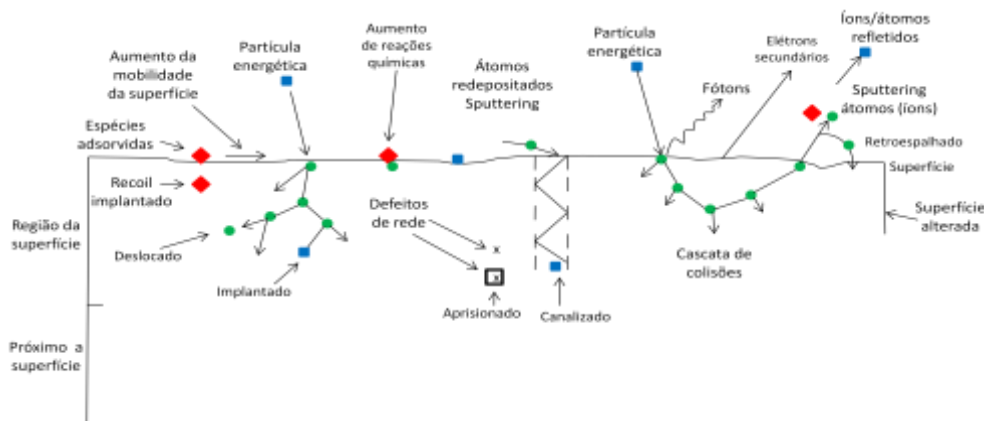
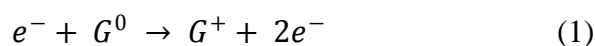


Figura 11: Efeitos de partículas energéticas em superfícies. Adaptado de [54].

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, contidos num sistema hermeticamente fechado e a uma pressão suficientemente baixa, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons através da seguinte combinação [1,55]:



Onde G^0 é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e G^+ representa um íon deste gás.

Devido a essa produção de cargas, é gerada uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre os eletrodos, dada pela curva da Figura 12.

Esta curva possui três regiões distintas: na primeira região a corrente é muito baixa porque ela é proporcional apenas à velocidade com que os íons e elétrons podem mover-se para os eletrodos. Nestas condições, o gás se comporta como um condutor ôhmico, cuja condutividade depende da velocidade de produção de íons e elétrons, do coeficiente de recombinação e da mobilidade das cargas. À medida que a

tensão aumenta, também aumentará a velocidade dos íons e elétrons, que serão neutralizados nos eletrodos. Isto aumenta o coeficiente de recombinação e, conseqüentemente, decresce a taxa de aumento da corrente com a tensão.

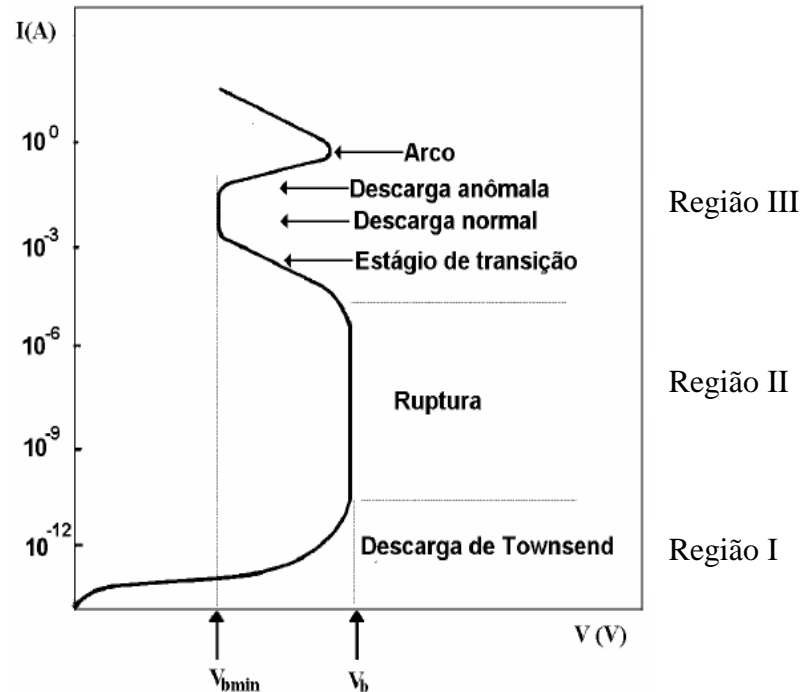


Figura 12: Curva característica da tensão X corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases. Adaptado de [56].

Evidentemente, se o ritmo de produção dos íons e elétrons permanece constante ao se aumentar a tensão, chega-se a uma condição limite, na qual todos os íons e elétrons alcançam os eletrodos antes que tenham tempo de recombinar-se, gerando assim uma corrente de saturação. Se depois de alcançada a saturação, continua-se aumentando a tensão entre os eletrodos, a corrente voltará a aumentar porque os elétrons possuem uma energia suficiente para ionizar outros átomos e produzir elétrons adicionais. Devido a esses elétrons adicionais, uma avalanche de cargas é produzida e uma tensão de ruptura V_b surge como resposta do circuito externo a esta variação brusca de corrente. A descarga, entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura, é denominada de "Townsend" [1].

Nestas condições íons, fótons e partículas neutras começam a bombardear o cátodo, produzindo elétrons secundários que vão tornar a descarga auto sustentada. O

fluxo de elétrons secundários emitidos depende dos diferentes coeficientes de emissão devido a essas espécies incidentes. Os elétrons secundários são então acelerados e interagem com os átomos ou moléculas do gás residual, produzindo pares íons-elétrons através de colisão inelástica. Os íons são acelerados para o cátodo e produzem novos elétrons secundários. Este processo continua até que uma descarga se torne auto sustentada. Nessa condição, o gás se torna brilhante e haverá uma queda de tensão até um patamar mínimo. Essa região é chamada de descarga Normal. A corrente nessa descarga aumenta abruptamente para satisfazer ao circuito externo [1].

Quando a tensão é aumentada ainda mais, uma maior intensidade de corrente é observada e a densidade de corrente torna-se uma função da tensão para uma pressão constante. Esta região, chamada de região "anômala", é usada em processos de deposição por plasma, por ter maior densidade de corrente e, portanto maior eficiência, além de proporcionar um tratamento superficial uniforme [53]. Esta descarga é auto sustentada porque o íon gerado é acelerado para o cátodo, produzindo novos elétrons secundários, que por sua vez produzirão novos íons.

Para valores de corrente superiores ao valor máximo da descarga anômala, o aquecimento do catodo será substancial e a emissão termoiônica contribuirá sensivelmente para o aumento da corrente, fazendo com que a descarga seja mantida a uma baixa tensão e alta corrente, originando o arco elétrico [1].

Na descarga luminescente anômala, existe uma série de espaços escuros e luminosos que podem ser distinguidos pela distribuição de potencial, densidade de cargas e corrente. A Figura 13 mostra estas regiões.

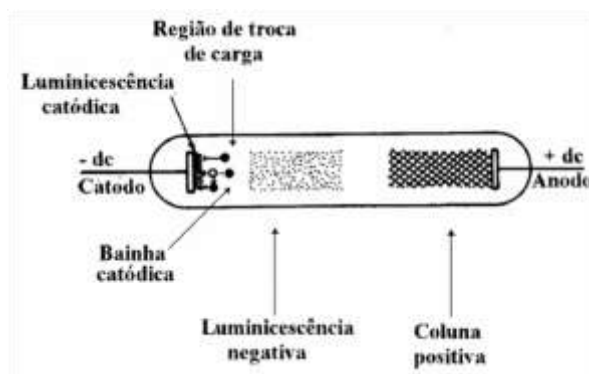
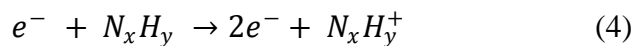
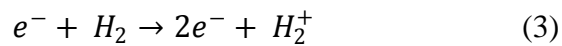
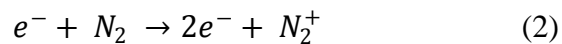


Figura 13: Aspecto visual do plasma durante a descarga luminescente anômala, apresentando regiões escuras e luminosas. Adaptado de [55].

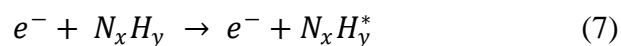
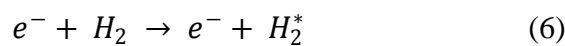
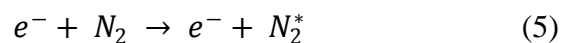
A região luminosa próxima ao cátodo é chamada de luminescência catódica. A cor da luminescência é característica do material do cátodo. Ela surge devida à excitação dos átomos superficiais bombardeados pelas espécies do plasma. Entre o início dessa luminescência e o cátodo existe um espaço escuro denominado de bainha catódica que é uma região de baixa concentração de cargas devido ao gradiente de potencial. Após esse espaço escuro existe uma região de alta luminosidade, denominada de luminescência negativa. A luminescência negativa juntamente com a região catódica (cátodo e bainha) é responsável pela quase totalidade da queda de tensão aplicada entre os eletrodos, sendo aí onde ocorrem os fenômenos como transferência de carga, ionizações e excitações e produção de elétrons secundários. Num meio nitretante (mistura N_2/H_2), as reações mais frequentes na luminescência negativa são àquelas determinadas pelas colisões elétrons-moléculas, podendo ser assim classificados [1,57]:

Ionização - Os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons:



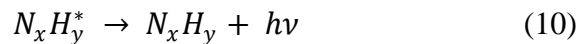
Para essas espécies, tem-se que o potencial de ionização é aproximadamente de 10 eV. Os dois elétrons formados no processo podem ser acelerados, adquirindo energia suficiente para causarem novas ionizações (multiplicação de elétrons), ajudando na manutenção da descarga.

Excitação - Se a energia de colisão do elétron for inferior àquela necessária para ionização, poderá haver as seguintes excitações:



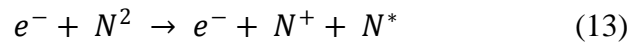
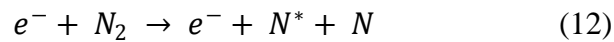
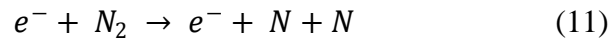
onde * representa estados excitados.

Relaxação ou emissão - Após a excitação das espécies, haverá o decaimento dos elétrons para níveis menos energéticos, resultando na emissão de fótons:

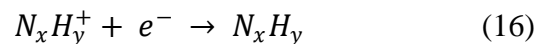
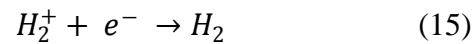
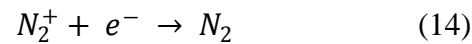


Através da análise dessa luz emitida pela descarga é possível fazer um diagnóstico do plasma.

Dissociação - Outra importante reação que ocorre no plasma pela colisão de moléculas com elétrons energéticos é a dissociação. Dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de átomos neutros, excitados ou ionizados, para o caso particular do nitrogênio, tem-se:



Recombinação - Quando espécies ionizadas chocam-se com uma superfície, elétrons desta superfície são liberados, neutralizando as espécies pelos seguintes processos de recombinação:



O sucesso da nitretação iônica deve-se, além do caráter ecológico, às várias vantagens destacadas a seguir: i) baixa temperatura de tratamento, ii) controle da camada, iii) tempo de tratamento baixo, iv) uniformidade na espessura da camada,

v) nitretação de partes das peças, vi) possibilidade de desnitratação e vii) mais economia [58].

2.4 Indução eletromagnética

Os princípios físicos do processo de aquecimento indutivo são conhecidos há mais de 150 anos, teoria inicialmente desenvolvida por Oersted, Faraday e Lenz [59] e foram disponibilizados para o uso prático no início deste século. As técnicas do aquecimento indutivo atualmente contribuem com quase todas as indústrias de manufatura, desde a preparação das pastilhas de silício puro para componentes microeletrônicos até o processamento de chapas de aço. O uso destas técnicas indubitavelmente crescerá com a demanda do uso mais eficiente da energia elétrica e com outros recursos de produção associados com a necessidade de um melhor ambiente de trabalho [60].

O aquecimento por indução é um processo de aquecimento sem contato. Ele usa a alta frequência de energia elétrica para aquecer os materiais que são eletricamente condutivos. Como não há contato, o processo de aquecimento não contamina o material que está sendo aquecido. É também muito eficiente, uma vez que o calor é gerado no interior da peça de trabalho. Isto pode ser contrastado com outros métodos de aquecimento em que o calor é gerado em um elemento de chama ou aquecimento, o qual é aplicado à peça de trabalho [61].

Quando uma peça de metal é colocada no interior de uma bobina indutiva, que está alimentada por corrente alternada (CA), fará as duas peças serem interligadas por um campo eletromagnético alternado, onde, o campo magnético que é absorvido pela peça, transforma-se em campo elétrico, que por sua vez gera a corrente induzida a qual irá aquecer a peça de trabalho (Figura 14) [60,61].

A disposição da bobina e da peça de trabalho podem ser consideradas como um transformador elétrico. A bobina é como o primário, onde a energia elétrica é alimentada, e a peça é como o único turno secundário, que está em curto circuito. Isto faz com que as elevadas correntes (correntes de Foucault) fluam através da peça de trabalho. Esta alta densidade de corrente induzida na superfície da peça diminui conforme aumenta a distância em relação à superfície. Este fenômeno é conhecido

como *skin effect*. A profundidade do *skin effect* ou simplesmente a profundidade de penetração é de extrema importância para engenharia do aquecimento indutivo, pois é através da profundidade de penetração que aproximadamente 90% da energia total é induzida na peça ou região a ser aquecida [60].

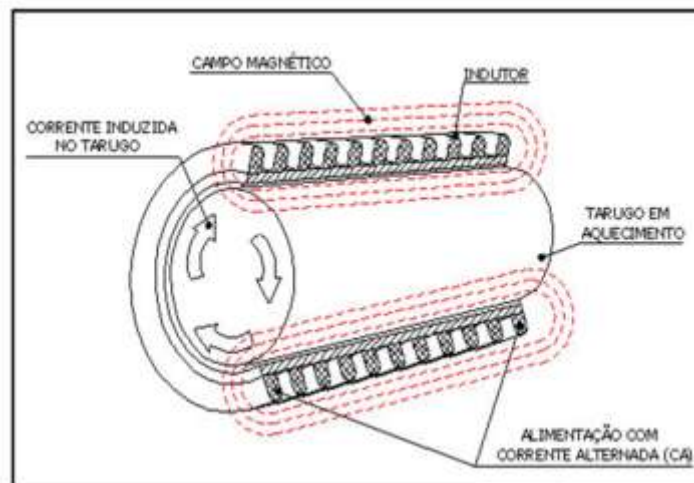


Figura 14: Princípios físicos no processo de indução eletromagnética.
Adaptado de [60].

Teoricamente, apenas três partes são essenciais para implementar aquecimento por indução: i) uma fonte de alta frequência de energia elétrica, ii) uma bobina para gerar o campo magnético alternado e iii) uma peça de trabalho condutora elétrica a ser aquecida. Na prática, os sistemas de aquecimento de indução são geralmente um pouco mais complexos. Muitas vezes é necessária uma rede de impedâncias entre a fonte de alta frequência e a bobina, a fim de garantir uma boa transferência de energia. Sistemas de refrigeração de água também são comuns em aquecedores de indução, para remover calor da bobina, da sua rede de correspondência e eletrônica de potência. Finalmente uma eletrônica de controle é normalmente empregada para controlar a intensidade da ação do aquecimento e o tempo do ciclo de aquecimento, para assegurar resultados consistentes. A eletrônica de controle também protege o sistema de ser danificado por uma série de condições de operações adversas [60,61].

2.5 Nitretação de cerâmicas

Quando o material não é condutor, faz-se necessário o uso de corrente alternada, através de uma fonte de potência de radiofrequência, com alta mobilidade de elétrons, a fim de oscilar os potenciais para atrair íons positivos e negativos para a amostra. Isso permite que materiais isolantes como a zircônia possam ser nitretados.

O mecanismo envolvido no processo de nitretação da zircônia consiste na formação de vacâncias na célula unitária induzida pela energia térmica em altas temperaturas e consequente presença de nitrogênio. Este elemento estabiliza a fase cúbica da zircônia pela substituição parcial dos íons de oxigênio (O^{2-}) por íons de nitrogênio (N^{3-}) originando as vacâncias desejadas. O mecanismo descrito acima é análogo ao dos cátions Mg^{2+} e Y^{3+} utilizados nas estabilizações das fases tetragonal e cúbica da zircônia. O nitrogênio, que geralmente é muito estável e inerte, reage com a superfície da zircônia levando a formação de nitreto de zircônio [62,63].

Embasado neste mecanismo, é possível modificar as propriedades da zircônia por meio da nitretação a plasma. A camada superficial formada de nitreto de zircônio apresenta propriedades mecânicas e tribológicas superiores às da zircônia, assim como, condutividade elétrica, térmica e cor controlável. Além de que, como a camada de nitreto de zircônio cresce a partir da própria matriz de zircônia, as tensões de interface ZrN/ZrO_2 são minimizadas, assegurando alta aderência entre revestimento e substrato, particularmente em temperaturas elevadas [51].

O processo de nitretação a plasma da zircônia é bastante conhecido no cenário mundial e utilizado sob diversas formas de geração do plasma. O enfoque dado ao presente trabalho foi valer-se de um plasma formado por radiofrequência, fazendo uso de dois métodos distintos, em vista disso, comparar, analisar e avaliar um método capaz de atingir temperaturas elevadas, favoráveis a nitretação, por meio de um forno de indução de alta frequência, não relatado na literatura, mostrando-se, portanto, inovador e de importância decisiva para este projeto, com um método tradicional, já descrito por diversos autores [1], que é a nitretação por plasma, numa câmara de vácuo.

2.6 Trajetórias da nitretação de zircônia

Nas duas últimas décadas, diferentes métodos de nitretação de zircônia têm sido usados, entre eles pode-se destacar: a nitretação térmica [64-66], nitretação a laser [19,67], reação na fase sólida [63,68,69], nitretação a plasma DC [4] e nitretação por microondas [51].

Com temperaturas iguais ou superiores a 1400 °C, nitreta-se parcialmente zircônia utilizando mistura de pós de ZrO_2 e Zr_3N_4 prensados, produzindo uma camada superficial de compostos ZrO_xN_y para valores de x e y com vasto intervalo [63]. Em outro método de nitretação na Y-TZP, resume-se em tratar termicamente o pó sinterizado de cerâmica embebido num leito ou envolto em pó de nitreto de zircônio [62,64]. Isso transforma a camada superficial das amostras de Y-TZP em zircônia cúbica estabilizada pela incorporação de nitrogênio. Observou-se que a espessura da camada nitretada aumentou com o tempo, possibilitando estimar a quantidade de nitrogênio difundido no processo. A microestrutura da superfície nitretada apresenta diferentes zonas de grãos colunares, que se desenvolveram ao longo das linhas de fluxo de nitrogênio. A Figura 15 destaca micrografias ópticas da camada nitretada das amostras de Y-TZP.

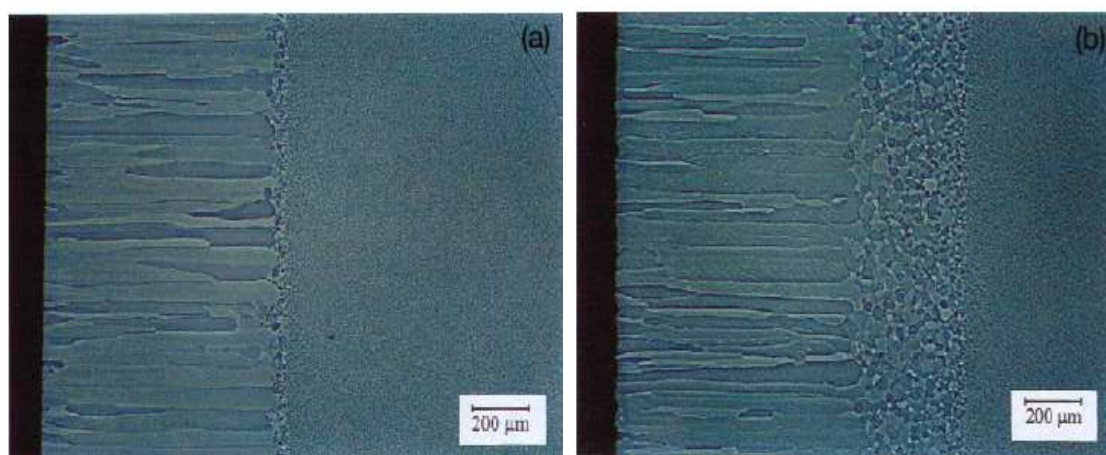


Figura 15: Micrografias ópticas mostrando a região da superfície das amostras de Y-TZP nitretadas depois do tratamento térmico com pó de ZrN a 1600 °C durante (a) 4h e (b) 8h. Adaptado de [62].

A Figura 16 apresenta a investigação dos perfis de dureza e módulo de Young em amostras nitretadas de Y-TZP, com tratamento térmico numa ampla faixa

de temperatura por 8 h. Observa-se uma relativa estabilidade no comportamento médio do material com o aumento da profundidade de análise e aumento da temperatura de tratamento térmico, pois, o aumento da temperatura poderia provocar a substituição dos átomos de nitrogênio por átomos de oxigênio e com isso diminuir a dureza do material tratado.

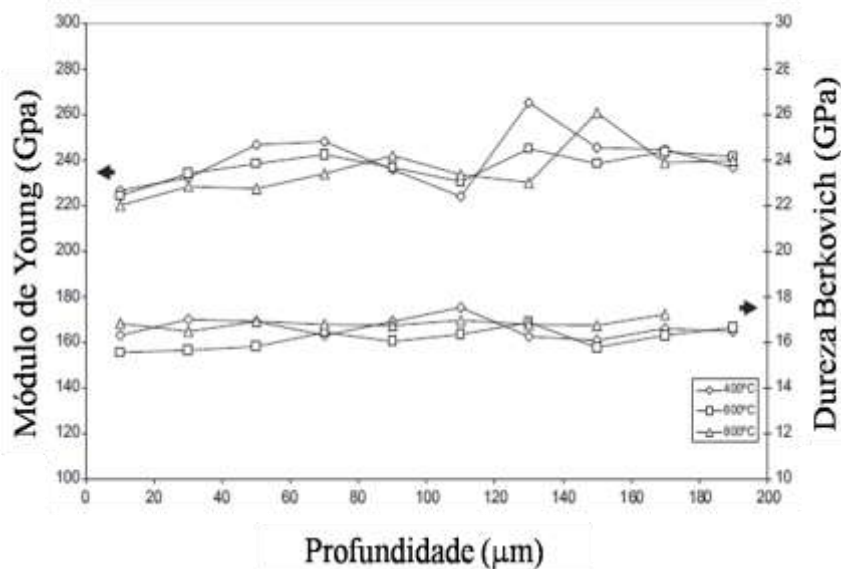


Figura 16: Medidas de propriedades mecânicas da seção transversal das amostras de Y-TZP tratadas termicamente. Adaptado de [70].

Relata-se também o trabalho de nitretação a plasma com corrente DC de amostras de Y-PSZ, utilizando mistura gasosa de N_2 e H_2 para formação do plasma [4]. A análise da camada nitretada por difração de raios X revela a efetiva transformação da fase tetragonal da Y-PSZ para fase cúbica do nitreto de zircônio, com a superfície indicando cor dourada característica, reportando uma taxa de nitretação de aproximadamente $2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. As evidências experimentais apontaram para a formação de oxinitreto de zircônio na camada nitretada. O levantamento bibliográfico realizado não levou a publicações destacando trabalhos de nitretação da zircônia em plasmas de radiofrequências.

Da mesma forma, a zircônia tem sido nitretada em atmosfera de nitrogênio/hidrogênio, por meio de aquecimento da superfície por um feixe de laser de alta potência [19,67]. Para esse método, um feixe de luz monocromática de alta energia e em atmosfera contendo nitrogênio, incide na superfície das amostras de Y-

PSZ, dissociando a molécula de N_2 , produzindo espécies N^+ e NH^+ que difundem no substrato, interferindo substitucionalmente com as moléculas da zircônia, produzindo uma camada superficial de nitreto de zircônio contendo oxigênio. A Figura 17 mostra um espectro Raman comparando a amostra t-ZrO₂ com a Y-PSZ depois da irradiação a laser.

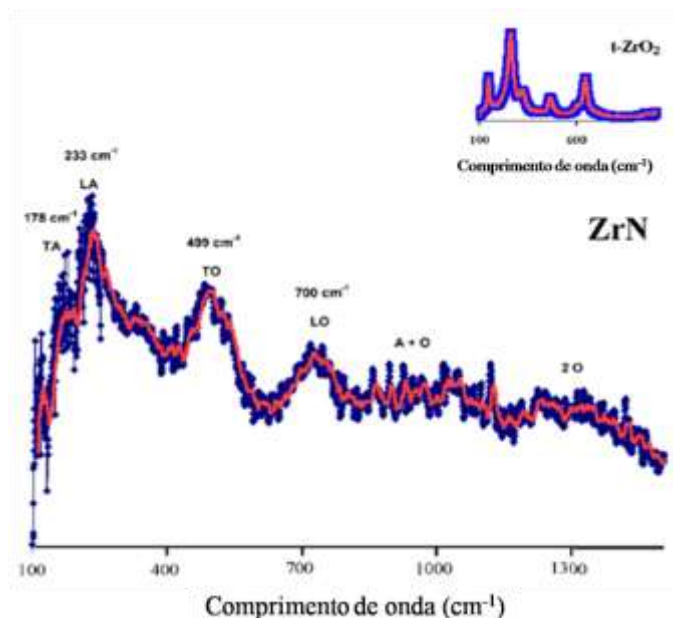


Figura 17: Espectro de Raman da amostra Y-PSZ depois da irradiação a laser contendo ZrN, comparando com o anexo da Y-PSZ (t-ZrO₂) sem tratamento. Adaptado de [19].

Vale também mencionar, a nitretação de zircônia em atmosfera de amônia (NH_3) em temperaturas até 1100 °C, com observação *in-situ* da camada nitretada por difração de raios X, difração de elétrons e espectroscopia de perda de energia de elétrons [66]. A superfície nitretada possui O e N, com razões de N/O que variam de acordo com a temperatura e o tempo de nitretação. Constatou-se uma fase cúbica relacionada a zircônia contendo nitrogênio, possivelmente ZrN_xO_y cúbico do tipo fluorita.

Por fim, a nitretação da Y-PSZ em plasma de microondas à pressão atmosférica, sustentado por mistura gasosa de argônio, hidrogênio e nitrogênio [51]. Apresentou uma taxa de crescimento da camada nitretada ao redor de 4 nm.min⁻¹, possivelmente devido a aceleração do processo de transporte de nitrogênio e reação substitucional N-O na rede da zircônia. As amostras exibiram coloração dourada característica e as análises por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X,

(Figura 18), confirmaram a formação de oxinitreto de zircônio na região próxima à superfície, além de ZrN.

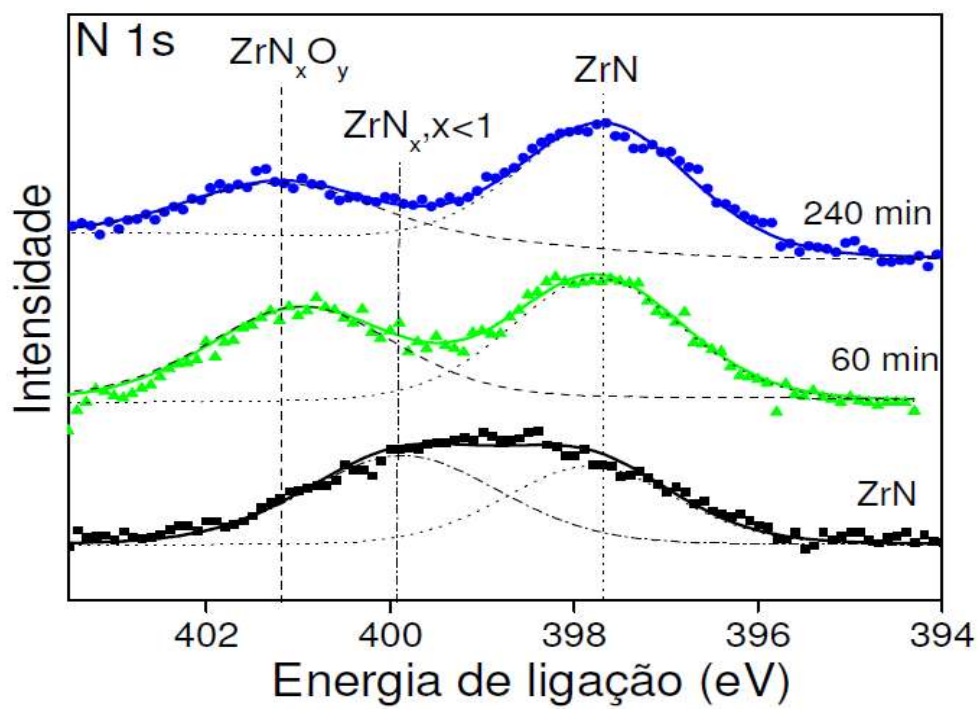


Figura 18: Espectros de XPS da região dos fotoelétrons do N 1s para o padrão do pó de ZrN e para as amostras de Y-PSZ nitretadas durante 60 e 120 min. Adaptada de [24].

CAPÍTULO 3 - Métodos e técnicas

3.1 Preparação das pastilhas de 3Y-PSZ

Os substratos de cerâmica utilizados no projeto foram produzidos a partir de um pó de zircônia comercial parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (TOSOH TZ-3YB). A conformação das peças de zircônia parcialmente estabilizada com ítria 3% em mol (3Y-PSZ) foi realizada por compactação do pó no interior de uma matriz metálica cilíndrica, por prensagem uniaxial (136 bar). Desta maneira, foram produzidos dois tipos de pastilhas: uma menor de 12 mm de diâmetro e 1,1 mm de espessura e outra maior de 16 mm de diâmetro e 1,1 mm de espessura. Após, as pastilhas foram sinterizadas em um forno de Lindberg, sobre um leito de pó de alumina (Al_2O_3), durante 2 h a 1500 °C em pressão atmosfera. A rampa programada para o aquecimento do forno foi lenta, de 1 °C/min, para evitar a formação de trincas e empenamento das amostras durante esta etapa.

No processo de sinterização ocorre a ligação entre as partículas do pó de 3Y-PSZ, promovida pelo aquecimento do material a uma temperatura em torno de 70% da sua temperatura de fusão. Após a sinterização, o material fica mais compacto, suscitando uma retração linear e aumentando sua resistência mecânica. Uma redução de aproximadamente 22% foi observada nas amostras de 3Y-PSZ após a sinterização. A conformação e sinterização das amostras utilizadas neste projeto, foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da UCS, pela Profa. Dra. Jadna Catafesta.

3.2 Limpeza superficial das amostras

As amostras foram limpas com solvente orgânico (acetona PA) e em seqüência deixadas por 30 min, com solvente, em ultrassom. Em uma etapa posterior, foi realizada uma limpeza física de remoção de óxidos, chamada *etching*. Nesta etapa (primeiro método) as amostras foram bombardeadas com argônio, sendo realizada no equipamento de nitreção a plasma, antes do início do processo. O tempo foi de 15 a 20 minutos para cada amostra. Para o segundo método, as amostras foram bombardeadas com argônio e hidrogênio, no forno de indução de alta frequência, durante 10 minutos em média.

3.3 Nitretação das pastilhas

3.3.1 Primeiro método – nitretação a plasma

Esse processo de nitretação iônica foi descrito no capítulo anterior, mas devido à grande importância e utilização no presente trabalho será aprofundado nesta seção para um melhor entendimento do princípio físico-químico da técnica. A técnica *glow discharge nitriding* tem se mostrado um processo atraente sendo que muitas empresas tem usufruído desta técnica devido a algumas vantagens frente a outros processos de nitretação, tais como:

- Baixa temperatura de tratamento
- Controle da camada
- Tempo de tratamento inferior
- Uniformidade na espessura da camada
- Nitretação de partes da peça
- Possibilidade de desnitretação
- Mais economia

Um equipamento típico de nitretação é constituído basicamente de um sistema de vácuo, que deve ser capaz de atingir pressões em torno de 10^{-2} torr, um sistema de gases, com um controlador de fluxo para regular a vazão dos gases introduzidos para tratamento. Como a amostra cerâmica (3Y-PSZ) não é condutora, usou-se neste processo uma fonte de potência de radiofrequência, com tensão aliada a uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida.

Na câmara (ânodo) estão os eletrodos onde o cátodo é também o porta-amostra, nela devem existir saídas para medida de pressão, temperatura e outras variáveis desejadas para melhor controle do processo, e entradas para a atmosfera nitretante, bombas de vácuo e outros acessórios que sejam necessários à nitretação da amostra.

Inicialmente faz-se vácuo na câmara, introduz-se o gás nitretante (tipicamente uma mistura de N_2 e H_2), então, aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos que promoverão uma descarga luminescente (Figura 19). À medida que aumenta a pressão, o brilho da descarga vai ficando mais intenso e mais localizado

em torno do cátodo, até que se atinge uma condição de descarga propícia à nitretação (Figura 10).

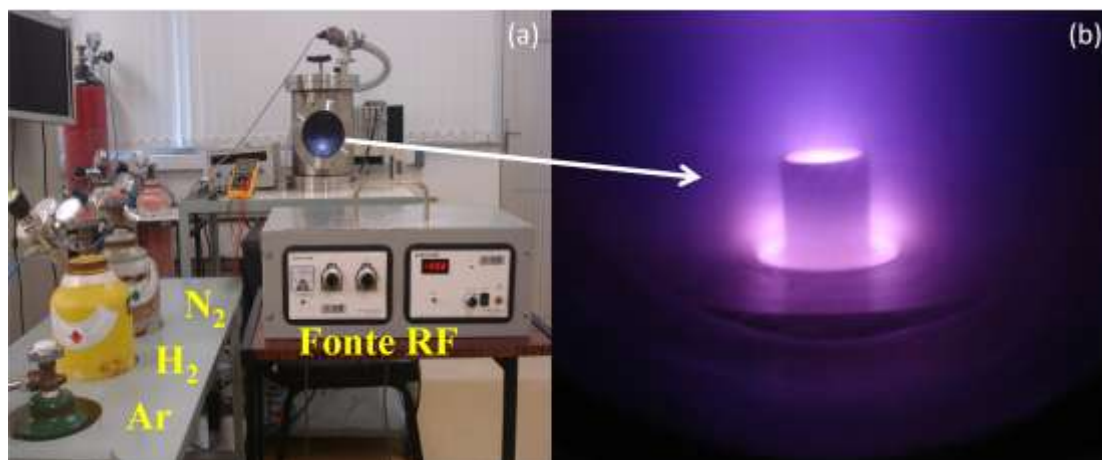


Figura 19: Equipamento de nitretação a plasma (RF) (a) e efeito de cátodo oco (b).

Durante o processo de nitretação da zircônia, foram feitas algumas tentativas a fim de saber qual a temperatura aproximada na amostra, pois o equipamento não contém um dispositivo para aferir esta informação. Como não é recomendado colocar peças metálicas no interior da câmara, junto à amostra, por induzir a abertura de arcos catódicos (radiofrequência), o uso do termopar ficou impossibilitado. Então, buscaram-se alternativas, tais como:

Uso de pirômetro óptico – infravermelho, através de janela óptica frontal da câmara. Neste procedimento a temperatura na amostra variou entre 100 °C a 180 °C. Porém, como o feixe estava incidindo lateralmente na amostra e passando por uma janela de vidro, a temperatura possivelmente seria maior. Uma segunda opção foi pesquisar metais com baixo ponto de fusão e colocar um pedaço com massa aproximada da pastilha de zircônia, no interior da câmara, sozinha, verificando se a peça fundia. Foi usado um pedaço de alumínio (ponto de fusão 660 °C) [71] e constatou-se que a peça permaneceu inalterada, concluindo que a temperatura no interior da câmara não atingiu o ponto de fusão do alumínio.

Desse modo, com o intuito de aumentar a temperatura na pastilha de zircônia, decidiu-se usar o efeito de cátodo oco (Figura 19b). O efeito de cátodo oco promove alta densidade de íons e aumento da concentração de elétrons secundários, uma vez que cada elétron presente terá um maior número de colisões dentro do que

fora do porta-amostra. E como consequência, elevado grau de ativação das espécies e elevada temperatura [72,73]. O plasma no interior do porta-amostra apresenta um brilho de grande intensidade, significando que nessa região há uma maior concentração de espécies excitadas e íons [74].

Foi usado para esta tarefa um copo de alumina (Al_2O_3), onde a pastilha de zircônia ficava posicionada no seu fundo. Após o uso do copo, depois do tratamento, as pastilhas apresentaram cor escura mais intensa, o que pode ser um indicativo da formação de oxinitreto de zircônio. Algumas das pastilhas, sob reflexo da luz, exibiram regiões levemente douradas. A Tabela 2 apresenta os parâmetros usados na nitretação das amostras pelo primeiro método. O fluxo de argônio foi de 100 sccm para todas as amostras nitretadas. As amostras de número 1, 7 e 11 apresentaram problemas durante o processo como, abertura de arcos catódicos e plasma inconstante, portanto foram descartadas.

Tabela 2 - Parâmetros usados na nitretação das amostras pelo primeiro método.

Amostras	P_{inicial} (mbar)	P_{final} (mbar)	Hidrogênio (sccm)	Nitrogênio (sccm)	Potência (W)	Tempo (h)
C2	$3,2 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-1}$	10	150	150	7
C4	$3,2 \times 10^{-2}$	2×10^{-1}	14	186	160	8
C5	$3,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-1}$	10	160	160	6,5
C6	$4,2 \times 10^{-2}$	3×10^{-1}	15	140	180	6,5
C8	4×10^{-2}	$1,5 \times 10^{-1}$	100	140	130	6,7
C9	5×10^{-2}	$1,8 \times 10^{-1}$	10	150	150	7
C10	$4,5 \times 10^{-2}$	8×10^{-2}	5	146	140	7,5
C12	5×10^{-2}	$3,9 \times 10^{-1}$	10	200	130	7,5
C13	$4,8 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-1}$	10	170	130	8

3.3.2 Segundo método – nitretação por indução eletromagnética

No presente trabalho as amostras usadas são de zircônia, material cerâmico, não condutor elétrico. Por isso, o método empregado para nitretação mostra-se inovador, não tendo sido encontrada na literatura publicações relatando trabalho semelhante. O artifício usado foi posicionar a pastilha de zircônia sobre uma peça metálica (molibdênio), com alto ponto de fusão, que por condução térmica, irá aquecê-la de maneira gradual, sem choque térmico. O sistema fica fechado num tubo de quartzo na presença de uma mistura gasosa (N_2 e H_2) em condições de pressão

específicas, onde será aberto plasma, acionada a fonte de alta tensão do forno (Figura 20).

Na Figura 20a, observa-se na parte superior um pirômetro óptico, que através de uma janela óptica, possibilita a medida da temperatura diretamente na pastilha de zircônia, posicionada sobre a peça de molibdênio e as duas peças sobre um cadinho de alumina, centralizando-as com a bobina. Dentre todas as amostras produzidas, a temperatura variou de 750 °C a quase 1200 °C, temperaturas elevadas que teoricamente seriam favoráveis a nitreção, influenciadas diretamente pelas concentrações dos gases, nitrogênio e hidrogênio, e pela pressão inicial.

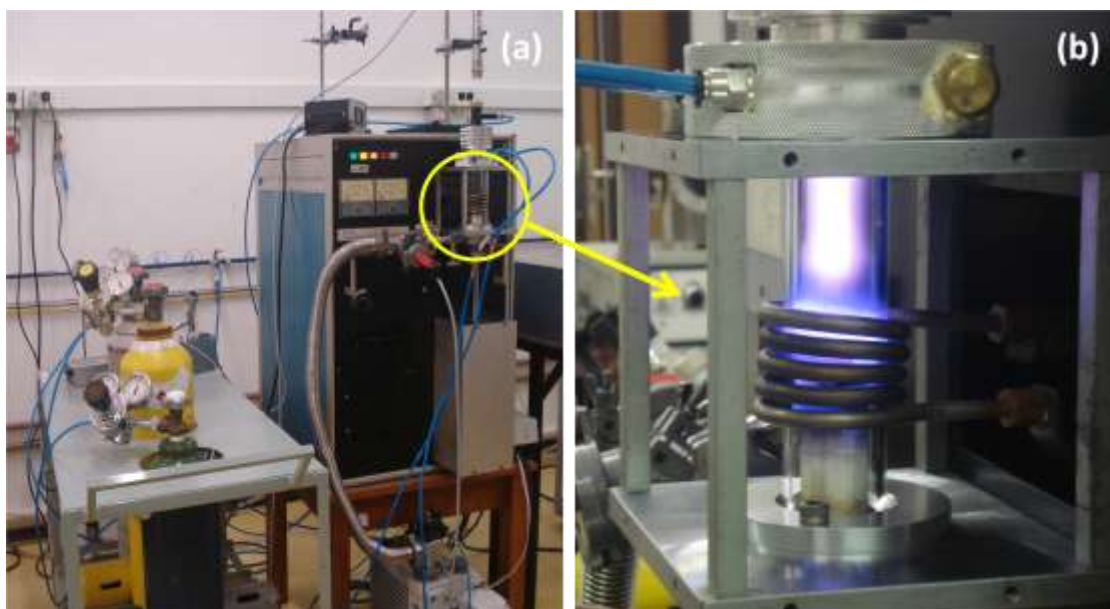


Figura 20: Forno de indução de alta frequência (a) e posição da amostra (b).

O controle da pressão inicial se mostrou uma das tarefas mais árduas do procedimento. A fim de melhorar o projeto do sistema de vedação inicial que deveria permanecer num patamar de 0,05 mbar, mas variou entre 0,09 até 2,5 mbar, será necessário um maior controle deste parâmetro ao usar o forno de indução em trabalhos futuros para conseguir resultados superiores.

Os gases utilizados no processo, N_2 e H_2 , foram variados desde seu fluxo máximo, 200 sccm, até um nível de 20 sccm. Para cada amostra foi utilizada uma concentração pré-determinada, repetindo os valores das concentrações das amostras

que visualmente apresentaram alguma região dourada, apenas aumentando o tempo de tratamento.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados nas amostras nitretadas no forno de indução de alta frequência. As primeiras seis amostras serviram como teste, com o propósito de ajuste fino da bobina, do fluxo de gases, do controle da pressão, do posicionamento da amostra centralizada com a bobina e de manter o plasma constante sem prejuízos para o equipamento. O fluxo de argônio foi de 100 sccm para todas as amostras nitretadas. A amostra 12 foi descartada, pois no processo houve aparecimento de arcos catódicos no plasma elevando a corrente de placa para valores acima de 400 mA com a válvula (triódo) acentuadamente vermelha.

Tabela 3 - Parâmetros usados na nitretação das amostras pelo segundo método.

Amostras	P _{inicial} (mbar)	P _{final} (mbar)	Hidrogênio (sccm)	Nitrogênio (sccm)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
F1	0,8	2,5	20	200	50	900
F2	0,27	2,5	200	20	10	750
F3	0,09	0,27	100	100	45	875
F4	0,7	1,0	50	150	10	900
F5	1,28	1,4	25	175	50	1020
F6	0,32	0,8	25	150	13	1190
F7	1,1	3,2	150	25	65	820
F8	1,51	3,2	75	150	75	860
F9	1,5	3,2	50	150	60	870
F10	0,5	3,2	150	75	70	940
F11	0,7	1,3	75	175	50	1040
F13	1,48	2,2	75	150	120	930
F14	1,4	1,9	75	175	120	970
F15	1,45	2	75	175	135	940
F16	1,42	2,4	70	175	150	950
F17	1,42	3,1	75	175	220	850
F18	2,3	3,2	75	175	255	850
F19	2,1	3,2	75	175	270	850
F20	2	3,2	200	20	120	850
F21	2,5	3,2	100	100	130	850

A partir dos diversos testes feitos no forno de indução para nitretar substratos de zircônia, constataram-se algumas condições de funcionamento: a corrente de placa não deve ultrapassar os 400 mA e a corrente de grade não deve ultrapassar os 120 mA, caso contrário a válvula (triódo) mostrava-se intensamente vermelha, não sendo aconselhável para o bom funcionamento do forno de indução.

Nos primeiros testes, passados alguns minutos de tratamento, observou-se a presença de arcos que se formavam nos anéis da bobina, assim, decidiu-se por usar um ventilador horizontal, jogando ar diretamente na bobina. Isto proporcionou a não ionização do ar, cessando a formação de arcos por mais alguns minutos. Porém, com o passar do tempo, mesmo com o ventilador, os arcos voltaram a se formar, impossibilitando o processo.

A saída para este problema foi retirar a bobina e esticá-la para que seus anéis ficassem com um maior afastamento. Depois de alguns ajustes nas conexões da bobina, a ação se mostrou eficaz sem a presença de arcos durante o tratamento.

Os gases para tratamento e suas respectivas concentrações, influenciaram no aumento da temperatura e conseqüente vermelhidão da válvula (triódo). O uso isolado de argônio, para inicialmente fazer uma limpeza superficial (etching) não se mostrou possível, devido à formação de arcos no plasma, aumento da corrente de placa e vermelhidão na válvula (triódo). Ao usar argônio e hidrogênio para formação do plasma, este permanecia constante sem nenhuma interferência durante o tempo necessário para limpeza (10 min).

Para o tratamento do substrato de zircônia, observou-se um limitador ao usar os gases para formação do plasma de nitrogênio e hidrogênio. Concentrações acima de 70% de nitrogênio tornavam o processo inviável. A temperatura na peça de zircônia elevava-se rapidamente para valores acima de 1100 °C, conseqüentemente aumento da corrente de placa e vermelhidão na válvula (triódo) com formação de arcos no plasma e invariavelmente na bobina também.

A partir desta seção será usado o respectivo simbolismo (C1, C2, C3,... de nitretação com a câmara – primeiro método e F1, F2, F3,... de nitretação com forno de indução – segundo método) para estipular qual amostra está sendo abordada e qual método foi utilizado para nitretação.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

As análises quantitativas e elementares foram determinadas através da análise de RBS em um acelerador de íons tipo Tandem de 3 MV, utilizando feixe de íons monoenergéticos de He^+ de 2 MeV e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165° , do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Dentre as técnicas de análise por feixe de íons, RBS é uma das mais usadas. A técnica consiste na incidência sobre a amostra, de um feixe monoenergético de íons de alta energia, geralmente He^+ com energia entre 1 e 3 MeV, detectando-se a energia das partículas retroespalhadas. A partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas detectadas obtém-se a composição elementar do material analisado bem como a quantidade de átomos presentes [75-77], de onde pode ser extraída a espessura do filme, a partir do conhecimento de sua densidade nominal. A Figura 21 apresenta um esquema de espectro de RBS de um filme com composição genérica AB depositado em um substrato C, leve e de espessura infinita.

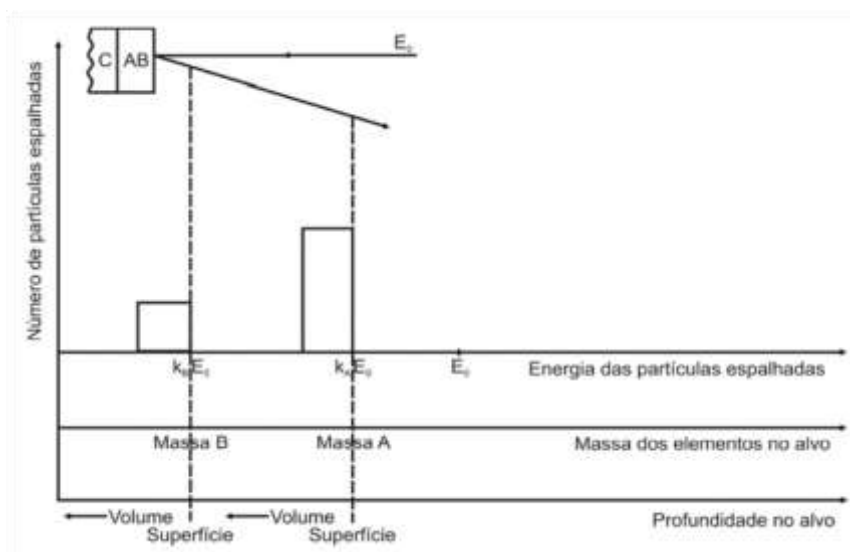


Figura 21: Representação esquemática de um espectro de RBS para um filme fino AB, com o número atômico de A maior do que o de B, sobre um substrato leve C. Adaptado de [54].

O fator cinemático (K) é uma grandeza importante para a técnica de RBS, onde é utilizado na análise elementar qualitativa e depende da energia após o espalhamento (E) e da energia inicial (E_0):

$$K = \frac{E}{E_0} \quad (17)$$

A energia de partículas retroespalhadas a um dado ângulo depende de dois processos: a perda de energia da partícula devido à transferência de momento para o átomo alvo durante o evento de retroespalhamento (descrito por K) e a perda de energia pela partícula durante a passagem através da amostra sólida (ambos antes e depois do espalhamento). A Figura 22 mostra os eventos do retroespalhamento que ocorrem na superfície da amostra e em uma profundidade d na amostra. Para o espalhamento na superfície da amostra a perda de energia só é dada pela transferência de momento para o átomo do alvo.

A expressão do fator K em função dos diversos parâmetros envolvidos na colisão é:

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (18)$$

Onde:

M_1 : Massa atômica da partícula incidente (u);

M_2 : Massa atômica da partícula do alvo (u);

θ : Ângulo da trajetória da partícula antes e depois do espalhamento ($^\circ$).

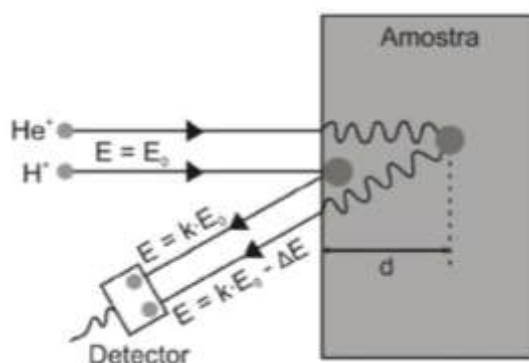


Figura 22: Representação do processo de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície e ao longo da amostra. A energia se perde por transferência de momento entre a partícula do feixe e da amostra e com a partícula incidente que atravessa o alvo antes e depois do espalhamento. Adaptado de [54].

A quantificação do espectro na técnica de RBS, embora possa ser feita de forma absoluta, geralmente é realizada pela comparação das áreas dos picos de um padrão e da amostra que está sendo medida. Usualmente, utiliza-se um padrão de

bismuto (Bi) implantado em silício, com uma quantidade conhecida de átomos de bismuto. 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 [76]. A quantidade de átomos do material que se deseja conhecer é dada, então pela equação:

$$Q_A = Q_{Bi} \cdot \frac{A_A}{N_A} \cdot \frac{N_{Bi}}{A_{Bi}} \cdot \frac{Z_{Bi}^2}{Z_A^2} \quad (19)$$

Onde:

Q – Quantidade de átomos . cm⁻² do elemento;

A – Área em baixo do sinal correspondente no espectro medido (cm²);

N – Número total de íons incidentes;

Z – Número atômico.

3.4.2 Espectroscopia Raman

Trata-se de um procedimento que usa uma fonte de luz monocromática a qual, ao atingir o objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é elástico e não é de interesse, mas no segundo caso (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química da amostra a partir dessa diferença de energia [78]. Para esta análise foi utilizado o equipamento marca Horiba, modelo LabRAM HR Evolution, com comprimento de onda do laser de 632,8 nm do Instituto de Materiais Cerâmicos – IMC em Bom Princípio.

Para se realizar medidas de espectroscopia Raman são necessários, basicamente, três componentes, como mostra a Figura 23:

- a) uma fonte de luz excitadora;
- b) um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra;
- c) um fotodetector.

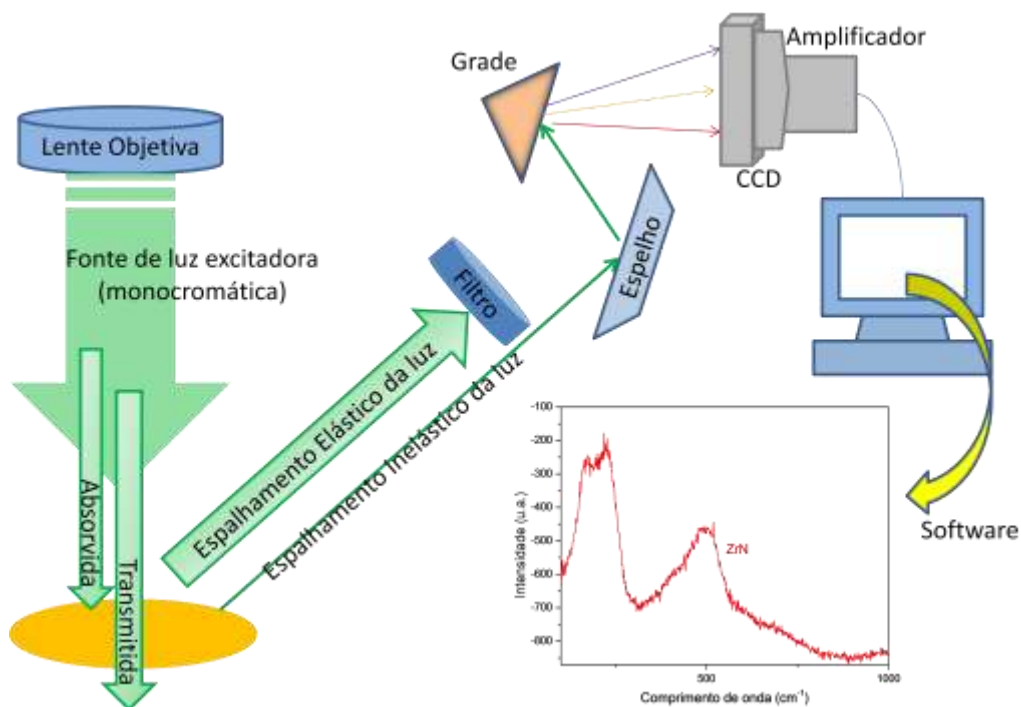


Figura 23: Esquema representativo do mecanismo de espectroscopia Raman. Adaptado de [79].

Na prática um feixe de radiação laser (monocromático) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas ($1 - 2 \mu\text{m}$) da amostra e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente, como mostra a equação 20:

$$E = h\nu \text{ ou } E = hc\lambda^{-1} \quad (20)$$

Onde:

E – Energia incidente (J)

h – Constante de Planck (J.s)

ν – Frequência (Hz)

λ – Comprimento de onda (m)

Os processos deste espalhamento inelástico (Figura 24) podem ser classificados de duas formas: se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorve energia, que é

retirada do campo da radiação e transformada no meio espalhador. Este espalhamento é denominado Stokes. Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo da radiação. Este espalhamento recebe o nome de anti-Stokes [80].

Impacto inelástico	Impacto elástico	Impacto inelástico
$\Delta E_M > 0$	$\Delta E_M = 0$	$\Delta E_M < 0$
$v = v_0 - v_{vib} < v_0$	$v = v_0$	$v' = v_0 + v_{vib} > v_0$
Stokes	Rayleigh	Anti-Stokes

Figura 24: Esquema geral representando o espalhamento de luz. Os traços contínuos são níveis de energia próprios da substância em estudo e os tracejados são níveis transitórios, de tempo de vida muito curtos (femtosegundos 10^{-15} s). Adaptado de [81].

Quando uma onda eletromagnética atinge um material, seu campo elétrico oscilante imprimiu deslocamentos nos íons constituintes, gerando momentos de dipolos oscilantes que influem na suscetibilidade elétrica e, por consequência, na polarização do material.

Na expressão 21 o primeiro termo da equação refere-se o espalhamento elástico da luz, pois a polarização oscilante tem a mesma frequência que a radiação incidente, tal efeito é chamado espalhamento Rayleigh. O segundo membro descreve o espalhamento Raman de 1ª ordem anti-Stokes (+) e Stokes (-), nos quais a frequência do sistema oscilante é diminuída ou aumentada de ω (frequência angular de oscilação da onda), respectivamente. O próximo termo da equação (21), refere-se ao espalhamento Raman de 2ª ordem, na qual o processo de alteração da frequência é mais acentuado e assim sucessivamente.

$$\begin{aligned}
\mathbf{P} = & \overset{\leftrightarrow}{\chi}_0 \cdot \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} + \\
& \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{u}_0 e^{i[(\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i \pm \omega_0)t]} \frac{d\overset{\leftrightarrow}{\chi}}{d\mathbf{u}} + \\
& \frac{1}{2} \mathbf{E}_0^2 \cdot \mathbf{u}_0^2 e^{i[(\mathbf{k}_i \pm 2\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i \pm 2\omega_0)t]} \frac{d^2\overset{\leftrightarrow}{\chi}}{d\mathbf{u}^2} + \dots,
\end{aligned} \tag{21}$$

Onde:

$\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ - Tensor suscetibilidade elétrica do meio;

\mathbf{E}_0 - Vetor amplitude do campo elétrico;

\mathbf{u} - Deslocamento relativo à posição de equilíbrio dos centros atômicos;

\mathbf{q} e \mathbf{k} - Vetores da onda eletromagnética;

\mathbf{r} - Vetor deslocamento da onda eletromagnética;

ω - Frequência angular de oscilação da onda eletromagnética.

Com isso, coletando a radiação espalhada de um material previamente iluminado e tendo em conta a geometria de espalhamento empregada, podem-se obter as frequências dos modos vibracionais do material a partir da diferença entre os espectros da radiação incidente e espalhada, conforme visto na Equação 21 [80].

Essas frequências de vibração permitem descobrir como os átomos estão ligados, ter informações sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas interagem entre si e com o ambiente. Por esse motivo que essa ferramenta é tão poderosa, permitindo inclusive a diferenciação de polimorfos, isto é, substâncias que tem diferentes estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química.

É relevante salientar ainda que as propriedades eletrônicas de um material podem influenciar o efeito de espalhamento inelástico de luz pelo mesmo. Ajustando-se a energia da radiação incidente pode-se produzir o espalhamento Raman ressonante, que é uma variação da técnica usada tanto para amplificar a intensidade dos espectros quanto para obter informações sobre a estrutura eletrônica. Uma abordagem

microscópica do processo de espalhamento inelástico de primeira ordem é fundamental para a compreensão qualitativa do espalhamento Raman ressonante. Por essa abordagem, um elétron é excitado de seu estado fundamental por um fóton incidente de frequência e momento (ω_i, k_i) . O elétron excitado interage com a rede cristalina criando ou aniquilando um fônon (ω_0, k_0) . Quando o elétron retorna ao seu estado inicial, um fóton com frequência e momento (ω_s, k_s) é espalhado [82].

O elétron excitado pela incidência do fóton tende a ocupar um estado cuja energia é a soma da energia que o elétron tinha antes da excitação e aquela fornecida pelo fóton. Por depender fundamentalmente da energia do fóton incidente, o estado para o qual o elétron vai após a excitação não necessariamente é um estado de energia possível de ser ocupado no material. Por isso esse estado intermediário é chamado de estado virtual.

Entretanto, a energia do fóton pode coincidir com aquela necessária para promover o elétron para um nível possível de energia. Neste caso o efeito de recombinação eletrônica que dará origem a um fóton espalhado envolve processos de decaimento radiativo com grande probabilidade de ocorrência [80]. Logo, é de se esperar que quando a energia da radiação incidente for próxima à diferença de energia de estados do material o processo de espalhamento ocorra com maior probabilidade, gerando um aumento do número de fótons que participam do processo de espalhamento inelástico. Isso quer dizer que, se pudermos variar a energia de excitação, teremos uma máxima intensidade do espectro Raman quando este valor for próximo à energia de um estado eletrônico do material, esta é a condição de ressonância. Os espectros Raman da Figura (25) mostram as diferentes energias de excitação E_i , para uma amostra nanoestruturada de germânio. Pode-se notar que a intensidade do pico referente ao modo longitudinal óptico do germânio em 315 cm^{-1} modifica-se significativamente à medida que o valor de E_i é alterado.

Além do que, pode-se traçar um gráfico que relaciona as intensidades relativas dos picos dos espectros com cada energia da radiação com a qual a amostra foi excitada. O máximo desta curva mostrará qual energia de excitação produz a maior intensidade de espalhamento, fornecendo, portanto, a diferença de energia entre dois estados possíveis. Como, consequência, essa curva de ressonância confere à espectroscopia Raman uma possibilidade de se determinar as energias das transições eletrônicas de materiais a partir de seus espectros vibracionais [80].

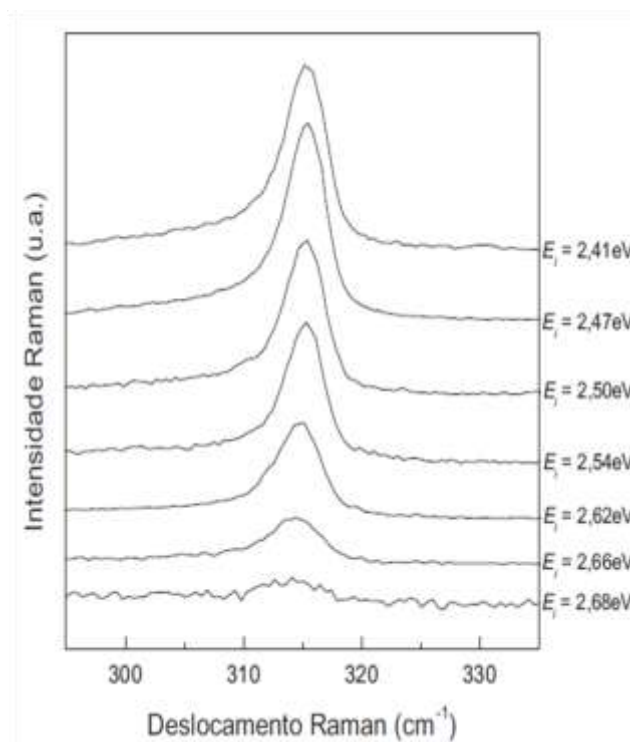


Figura 25: Espectros de Raman de uma mesma amostra de Ge nanoestruturado obtidos com diferentes energias de excitação. Adaptado de [83].

3.4.3 Difração de raios X (DRX)

Esta técnica é amplamente utilizada em ciência dos materiais, pela sua grande versatilidade e precisão. Por meio dela podem-se identificar as fases cristalinas presentes nos materiais, distâncias interplanares, bem como medir diversas propriedades estruturais, tais como tamanho médio de grãos, tensões, entre outras [84].

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética, que possuem altas energias e comprimentos de onda curtos, da ordem de 1 Å. Quando um feixe de raios X é incidido sobre uma amostra, sendo disperso pelos átomos, ele gera uma interferência que pode ser destrutiva ou construtiva. Quando a interação é construtiva, ocorre a difração, porém para que a interação construtiva ocorra, a chamada lei de Bragg, apresentada na equação (22), deve ser satisfeita [85,86].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (22)$$

Sendo que n representa a ordem de reflexão, λ o comprimento de onda (m), d_{hkl} o espaçamento entre os planos cristalinos (Å) e θ o ângulo de incidência (°). O fenômeno de difração entre os planos dos átomos Q e P está apresentado na Figura 26.

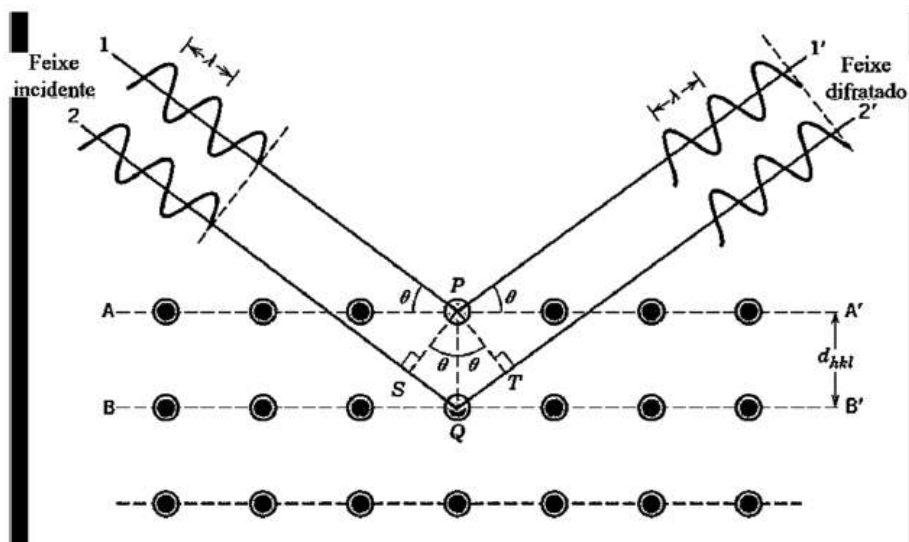


Figura 26: Esquema ilustrativo da difração de raios X. Adaptado de [87].

A identificação de fases e a análise qualitativa são feitas através de comparação das posições e intensidades das reflexões de Bragg observadas com aquelas provenientes em bancos de dados, como o *Power Diffraction File* (PDF) [88].

Para a análise das camadas mais superficiais, com menor ou nenhuma interferência do substrato, é empregada a técnica de difração de raios X de baixo ângulo (GAXRD). Essa medição é possível devido à baixa penetração do feixe de raios X no material [54]. O equipamento usado para estas análises foi da marca Shimadzu, modelo D-6000 utilizando ângulo de incidência rasante de 2° , passo de $0,05^\circ$ e radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

3.4.4 Espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GD-OES)

Esta é uma técnica muito poderosa que permite a análise elementar qualitativa e quantitativa de sólidos homogêneos, além de realizar análises por profundidade de amostra compostas por filme fino-substrato. Nesta técnica, íons de

argônio acelerados a tensões 600 e 1500 V, colidem com alta energia cinética na amostra causando o *sputtering* de partículas atômicas da superfície da amostra. A energia transmitida para estas partículas atinge um nível tal que leva a estados excitados de uns poucos eV, sendo que o estado de equilíbrio destas partículas é restabelecido pela emissão de um fóton de energia específica para cada elemento. Estes fótons são analisados através de um espectrômetro óptico, onde é realizada a medida das intensidades das linhas emitidas [89,90].

O sistema do equipamento da marca Horiba, modelo GD Profiler, utiliza os parâmetros: pressão de 630 Pa e potência de 30 W que é composto basicamente por três componentes:

- a) Fonte de alimentação – responsável pelo fornecimento de energia elétrica para gerar o plasma;
- b) Gás – ao ser ionizado forma o plasma (descargas luminosas)
- c) Espectrômetro – realiza a detecção da luz e analisa simultaneamente os elementos.

A Figura 27 ilustra esquematicamente a fonte e os fenômenos que ocorrem durante a análise de um material [91].

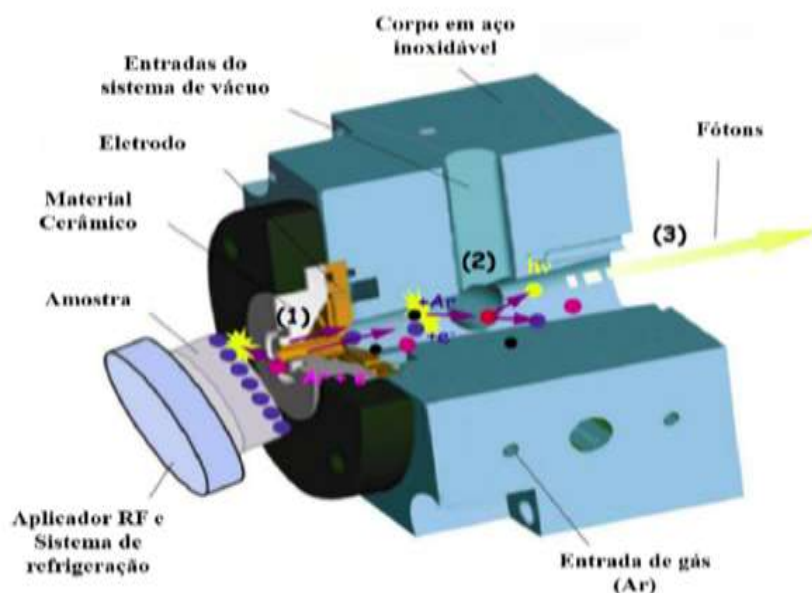


Figura 27: Esquema ilustrativo da fonte do GD-OES e fenômenos que ocorrem durante o ensaio [91].

Na Figura 27, observa-se que primeiramente ocorre a pulverização do cátodo por bombardeamento iônico (1), o *sputtering* de átomos da amostra no plasma

de descarga luminescente causa um processo de erosão em sua superfície. A profundidade desta erosão está relacionada ao tempo de bombardeamento, sendo assim, a quantidade dos elementos com a profundidade pode ser obtida por uma análise da concentração de elementos em função do tempo de bombardeamento. Em seguida, no plasma, ocorre a excitação da matéria removida (2) e por fim, ocorre a emissão de luz, ou seja, os fótons característicos do elemento, que é enviado ao espectrômetro óptico (3).

A característica essencial desta técnica, comparada aos demais métodos micro analíticos para a análise do perfil de elementos com a profundidade, é a de analisar e erodir uma área macroscópica (50 mm^2) da amostra.

Um comparativo para análise do perfil de profundidade por GD-OES, SIMS e XPS é mostrado resumidamente na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparativo de análises de perfil de profundidade por GD-OES, SIMS e XPS. Adaptado de [92].

Método	Profundidade analisada	Área analisada	Tempo aproximado de medição
GD-OES	1 ηm – 1 μm	2 mm^2 – 10 mm^2	10 s para 1 μm
SIMS	1 ηm – 10 μm	1 μm^2 – 100 μm^2	100 s para 1 μm
XPS	1 ηm – 1 μm	10 μm^2 – 1 mm^2	1000 s para 1 μm

A área analisada em GD-OES é relativamente grande, tipicamente 4 mm de diâmetro, mas GD-OES pode ser aplicado a profundidade de perfil até cerca de 100 micrômetros. A resolução em perfil de profundidade por estas técnicas analíticas é praticamente dominada pela rugosidade da superfície da amostra. Uma vantagem do GD-OES é o curto tempo de medição, que é a razão pela qual este método é adequado para a análise de materiais na indústria. Além disso, a composição quantitativa e espessura de um filme de superfície podem ser obtidas por GDOES. Se uma fonte de alimentação RF é utilizada como fonte de descarga luminescente, um filme de material não condutor pode também ser analisado por este método [92].

Apesar da ênfase dada às vantagens de se utilizar a técnica de GD-OES para análise perfis de profundidade, informações importantes da superfície da amostra são obtidas por outros métodos. SIMS é aplicado para detectar uma pequena quantidade de elementos a partir de uma pequena área na superfície de um filme e espectros de XPS são muito úteis para estudar o estado químico dos elementos de uma

camada superficial. A combinação adequada destes métodos analíticos nos dá informações importantes das características químicas de um filme formado na superfície de um material [92].

3.4.5 Nanoindentação

Os testes de nanoindentação são comumente empregados para obter dados referentes às propriedades como módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) do material. Neste ensaio, um indentador de diamante é pressionado contra a amostra, sendo que deformações elásticas e plásticas ocorrem, e dados de carga e profundidade são coletados [93].

Em uma medida de nanodureza, uma força (carga) P é aplicada a um indentador em contato com a superfície da amostra. Normalmente isto é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo $P_{\text{máx}}$. Concluída esta etapa, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Na etapa final, a carga sob controle é retirada ficando impressa sua marca na amostra.

Estes testes são normalmente realizados com indentadores esféricos ou piramidais. O indentador Berkovich (pirâmide triangular), que foi usado nos ensaios deste trabalho, com o equipamento da marca Micro Materials Ltd., modelo NanoTest-600, é empregado por medir em escalas pequenas [93]. Na Figura 28 é mostrado como o gráfico de carga e descarga varia com a profundidade.

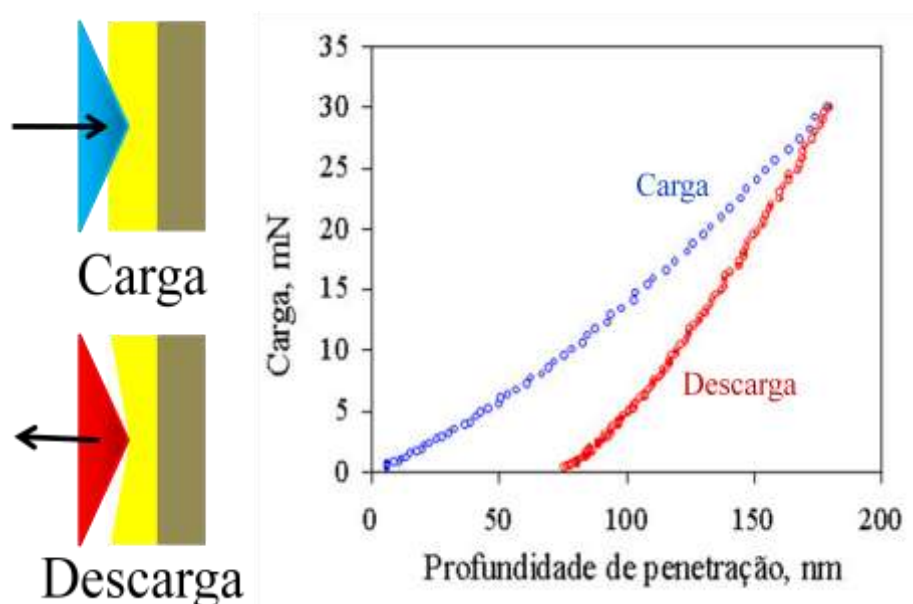


Figura 28: Representação de carga e descarga do penetrador em função da profundidade.

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações de detalhe e com alta resolução. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de alto vácuo (Figura 29). A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, auger e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência.

A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado. A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do material em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do material orientadas para o detector, bem como defeitos do material [94]. A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente (Figura 29), e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolução para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente em condições de vácuo.

A imagem de BSE (*backscattering electrons*) é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do material. Esta região possui formato de “pêra” e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior do material (Figura 29). O volume da região ionizada depende do número atômico (Z) médio da zona de interação do material com o feixe de elétrons. As imagens BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de *backscattering* abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada [94].

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações

utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS destaca-se os perfis e mapas químicos.

Para os materiais não condutores de corrente elétrica, deve-se diminuir a tensão do feixe de elétrons ou devem ser previamente metalizados para serem analisados no MEV. A metalização consiste na deposição, sob vácuo, de uma película micrométrica de material condutor, normalmente ouro ou carbono, sobre a superfície do material, possibilitando a condução da corrente elétrica. A análise de microscopia eletrônica de varredura da camada nitretada e do substrato foi realizada em um microscópio da marca Shimadzu, modelo SSX – 550, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais - LCMAT da UCS.



Figura 29: Volume de interação: localização dos sinais emitidos pela amostra. Adaptado de [94].

CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussões

Neste trabalho foram nitretadas amostras de zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ), com plasma gerado por radiofrequência (RF) em diferentes condições de tratamento, usando dois métodos distintos: 1º) nitretação a plasma, por meio de uma câmara de nitretação e 2º) nitretação por indução eletromagnética, através de um forno de indução de alta frequência. Tendo em vista a estabilidade térmica apreciável e por serem isolantes elétricos e térmicos, os materiais cerâmicos necessitam de elevadas temperaturas para ativar o transporte e incorporação de espécies como nitrogênio, em geral por mecanismos de difusão-reação [24].

Devido às dificuldades que existem em nitretar esses materiais, algumas amostras serviram para ajustar os parâmetros de tratamento e encontrar as condições adequadas de funcionamento dos sistemas de cada um dos métodos onde o processo de nitretação ocorre. As amostras selecionadas para análise e caracterização das propriedades físico-químicas e mecânicas foram as que apresentaram regiões visualmente douradas e com continuidade. Entretanto, neste capítulo serão apresentados alguns resultados para outras amostras, bem como será realizada uma discussão para todos os resultados obtidos, comparando os dois métodos de nitretação por radiofrequência e os fatos descritos na literatura.

4.1 Análise visual das amostras

De forma similar a zircônia (ZrO_2) pura e a zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) são materiais cerâmicos, isolantes elétricos e térmicos que apresentam coloração esbranquiçada. Entretanto, o nitreto de zircônio (ZrN) e o oxinitreto de zircônio ($ZrNO$) apresentam coloração dourada [4,19,37,40,48], semelhante a matiz do nitreto de titânio (TiN) e são condutores elétricos e térmicos [40,41].

Observou-se que após a nitretação das amostras de 3Y-PSZ, originalmente brancas, as pastilhas nitretadas pelo primeiro método (câmara), mostraram-se enegrecidas, com particular interesse para as amostras C2 e C9 que apresentaram regiões com coloração dourada e com continuidade. Em comparação, as amostras

nitretadas através do segundo método (forno de indução), mostraram-se menos enegrecidas, porém com tonalidade dourada em regiões maiores, em especial as amostras F11, F18, F19, F20 e F21 que também apresentaram regiões com continuidade.

De acordo com a literatura, essa variação de tonalidade está relacionada com a mudança da razão de N/O [4,40,48,51] presente na camada nitretada. Os diversos autores [48,51] que observaram e apresentaram resultados semelhantes, atribuíram a variação da concentração de N e O na camada nitretada e/ou no filme depositado, não somente à mudança de cor, mas também na dureza do material. Na Tabela 5, é apresentada a influência da razão N/O na coloração e na dureza do filme de ZrN_xO_y depositado por *ion plating* [48].

Tabela 5 - Influência da razão O/N na dureza e cor do filme de ZrN. Adaptado de [48].

Número da amostra	Composição	Dureza (GPa)	Cor
1	ZrN	24,1	Amarelo ouro
2	ZrN	24,4	Dourado
3	$ZrN_{0,74}O_{0,19}$	27,8	Dourado
4	$ZrN_{0,61}O_{0,22}$	25,0	Bronze
5	$ZrN_{0,46}O_{0,47}$	19,9	Azul
6	$ZrN_{0,60}O_{0,75}$	16,4	Azul petróleo
7	$ZrN_{0,57}O_{0,79}$	16,4	Azul petróleo
8	$ZrN_{0,60}O_{1,26}$	15,7	Azul petróleo

Baseado no aspecto visual das amostras e comparando os dados descritos na literatura, ocorreu provavelmente a formação de oxinitreto de zircônio nas amostras nitretadas, devido à presença de regiões douradas e com continuidade.

4.2 Perfil qualitativo da composição química das pastilhas nitretadas

A Figura 30 mostra os perfis de concentração dos elementos das amostras C2, C4, C9 e C12, apresentadas na Tabela 2, obtidas por GD-OES, nitretadas através do primeiro método. Estes gráficos relacionam a intensidade das emissões características de cada elemento com o tempo de erosão. Observa-se a presença significativa das espécies que compõem o substrato (O e Zr), bem como confirmam a concentração de nitrogênio e hidrogênio na superfície. Este processo de nitretação

proporciona uma implantação superficial, ficando evidente devido às baixas energias associadas aos resultados.

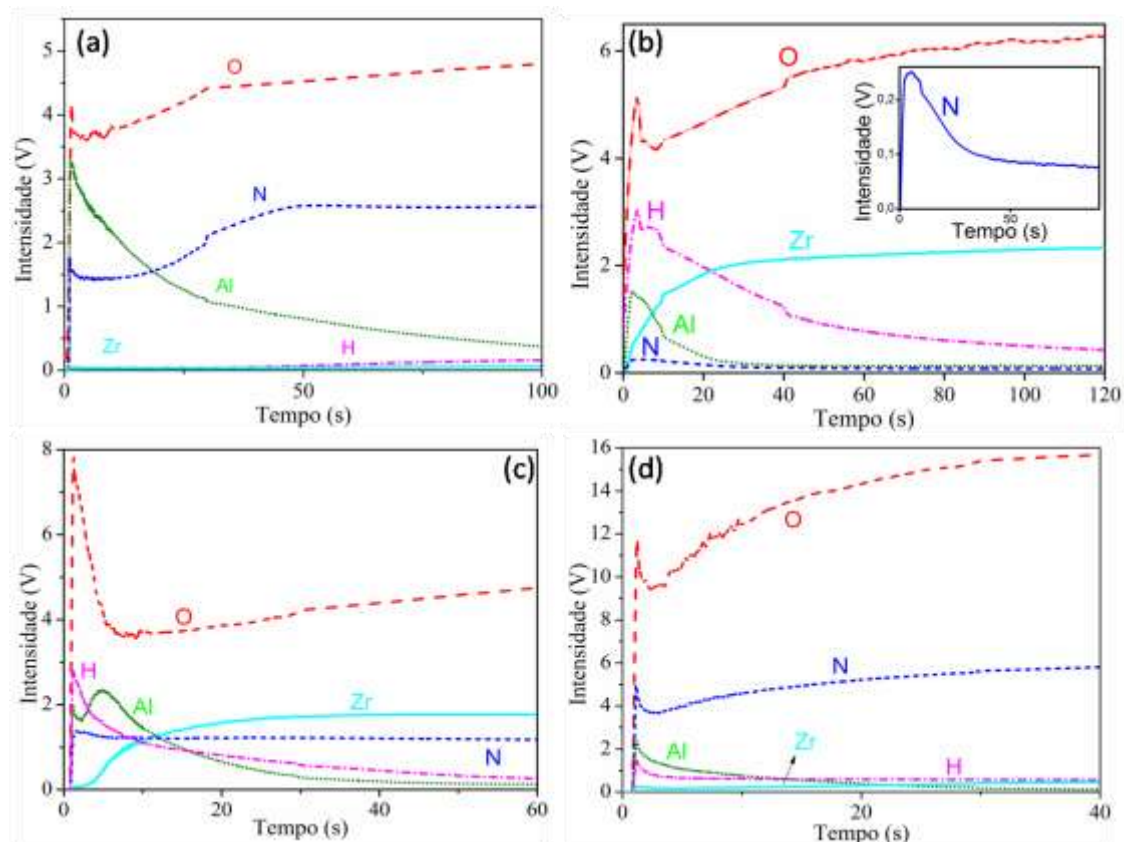


Figura 30: Resultado das análises por GD-OES para amostra C2, composição gasosa 94% N_2 - 6% H_2 (a); amostra C4, composição gasosa 93% N_2 - 7% H_2 (b); amostra C9, composição gasosa 94% N_2 - 6% H_2 (c) e amostra C12, composição gasosa 95% N_2 - 5% H_2 (d).

Comparando as pastilhas nitretadas pelo primeiro método, na amostra C4, a quantidade de nitrogênio decresce até valores próximos a zero, já na amostra C9, a difusão de nitrogênio é maior. Analisando os parâmetros detalhados na Tabela 2, verifica-se mudanças sutis nos dados entre as amostras C4 e C9, destacando que o tempo de exposição ao processo da amostra C9 foi de 1 hora a menos que o da amostra C4, porém a quantidade de nitrogênio é mais significativa.

Relacionando as amostras C2 e C9, que possuem os mesmos parâmetros de nitretação e apresentaram regiões douradas com continuidade muito parecidas, a concentração de nitrogênio na amostra C2 é substancialmente maior em profundidade do que na amostra C9. Já na amostra C12 com parâmetros diferentes das amostras C2 e C9, a quantidade de nitrogênio ficou acima da quantidade de alumínio. Os resultados

dão a entender que as variáveis: pressão (mbar), fluxo de gases (sccm), potência (W) e tempo de nitretação (h) proporcionaram mudanças nas superfícies das amostras nitretadas.

Em todas as análises apresentadas na Figura 30, o elemento alumínio está presente, provavelmente seja proveniente do porta-amostra que é de alumina (Al_2O_3), depositado devido ao processo de *sputtering* durante a nitretação iônica. A concentração de alumínio apresentada nos gráficos poderia sugerir a formação de oxinitreto de alumínio, todavia a apreciação dos difratogramas apresentados na Figura 31 não corrobora com esta hipótese.

Numa investigação futura, seria fundamental descobrir como os elementos nitrogênio e alumínio estão ligados aos outros átomos da rede cristalina. Saber realmente se as altas temperaturas induzem a substituição parcial dos íons de oxigênio (O^{2-}) pelos íons de nitrogênio (N^{3-}), originando as vacâncias necessárias para o tratamento [62,63], bem como verificar se o elemento alumínio encontra-se de forma intersticial ou ocupando alguma lacuna proporcionada pelo processo de nitretação.

4.3 Análises de difração de raios X

A Figura 31 mostra os padrões de difração de raios X experimentais feitos para a zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria, antes e depois dos processos de nitretação iônica. Para a amostra sem tratamento foi usado como referência os picos de difração obtidos do cartão JCPDS- *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* N° 42-1164.

Relacionando a amostra de zircônia tetragonal sem tratamento (Figura 31a) com a amostra C3 (Figura 31c), nitretada a plasma pelo primeiro método, observaram-se modificações na estrutura cristalográfica. Em primeiro lugar, os novos picos de difração que aparecem no difratograma (Figura 31c), mostram a estrutura característica do tipo sal de rocha indicando a formação de ZrON (N° cartão JCPDS 49-0949) e com pouca correspondência da fase cristalina do ZrN (N° cartão JCPDS 02-0956) [4]. Em segundo lugar, pequenas mudanças na estrutura da zircônia tetragonal são evidenciadas, picos alargados e ou formação de picos duplos nas regiões 29-32°, 33-35°, 49-51° e 59-62° 2 θ .

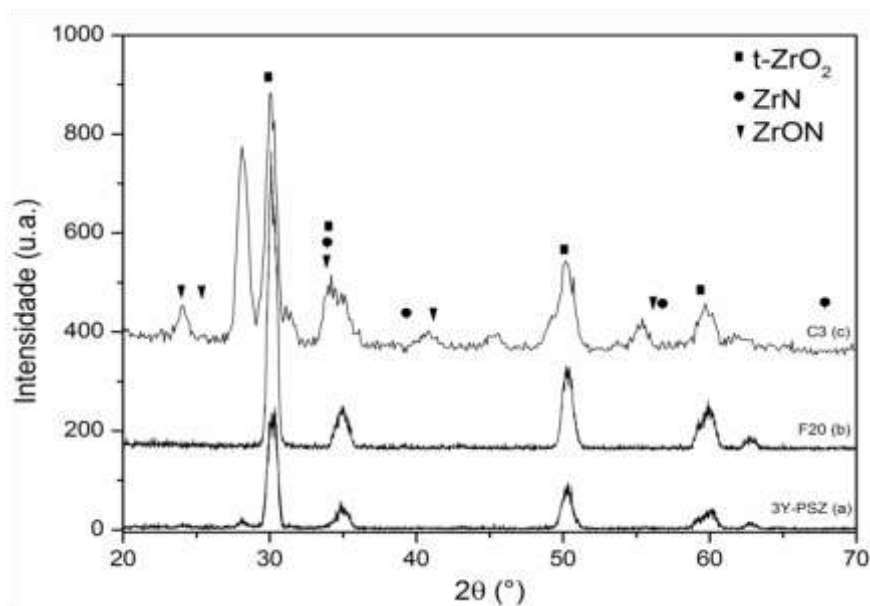


Figura 31: Difratoograma de raios X do substrato de 3Y-PSZ (a), amostra F20, nitretada no forno de indução – segundo método (b) e amostra C3, nitretada na câmara – primeiro método (c).

Essas tênues alterações nas linhas de difração poderiam indicar que o processo de nitretação também transforma a estrutura tetragonal da zircônia em cúbica. Este efeito já é conhecido para o oxinitreto de zircônio [45,95] no sistema Y-Zr-N-O em que o nitrogênio atua como um estabilizador que adicionado à ítria retém a forma cúbica da ZrO_2 . Esta estrutura é formada quando não há nitrogênio suficiente dentro da zircônia para transformar-se na estrutura de nitreto de zircônio [45]. As modificações cristalográficas envolvidas pelo processo de nitretação da zircônia tetragonal são influenciadas pelo aumento da temperatura e tempo de nitretação, bem como, com o aumento da concentração de nitrogênio e incluem pelo menos as seguintes etapas: $t-ZrO_2$ (estabilizada com ítria) \rightarrow $c-ZrO_2$ (estabilizada com ítria e nitrogênio) + $c-ZrO_xN_y \rightarrow c-ZrN$ [24,51].

O alargamento dos picos também poderia sugerir a redução do tamanho de grão e ou a formação de microtensões na rede cristalina [96,97]. Mas, como a temperatura usada no tratamento pelo primeiro método é baixa, fica evidente que não há crescimento dos grãos durante a nitretação iônica. Bem como, a formação de soluções sólidas depois da nitretação provocaria o aparecimento de microtensões na rede cristalina com o deslocamento dos picos e conseqüente modificação dos parâmetros de rede. Pois, a introdução do nitrogênio como solução sólida desordenada

dentro do hospedeiro, provocaria impactos aleatórios e a falta de uniformidade na concentração de distribuição do nitrogênio resultaria necessariamente em microtensões na rede cristalina [96,97]. Além disso, a substituição dos íons de O por íons de N criariam vacâncias adicionais na subrede do ânion proporcionando um aumento das microtensões da rede cristalina [96].

Levando em consideração a amostra sem tratamento e a tratada F20 através do segundo método (Figura 31b), observaram-se as seguintes características a partir da nitretação: i) não houveram picos adicionais, ii) a forma do background e o nível foram semelhantes, iii) picos não deslocados, iv) as escalas de intensidade foram comparáveis e v) picos sem alargamento.

A ausência de picos adicionais indica que nenhuma nova fase cristalina, tais como nitreto de zircônio ou oxinitreto de zircônio foram formados durante o processo de nitretação iônica. Nem fases vítreas foram formadas, porque a forma plana do background revela a ausência de dispersão difusa [96]. O deslocamento dos picos poderia sugerir a modificação dos parâmetros de rede, já que a incorporação de oxigênio provocaria o aumento neles [98], atingindo um máximo de $a = 4,60 \text{ \AA}$ para a composição de $\text{ZrN}_{0,65}\text{O}_{0,35}$, como pode ser observado no diagrama pseudoternário ZrN-ZrO-ZrC (Figura 32) ou a existência de aberrações geométricas, que seriam decorrentes da formação de soluções sólidas após a nitretação iônica.

A formação de soluções sólidas de substituição dos átomos de Zr e Y por átomos de N diminuiriam os parâmetros de rede da 3Y-PSZ, pois os tamanhos atômicos do Zr e da Y são maiores do que o N e conseqüentemente resultariam em uma significativa redução nas intensidades difratadas, não observado experimentalmente. Porém, a substituição do O por N é inteiramente consistente com as intensidades dos padrões de DRX, porque os fatores de espalhamento destes átomos leves são semelhantes [67]. Além disso, como descrito anteriormente nesta seção, o alargamento dos picos poderia sugerir a redução no tamanho dos grãos e ou formação de microtensões na rede cristalina, mas não foi verificado experimentalmente.

Comparando os dois métodos de nitretação através da análise de DRX, mesmo usando temperaturas superiores, o segundo método, pelo forno de indução não mostrou igual eficiência quanto o primeiro método, através da câmara de nitretação. Um fator que deve ser levado em consideração é que, a camada de ZrN e ou ZrON

formada pode ser da ordem de nanômetros e a análise abrange micrômetros, conseqüentemente não seria possível analisar esta camada muito fina através desta técnica.

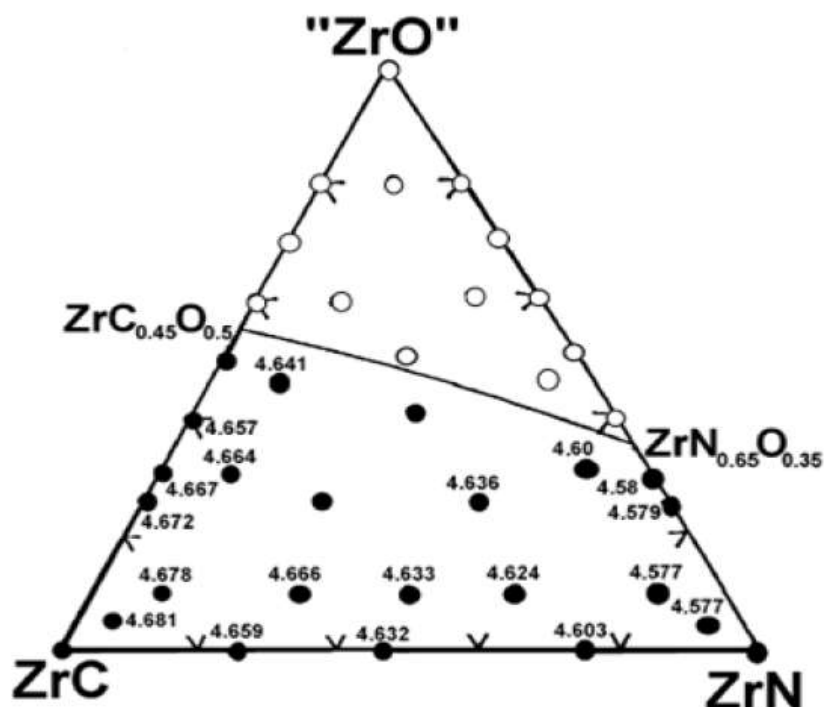


Figura 32: Diagrama pseudoternário ZrN-ZrO-ZrC. Os parâmetros de rede "a" do Zr(C,N,O) indicados pelos círculos cheios representam a região monofásica e os círculos vazados a região polifásica [99].

4.4 Análises por espectrometria de espalhamento Rutherford

A Figura 33 apresenta as composições elementares das amostras nitretadas no forno de indução eletromagnética avaliados por RBS. Para constatação e porcentagem aproximada dos elementos presentes nas amostras nitretadas, fez-se uso do software SIMNRA, programa para simulação de espectros de retroespalhamento por feixe de íons [100]. Ele permite avaliar as concentrações atômicas dos diferentes elementos ao longo de cada camada, bem como a espessura vinculada a esta camada.

Observando os espectros após a nitretação é possível verificar que o pico correspondente ao sinal característico indicativo do nitrogênio é pequeno. Mas, a simulação com o programa SIMNRA, permite afirmar a presença de todos os elementos que compõem o substrato (zircônio, oxigênio e ítrio) e também a existência de nitrogênio nas camadas superficiais.

Na Figura 33a, apurou-se a presença mínima do elemento molibdênio, sendo que a curva de simulação só se ajustava com a presença deste elemento. A análise por RBS desta amostra (F2) foi feita na face com coloração dourada e que durante o tratamento esteve em contato direto com a peça metálica de molibdênio, o qual pode eventualmente ter sido incorporado durante o processo de nitretação. Em todas as amostras analisadas e com maior intensidade nas pastilhas F5 e F20 (Figura 33b e 33c), além da presença do nitrogênio, outro pequeno sinal foi detectado nas análises. Este novo sinal, comprovado pela simulação, constata a existência do elemento alumínio, corroborando com a citação feita anteriormente (Figura 30). Este componente, possivelmente esteja presente, devido ao processo de sputtering ocasionado no tratamento, oriundo do porta-amostra de alumina (Al_2O_3).

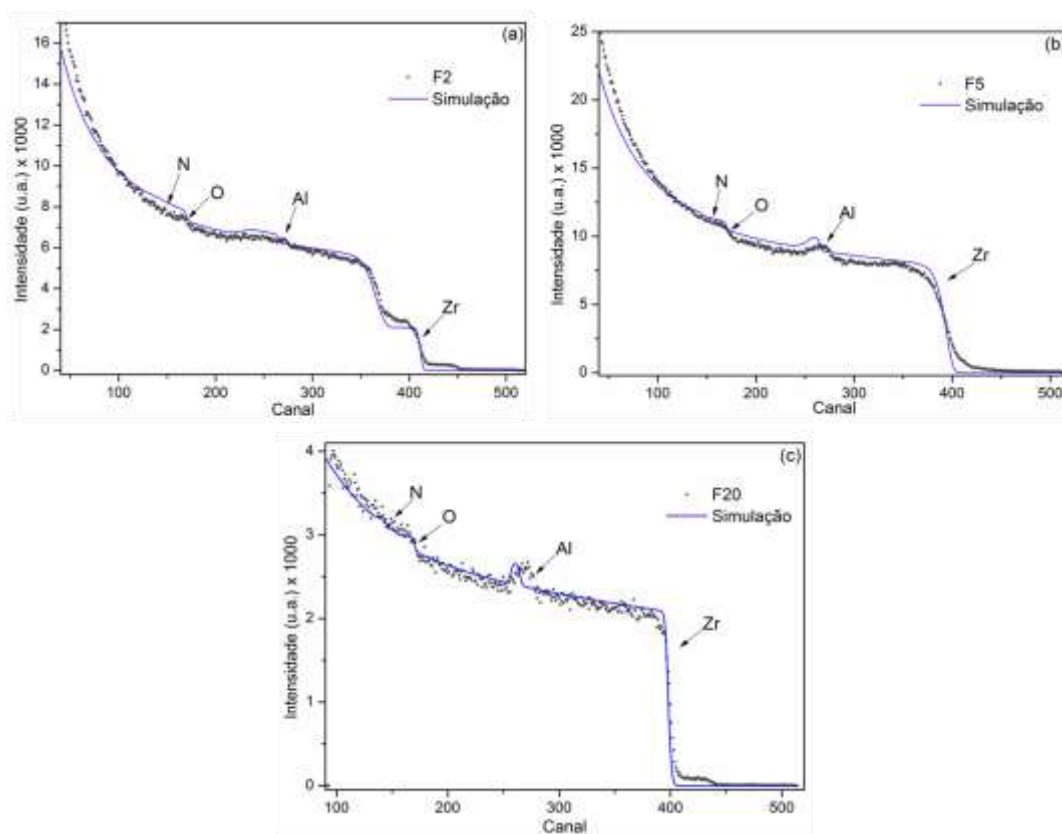


Figura 33: Espectros de RBS de íons de He^+ a 2 MeV e suas respectivas simulações através do software SIMNRA, para as amostras F2 (a), F5 (b) e F20 (c) nitretadas pelo forno de indução eletromagnética.

A Tabela 6 apresenta os resultados das simulações destacando as concentrações dos elementos em atômico por cento. Um erro de 5% está associado à técnica.

Tabela 6 - Dados utilizados na realização das simulações das análises por RBS.

	O %at.	Zr %at.	Y %at.	Al%at.	N %at.	Mo%at.
Amostra F2	55	31	4	5,5	4	0,5
Amostra F5	50	35	4	6	5	
Amostra F20	55	30	3	7	5	

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

Para análise da estrutura e forma da camada nitretada e do substrato de 3Y-PSZ foi realizada análise por microscopia eletrônica de varredura na amostra F20, nitretada no forno de indução eletromagnética de alta frequência. A Figura 34 apresenta micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura utilizando baixa tensão. Na micrografia é possível notar nitidamente que existem duas regiões as quais apresentam diferentes potenciais. Uma região mais clara, arredondada, que nos testes preliminares apresentou coloração dourada e continuidade, confirmando ser eletricamente condutora, e outra região mais escura, circundando a primeira região, na qual não apresentou continuidade.

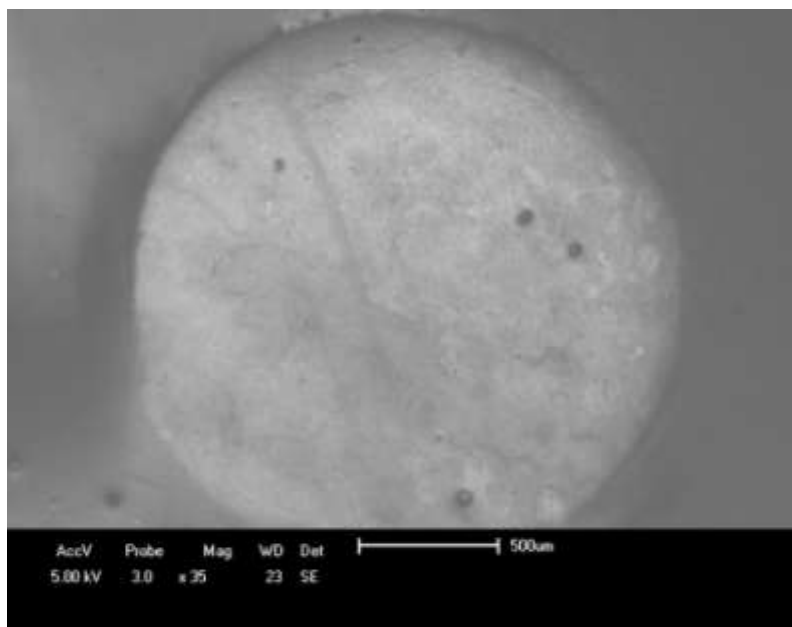


Figura 34: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da região central da amostra F20 nitretada. As condições de nitretação estão citadas na Tabela 3.

Reiterando que, para análises de MEV é necessário ou que o material seja condutor elétrico, ou caso este não seja, deve-se depositar um filme muito fino de

algum material condutor, geralmente de ouro ou carbono, para que seja possível obter imagens de qualidade. Neste caso a amostra não foi recoberta com nenhum tipo de filme condutor, apenas reduziu-se a tensão do feixe de elétrons e o resultado apresentado indica que a região arredondada apresenta propriedades elétricas diferentes das propriedades do restante do material.

Para verificar qualitativamente a composição química da superfície nitretada (Figura 35a) e em particular da região que apresentou continuidade (Figura 35b), a amostra foi avaliada utilizando espectroscopia por dispersão em energia (EDS). Sua capacidade de caracterização é relativa ao princípio fundamental de que os níveis de energia dos átomos são bem definidos e característicos de cada tipo de átomo, a energia do fóton de raios X é específica de cada elemento, permitindo um conjunto único de picos em seu espectro de emissão de raios X. De acordo com a investigação por EDS, a amostra revelou os picos característicos do O-K α e do Zr-La que compõem o substrato, a indicação da baixa concentração de nitrogênio e também a presença de alumínio, como já havia sido constatado em análise anterior (RBS).

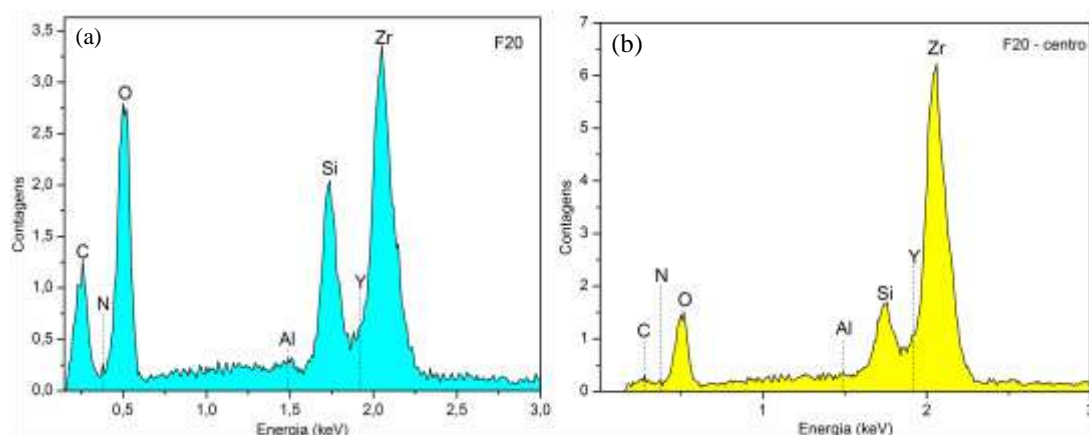


Figura 35: Espectro de EDS para a superfície nitretada (a) e região central com continuidade (b).

Deve-se levar em consideração para a técnica de EDS a baixa resolução para as bandas do espectro com energias menores que 1 keV, pois a origem de interferências impossibilita a separação de certos membros das famílias que ocorrem a baixa energia. Também pode-se ressaltar que a origem dos sinais dos raios X característicos detectados derivam de regiões mais profundas da amostra, que conseqüentemente estão interagindo com o substrato, de onde provavelmente possa ter

originado o pico característico Si-K α proveniente das impurezas contidas no pó de zircônia sinterizada para conformação das pastilhas.

De qualquer maneira, ainda não se verifica a presença significativa do elemento nitrogênio na camada superficial, fazendo uso do segundo método de nitretação (forno de indução eletromagnética), deixando evidente que alguns parâmetros ainda precisam ser otimizados para melhor eficiência da técnica.

4.6 Análises de nanoindentação

Os resultados das medidas de dureza foram feitos utilizando carga de 20 mN, menor carga dentro do limite de precisão do equipamento. Como a camada superficial nitretada parece ser muito fina, o objetivo era medir com as menores cargas possíveis, a fim de obter resultados somente desta camada e não do substrato. Este procedimento é executado diversas vezes para fins estatísticos e obtenção de valor médio das medições.

A Figura 36 apresenta os valores de dureza para algumas amostras que foram nitretadas, tanto pelo primeiro método quanto pelo segundo método de nitretação. A maioria das medidas ficaram abaixo dos resultados médios encontrados na literatura [4,19,48,51] para o ZrON e também para o ZrN, ressaltando o resultado da amostra F20, nitretada no forno de indução com temperatura elevada num curto intervalo de tempo (Tabela 3).

Provavelmente tenha-se nas amostras a formação de ZrON, como uma concentração pequena de nitrogênio, devido a baixa substituição dos íons de O²⁻ pelos íons de N³⁻ na estrutura cristalina. E essa maior concentração de oxigênio, como descrito em [48] afeta substancialmente nos resultados de dureza. Outros trabalhos [44,101,102] também destacam que essa resposta mecânica inferior do revestimento nitretado, possa ter como fonte a porosidade residual da zircônia.

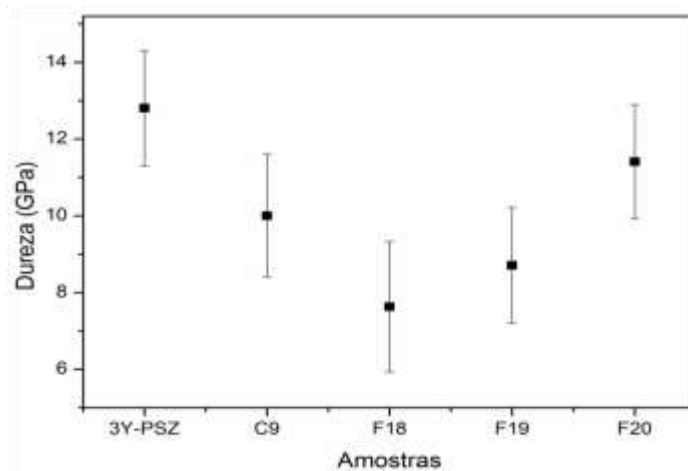


Figura 36: Gráfico de dureza da zircônia (3Y-PSZ) e de algumas amostras nitretadas (carga 20 mN).

Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponteira é medida em função da carga. Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original. Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga. Entretanto, devido a relaxação das tensões elásticas no material, pode ocorrer certo grau de recuperação. A análise desta recuperação elástica após a retirada da carga fornece uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra. A Figura 37 mostra o comportamento elasto-plástico apresentado pela análise da camada superficial das amostras C9 e F20 nitretadas através do primeiro e segundo métodos respectivamente.

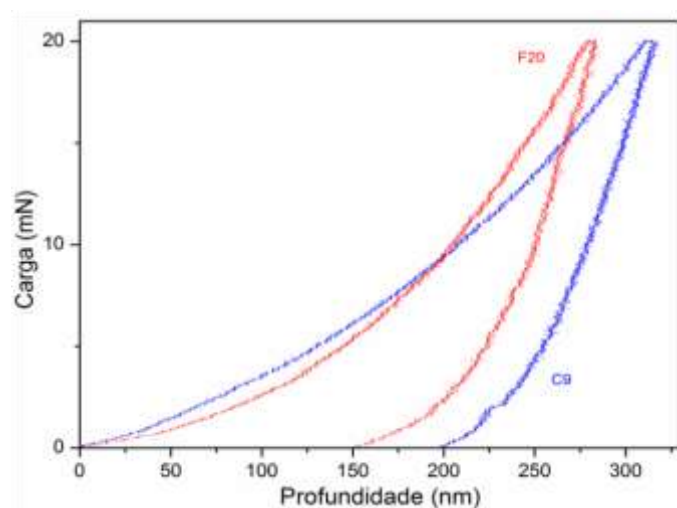


Figura 37: Curva experimental Berkovich da carga x profundidade de penetração da superfície nitretada das amostras C9 e F20.

A análise dos resultados obtidos com indentador Berkovich (usado nestes ensaios) é geralmente feita usando o método desenvolvido por Oliver e Pharr [103].

Neste método, o efeito de indentadores não perfeitamente rígidos é levado em consideração com a introdução do chamado módulo elástico reduzido E_r , definido pela equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (23)$$

Onde:

E_r – módulo elástico reduzido da amostra (GPa)

ν - razão de Poisson para a amostra

ν_i – razão de Poisson para o indentador (diamante)

E – módulo de elasticidade da amostra (GPa)

E_i – módulo de elasticidade do indentador (diamante) (GPa)

Com base nesses dados, aplicando-se as devidas correções foi calculado o módulo de Young ou módulo de elasticidade E das amostras. Foi utilizado para 3Y-PSZ e para o ZrN um coeficiente de Poisson de 0,30 e 0,22, respectivamente [87,104]. Os valores assumidos para ν_i e E_i foram, respectivamente 0,07 e 1141 GPa [105]. A Figura 38 mostra o módulo de elasticidade da zircônia parcialmente estabilizada (3% mol) e das camadas superficiais das amostras após tratamento.

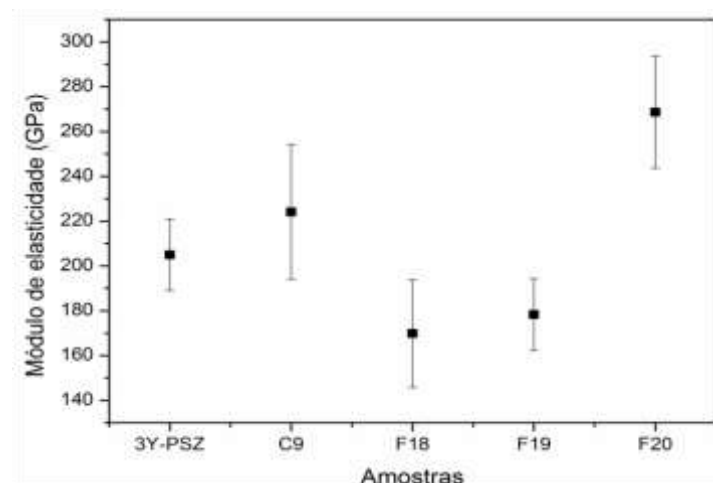


Figura 38: Módulo de elasticidade da zircônia (3% mol) e das amostras nitretadas a plasma.

A partir da análise do módulo de elasticidade das amostras nitretadas (Figura 38) averigua-se que os valores encontrados ainda estão abaixo dos expostos na literatura, para o nitreto de zircônio (~450 GPa) [105], porém a amostra C9 e a amostra F20, apresentaram resultados substancialmente acima do especificado como valor médio da zircônia 3% mol de ítria (205 GPa) por diversos autores [87]. Este resultado sugere que a estrutura da 3Y-PSZ sofreu modificações, pois a grandeza se encontra num patamar intermediário entre a 3Y-PSZ e o ZrN.

É possível ter uma ideia sobre o comportamento plástico da superfície nitretada baseados nos valores de dureza e do módulo de elasticidade. Segundo a literatura, alguns autores propõem que uma proporção mais elevada H^3/E^2 indica maior resistência à deformação plástica [106], portanto um indício de maior resistência ao desgaste. A Figura 39 mostra a variação da razão de H^3/E^2 de algumas amostras nitretadas. Estes valores estão dentro dos encontrados por alguns autores [106,107], porém abaixo dos valores ideais.

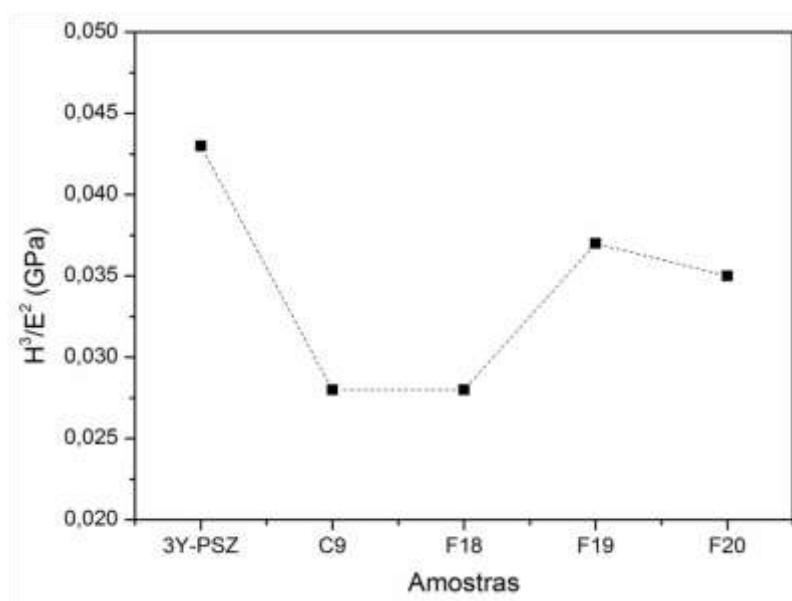


Figura 39: Variação da razão de H^3/E^2 da 3Y-PSZ e das amostras nitretadas a plasma. Linha pontilhada apenas para guiar os olhos.

4.7 Análise por espectroscopia Raman

Os espectros da Figura 40 foram obtidos por espectroscopia Raman. Na figura observa-se o espectro de Raman para a ZrO_2 [19] e para duas regiões (borda e centro) da amostra F11 nitretada através do forno de indução eletromagnética, que visualmente apresentaram coloração dourada.

Em destaque na Figura 40 também se observa o espectro de Raman para o ZrN , onde as curvas de dispersão levam a um grupo de bandas, devido as transições acústicas na região de $150-260\text{ cm}^{-1}$ (TA: Transversal Acústico e LA: Longitudinal Acústico) e outro conjunto de bandas devido ao modo óptico em $450-750\text{ cm}^{-1}$ (TO: Transversal Óptico e LO: Longitudinal Óptico) [19,21].

Mais especificamente podem ser visto ramos transversais e longitudinais dos modos de vibração da banda acústica ($178, 230\text{ cm}^{-1}$), bem como uma maior banda de frequência de nitrogênio devido ao modo transversal óptico (500 cm^{-1}) e uma densidade espectral com frequência de aproximadamente 700 cm^{-1} que surge via transições de segunda ordem, com elevada probabilidade de sobreposição entre os modos ópticos da rede cristalina [19].

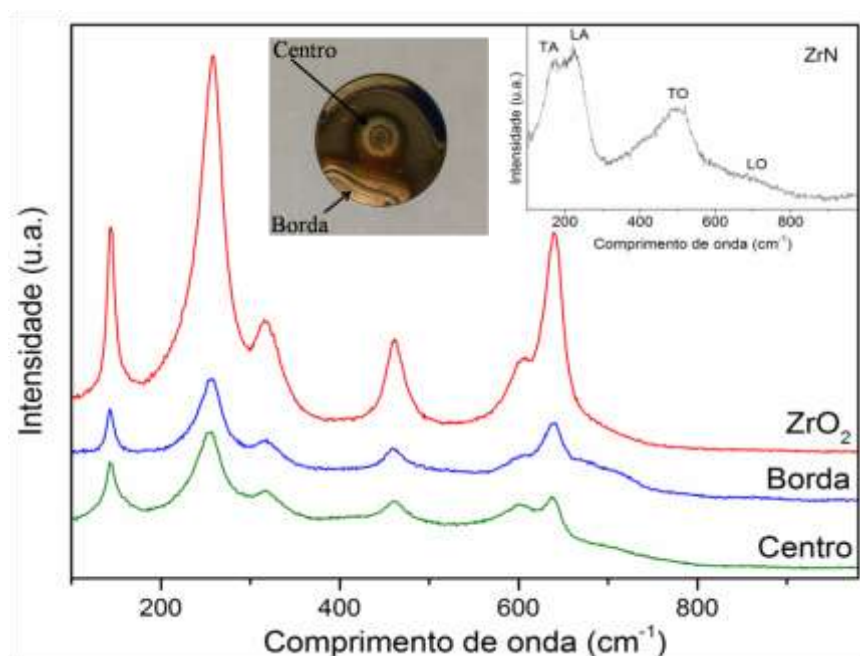


Figura 40: Espectro de Raman da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria sem tratamento (ZrO_2), da amostra F11 nitretada no forno de indução (borda e centro - imagem) e do nitreto de zircônio (ZrN) em destaque.

Verifica-se que os espectros vibracionais provenientes das análises da borda e do centro da amostra F11 nitretada são semelhantes ao espectro da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria, indicando que a superfície visualmente dourada não contém nitrogênio suficiente para formação de espectro característico do ZrN. Destaca-se apenas uma leve mudança na parte óptica (700 cm^{-1}) de alta frequência dos espectros analisados, aparentando ser mais um efeito térmico provocado durante o processo de nitretação com altas temperaturas.

A Figura 41 mostra o espectro de Raman da amostra C9 nitretada pelo primeiro método, exibindo duas bandas acentuadas, que são relacionadas com a parte acústica e óptica do espectro de fônons, respectivamente [19,21]. Para comparação, a Figura 41 mostra o espectro de Raman da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria, evidenciando que a superfície nitretada está com muitas diferenças e o espectro de Raman do nitreto de zircônio, se assemelha em várias linhas da curva de dispersão, centradas em torno de ($175, 220$ e 500 cm^{-1}), concordando com o resultado de diversos autores [19,21].

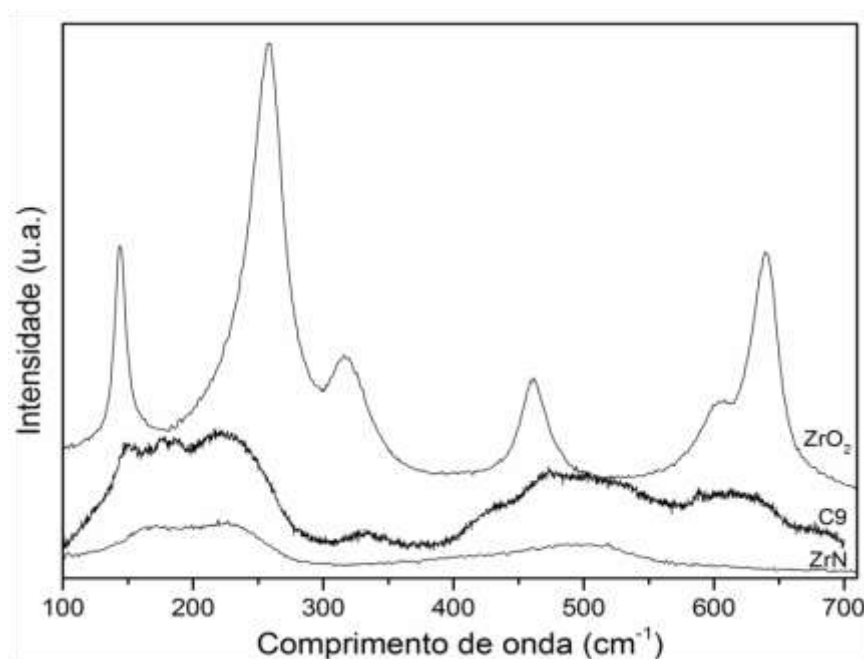


Figura 41: Espectros de Raman para a zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria (ZrO_2), amostra C9 nitretada através do primeiro método e o nitreto de zircônio (ZrN).

Um ponto importante que possivelmente possa ter influenciado na obtenção de melhores resultados na nitretação das amostras de 3Y-PSZ usando o

primeiro método, com a câmara de nitretação, foi o uso do efeito de cátodo oco (Figura 19b), esta ação proporciona um aumento da temperatura na pastilha de 3Y-PSZ e em consequência uma alta densidade de íons e aumento da concentração de elétrons secundários, uma vez que cada elétron presente terá um maior número de colisões dentro do que fora do porta-amostra [72,73]. Distintamente do que ocorria na nitretação das amostras de 3Y-PSZ, pelo segundo método, através do forno de indução, em que a maior intensidade do brilho do plasma mostrava-se um pouco acima da amostra, não tão bem confinado sobre a mesma (Figura 20b), significando que nessa região há uma maior concentração de espécies excitadas e íons [74].

CAPÍTULO 5 - Conclusões

A nitretação da zircônia parcialmente estabilizada com ítria em um plasma gerado por radiofrequência, usando dois métodos distintos: i) nitretação a plasma, por meio de uma câmara de nitretação e ii) nitretação por indução eletromagnética, através de um forno de indução de alta frequência foi realizada neste trabalho.

A finalidade de agregar ao substrato de zircônia uma camada superficial de nitreto de zircônio e/ou oxinitreto de zircônio, altamente aderente, acrescentando propriedades adicionais ao compósito resultante foi analisado e avaliado, comparando o desempenho de cada um dos métodos utilizados no processo de nitretação iônica.

No primeiro método, nitretação a plasma (RF) evidencia-se a presença de nitrogênio e no segundo método, nitretação por indução eletromagnética observam-se indícios da existência de nitrogênio, porém em quantidade ainda insuficiente para produzir uma camada superficial homogênea, apenas algumas regiões das amostras apresentaram características comuns à formação de ZrN, como coloração dourada e propriedades térmica e elétrica diferente do substrato [4,19,40,41]. Analisando as técnicas de caracterização realizadas, indica-se, provavelmente, a presença de ZrON, necessitando realizar novas técnicas para a comprovação do oxinitreto.

A análise da camada nitretada por difração de raios X, juntamente com a avaliação detalhada por espectroscopia Raman, sinalizam que esta camada é composta de: a) t-ZrO₂, zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria, b) c-ZrO₂, zircônia cúbica parcialmente estabilizada com nitrogênio e ítria, c) ZrON, oxinitreto de zircônio com estrutura cristalina cúbica e razão O/N variável e porventura, d) ZrN, nitreto de zircônio.

Os perfis de concentração de N e O analisados por GD-OES apontam que, estes elementos se encontram próximos da superfície, difundindo em profundidade, com quantidade de N e O apreciáveis e variáveis. Sugerindo a formação de oxinitreto de zircônio de composição variante nesta região. Reforçando a ideia que a razão O/N influencia diretamente nas propriedades mecânicas da camada nitretada a plasma. Os resultados de dureza, abaixo do relatado na literatura [48,51] e os resultados do módulo de elasticidade, um pouco superiores ao da zircônia (205 GPa) [87], deixam claro que a concentração de nitrogênio ainda é pequena, possivelmente devido a baixa

substituição dos íons de O^{2-} pelos íons de N^{3-} originando as vacâncias desejadas na rede cristalina.

As amostras nitretadas no forno de indução, caracterizadas por RBS e relacionadas com a simulação através do programa SIMNRA, destacam a existência dos elementos presentes no substrato e confirma a presença do elemento nitrogênio, porém em quantidade reduzida, demonstrando que mesmo com temperaturas elevadas, superiores a 800 °C, favoráveis a nitretação, que promovem alta taxa de dissociação e ionização das espécies moleculares que compõem o plasma (N_2 e H_2), ainda necessita de maiores ajustes, principalmente na manutenção da pressão para níveis menores e um melhor confinamento do plasma sobre a pastilha de zircônia.

Comparando os dois métodos de nitretação a plasma gerado por radiofrequência, de maneira geral, o primeiro método (câmara de nitretação) utilizando temperaturas menores, com intervalos de tempo maiores, apresentou melhores resultados do que as amostras nitretadas através do segundo método (forno de indução eletromagnética). Durante o percurso deste trabalho verificou-se a necessidade de aperfeiçoamentos nos dois métodos, relacionados à: controle da pressão, uso da radiofrequência, mudança do porta-amostra, maior densidade de plasma, controle apurado da temperatura, proporcionando uma continuidade natural da pesquisa, realizando investigações semelhantes às aqui descritas, principalmente associadas ao uso do forno de indução eletromagnética, que revelou-se um método inovador, sem ter sido encontrado na literatura publicações relatando trabalho análogo.

Outro fator que inicialmente não estava previsto foi a presença significativa do elemento alumínio, detectado na análise por GD-OES e RBS, do mesmo modo que, na análise por EDS mostra a presença do elemento silício. Abrindo caminho para outras investigações não realizadas neste trabalho, a fim de descobrir como e com quem estes elementos se ligam na rede cristalina, bem como saber realmente de que forma o nitrogênio está vinculado ao substrato de zircônia.

CAPÍTULO 6 - Perspectivas Futuras

Para a câmara de nitretação:

- Medir a temperatura da amostra de 3Y-PSZ durante a nitretação de forma mais acurada, usando um pirômetro óptico numa janela de quartzo lateral.

Para o forno de indução:

- Controlar a pressão inicial e a pressão de trabalho para níveis menores, propondo um maior ajuste nas vedações dos O-rings localizados no tubo de quartzo.
- Promover o confinamento mais preciso do plasma sobre a amostra de 3Y-PSZ, para que as espécies excitadas e íons favoreçam a nitretação.

Para ambos os processos de nitretação:

- Usar um porta-amostra de zircônia e não de alumina para produzir o efeito de cátodo oco, a fim de evitar a presença do elemento alumínio nas superfícies das amostras de 3Y-PSZ nitretadas.
- Determinar de que forma os elementos estão ligados aos outros átomos, principalmente saber se o nitrogênio está substituindo o oxigênio ou encontrando-se de forma intersticial na rede cristalina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Junior, C.A. Nitretação a plasma – fundamentos e aplicações. Editora EDUFRN, p. 5-6, 2001.
2. Ivanov, L.I.; Komissarov, A.P.; Machlin, N.A.; Poliakov, V.A. Materials surface modification by reactive gas-ion bombardment: low –energy irradiation. v. 43, p. 955-999, 1992.
3. Shohet, J.L. IEEE Transactions on plasma science. v. 19, p. 725-735, 1991.
4. Delachaux, T.; Hollenstein, Ch.; Lévy, F.; Verdon, C. Nitriding of tetragonal Zirconia in a high current d.c. plasma source. Thin Solid Films, v.425, p.113-116, 2003.
5. Matzke, H.J. Application of ion beam techniques to solid state physics and technology of nuclear materials. Journal. of Nuclear Materials, v.136, p.143-153, 1985.
6. Santos, C.A. Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços - carbono implantados com nitrogênio. Porto Alegre, 1987. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande. do Sul.
7. Kurney, A.S.W.; Mohan, R.M.; Mallya, R.M. Nitriding of steels - an overview. In: GUPTON, P.S.,ed. The heat treating source book, Metals Park, ASM, p. 127-133, 1986.
8. Kovacs, W.L. Comercial and economic trends in ion nitriding/carburizing; In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION NITRIDING/CAR-BURIZING, 2, Cincinnati, 1989. Proceedings. Materials Park, ASM International, p.5-17, 1989.
9. Grün, R.; Günther, H-J. Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits. Materials Science and Engineering, v.A140, p.435-441, 1989.
10. Prengel, H.G.; Pfouts, W.R.; Santhenam, A.T. State of the art in hard coatings for carbide cutting tools. Surface & Coatings Technology, v. 102, p. 183-190, 1998.

11. Jianxin, D.; Jianhua, L.; Jinlong, Z.; Wenlong, S.; Ming, N. Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining process. *Wear*, v. 264, p. 298-307, 2008.
12. Lucchese, M.M. Nucleação e crescimento de filmes de diamante em substratos de zircônia parcialmente estabilizada. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
13. Heuer, A.H.; Hobbs, L.W. *Science and Technology of Zirconia*. v.3, Columbus: American Ceramic Society, 1981.
14. Stevens, R. *Zirconia and Zirconia ceramics*. Twicheham: Magnesium Elektron, 1986.
15. Steele, B.C.H. Oxigen íon conductors and their technological applications, *Materials Science and Engineering*, v. B13, p.79-87, 1992.
16. Osborne, J.J.; Harris, I.L.; Roberts, G.T.; Chambers, A.R. Satellite and rocket-borne atomic oxygen sensors techniques, *Reviews Scientific Instruments*, v. 72, n. 11, p. 4025-4041, 2006.
17. Yoshimura, H.N.; Molisani, A.L.; Narita, N.E.; Gonçalves, M.P.; de Campos, M.F. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos de sistema MgO-Y₂O₃-CaO, *Cerâmica*, v. 53, p. 116-132, 2007.
18. Chevalier, J.; Gremillard, L. Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 7, p. 1245-1255, 2009.
19. Kathuria, Y.P. Physical aspects of laser nitriding of yttria stabilized t-zirconia, *Applied Surface Science*, v. 254, p. 937-941, 2007.
20. Chiang, Y.M.; Birnie III, D.; Kingery, W.D. *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, Jonh Wiley & Sons – MIT, 1997.
21. Deghenghi, G.; Chung, T.-J.; Sergo, V. Raman investigation of the nitridation of yttria-stabilized tetragonal zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, p. 169-173, 2003.

22. University of Cambridge. Disponível em http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php. Acesso em 20/07/2014.
23. Inovação Tecnológica. Disponível em <http://www.inovacaotecnologica.com.br/mapa.html>. Acesso em 20/07/2014.
24. Milani; R. Nitretação a plasma de zircônia parcialmente estabilizada. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2009.
25. Kalss, W.; Reiter, A.; Derflinger, V. Gey, C. Endrino, J.I. Modern coatings in high performance cutting applications. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 24, p. 399-404, 2006.
26. Klocke, F.; Krieg, T. Coated tools for metal cutting features and applications. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, v.48, p. 515-525, 1999.
27. Ducros, C.; Benevent, V.; Sanchette, F. Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools. *Surface & Coatings Technology*, v. 163-164, p. 681-688, 2003.
28. Sokovic, M.; Bahor, M. On the inter-relationships of some machinability parameters in finish machining with cermet TiN (PVD) coated tools. *Journal of Materials Processing*, v. 78, p. 163-170, 1998.
29. Sahin, Y.; Sur, G. The effect of Al₂O₃, TiN and Ti(C,N) based CVD coatings on tool wear in machining metal matrix composites. *Surface & Coatings Technology*, v. 179, p. 349-355, 2004.
30. Fenske, G.R. Nitride and carbide coatings for high speed steel cutting tools. *Tribology Transactions*, v. 32, p. 339-345, 1989.
31. Jindai, P.C.; Santhanam, A.T.; Schleinkofer, U.; Shuster, A.F. Performance of PVD TiN, TiCN and TiAlN coated cemented carbide tools in turning. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 17, p. 163-170, 1999.
32. Harris, S.G.; Doyle, E.D.; Vlasveld, A.C. Influence of chromium content in the dry machining performance of cathodic arc evaporated TiAlN coatings. *Wear*, v. 254, p. 589-596, 2003.

- 33.** Pilloud, D.; Dehlinger, A.S.; Pierson, J.F. Roman, A.; Pichon, L. Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics. *Surface & Coatings Technology*, v. 174-175, p. 338-344, 2003.
- 34.** Tavares, C.J.; Rebouta, L.; Almeida, B.; Bessa, J.; Sousa, J. Deposition and characterization of multilayered TiN/ZrN coatings. *Thin Solid Films*, v. 317, p. 124-128, 1998.
- 35.** López, G.; Staia, M.H. High-temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 2092-2099, 2005.
- 36.** Brugnoli, C.; Lanza, F.; Müller, R.; Parnisari, E.; Stroosnijder, M.F. Evaluation of the wear resistance of ZrN coatings using thin layer activation. *Surface & Coatings Technology*, v. 100-101, p. 23-26, 1998.
- 37.** Ramos, H.J.; Valmoria, N.B. Thin-film deposition of ZrN using a plasma sputter-type negative ion source. *Vacuum*, v. 73, p. 549-554, 2004.
- 38.** Atar, E.; Sabri Kayali, E.; Cimenoglu, H. Sliding wear behavior of ZrN and (Zr, 12 wt% Hf) N coatings. *Tribology International*, v. 39, p. 297-302, 2006.
- 39.** Bukle, E.; Krempel-Hesse, J.; Maidhof, H.; Schussler, H. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance. *Surface & Coatings Technology*, v. 112, p. 108-113, 1999.
- 40.** Niyomsoan, S.; Grant, W.; Olson, D.L.; Mishra, B. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, v. 415, p. 187-194, 2002.
- 41.** Reddy, G.L.N.; Ramana, J.V.; Kumar, S.; Kumar, S.V.; Raju, V.S. Investigations on the oxidation of zirconium nitride films in air by nuclear reaction analysis and backscattering spectrometry. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 7230-7237, 2007.
- 42.** Auger, M.A.; Araiza, J.J.; Falcony, C.; Sánchez, O.; Albella, J.M. Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique, *Vacuum*, v. 81, p. 1462-1465, 2007.

43. Ariza, E.; Rocha, L.A.; Vaz, F.; Cunha, L.; Ferreira, S.C.; Carvalho, P.; Rebouta, L.; Alves, E.; PH. Goudeau; Rivière, J.P. Corrosion resistance of ZrN_xO_y thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 469-470, p. 274-281, 2004.
44. Caruzo, R.; Gómez, B.J.; De Sanctis, O.; Feugas, J.; Díaz-Parralejo, A.; Sánchez-Bajo, F. Ion nitriding of zirconia coated on stainless steel: structure and mechanical properties. *Thin Solid Films*, v. 468, p. 142-148, 2004.
45. Cheng, Y.-B.; Thompson, D.P. Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, p. 683-688, 1993.
46. Vaz, F.; Carvalho, P.; Cunha, L.; Rebouta, L.; Moura, C.; Alves, E.; Ramos, A.R.; Cavaleiro, A.; PH. Goudeau; Rivière, J.P. Property change in ZrN_xO_y thin films: effect the oxygen fraction and bias voltage. *Thin Solid Films*, v. 469-470, p. 11-17, 2004.
47. Mohamed, S.H.; El- Rahman, A.M.A.; Armed, M.R. Investigation of zirconium oxynitride thin films deposited by reactive pulsed magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, p. 7057-7062, 2007.
48. Huang, J.-H.; Chang, K.-H.; Yu, G.-P. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZrN_xO_y thin films on Si by ion plating. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p.6404-6413, 2007.
49. Chieh, Y.-C.; Lo, W.-Z.; Lu, F.-H. Microstructure evolution of ZrN films annealed in vacuum. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 3336-3340, 2006.
50. Chan, M.-H.; Wu, P.-L.; Lu, F.-H. Preparation of ZrN_xO_y films by magnetron sputtering using air a reactive gas. *Thin Solid Films*, v. 518, p. 7300-7303, 2010.
51. Milani, R.; Cardoso, R.P., Belmonte, T.; Figueroa, C.A.; Perottoni, C.A.; Zorzi, J.E.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R. Nitriding of yttria-stabilized Zirconia in atmospheric pressure microwave plasma. *Journal of Materials Research* v. 24, p. 2021-2028, 2009.
52. Instituto de Física Gleb Watahchin – Unicamp. Disponível em: http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/PlasmaLIITS/introducao_a_nitretacao.htm. Acesso em 21/07/2014.

- 53.** Edenhofer, B. Physical and metallurgical aspects of ionnitriding. Heat Treatment of Metals. v. 1, p. 23-28, 1974.
- 54.** Aguzzoli, C. Avaliação das propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de VC, Si₃N₄ e TiN/Ti. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- 55.** Howatson, A.M. Descargas electricas en gases. Urmo. Madrid, p. 198, 1965.
- 56.** Ahmed, N.A.G. Ion plating thecnology. Wiley. New York, p. 171, 1987.
- 57.** Petitjean, L.; Ricard, A. Emission spectroscopy study of N₂ – H₂ glow discharge of metal surface nitriding. Journal of Physics D: Applied Physics. v. 17, p. 919-929, 1984.
- 58.** Kurney, A.S.W.; Mohan, R.M.; Nitriding of steels – an overview. In: Gupton, P.S., ed. The heat treating source book. Metals Park. p. 127-133, 1986.
- 59.** Hewitt, P.G. Física Conceitual. Bookman, Porto Alegre, 2002.
- 60.** Urquiza, J.A.; Ormaza, J.L.A. Hornos de industriales de induccion. MacGraw-Hill, Espanha, 1995.
- 61.** Richie's Tesla coil web Page. Disponível em: <http://www.richieburnett.co.uk>. Acesso em 05/08/2014.
- 62.** Feder, A.; Alcalá, J.; Llanes, L.; Anglada, M. Microstructure, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP. Journal of European Ceramic Society, v. 23, p. 2955-2962, 2003.
- 63.** Lerch, M. Nitridation of zirconia. Journal American Ceramic Society, v. 79, p. 2641-2644, 1996.
- 64.** Chung, T.-J.; Lee, J.-S.; Kim, D.-Y. Surface nitridation of yttria-doped tetragonal Zirconia polycrystals (Y-TZP): microstructural evolution and kinetics. Journal of the American Ceramic Society, v. 82, p. 3193-3199, 1999.
- 65.** Chung, T.-J.; Lee, J.-S.; Kim, D.-Y.; Kim, G.-H.; Song, H. Morphology and phase stability of nitrogen-partially stabilized Zirconia (N-PSZ). Journal of the American Ceramic Society, v.84, p. 172-178, 2001.

- 66.** Sharma, R.; Naedele, D.; Schweda, E. In situ studies of nitridation of Zirconia (ZrO_2). *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 4014-4018, 2001.
- 67.** Kathuria, Y.P. Laser surface nitriding of yttria stabilized tetragonal zirconia. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 5865-5869, 2007.
- 68.** Fu, B.; Gao, L. Synthesis of nanocrystalline zirconium nitride powders by reduction-nitridation of zirconium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, p. 696-698, 2004.
- 69.** Yamamura, H.; Yamamoto, M.; Kakinuma, K. Synthesis of ZrN thin film by a new carbothermal nitridation method of sol-gel derived ZrO_2 . *Journal of Ceramic Society of Japan*, v. 113, p. 458-461, 2005.
- 70.** Valle, J.; Mestra, A.; Anglada, M. Thermal stability in air of surface nitride 3Y-TZP. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, p. 1015-1025, 2011.
- 71.** Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em: <http://www.abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas> Acesso em 25/07/13.
- 72.** Baránková, H.; Bárdos, L. Hollow cathode and hybrid plasma processing. *Vacuum*. v. 80, p. 688-692, 2006.
- 73.** Baránková, H.; Bárdos, L. Hollow cathode atmospheric pressure plasma sources for surface treatment. *Surface & Coatings Technology*. v.174-175, p. 63-67, 2003.
- 74.** Baguer N.; Bogaerts, A.; Gijbels, R. Hybrid model for a cylindrical hollow cathode glow discharge and comparison with experiments. *Spectrochimica Acta Part B*. v. 57, p. 311-326, 2002.
- 75.** Brundle, C.R.; Evans Jr., C.A.; Wihon, S.; *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*; Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992.
- 76.** Krug, C.; Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre , 2000.
- 77.** Stedile, F.C.; Filmes finos de óxido de estanho: efeito da implantação iônica e de ambientes oxidantes e redutores. 1990. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- 78.** Conselho Regional de Química – IV Região. Disponível em : http://www.crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf. Acesso em 15/09/2014.
- 79.** University of Maryland. Disponível em: <http://www.chem.umd.edu/sharedinstrumentation/surface-analysis-center/>. Acesso em 15/09/2014.
- 80.** Rodrigues, A. D.; Galzerani, J.C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementariedades. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, p. 4309-4318, 2012.
- 81.** Hess, C.; Lunsford, J.H. Mechanism for NO₂ storage oxide supported on magnesium oxide studied by in situ Raman spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B, v. 106, p. 6358-6360, 2002.
- 82.** Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, New York, NY, 3ª edição, p.133, 1986.
- 83.** Rodrigues, A.D. Análise por espectroscopia Raman ressonante de pontos quânticos auto-organizados de Ge/Si, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- 84.** Hübler, R.; Revestimentos protetores com filmes finos e multicamadas de Ti/TiN. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- 85.** Cullity, B. D.; Stock, S. R.; Elements of X-Ray diffraction; 3 ed., Prentice Hall, 2001.
- 86.** Percharsky, V. K.; Zavalij, P. Y.; Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials; New York: Springer, 2005.
- 87.** Callister, W. D. Materials Science and Engineering: An Introduction, 7 ed., John Wiley & Sons Canada, Limited, 2007.
- 88.** ASM International & Handbook committee. ASM Handbook. Materials Characterization. ASM International, v. 10, 1992.
- 89.** Weiss, Z., Marshall, K.; Elemental depth profiling of coated and surface modified materials by GD-OES: hard coatings on cutting tools, Thin Solid Film, v. 308-309, p. 382-388, 1997.
- 90.** Rocha, A.; Influência do estado superficial prévio na nitretação a plasma do aço AISI M2. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

- 91.** Barisone, E. La décharge luminescente comme outil analytique. Influence du taux d'émission d'électrons secondaires sur ses caractéristiques. 2011. at <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00630511>
- 92.** Suzuki, S.; Kakita, K. A comparative study of GDOES, SIMS and XPS depth profiling of thin layers on metallic materials, *Journal of Surface Analysis*, v. 12, p. 174-177, 2005.
- 93.** Fischer-Cripps, A.C. *Nanoindentation*. Springer 2004.
- 94.** Dedavid, B.A.; Gomes, C.I.; Machado, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- 95.** Wrba, J.; Lerch, M. Phase relationships in the ZrO₂-rich part of systems Y-Zr-N-O, Ca-Zr-N-O and Mg-Zr-N-O up to temperatures of 1150°C, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1787-1793, 1998.
- 96.** Ortiz, A.L.; Díaz-Parralejo, A.; Borrero-López, O.; Guiberteau, F. Effect of ion nitriding on the crystal structure of 3 mol% Y₂O₃-doped ZrO₂ thin-films prepared by the sol-gel method. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 6018-6021, 2006.
- 97.** Gómez, B.J.; Caruzo, R.; Nachez, L.; Díaz-Parralejo, J.; Feugeas, J.; de Sanctis, O. Influence of ion nitriding process on the properties of zirconia coating deposited on stainless steel. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, p. 1000-1003, 2006.
- 98.** Mazzoni, A.D.; Aglietti, E.F. The formation of ZrX (O-N-C) phase by the carbonitriding of zircon at high temperatures. *Materials Chemistry and Physics*, v. 65, p.166-172, 2000.
- 99.** Mazzoni, A.D.; Conconi, M.S. Study of carbonitriding reactions of Zirconia. Synthesis of Zr(C,N,O) phases and β -type zirconium oxynitrides. *Ceramics International*, v. 30, p. 23-29, 2004.
- 100.** SIMNRA Home Page. Disponível em: <http://www.simnra.com>. Acesso em 10/10/2014.
- 101.** Caruso, R.; Diaz-Parralejo, A.; Guiberteau, F.; Miranda, P. Controlled preparation and characterization of multilayer sol-gel zirconia dip-coatings. *Journal of Materials Research*. v.16, p. 2391-2398, 2001.

102. Diaz-Parralejo, A.; Caruso, R.; Ortiz, A.L.; Guiberteau, F. Densification and porosity evaluation of ZrO₂-3 mol.% Y₂O₃ sol-gel thin films. *Thin Solid Films*. v. 458, p. 92-97, 2004.

103. Oliver, W.C.; Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. v.7, p. 1564-1583, 1992.

104. Török, E.; Perry, A.J.; Chollet, L.; Sproul, W.D. Young's modulus of TiN, TiC, ZrN, and HfN. *Thin Solid Films*. v. 153, p. 37-43, 1987.

105. Beake, B.D.; Smith, J.F.; High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials, *Philosophical Magazine A*. v. 82, p. 2179-2186, 2002.

106. Leyland, A.; Matthews, A.; On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior, *Wear*, v. 246, p. 1-11, 2000.

107. Singh, A.; Kuppusami, P.; Khan, S.; Sudha, C.; Thirumurugesan, R.; Rameshan, R.; Divakar, R.; Mohandas, E. Dash, S.; Influence of nitrogen flow rate on microstructural and nanomechanical properties of Zr-N thin films prepared by pulsed DC magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, v. 280, p. 117-123, 2013.