



# REVESTIMENTOS PROTETORES DE NITRETO DE ZIRCÔNIO<sup>1</sup>

*Daiane Roman<sup>2</sup>  
Cintia Lugnani Gomes de Amorim<sup>3</sup>  
Gabriel Vieira Soares<sup>4</sup>  
Carlos Alejandro Figueroa<sup>4</sup>  
Israel Jacob Rabin Baumvol<sup>4</sup>  
Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso<sup>4</sup>*

## Resumo

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

**Palavras-chave:** Nitreto de zircônio; Revestimentos duros; PVD.

## ZIRCONIUM NITRIDE HARD COATINGS

### Abstract

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

**Key words:** Zirconium nitride; Hard coatings; PVD.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

<sup>2</sup> *Mestranda do Programa de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul – RS.*

<sup>3</sup> *Dra. Pós-doutoranda do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul – RS.*

<sup>4</sup> *Dr. Professor do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul – RS.*

## 1 INTRODUÇÃO

Dos materiais aplicados como revestimento protetor, o nitreto de zircônio (ZrN) ocupa lugar de destaque por ser um material refratário, possuir elevada dureza, alta resistência frente à corrosão e a abrasão, além de possuir alta estabilidade térmica. Além disso, o ZrN apresenta boa condutividade térmica e elétrica, excelente biocompatibilidade e por isso pode ser aplicado inclusive como revestimento sobre biomateriais.<sup>(1,2)</sup> Devido ao interesse nesse material, vários métodos têm sido usados para produzi-lo. Dentre as técnicas utilizadas destaca-se a deposição física de vapor (PVD) por ser uma tecnologia estabelecida para obter diferentes revestimentos superficiais.<sup>(3)</sup> A deposição de filmes finos de ZrN por PVD com *reactive magnetron sputtering*<sup>1</sup> pode ser realizada com um alvo de zircônio em atmosfera de baixa pressão de nitrogênio e argônio, de modo que filmes finos com composição e estequiometria controlados podem ser depositados em diferentes substratos. Porém, as propriedades dos filmes de ZrN estão diretamente ligadas às condições de deposição, dentre elas, a pressão parcial do gás nitrogênio, o tempo de deposição e a temperatura do substrato. A composição e a estequiometria do filme também afeta suas propriedades mecânicas e tribológicas, de modo que um controle apurado nos parâmetros de deposição é necessário.

O substrato onde se deposita o revestimento exerce papel decisivo na aplicação do material. Nesse sentido, o titânio puro e suas ligas se mostram materiais de grande interesse por serem amplamente usados como biomateriais em implantes devido às suas baixas densidades, boa resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas.<sup>(3,4)</sup> Contudo, apesar de sua resistência a corrosão, quando em contato com ambientes biológicos no qual possuem íons de Cloro, pode ocorrer à dissolução das camadas de óxidos presentes na superfície, resultando na liberação de íons nocivos ao corpo humano, comprometendo assim a biocompatibilidade da prótese.<sup>(1,5)</sup>

Estudos mais recentes apontam para o uso de técnicas de tratamento de superfícies, como alternativa para formar uma barreira na superfície do biomaterial, que impeça a liberação de íons nocivos ao corpo humano.<sup>(6)</sup> Nesse sentido, com a intenção de modificar as propriedades superficiais deste material, de modo a diminuir ou evitar totalmente a liberação dos íons nocivos foram produzidos filmes finos nanométricos de ZrN por deposição física de vapor. Foi estudada a influência da pressão parcial do gás nitrogênio, do tempo e da temperatura de deposição, nas propriedades da superfície.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

As amostras de Ti após cortadas foram lixadas em diversas granulometrias e posteriormente polidas com alumina em suspensão de 0,1 µm e 0,05 µm. Em seguida as amostras foram limpas com acetona em banho ultrassônico por 30 min. As deposições dos filmes de ZrN foram feitas em um equipamento de pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*), via técnica PVD. Para sintetizar os filmes ZrN, primeiro foi feito vácuo na câmara em uma pressão de base  $6,3 \times 10^{-7}$  mbar, em seguida foram introduzidos gases Ar e N<sub>2</sub>. Foi utilizado um alvo de Zr, situado a 12,0 cm da amostra. O Ar tem a função de remover, átomos ou moléculas da superfície de um sólido (alvo Zr) através do impacto de partículas

---

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



energéticas. Os átomos do alvo são então ionizados no plasma os quais reagem com os íons de nitrogênio presente no plasma e acelerados em direção ao substrato onde ocorre a deposição do filme.<sup>(7)</sup> Na Tabela 1 são mostrados os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho.

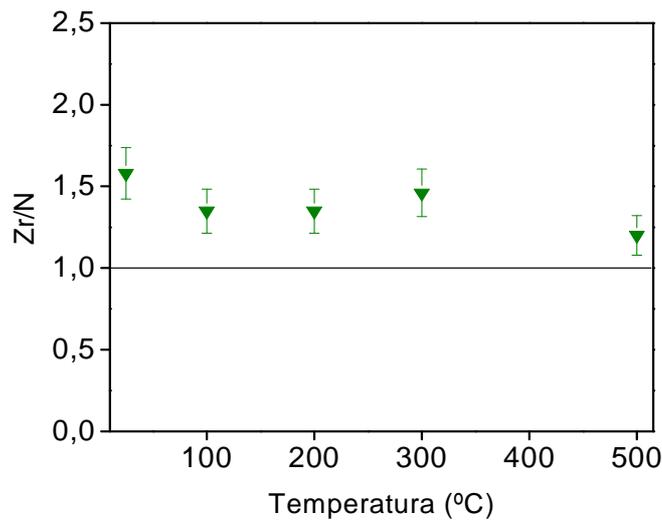
**Tabela 1.** Parâmetros de deposição utilizados no processo PVD

Potência DC (W)	100
Pressão parcial de Ar (mbar)	$3,0 \times 10^{-3}$
Pressão parcial de N <sub>2</sub> (mbar)	$1,7 \times 10^{-2} - 5,0 \times 10^{-3}$
Temperatura (°C)	25 – 500
Tempo de deposição (min.)	10 – 80

Após a preparação as amostras foram retiradas para análise microestrutural. Para isso foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SM – 550, com sonda para análise química e um difratômetro de raios-X (DRX) da marca Shimadzu, modelo D-6000. Também foi analisado o estado químico dos elementos Zr, N e O na superfície dos filmes. Para isso foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons gerados por raios X (XPS). Para a análise elementar quantitativa, foi utilizada a espectrometria por espalhamento Rutherford (RBS). Nessas análises, os filmes finos de nitreto de zircônio foram depositados sobre substratos de carbono, permitindo estimar a razão estequiométrica Zr/N no filme. A dureza dos filmes foi investigada utilizando-se ensaios de nanoindentação e a resistência à corrosão foi estudada pela técnica de polarização potenciodinâmica, em solução AFNOR S90-701 simulando fluido biológico.

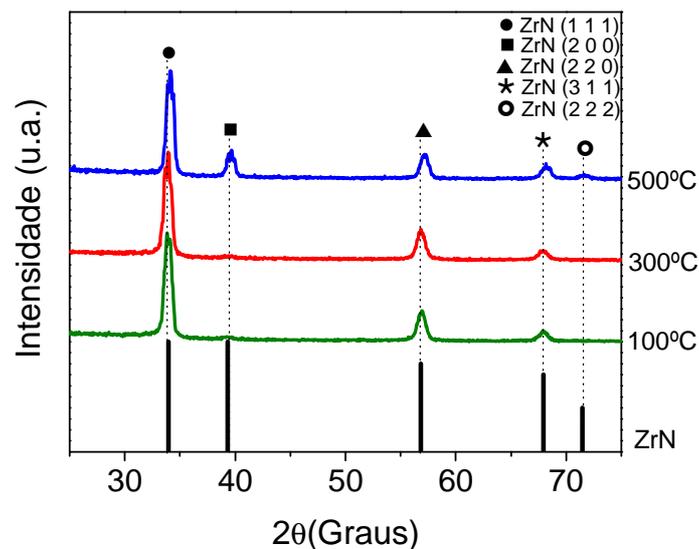
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades mecânicas, químicas, tribológicas e estrutural dos revestimentos obtidos são dependentes da composição e da estequiometria. Da literatura, sabe-se que o ZrN estequiométrico é o que possui as melhores propriedades de dureza, com dureza de 15 GPa.<sup>(8)</sup> Buscando a formação de filmes de ZrN estequiométrico, foram preparadas várias amostras variando-se a pressão parcial de N<sub>2</sub>, o tempo e a temperatura de deposição. Com base nas medidas de estequiometria dos filmes, determinou-se a melhor condição de preparação com pressão parcial de N<sub>2</sub>  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar, tempo de 60 minutos e temperatura em torno de 500°C. Na Figura 1 podem-se observar os valores da razão Zr/N, nas amostras depositadas mantendo-se fixos o tempo de 60 min e a pressão parcial de N<sub>2</sub> de  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar, alterando somente a temperatura do substrato que varia de 25°C a 500°C. Observa-se que apenas para a amostra depositada a 500°C a razão Zr/N se aproxima do valor 1, indicando maior estequiometria.



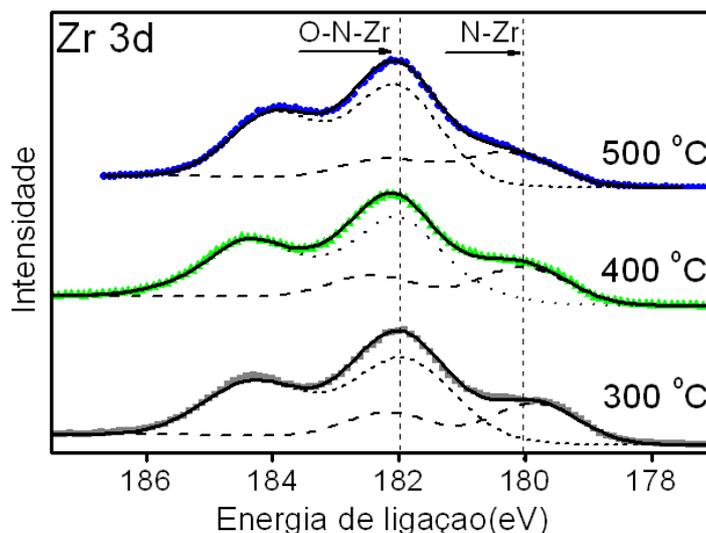
**Figura 1:** Razão de Zr/N em função da temperatura.

A estrutura cristalina dos filmes de ZrN foi determinada por difração de raios X, realizada com incidência rasante de  $0,6^\circ$ . Foi utilizado como referência o padrão de difração de raios X de ZrN do arquivo 2956 JCPDS-ICDD no qual possui uma estrutura cúbica. A Figura 2 apresenta os difratogramas dos filmes de ZrN obtidos variando-se a temperatura de deposição. Pode-se observar uma diminuição na intensidade dos picos (111) com o aumento da temperatura de deposição dos filmes. Com o aumento da temperatura a densidade dos átomos nesse plano diminui.<sup>(9)</sup> Os picos (200) são característicos somente em temperaturas acima de  $500^\circ\text{C}$ ,<sup>(10)</sup> isso ocorre porque em maiores temperatura a mobilidade atômica é maior, com isso os átomos começam a ocupar espaços que antes não eram ocupados.



**Figura 2:** Difratogramas de raios X para os filmes de ZrN.

A formação de ZrN pode ser confirmada por análise de XPS. A Figura 3 mostra os espectros típicos de XPS para a faixa de energia dos fotoelétrons 3d do Zr nos filmes de ZrN depositados em diferentes temperaturas. Pode ser observada a presença de dois dubletos. O pico localizado em 179,6 eV é atribuído a ligação entre Zr e N na forma de ZrN, já o pico em 181,9 eV é atribuído à ligação entre Zr, N e O na forma de oxinitretos de zircônio. Também se observa que com o aumento da temperatura do substrato durante a deposição, há um favorecimento na formação de ZrN. A presença de oxigênio na superfície dos filmes de ZrN é razoável, uma vez que, termodinamicamente, o Zr prefere ligar-se com o oxigênio do que com o nitrogênio.<sup>(1)</sup>



**Figura 3:** Espectros de XPS da região do fotoelétron do Zr 3d com diferentes temperaturas.

As amostras de Ti com e sem recobrimento de ZrN, foram submetidas a testes de corrosão por polarização potenciodinâmica em solução AFNOR S90-701 simulando fluido biológico, com o objetivo de verificar a resistência do filme contra corrosão. A Figura 4 apresenta a variação da densidade de corrente de corrosão em função do potencial de polarização aplicado. Quanto maior a temperatura de deposição dos filmes maior o potencial de corrosão e menor a densidade de corrente dos filmes. Estes resultados indicam que os revestimentos de ZrN/Ti depositados pelo método de PVD podem efetivamente melhorar as propriedades de resistência a corrosão, se comparado ao titânio sem revestimento.

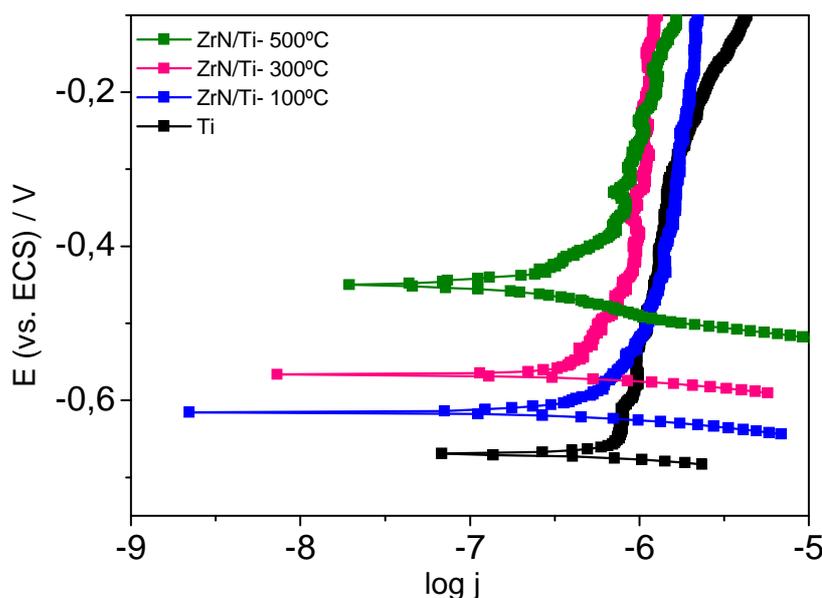


Figura 4: Curvas de polarização potenciodinâmicas para o Ti sem e com revestimentos de ZrN .

#### 4 CONCLUSÕES

Os picos de difração de raios X confirmam a presença de ZrN, ocorrendo aumento na intensidade dos picos (200) com o aumento da temperatura. Esse comportamento está associado ao aumento da densidade de átomos nesses planos cristalinos. Os filmes depositados sobre os substratos apresentaram a presença de oxigênio, ligando-se com o Zr e o M, como mostrou a análise de XPS. Maior estequiometria foi obtida com filmes depositados a maiores temperaturas. Nas amostras submetidas a testes de corrosão em fluido biológico, verificou-se que quanto maior a temperatura usada na deposição dos filmes maior a resistência a corrosão. Esses resultados também mostram que os revestimentos de ZrN depositados por PVD podem melhorar efetivamente as propriedades anticorrosivas do titânio.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem as agências CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Cheng, Y. and Zheng, Y. F., *A Study of ZrN/Zr Coatings Deposited on NiTi Alloy by PIIID Technique*. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, 34(4): p. 1105-1108. 2006.
- 2 Delachaux, T. H., Ch. Levy, F. Verdon, C., *Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source*. **Thin solid films**, 425: p. 113 - 116. 2003.
- 3 Heinrich, S. S., S. Hirsch, D. Gerlach, J.W. Manova, D. Assmann, W. Mandl, S., *Comparison of ZrN and TiN formed by plasma based ion implantation e deposition*. **Surface e Coatings Technology**, 202: p. 2310-2313. 2008.
- 4 Conforto, E. A., B. O. Salito, A. Crestou, C. Caillard, D., *Rough surfaces of titanium and titanium alloys for implants and prostheses*. **Materials science and Engineering C**, C 24: p. 611 - 618. 2004.



- 5 Zheng, Y. F. L., D. Liu, X.L. Li, L., *Enhanced corrosion resistance of Zr coating on biomedical TiNi alloy prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. Applied Surface Science*, 255: p. 512 - 514. 2008.
- 6 Chu, P. K., *Enhancement of surfaces properties of biomaterials using plasma-based technologies Surface e Coatings Technology*, 201: p. 8076 - 8082. 2007.
- 7 Wasa, K. K., M. Adachi, H., **Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**, Norwich: William Andrew. 531. 2004.
- 8 T. Delachaux, C. Hollenstein, F. Levy, and C. Verdon: Nitriding of tetragonal zirconia in a high current D.C. plasma source. *Thin Solid Films* 425, 113 (2003).
- 9 Manaila, R., Biro, D., Devenyi, A., Fratiloiu, D., Popescu, R., Totolici, J.E., *Structure of nitride film hard coatings prepared by reactive magnetron sputtering. Applied Surface Science*, 134: p. 1-10. 1998.
- 10 Chieh, Y. C. L., W. Z. Lu, F. H., *Microstructure evolution of ZrN films annealed in vacuum. Surface e Coatings Technology*, 200: p. 3336 - 3340. 2006.