

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZrN DEPOSITADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS

*Daiane Roman*¹

*Juliane Bernardi*²

*Cintia Lugnani Gomes de Amorim*³

*Carlos Alejandro Figueroa*⁴

*Israel Jacob Rabin Baumvol*⁵

*Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso*⁶

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). É 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 pelas técnicas de espectrometria por espalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia por fotoelétrons de raios X (XPS), difração de raios X (XRD) e ensaios de corrosão. Como esperado, as propriedades dos filmes finos de ZrN e as microestruturas variam com os parâmetros de deposição. Quanto maior a temperatura usada na deposição dos filmes maior a resistência contra a corrosão. Quando depositado sobre o titânio, os ensaios de corrosão mostram que os revestimentos de ZrN depositados por PVD pode efetivamente melhorar a resistência contra a corrosão.

Palavras-chave: Nitreto de zircônio; Revestimento PVD; Corrosão.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZrN THIN FILMS DEPOSITED AT DIFFERENT TEMPERATURES

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 is studied. Rutherford backscattering spectrometry (RBS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) techniques and corrosion experiments were performed to characterize the ZrN hard coatings. As expected, the ZrN films properties and microstructure changes according to the deposition parameters. The corrosion resistance increases with the temperature used in the films deposition. Corrosion tests show that ZrN coatings deposited by PVD onto titanium substrate can improve the corrosion resistance.

Key words: Zirconium nitride; PVD hard coating; Corrosion.

¹ Mestranda do Programa de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Cep 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brasil. E-mail: daiane_roman@yahoo.com.br

² Mestranda do Programa de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Cep 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brasil. E-mail: julicbernardi@yahoo.com.br

³ Dra. Pós-doutoranda do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Cep 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brasil. E-mail: clgamorim@ucs.br

⁴ Dr. Professor do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Cep 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brasil. E-mail: carlos.cafiguer@gmail.com

⁵ Dr. Professor do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Cep 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brasil. E-mail: israel@if.ufrgs.br

⁶ Dr. Professor do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, Cep 95070-560, Caxias do Sul, RS, Brasil. E-mail: rlobasso@ucs.br

I 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 à abrasão, além de possuir alta estabilidade térmica. Além disso, o ZrN apresenta boas condutividades térmica e elétrica, excelente biocompatibilidade e por isso pode ser aplicado inclusive como revestimento sobre biomateriais.^(1,2) 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.⁽³⁾ A deposição de filmes finos de ZrN por PVD com *reactive magnetron sputtering** 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 afetam suas propriedades mecânicas e tribológicas, de modo que é necessário um controle apurado nos parâmetros de deposição.

O substrato onde se deposita o revestimento exerce papel decisivo na aplicação do material. Nesse sentido, o titânio puro e suas ligas mostram-se materiais de grande interesse por serem amplamente usados como biomateriais em implantes devido às suas baixas massas específicas, boa resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas.^(3,4) Contudo, apesar de sua resistência à corrosão, quando em contato com ambientes biológicos contendo íons de cloro, pode ocorrer a dissolução das camadas de óxidos presentes na superfície do metal, resultando na liberação de íons nocivos ao corpo humano, comprometendo a biocompatibilidade do material.^(1,5)

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.⁽⁶⁾ Nesse sentido, com a intenção de modificar as propriedades superficiais desse material, de modo a diminuir ou evitar totalmente a liberação dos íons nocivos, foram depositados filmes finos nanométricos de ZrN sobre diferentes substratos usando-se a deposição física de vapor. Este trabalho estuda 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 titânio depois de 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 minutos. 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 os gases Ar e N₂. Foi utilizado um alvo de zircônio, situado a 12,0 cm da amostra. Nesse processo, o gás Ar tem a função de remover, átomos ou moléculas da superfície de um sólido (em nosso caso, um alvo de zircônio) através do impacto de partículas energéticas. Os átomos do alvo são ionizados e reagem com os íons de nitrogênio presente no plasma sendo então acelerados em direção ao substrato onde ocorre o crescimento do filme.⁽⁷⁾ Na Tabela I são mostrados os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho.

Tabela I. Parâmetros de deposição utilizados no processo PVD

Potência DC (W)	100
Pressão parcial de Ar (mbar)	$3,0 \times 10^{-3}$
Pressão parcial de N₂ (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 espectrômetro de energia dispersiva para análise química e um difratômetro de raios X (DRX) da marca Shimadzu, modelo D-6000. Também foi analisado o estado químico dos elementos zircônio, nitrogênio e oxigênio na superfície dos filmes, utilizando-se espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), em equipamento Omicron SPHERA usando radiação Mg-K α (1.253,6 eV), com um ângulo de 60° e uma resolução de energia de 0,9 eV. Para a análise elementar quantitativa, foi utilizada a técnica de espectrometria por espalhamento Rutherford (RBS), empregando-se um equipamento com acelerador Tandem, utilizando uma energia de 2,0 MeV com íons de He⁺ e ângulo de detecção de retroespalhamento de 165°. 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 usando-se ensaios de polarização potenciodinâmica, em solução AFNOR S90-701 simulando fluido biológico.

* Pulverização catódica magnetrônica reativa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades mecânicas, químicas, tribológicas e microestruturais 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.⁽²⁾ Buscando a formação de filmes de ZrN estequiométrico, foram preparadas várias amostras variando-se a pressão parcial de N_2 , 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_2 $0,5 \times 10^{-3}$ mbar, tempo de 60 minutos e temperatura em torno de 500°C . A Figura 1 apresenta os valores da razão Zr/N nas amostras depositadas, mantendo-se fixos o tempo de deposição em 60 minutos e a pressão parcial de N_2 em $0,5 \times 10^{-3}$ mbar, alterando-se somente a temperatura do substrato que variou de 25°C a 500°C . Observa-se que apenas para a amostra depositada a 500°C a razão Zr/N se aproxima da unidade, indicando maior estequiometria.

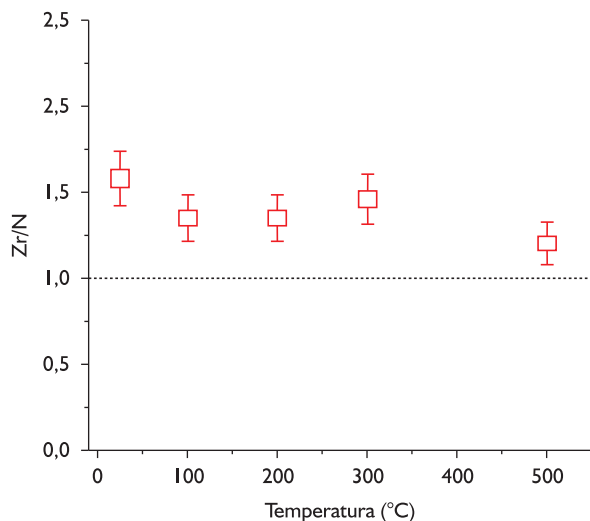


Figura 1. Razão de Zr/N em função da temperatura.

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. A Figura 2 apresenta os difratogramas dos filmes de ZrN obtidos variando-se a temperatura de deposição. Todos os picos são associados a uma única fase do ZrN. Observa-se um aumento na intensidade dos picos (200), (220) e (311), com o aumento da temperatura de deposição. Com 500°C de temperatura observa-se inclusive o aparecimento do pico (222), que não é notado em temperaturas menores. O aumento na intensidade desses picos está associado ao aumento na densidade dos átomos nesses planos cristalinos. Esse efeito está relacionado com o aumento da temperatura de deposição uma vez que a

movilidade atômica é maior quanto maior é a temperatura.⁽⁸⁾ Com isso, átomos começam a ocupar espaços que antes não eram ocupados. Além desse efeito, a temperatura influencia o processo de crescimento do filme de forma que os grãos crescem de maneira orientada.⁽⁹⁾ Essa orientação preferencial traduz-se em maior ou menor intensidade em alguns picos de difração no difratograma.

A Figura 3 mostra uma imagem do filme fino de ZrN depositado a 500°C por 60 minutos. A espessura obtida foi de aproximadamente 700 nm. O estado químico dos átomos que compõem a superfície do filme de ZrN pode ser estudado utilizando-se a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A Figura 4 mostra espectros típicos de XPS para a faixa de energia dos fotoelétrons 3d do Zr nos filmes de ZrN depositados em diferentes temperaturas. Tais espectros correspondem bem àqueles encontrados na literatura.⁽¹⁰⁾ Nos espectros da Figura 4, observa-se claramente um deslocamento de todos os picos para regiões de maior energia com o aumento da temperatura de deposição.

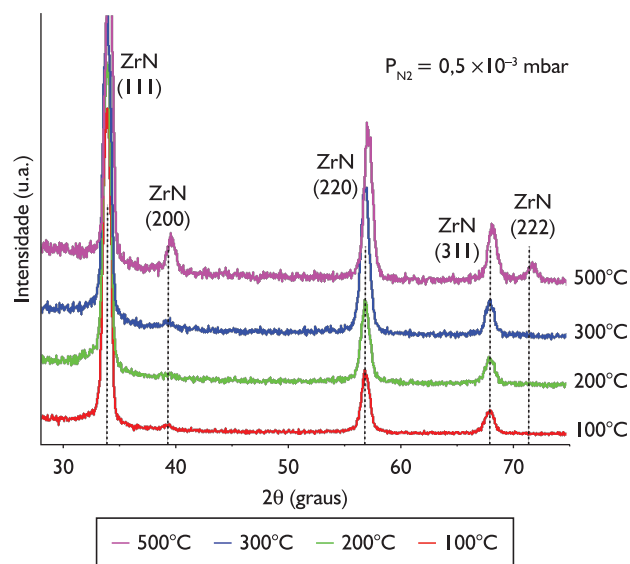


Figura 2. Difratogramas de raios X para os filmes de ZrN depositados em diferentes temperaturas.

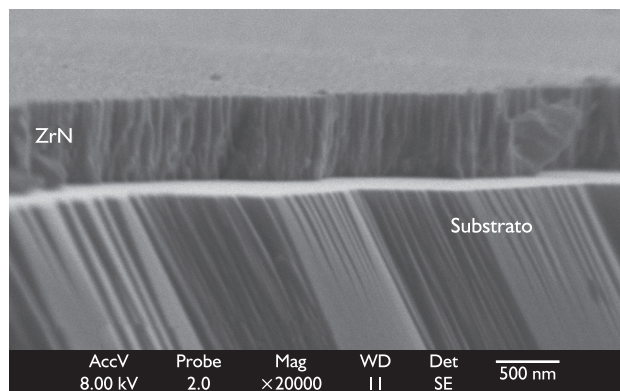


Figura 3.: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do filme fino de ZrN.

De acordo com a literatura, os valores de referência para a energia de ligação do pico Zr $3d_{5/2}$ no composto ZrN está entre 179,6 eV e 180,3 eV.⁽¹¹⁾ Na Figura 4, o espectro da amostra depositada a 100°C apresenta dois dubletos: um atribuído ao ZrN em 180 eV e outro em 182,2 eV, atribuído ao oxinitreto ZrN_xO_y .⁽¹²⁾ Para a amostra depositada a 300°C, o espectro apresenta dois dubletos também associados ao ZrN e ao ZrN_xO_y , porém com certo deslocamento para regiões de maior energia (em 180,3 eV e em 182,5 eV, respectivamente).⁽¹³⁾ Para a amostra depositada a 500°C, o deslocamento para regiões de maior energia é bem mais pronunciado, indicando a formação de ZrO_2 em 183,9 eV. O deslocamento desses picos com o aumento da temperatura de deposição deve-se ao aumento do estado de oxidação dos átomos de zircônio em maiores temperaturas. A quantidade relativa de oxigênio nas amostras depositadas em maiores temperaturas é maior quando comparada com as amostras depositadas em temperaturas mais baixas.

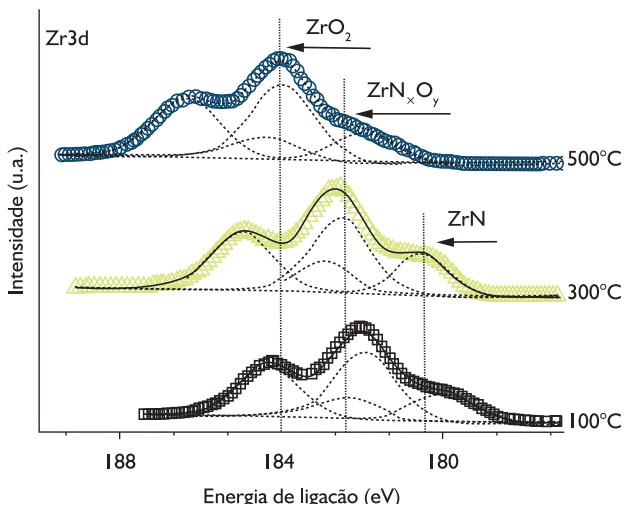


Figura 4. Espectros de XPS da região do fotoelétrons do Zr 3d com diferentes temperaturas.

Com o objetivo de estudar a resistência do filme contra corrosão, as amostras de titânio com e sem revestimento de ZrN, foram submetidas a testes de corrosão por polarização potenciodinâmica em solução AFNOR S90-701 simulando fluido biológico. A Figura 5 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, indicando menor tendência à corrosão nas amostras depositadas em maior temperatura. Esse comportamento está associado à presença de uma fina camada de óxidos estáveis que se formam sobre a superfície em temperaturas mais elevadas.

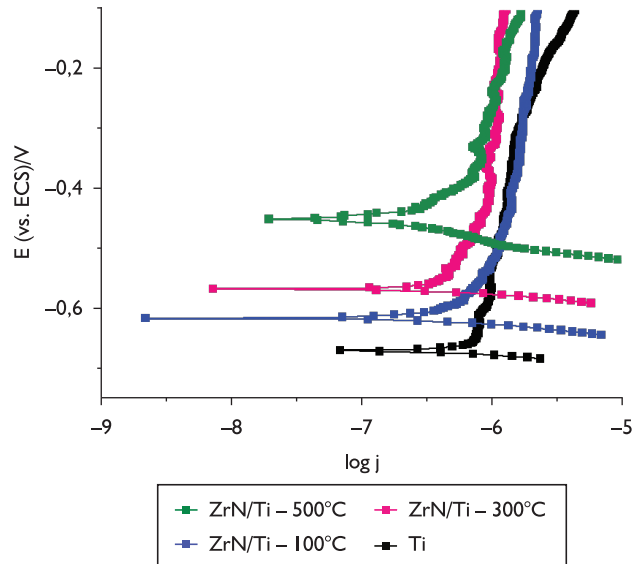


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica para o titânio sem e com revestimentos de ZrN.

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 evidenciam a presença de oxigênio, ligando-se com o zircônio e o nitrogênio, como mostra a análise por XPS. Obtém-se maior estequiometria com filmes depositados para maiores temperaturas. Nas amostras submetidas a testes de corrosão em fluido biológico, verifica-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 de resistência contra corrosão do titânio.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 CHENG, Y.; ZHENG, Y. F. A study of ZrN/Zr coatings deposited on NiTi alloy by PIID technique. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 34, n. 4, p. 1105-8, Aug. 2006.
- 2 DELACHAUX, T. et al. Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source. *Thin Solid Films*, v. 425, n. 1-2, p. 113-6, Feb. 2003.
- 3 HEINRICH, S. et al. Comparison of ZrN and TiN formed by plasma based ion implantation e deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 11, p. 2310-3, Feb. 2008.
- 4 CONFORTO, E. et al. Rough surfaces of titanium and titanium alloys for implants and prostheses. *Materials Science and Engineering C*, v. 24, n. 5, p. 611-8, Nov. 2004.
- 5 ZHENG, Y. F. et al. Enhanced corrosion resistance of Zr coating on biomedical TiNi alloy prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 2, p. 512-4, Nov. 2008.
- 6 CHU, P. K., Enhancement of surfaces properties of biomaterials using plasma-based technologies. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 19-20, p. 8076-82, Aug. 2007.
- 7 WASA, K.; KITANABE, M.; ADACHI, H. *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*. Norwich: William Andrew. 2004.
- 8 MANAILA, R. et al. Structure of nitride film hard coatings prepared by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, v. 134, n. 1-4, p. 1-10, Sep. 1998.
- 9 YU-CHIH CHIEH; WEN-ZHENG LO; FU-HSING LU. Microstructure evolution of ZrN films annealed in vacuum. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 10, p. 3336-40, Feb. 2006.
- 10 SIGMORE, M.A. et al. Characterization of zirconium oxynitride films obtained by radio frequency magnetron reactive sputtering. *Thin Solid Films*, v. 515, n. 17, p. 6798-6804, June 2007.
- 11 PIETRO, P.; GALAN, L.; SANZ, J. Electronic structure of insulating zirconium nitride. *Physical Review B*, v. 47, n. 3, p. 1613-5, Jan. 1993.
- 12 CARVALHO, P. et al. Influence of the chemical and electronic structure on the electrical behavior of zirconium oxynitride films. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 10, p. 1-15, May 2008.
- 13 MILOSEV, I. et al. Electrochemical oxidation of ZrN hard (PVD) coatings studied by XPS. *Surface and Interface Analysis*, v. 24, n. 7, p. 448-58, July 1996.

Recebido em: 15/02/2011

Aceito em: 17/05/2011