

Nitretação a plasma de zircônia estabilizada com ítria: um estudo comparativo

Michel Molossi*, Jadna Catafesta*, Carlos Alejandro Figueroa*, Cesar Aguzzoli*

Resumo

Este trabalho apresenta a investigação experimental da nitretação da zircônia parcialmente estabilizada com ítria (3% mol), utilizando dois diferentes métodos de nitretação: i) nitretação a plasma por radiofrequência e ii) nitretação por indução eletromagnética, através de um forno de indução de alta frequência. As características morfológicas e físico-químicas da camada resultante do processo de nitretação a plasma foram analisadas por diferentes técnicas, tais como espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e difração de raios X e análise química por espectroscopia Raman e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. A estrutura da camada nitretada a plasma é complexa, sendo composta de zircônia tetragonal e cúbica, bem como de oxinitreto de zircônio. Este artigo descreve uma comparação entre duas técnicas de nitretação para determinar a eficiência de cada método. A técnica de nitretação a plasma por radiofrequência foi mais efetiva que por indução eletromagnética devido a incorporação de nitrogênio na matriz da zircônia.

Palavras-chave

Nitretação a plasma, zircônia, modificação de superfície.

Plasma nitriding of yttria-stabilized zirconia: a comparative study

Abstract

This work presents a nitriding experimental research of yttria-stabilized zirconia (3 mol%) by using two different nitriding methods: i) radiofrequency plasma nitriding and ii) nitriding by electromagnetic induction, through a high frequency induction furnace. The morphological and physicochemical characteristics of the nitride layer were analyzed by different techniques, such as Rutherford backscattering spectrometry, X-ray diffraction and chemical analysis by Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The structure of the plasma nitrided layer was found to be complex, composed of tetragonal and cubic zirconia, as well as a mixture of zirconium nitrided and oxinitride. The article follows a comparative style of both nitriding techniques in order to check and analyze the effectiveness of each method. The radiofrequency plasma nitriding method was more effective than the electromagnetic induction for the nitrogen incorporation in the zirconia matrix.

Keywords

Plasma nitriding, zirconia, surface modification.

I. INTRODUÇÃO

A chamada zircônia parcialmente estabilizada com ítria (PSZ) é um material cerâmico com notáveis propriedades mecânicas de volume, alta dureza e alta tenacidade à fratura [1-10]. A estrutura cristalina da zircônia e sua transformação em várias fases são de considerável interesse para diversas áreas [6,11]. Além de que, a estabilização da zircônia pura ZrO_2 tem sido uma importante questão com o intuito de manter estáveis à temperatura ambiente as fases tetragonal e cúbica de alta temperatura. Para reter metaestavelmente essas fases fazem-se uso de aditivos cerâmicos, tais como cálcia (CaO), magnésia (MgO), céria (CeO_2) ou ítria (Y_2O_3) [11-13].

De fato, a zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3Y-PSZ) tem alta dureza Vickers (12GPa) e alta tenacidade à fratura ($6-12MPam^{1/2}$) [9,14]. Nitreto de zircônio ZrN, por outro lado, é

um material refratário com maior dureza que a ZrO_2 , podendo chegar a 15GPa [8,9] e exibe boa condutividade térmica e elétrica [15]. Além disso, o ZrN apresenta alta estabilidade térmica [15-17] é resistente ao desgaste, corrosão e à abrasão [17-19] e tem cor similar ao ouro [20-22].

A nitretação da PSZ agrega à superfície as propriedades do nitreto de zircônio (ou oxinitreto), gerando um material com propriedades híbridas. A nitretação da zircônia é realizada essencialmente por substituição parcial ou total dos íons de O por íons de N, o qual é responsável pela excelente adesão entre a camada nitretada e o substrato [9,23,24]. O composto obtido pela nitretação da superfície de zircônia encontra aplicações relevantes como revestimento protetor de ferramentas de corte e matrizes [15,18], como barreira de difusão e como contato elétrico em circuitos integrados [16] e também como revestimentos decorativos [25,26]. Neste último, a formação de oxinitreto de zircônio

* Universidade de Caxias do Sul – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

E-mails: michelmolossi@gmail.com, jcatafes@ucs.br, carlos.cafiguer@gmail.com, caguzzol@ucs.br

Data de envio: 18/02/2017

Data de aceite: 05/05/2017

ZrO_xN_y na região próxima à superfície da zircônia nitretada tem sido investigada, explorando o fato de que a concentração de oxigênio na camada superficial controla a cor [21].

Devido ao interesse neste material, vários métodos têm sido utilizados para produzi-lo, tais como nitretação térmica [1,4,5], reação no estado sólido [3,7,27], nitretação a plasma DC [9], nitretação a laser [6,8] e nitretação por plasma de microondas [10]. Além da nitretação de zircônia, vários métodos de deposição de filmes finos de ZrN e ZrO_xN_y tem sido utilizados [15,20,21,28,29], constituindo uma via alternativa para produzir compostos semelhantes na engenharia de superfície de materiais.

Neste trabalho é investigado experimentalmente a nitretação da zircônia parcialmente estabilizada com ítria (3% mol) usando um plasma gerado por radiofrequência RF, mediante duas rotas distintas: 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 e físico-químicas da camada nitretada resultante foram caracterizadas por diferentes técnicas, com o objetivo de apresentar um comparativo a fim de, verificar e analisar a aplicabilidade e eficiência de cada método.

II. MATERIAL E MÉTODOS

Os substratos de cerâmica utilizados neste projeto foram produzidos a partir de um pó de zircônia comercial parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (TOSOH TZ-3YB, Japão). A conformação das peças de zircônia foi realizada por compactação do pó no interior de uma matriz metálica cilíndrica, produzindo dois tipos de pastilhas: uma de 12 mm de diâmetro e outra de 16 mm de diâmetro, as duas com 1,1 mm de espessura. Foram sinterizadas num forno de Lindberg, sobre um leito de pó de alumina, durante 2 h a 1500 °C em pressão atmosférica. Uma retração linear de aproximadamente 22% foi observada após a sinterização.

Nas duas rotas utilizadas as pastilhas de zircônia foram limpas com solvente orgânico em ultrassom e também uma limpeza física com argônio (etching) para remoção de óxidos e impurezas na superfície. O plasma foi sustentado por uma mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio. A Figura 1 mostra a representação esquemática usada na nitretação pela primeira rota, nitretação a plasma RF, através de uma câmara de nitretação. Neste processo a potência usada variou de 130 a 180 W durante um tempo de tratamento de 6 a 8 h. Na segunda rota, nitretação por indução eletromagnética, foi utilizado um forno de indução de alta frequência (Figura 2) para nitretar as pastilhas de 3Y-PSZ, com temperaturas variando de 800 a 1200 °C durante um tempo de 0,5 a 4 h. O aquecimento da pastilha se dá de maneira indireta, pois a amostra foi posicionada sobre uma peça de molibdênio. A Tabela 1 apresenta as condições de nitretação usando ambas as técnicas.

Difração de raios X (DRX) da 3Y-PSZ antes e depois da nitretação foram obtidos com equipamento marca Shimadzu, modelo D-6000 utilizando ângulo rasante de 2°, passo de 0,05° e radiação incidente Cu K α (com um comprimento de onda de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Para a espectroscopia Raman foi usado 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.

Análise química foi realizada pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). O equipamento utilizado foi Omicron Multiprobe Sphera, com uma fonte de MgK α (1256,3 eV) do Instituto de Física da Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS). A resolução em energia do espectrômetro foi de 0,9 eV.

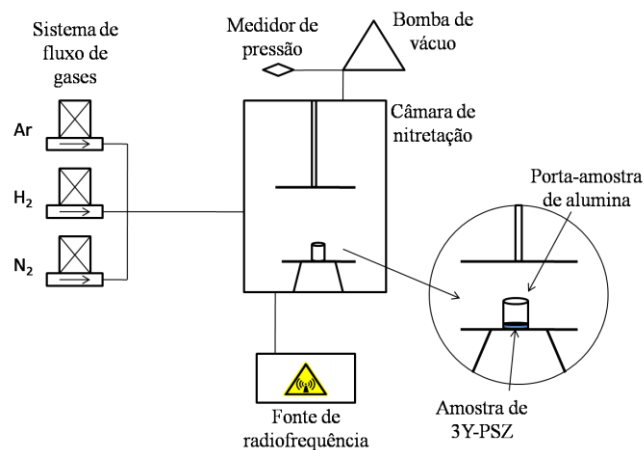


Figura 1: Vista esquemática do aparato usado para nitretação pela primeira rota, nitretação a plasma RF. O detalhe mostra a posição do porta-amostra onde a pastilha de zircônia parcialmente estabilizada com 3% mol de ítria fica localizada em seu interior.

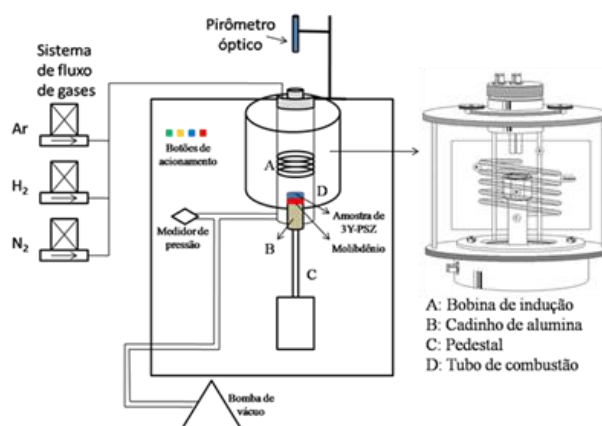


Figura 2: Desenho esquemático do mecanismo usado para nitretação através da segunda rota, forno de indução eletromagnética. O detalhe mostra o posicionamento do cadinho onde ficam a peça metálica de molibdênio e sobre ela a pastilha de 3Y-PSZ.

Tabela 1: Parâmetros usados na nitretação de amostras através da câmara de RF (amostras C3 e C9) e através do forno de indução (amostra F20).

S: Amostras

S	P _{inicial} (mbar)	P _{final} (mbar)	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	P (W)	T (°C)	t (h)
C3	$3,2 \times 10^{-2}$	2×10^{-1}	100	14	186	160	-	8
C9	5×10^{-2}	$1,8 \times 10^{-1}$	100	10	150	150	-	7
F20	2	3,2	100	200	20	-	850	2

Para a espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) foi utilizado 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 do Rio Grande do Sul (UFRGS). Para averiguação e porcentagem aproximada dos elementos presentes nas amostras nitretadas, fez-se uso do software SIMNRA [30], programa para simulação de espectros de retroespalhamento por feixe de íons.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise da estrutura cristalina

A Figura 3 mostra os padrões de difração de raios X 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, dados de referência obtidos de N° cartão JCPDS- *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* 42-1164 foram usados.

Relacionando a amostra de zircônia tetragonal sem tratamento (Figura 3a) com a amostra C3 (Figura 3c), nitretada a plasma pela primeira rota, observaram-se modificações na estrutura cristalográfica. Em primeiro lugar, as novas linhas de difração que aparecem na amostra C3 (Figura 3c), mostram a estrutura característica do tipo sal de rocha indicando a formação de ZrON (N° cartão JCPDS 49-0949) e fase cristalina do ZrN (N° cartão 02-0956) [9]. Em segundo lugar, pequenas mudanças na estrutura da zircônia tetragonal são evidenciadas, picos alargados e ou formação de picos duplos nas regiões $29-32^\circ$, $33-35^\circ$, $49-51^\circ$ e $59-62^\circ$ em 2θ .

Essas 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 [4,24] 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 [24]. 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: $t\text{-ZrO}_2$ (estabilizada com ítria) $\rightarrow c\text{-ZrO}_2$ (estabilizada com ítria e nitrogênio) + $c\text{-ZrO}_x\text{N}_y \rightarrow c\text{-ZrN}$ [10,24].

O alargamento dos picos também poderia sugerir a redução do tamanho de grão e ou a formação de microtensões na rede cristalina [31,32]. Mas, como a temperatura usada no tratamento pelo primeiro método é baixa, fica evidente que não há crescimento dos grãos durante a nitretação iônica. Para esclarecer se ocorre a formação de microtensões na rede cristalina, que provocariam o deslocamento dos picos e consequente modificação dos parâmetros de rede, dever-se-ia constatar a formação de soluções sólidas depois da nitretação iônica. 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 [31,32]. 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 [31].

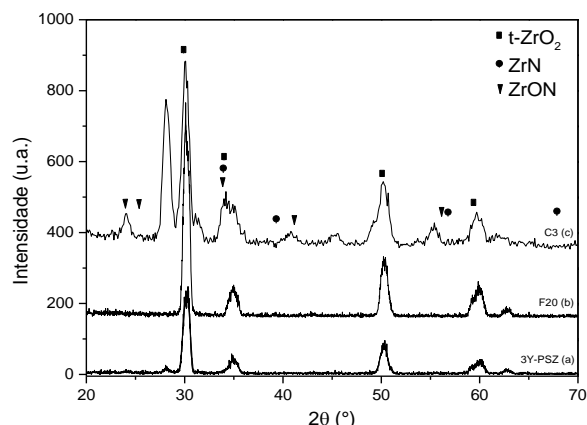


Figura 3: Difratoograma de raios X do substrato de 3Y-PSZ (a), amostra 3, nitretada no forno de indução – segunda rota (b) e amostra 1, nitretada na câmara – primeira rota (c).

Levando em consideração a amostra sem tratamento e a tratada F20 através da segunda rota (Figura 3b), 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. Também, fases vítreas não foram formadas devido à forma plana do background que revela a ausência de dispersão difusa [31]. O deslocamento dos picos poderia sugerir a modificação dos parâmetros de rede, já que a incorporação de oxigênio provocaria o aumento da cela unitária [33], 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 4). Além disso, a existência de aberrações geométricas pode vir a ser decorrente 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 consequentemente 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 [6]. Além disso, como descrito anteriormente, 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 as duas rotas através da análise de DRX, mesmo usando temperaturas superiores, a segunda rota, nitretação pelo forno de indução, não mostrou igual eficiência quanto à primeira rota, através da câmara de nitretação.

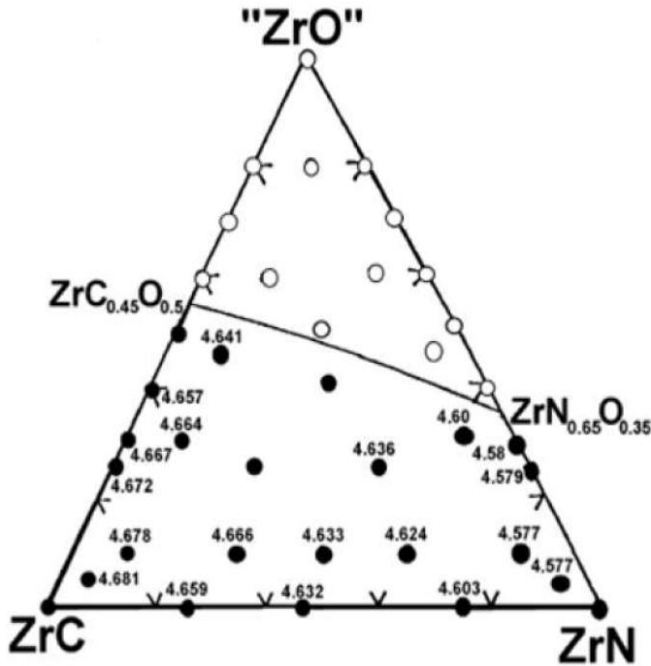


Figura 4: Diagrama pseudoternário ZrN-ZrO-ZrC. Os parâmetros de rede "a" do Zr(C,N,O) indicados pelos círculos cheios representam a região monofásica e os círculos vazados a região polifásica [34].

Análises da estrutura química por RBS

A Figura 5 apresenta os espectros da amostra nitretada no forno de indução eletromagnética (F20) avaliados por RBS. O software SIMNRA, programa para simulação de espectros de retroespalhamento por feixe de íons, foi utilizado para avaliar as concentrações atômicas dos diferentes elementos ao longo de cada camada, bem como a espessura vinculada a esta camada [30].

Observando os espectros após a nitretação é possível verificar que o pico correspondente ao sinal característico do nitrogênio possui baixa intensidade. Mas, a simulação como 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.

Ainda na Figura 5, foi observada a presença do elemento molibdênio na primeira camada. A análise por RBS da amostra 3 foi feita na face 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, além da presença do nitrogênio na primeira camada, outro pequeno sinal foi detectado nas análises. Este novo sinal, comprovado pela simulação, apura a existência do elemento alumínio. Este componente, possivelmente esteja presente, devido ao processo de sputtering ocasionado no tratamento, oriundo do porta-amostra de alumina (Al_2O_3).

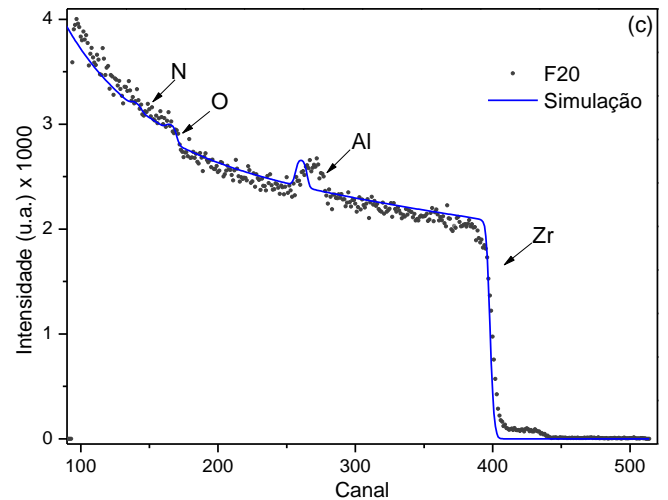


Figura 5: Espectro de RBS de íons de He^+ a 2 MeV e sua respectiva simulação através do software SIMNRA, para a amostra F20 nitretada pelo forno de indução eletromagnética.

Análises vibracional das ligações químicas

A Figura 6 apresenta os espectros Raman do ZrO_2 [8] para duas regiões (borda e centro) da amostra F20 nitretada através do forno de indução eletromagnética, que visualmente apresentaram coloração dourada.

Em destaque na Figura 6 também se observa o espectro Raman para o ZrN, onde as curvas de dispersão levam a um grupo de bandas, devido as transições acústicas na região de $150\text{-}260\text{ cm}^{-1}$ (TA: Transversal Acústico e LA: Longitudinal Acústico) e outro conjunto de bandas devido ao modo óptico em $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (TO: Transversal Óptico e LO: Longitudinal Óptico) [8,11].

Mais especificamente podem ser vistos 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 [8].

Verifica-se que os espectros vibracionais provenientes das análises da borda e do centro da amostra F20 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.

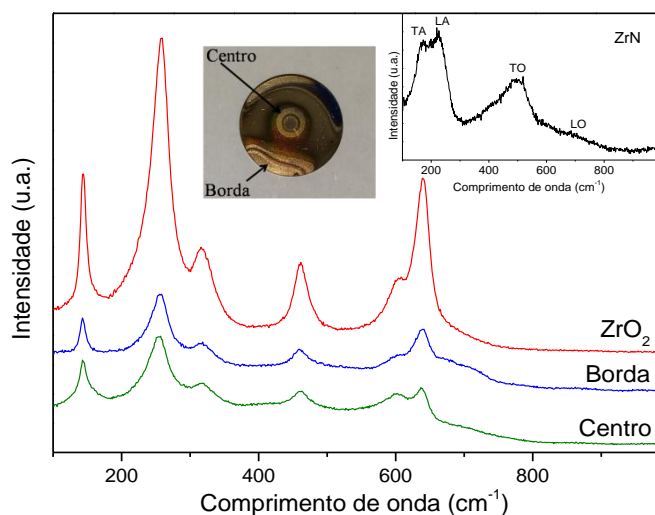


Figura 6: Espectros Raman da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria sem tratamento (ZrO_2), da amostra F20 nitretada no forno de indução (borda e centro - imagem) e do nitreto de zircônio (ZrN) em destaque.

A Figura 7 mostra o espectro Raman da amostra C9 nitretada pela primeira rota, exibindo duas bandas acentuadas, que são relacionadas com a parte acústica e óptica do espectro de fônons, respectivamente [8,11]. Para comparação, a Figura 7 mostra o espectro Raman da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria, evidenciando que a superfície nitretada está com muitas diferenças e o espectro Raman do nitreto de zircônio, que 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 [8,11].

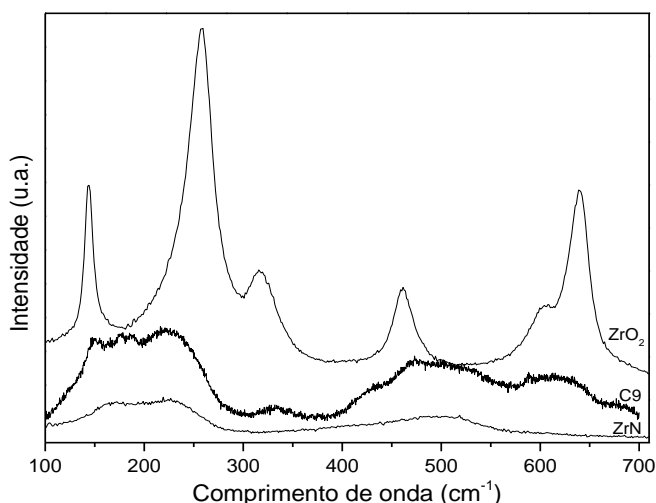
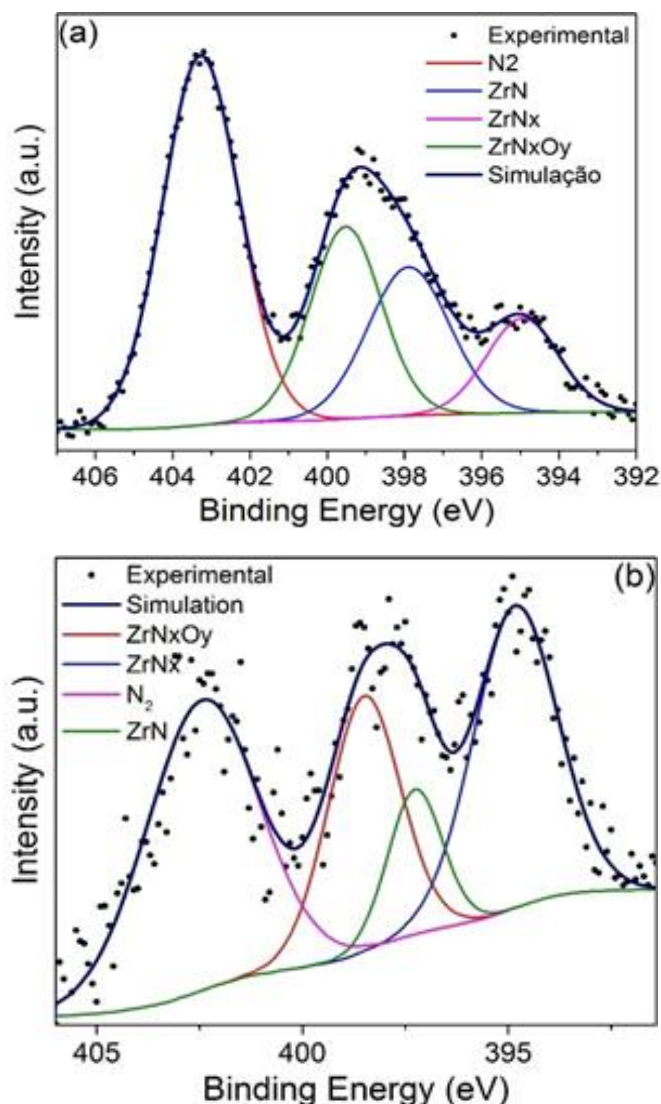


Figura 7: Espectros Raman para a zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria (ZrO_2), para a amostra C9 nitretada através da primeira rota e para o nitreto de zircônio (ZrN).

Análise da estrutura química de superfície

Na Figura 8 são mostrados os espectros de XPS da energia de ligação do elétron 1s do nitrogênio para as amostras C3, C9 e F20 confeccionadas pelos dois processos comparados neste trabalho. A Figura 8a mostra o espectro

para a amostra C3 e pode-se ver que o nitrogênio está predominantemente em solução sólida e adsorvido, caracterizado pela energia de $403,2\text{ eV}$ [35,36]. Também há uma componente referente ao oxinitreto de zircônio, caracterizado pela energia $399,5\text{ eV}$ [36]. Por final, uma pequena contribuição de nitreto de zircônio estequiométrico e não estequiométrico atribuído a energia $397,5$ e 395 eV , respectivamente [37,38]. Na Figura 8b a amostra C9 possui ligações químicas análogas a amostra 1, nesta amostra há maior proporção de ZrN não estequiométrico. Em ambas as amostras tratadas pela câmara (primeira rota) há evidência de formação de ZrN . A Figura 8c mostra o espectro da amostra F20 tratada no forno de indução, não há formação de ZrN , apenas ligações que são atribuídas a formação de oxinitreto de zircônio e ligação caracterizada por N-O [39]. A análise química das amostras obtidas por ambas as técnicas determina que a superfície modificada no forno de indução apresenta uma elevada proporção de oxigênio, o que pode ser devido à maior pressão de base usada no processo de indução quando comparado ao processo por RF. Uma maior pressão de base fixa uma maior pressão parcial de oxigênio, molécula que compete com o nitrogênio pela ocupação dos sítios ativos da superfície de ZrO_2 .



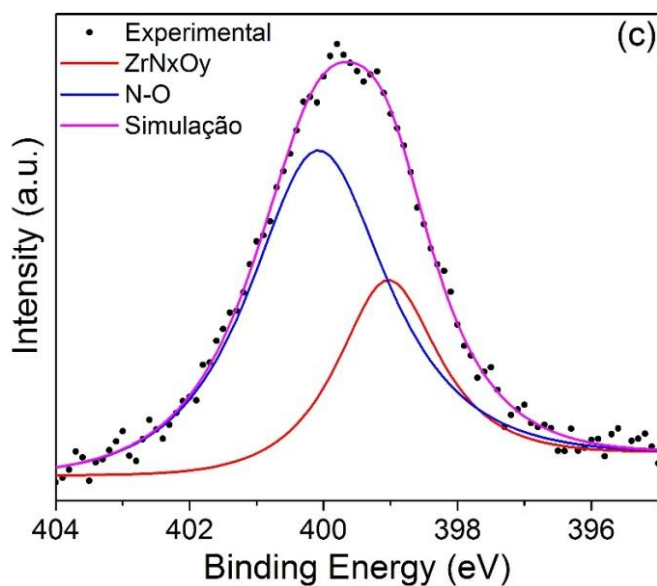


Figura 8: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do nível 1s do nitrogênio para a zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria, para as amostras (a) C3, (b) C9 nitretada através da primeira rota e (c) F20 nitretada pela segunda rota.

Comparando as energias de ligação, pode ser inferido que a primeira rota é mais promissora, devido ao fato de haver formação de nitreto de zircônio, em baixa proporção, mas há formação significativa. Já a segunda rota não apresenta a formação de ZrN que é o objetivo deste estudo. Provavelmente, a formação de ZrN pela primeira rota pode ser atribuído pela alta energia que o plasma provê e a exposição ao tratamento em tempo elevado, isso faz com que haja tempo de formação de ligações. Há energia suficiente para a substituição de oxigênio pelo nitrogênio, como constatado na literatura [9,23,24].

IV. CONCLUSÕES

Na primeira rota, nitretação a plasma (RF) evidencia-se a presença de nitrogênio e na segunda rota, 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 [8,9,15,16]. Analisando as técnicas de caracterização realizadas, indica-se, provavelmente, a presença de ZrON.

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) oxinitreto de zircônio com estrutura cristalina cúbica e razão O/N variável e porventura, d) ZrN, nitreto de zircônio.

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 (N₂ e H₂), ainda necessita de maiores ajustes, principalmente na manutenção da pressão para níveis menores e um melhor confinamento do plasma sobre a pastilha de zircônia.

Pela análise de XPS pode ser comprovada a formação de ZrN nas amostras C3 e C9, isto é corroborado pela análise Raman, que mostrou comportamento análogo. Já na amostra F20 não houve formação de ZrN.

Comparando as duas rotas de nitretação a plasma gerado por radiofrequência, de maneira geral, a primeira rota (câmara de nitretação) utilizando temperaturas menores, com intervalos de tempo maiores, apresentou melhores resultados do que as amostras nitretadas através da segunda rota (forno de indução eletromagnética). Durante o percurso deste trabalho verificou-se a necessidade de aperfeiçoamentos nas duas rotas, relacionados à: controle da pressão (diminuir a pressão no forno de indução), uso da radiofrequência, mudança do porta-amostra, maior densidade de plasma, controle apurado da temperatura.

Um dos pontos que possivelmente exibiu maior eficiência em relação aos dois processos foi o uso do efeito de cátodo oco na câmara de nitretação, 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 [40,41]. Diferente do que acontecia no forno de indução onde o plasma não estava totalmente confinado sobre a pastilha de 3Y-PSZ. Mais um fator importante que oportuniza uma continuidade natural da pesquisa, realizando investigações semelhantes às aqui descritas, principalmente associadas ao uso do forno de indução eletromagnética, que se revelou um método inovador, sem ter sido encontrado na literatura publicações relatando trabalho análogo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Materiais (PGMAT-UCS), UCS, LASIS-UFRGS e LII-UFRGS. A CAPES e CNPq por apoio financeiro.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] T-J. Chung, J-S. Lee and D-Y. Kim, "Surface nitridation of yttria doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP): Microstructural evolution and kinetics," J. Am. Ceram. Soc. 82, 3193, 1999.
- [2] R. Sharma, D. Naedele and E. Schweda, "In situ studies of nitridation of zirconia (ZrO₂)," Chem. Mater. 13, 4014, 2001.
- [3] M. Lerch, "Nitridation of zirconia," J. Am. Ceram. Soc. 79, 2641, 1996.
- [4] J. Wrba and M. Lerch, "Phase relationships in the ZrO₂-rich part of the systems Y-Zr-N-O, Ca-Zr-N-O, and Mg-Zr-N-O up to temperatures of 1150°C," J. Eur. Ceram. Soc. 18, 1787, 1998.

- [5] T.-J. Chung, J.-S. Lee, D.-Y. Kim, G.-H. Kim and H. Song, "Morphology and phase stability of nitrogen-partially stabilized Zirconia (N-PSZ)," *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 172, 2001.
- [6] Y.P. Kathuria, "Laser surface nitriding of yttria stabilized tetragonal zirconia," *Surf. Coat. Technol.* 201, 5865, 2007.
- [7] B. Fu and L. Gao, "Synthesis of nano crystalline zirconium nitride powders by reduction-nitridation of zirconium oxide," *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 696, 2004.
- [8] Y.P. Kathuria, "Physical aspects of laser nitriding of yttria stabilized zirconia," *Appl. Surf. Sci.* 254, 937, 2007.
- [9] 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.
- [10] R. Milani, R.P. Cardoso, T. Belmonte, C.A. Figueroa, C.A. Perottoni, J.E. Zorzi, G.V. Soares and I.J.R. Baumvol, "Nitriding of yttria-stabilized Zirconia in atmospheric pressure microwave plasma," *J. Mater. Res.* 24, 2021, 2009.
- [11] G. Deghenghi, T.-J. Chung and V. Sergo, "Raman investigation of the nitridation of yttria-stabilized tetragonal zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 169, 2003.
- [12] M.M. Lucchese, "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] R. Stevens, *Zirconia and Zirconia ceramics*, Twicheham: Mag. Elek., 1986.
- [14] J. Chevalier and L. Gremillard, "Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years," *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 1245, 2009.
- [15] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson and B. Mishra, "Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films," *Thin Solid Films* 415, 187, 2002.
- [16] G.L.N. Reddy, J.V. Ramana, S. Kumar, S.V. Kumar and V.S. Raju, "Investigations on the oxidation of zirconium nitride films in air by nuclear-reaction analysis and backscattering spectrometry," *Appl. Surf. Sci.* 253, 7230, 2007.
- [17] M.A. Auger, J.J. Araiza, C. Falcony, O. Sa´nchez and J.M. Albella, "Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique," *Vacuum* 81, 1462, 2007.
- [18] D. Jianxin, L. Jianhua, Z. Jinlong, S. Wenlong and N. Ming, "Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes," *Wear* 264, 298, 2008.
- [19] E. Ariza, L.A. Rocha, F. Vaz, L. Cunha, S.C. Ferreira, P. Carvalho, L. Rebouta, E. Alves, Ph. Goudeau and J.P. Rivière, "Corrosion resistance of ZrN_xO_y thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films* 469–470, 274, 2004.
- [20] H.J. Ramos and N.B. Valmoria, "Thin-film deposition of ZrN using a plasma sputter type negative ion source," *Vacuum* 73, 549, 2004.
- [21] J.-H. Huang, K.-H. Chang and G.-P. Yu, "Synthesis and characterization of nanocrystalline ZrN_xO_y thin films on Si by ion plating," *Surf. Coat. Technol.* 201, 6404, 2007.
- [22] Y.-C. Chieh, W.-Z. Lo and F.-H. Lu, "Microstructure evolution of ZrN films annealed in vacuum," *Surf. Coat. Technol.* 200, 3336, 2006.
- [23] R. Caruso, B.J. Gómez, O. de Sanctis, J. Feugeas, A. Díaz-Parralejo and F. Sánchez-Bajo, "Ion nitriding of zirconia coated on stainless steel: Structure and mechanical properties," *Thin Solid Films* 468, 142, 2004.
- [24] Y.-B. Cheng and D.P. Thompson, "Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 683, 1993.
- [25] S.H. Mohamed, A.M.A. El-Rahman and M.R. Armed, "Investigation of zirconium oxynitride thin films deposited by reactive pulsed magnetron sputtering," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 7057, 2007.
- [26] F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, E. Alves, A.R. Ramos, A. Cavaleiro, P. Goudeau and J.P. Rivière, "Property change in ZrN_xO_y thin films: Effect of the oxygen fraction and bias voltage," *Thin Solid Films* 469–470, 11, 2004.
- [27] H. Yamamura, M. Yamamoto and K. Kakinuma, "Synthesis of ZrN thin film by a new carbothermal nitridation method of solgel derived ZrO₂," *J. Ceram. Soc. Jpn.* 113, 458, 2005.
- [28] A. Mitsuo, T. Mori, Y. Setsuhara, S. Miyake and T. Aizawa, "Mechanical properties of zirconium films prepared by ion-beam assisted deposition," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 206, 366, 2003.
- [29] A. Rizzo, M.A. Signore, L. Mirengi and E. Serra, "Properties of ZrN_x films with x > 1 deposited by reactive radiofrequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films* 515, 1307, 2006.
- [30] SIMNRA Home Page. Disponível em: <http://www.simnra.com>. Acesso em 04/02/2016.
- [31] A.L. Ortiz, A. Díaz-Parralejo, O. Borrero-López and F. Guiberteau, "Effect of ion nitriding on the crystal structure of 3 mol% Y₂O₃-doped ZrO₂ thin-films prepared by the sol-gel method," *Appl. Surf. Sci.* 252, 6018, 2006.
- [32] B.J. Gómez, R. Caruzo, L. Nachez, J. Díaz-Parralejo, J. Feugeas and O. de Sanctis, "Influence of ion nitriding process on the properties of zirconia coating deposited on stainless steel," *Braz. J. Phys.* 36, 1000, 2006.
- [33] A.D. Mazzoni and E.F. Aglietti, "The formation of ZrX (O-N-C) phase by the carbonitriding of zircon at high temperatures," *Mater. Chem. Phys.* 65, 166, 2000.
- [34] A.D. Mazzoni and M.S. Conconi, "Study of carbonitriding reactions of Zirconia. Synthesis of Zr(C,N,O) phases and β-type zirconium oxynitrides," *Ceram. Inter.* 30, p. 23, 2004.
- [35] I. Milošev, H.-H. Strehblow, M. Gaberššek and B. Navinšek, "Electrochemical Oxidation of ZrN Hard (PVD) Coatings Studied by XPS," *Surf. Interface Anal.* 24, 448, 1996.
- [36] A. Rizzo, M.A. Signore, L. Mirengi, E. Piscopiello and L. Tapfer, "Physical properties evolution of sputtered zirconium oxynitride films: effects of the growth temperature," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 235401, 2009.
- [37] I. Bertóti, "Characterization of nitride coatings by XPS," *Surf. Coat. Technol.* 151–152, 194–203, 2002.
- [38] D. Roman, J. Bernardi, C.L.G. de Amorim, F.S. de Souza, A. Spinelli, C. Giacomelli, C.A. Figueroa, I.J.R. Baumvol and R.L.O. Basso, "Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering," *Mater. Chem. Phys.* 130, 147–153, 2011.
- [39] G.I. Cubillos, M. Bethencourt, J.J. Olaya, J.E. Alfonso and J.F. Marco, "The influence of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrO_xN_y/ZrO₂

coatings deposited using RF sputtering,” *Appl. Surf. Sci.* 309, 181–187, 2014.

[40] H. Baránková and L. Bárdos, “Hollow cathode and hybrid plasma processing,” *Vacuum*. 80, 688, 2006.

[41] H. Baránková and L. Bárdos, “Hollow cathode atmospheric pressure plasma sources for surface treatment,” *Surf. Coat. Technol.* 174-175, 63, 2003.