



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PÓS GRADUAÇÃO
STRICTU SENSU

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

Síntese e caracterização de revestimentos protetores de
ZrN/TiN sobre o biomaterial Nitinol obtidos por tratamento
duplex

Juliane Carla Bernardi

Caxias do Sul

2011

JULIANE CARLA BERNARDI

**Síntese e caracterização de revestimentos protetores de ZrN/TiN
sobre o biomaterial Nitinol obtidos por tratamento duplex**

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

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

Caxias do Sul, 08 de julho de 2011

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

B523s Bernardi, Juliane Carla, 1986-
Síntese e caracterização de revestimentos protetores de ZrN/TiN
sobre o biomaterial Nitinol obtidos por tratamento duplex / Juliane
Carla Bernardi. - 2011.
88 f. : il. ; 30 cm.

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.
“Orientação: Prof. Dr. Rodrigo L. de O. Basso.”

1. Resistência dos materiais. 2. Testes de dureza. 3. Nitreto de
titânio. I. Título.

CDU: 620.17

Índice para o catálogo sistemático:

- | | |
|------------------------------|------------------|
| 1. Resistência dos materiais | 620.17 |
| 2. Testes de dureza | 620.178 |
| 3. Nitreto de titânio | 661.8'041:546.82 |

Catálogo na fonte elaborada pelo bibliotecário
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/1974

“Síntese e caracterização de revestimentos protetores de ZrN/TiN sobre o biomaterial Nitinol obtidos por tratamento duplex”.

Juliane Carla Bernardi

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 e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 08 de julho de 2011.

Banca Examinadora:



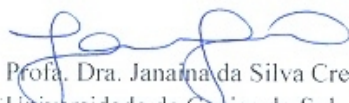
Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso (orientador)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Admir Spinelli
Universidade Federal de Santa Catarina



Profa. Dra. Andreia Neves Fernandes
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



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



Profa. Dra. Cintia Lugnani Gomes de Amorim
Universidade de Caxias do Sul

“Somos o que repetidamente fazemos. A excelência, portanto, não é um feito, mas um hábito”.

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rodrigo Basso pela orientação, incentivo, ajuda e determinação para a realização deste trabalho;

Aos meus pais Valdir e Maria de Lourdes pelo apoio, amor, carinho, por terem me guiado ao caminho certo, acreditando e confiando em mim, muito obrigada;

Ao meu noivo Bruno por todo amor, incentivo e compreensão, que apesar da distância sempre está presente, te amo;

As minhas amigas: Tati “Popis”, Francine “Tine”, Carol, Suzi e Ana pela fiel e sincera amizade;

A Carla por toda ajuda na parte prática para o desenvolvimento deste trabalho, és uma grande amiga;

A Cintia por toda a paciência e dedicação nas inúmeras medidas de difração de raios X;

Ao seu Luís pelas diversas dicas de metalografia durante a preparação das amostras;

A CAPES por financiar a bolsa de estudos para a realização deste trabalho;

A todos que contribuíram direta e indiretamente e que não foram citados.

PUBLICAÇÕES DO AUTOR

Artigo: Microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering.

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

Periódico: Materials Chemistry and Physics, v. 130 (2011) p. 147 – 153.

Artigo: Síntese e caracterização de filmes finos de ZrN depositados em diferentes temperaturas.

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

Periódico: Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, São Paulo, v. 8, n. 3, p. 174-178, jul.-set. 2011.

TRABALHOS APRESENTADOS

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

Título: Effects of N₂ partial pressure and substrate temperature of ZrN thin films deposited by DC magnetron sputtering.

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

Congresso: IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2010, Ouro Preto, MG.

Título: Plasma nitriding of nickel-titanium alloy.

Autores: Bernardi, J. C., Boeira, C. D., Basso, R.L.O.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| PUBLICAÇÕES DO AUTOR..... | IV |
| TRABALHOS APRESENTADOS..... | V |
| SUMÁRIO..... | VI |
| Lista de Figuras | VIII |
| Lista de Tabelas | X |
| RESUMO..... | XI |
| ABSTRACT | XII |
| CAPÍTULO I | 14 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 1.1 BIOMATERIAIS | 16 |
| 1.2 NITINOL..... | 17 |
| 1.2.1 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA | 19 |
| 1.2.2 SUPERELASTICIDADE | 24 |
| 1.3 CORROSÃO EM MEIO BIOLÓGICO | 25 |
| 1.4 NITRETAÇÃO | 26 |
| 1.5 NITRETO DE TITÂNIO | 31 |
| 1.6 FILMES FINOS | 32 |
| 1.7 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD) | 34 |
| 1.7.1 MAGNETRON SPUTTERING | 34 |
| 1.8 NITRETO DE ZIRCÔNIO | 36 |
| 1.9 TRATAMENTO DUPLEX..... | 37 |
| CAPITULO II..... | 39 |
| 2 OBJETIVOS..... | 39 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 39 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 39 |
| CAPÍTULO III | 40 |

| | | |
|-------|---|-----------|
| 3 | MÉTODOS E TÉCNICAS..... | 40 |
| 3.1 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO..... | 40 |
| 3.1.1 | ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)..... | 40 |
| 3.1.2 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)..... | 43 |
| 3.1.3 | ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)..... | 44 |
| 3.1.4 | NANODUREZA (DUREZA)..... | 46 |
| 3.1.5 | POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA..... | 48 |
| 3.2 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 51 |
| 3.2.1 | NITRETAÇÃO A PLASMA..... | 52 |
| 3.2.2 | DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS..... | 53 |
| 3.2.3 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E DEPOSITADAS..... | 55 |
| | CAPÍTULO IV..... | 56 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 56 |
| 4.1 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)..... | 56 |
| 4.2 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)..... | 61 |
| 4.3 | ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)..... | 67 |
| 4.4 | NANODUREZA..... | 69 |
| 4.5 | POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA..... | 71 |
| | CAPÍTULO V..... | 81 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 81 |
| | CAPÍTULO VI..... | 82 |
| 6 | PERSPECTIVAS..... | 82 |
| | CAPÍTULO VII..... | 83 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 83 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Curva tensão – deformação esquemática para o Niti superelástico, modificado de [22]..... | 20 |
| Figura 2: Ciclo de transformação da liga NiTi modificado de [18]. | 22 |
| Figura 3: Transformação de austenita em martensita em função da temperatura. Esta transformação tem início em Ms e término em Mf. A faixa de temperatura na qual se observa o máximo de superelasticidade também está presente, sendo delimitada por Ms e Md [19]. | 23 |
| Figura 4: Curva Tensão x Deformação do NiTi e alterações esquemáticas de sua microestrutura entre as temperaturas Ms e Md. (o-a) Austenita; (a-b) patamar de superelasticidade; (b) martensita com resíduos de austenita; (b-c) deformação elástica da martensita; (c-d) deformação plástica da martensita [20]. | 24 |
| Figura 5: Diferentes tipos de corrosão por pites [23]. | 26 |
| Figura 6: Micrografia de uma peça nitretada [25]. | 27 |
| Figura 7: Esquema da estrutura das camadas nitretadas..... | 28 |
| Figura 8: Processo ilustrando esquematicamente (em seção transversal) o processo de implantação de nitrogênio em uma liga metálica [27]. | 30 |
| Figura 9: Estrutura cristalina do TiN [41]. | 31 |
| Figura 10: Micrografia da seção transversal de um aço com filme fino [25]..... | 32 |
| Figura 11: Ilustração esquemática mostrando os passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme [42]. | 32 |
| Figura 12: Processo de <i>magnetron sputtering</i> [25]. | 35 |
| Figura 13: Esquema da formação do tratamento duplex. | 38 |
| Figura 14: Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície, Jeol [79]. | 42 |
| Figura 18: De acima para baixo: curvas carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica–plástica [42]. | 48 |
| Figura 21: Célula eletroquímica usada nas medidas potenciodinâmicas. | 51 |
| Figura 22: Equipamento de oxidação a plasma no LESTT da UCS. | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 23: Equipamento de deposição de filmes finos do LESTT: (a) equipamento com sistema de controle e fontes de potência, (b) vista superior da câmara e (c) porta amostras durante o processo. | 54 |
| Figura 25: A) Micrografia de MEV em seção transversal, B, C, D e E, superfícies das amostras nitretadas entre 200 °C e 500 °C, em aumento de 7000 e 5000X respectivamente. | 58 |
| Figura 27: EDS da superfície das amostras nitretadas. | 58 |
| Figura 28: EDS da superfície das amostras com tratamento duplex. | 61 |
| Figura 30: DRX do NiTi nitretado a 300 °C, 400 °C, 500 °C. | 63 |
| Figura 31: DRX das amostras nitretadas entre 100 °C e 500 °C e do substrato sem tratamento a plasma. | 64 |
| Figura 32: DRX das amostras nitretadas e posteriormente depositadas. | 65 |
| Figura 34: Imagens das amostras com filme de ZrN sobre as superfícies nitretadas em diferentes temperaturas. | 67 |
| Figura 36: Espectro do N1s das amostras nitretadas em 100 °C, 200 °C e 500 °C. | 68 |
| Figura 40: Curvas de polarização potenciodinamicas para o NiTi sem tratamento e com nitreção por plasma. | 73 |
| Figura 41: Gráfico dos potenciais de pite das amostras nitretadas e do substrato em função da temperatura de nitreção. | 74 |
| Figura 45: Curvas de polarização potenciodinamica para a amostra com nitreção por plasma e com tratamento duplex. | 79 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Composição do fluido biológico AFNOR S90-701 (g.L ⁻¹)..... | 51 |
| Tabela 2: Parâmetros de processo utilizados na nitretação a plasma | 53 |
| Tabela 3: Parâmetros do processo utilizados deposição física de vapor. | 54 |
| Tabela 4: Potenciais de pite das amostras nitretadas entre 200 °C e 500 °C e potencial do substrato sem tratamento a 25 °C. | 73 |
| Tabela 5: Potenciais de pite das amostras com tratamento duplex entre 200 e 500 °C e do substrato sem tratamento. | 78 |

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo do tratamento duplex para o biomaterial Nitinol (NiTi). Este tratamento consiste em nitretação a plasma para a formação do nitreto de titânio (TiN), seguido de deposição de um filme fino de nitreto de zircônio (ZrN) sobre a superfície nitretada. O estudo das fases cristalinas presentes no sistema foi realizado pela técnica de difração de raios X (DRX). A morfologia e espessura da camada nitretada e do filme fino depositado foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades mecânicas foram estudadas mediante ensaios de nanoindentação. Para avaliar a resistência à corrosão foram realizados testes de polarização potenciodinâmica em solução de saliva artificial. Os resultados mostram que a temperatura de nitretação tem forte influência na formação do TiN na superfície do substrato. O filme de ZrN depositado sobre as amostras nitretadas apresenta propriedades de dureza e resistência à corrosão que dependem da temperatura de nitretação, mesmo tendo sido depositados sem variação de temperatura. Esse comportamento sugere que os filmes são influenciados pela condição inicial da superfície antes da deposição. Os melhores resultados em termos de dureza e resistência à corrosão foram obtidos nas amostras tratadas em temperaturas mais elevadas.

Palavras Chave: Nitretação a Plasma, Deposição Física de Vapor, *Magnetron Sputtering*, Nitinol.

ABSTRACT

The present work aims to study about duplex treatment on the biomaterial Nitinol (NiTi). This treatment consists in titanium nitride (TiN) formed by plasma nitration, followed by zirconium nitride (ZrN) thin film deposition upon the nitrated surface. The study of crystalline phases present in the system was performed by X-ray diffraction technique (XRD). The morphology and thickness of the nitrated layer and thin film were evaluated by scanning electron microscopy (SEM). The mechanical properties were studied by nanoindentation analysis. In order to evaluate corrosive resistance tests of potentiodynamic polarization were performed in solution of saliva artificial. Results demonstrate that nitration temperature has a strong influence in the formation TiN on the substrate surface. The ZrN film deposited upon nitrated samples present hardness and corrosive resistance properties that depend on nitration temperature, even though ZrN films were deposited without temperature variation. This behaviour suggests that films are influenced by the initial surface condition before depositon. The best results in terms of hardness and corrosive resistance were obtained in samples treated at higher temperatures.

Palavras Chave: Plasma Nitriding, Physical Vapor Deposition, *Magnetron Sputtering*, Nitinol.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Revestimentos protetores baseados em filmes finos de nitretos têm sido extensivamente empregados em diversas aplicações tribológicas, aumentando o desempenho de ferramentas de corte e conformação frente à corrosão, desgaste e abrasão [1, 2, 3].

Selecionado o material e o método de revestimento adequado, é possível prolongar a vida útil do material, que pode ser metal, cerâmica ou polímero, agregando assim valor comercial a esses materiais. Os revestimentos cerâmicos, como nitretos, carbeto e oxinitretos são frequentemente utilizados devido a sua excelente aderência ao substrato.

Dentre os materiais aplicados como revestimento protetores, destaca-se o nitreto de titânio (TiN) e nitreto de zircônio (ZrN), por possuírem elevada dureza, alta resistência frente à corrosão, à abrasão e ao desgaste. Além disso, apresentam excelente biocompatibilidade, quando aplicados como revestimentos sobre biomateriais [4, 5].

A fabricação de biomateriais visa uma combinação de propriedades físicas e químicas, semelhantes a do tecido a ser substituído, sendo este biomaterial biocompatível e atóxico ao meio.

Dentre os materiais utilizados em implantes, o NiTi apresenta excelente biocompatibilidade e boa resistência à corrosão. O NiTi possui propriedades de “memória de forma” e superelasticidade, sendo assim empregado na construção de

produtos biomédicos, como *stents*, cateteres, implantes ortopédicos, aparelhos ortodônticos, entre outros.

Porém, os biomateriais ficam em contato direto com os tecidos do corpo humano. Esses tecidos contêm água, oxigênio dissolvido, proteínas, e vários íons como cloretos e hidróxidos, que juntos representam um ambiente agressivo para os metais e ligas usados em implantes. Este ambiente é hostil para a deteriorização superficial do material, comprometendo o desempenho da prótese além da liberação de íons nocivos ao meio [4].

A modificação das propriedades superficiais do NiTi atuam de modo a diminuir ou evitar totalmente a liberação destes íons nocivos. Para isto, neste trabalho foi utilizado o processo de nitretação a plasma na liga de NiTi, para ocorrer a modificação da superfície deste material. A nitretação a plasma é bastante utilizada na área de engenharia de superfície, devido à formação de uma camada nitretada que apresenta elevada dureza, além de melhorar a resistência ao desgaste dos metais e suas ligas.

Após a nitretação a plasma na liga de NiTi, a mesma foi submetida a deposição de um filme fino sobre a camada nitretada a fim de obter melhores resultados frente à corrosão. A técnica de deposição física de vapor (PVD) foi utilizada para depositar um filme de ZrN sobre a camada nitretada do NiTi. A nitretação a plasma com posterior deposição física de vapor formam o chamado tratamento duplex.

Os revestimentos obtidos pelo tratamento duplex foram caracterizados por: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a superfície do material; Difração de raios X (DRX) para identificar as fases cristalinas presentes; Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por raios X (XPS), para obter os elementos químicos presentes na superfície da amostra. Medidas de Nanoindentação forneceram os dados sobre a resistência mecânica e testes de corrosão realizados em solução AFNOR S90-

701 simulando a saliva artificial, avaliaram a resistência do filme e da camada nitretada contra a corrosão.

1.1 BIOMATERIAIS

Biomateriais são materiais sintéticos usados para substituir ou reparar tecidos vivos danificados. Os materiais usados em contato com o sangue ou outros tecidos, devem ser criteriosamente escolhidos e testados. Devem ser suficientemente resistentes aos impactos, para evitar rupturas ou fraturas durante o uso; não devem reagir quimicamente com os componentes do sangue, nem liberar resíduos químicos na corrente sanguínea; também não devem apresentar variações importantes de resistência ou de consistência quando expostos ao calor ou frio. Além disso, devem ter coeficiente de absorção de água muito baixo ou nulo e ser impermeáveis à água, aos gases, exceto em alguns casos.

As superfícies dos materiais com os quais o sangue entra em contato devem ser polidas ou muito lisas e apresentar potencial de cargas elétricas negativas, para diminuir a formação de grumos celulares que obstruem os capilares e reduzem o fluxo sanguíneo para diversos tecidos [4]. É essencial que o material apresente biocompatibilidade, não produza resposta biológica adversa, não induza efeito sistêmico, não seja tóxico, carcinogênico, antigênico ou mutagênico [5]. As propriedades físicas do material não deverão ser afetadas durante a sua utilização *in vivo* [6]. De acordo com a literatura, a utilização de biomateriais pode causar efeitos adversos ao corpo humano, devido à liberação de íons metálicos citotóxicos [5]. Os materiais empregados para a substituição de tecidos no corpo humano podem ser classificados, atendendo à sua natureza química, em metálicos, plásticos, cerâmicos e compostos.

Os materiais metálicos estão entre os mais utilizados, compreendendo o aço inox, ligas de cobalto-cromo (Co-Cr), titânio (Ti) e suas ligas. Os biomateriais implantados num organismo vivo estão expostos à ação corrosiva do meio fisiológico. Em condições normais, contudo, dada a passividade das atuais ligas usadas, a velocidade de corrosão é muito baixa [7].

Os implantes metálicos trabalham sob a ação de complexos carregamentos mecânicos em meio salino, que exige do material ótima resistência à corrosão. Os mecanismos de desgaste e corrosão podem promover a liberação de partículas ou de íons metálicos no corpo humano, podendo causar, além da falha prematura do implante, reações adversas ao paciente. Apesar de o pH dos líquidos corpóreos ser levemente alcalino, em regiões machucadas e hematomas, o pH do meio pode tornar-se ácido, atingindo valores próximos a 5,0 e 4,0. A presença de íons Cl^- , Na^+ , e HCO_3^- nos fluidos (celulares e sanguíneos) em contato com o implante metálico pode promover a atuação de mecanismos de corrosão do metal [8].

1.2 NITINOL

As ligas de NiTi atualmente tem composição química binária, metálica e equiatômica (55% Ni- 45% Ti). As propriedades dessas ligas podem ser controladas por meio de processamentos termodinâmicos do material, que então podem exibir as propriedades desejadas [9].

O pesquisador metalurgista William F. Buehler, no Laboratório de Artilharia Naval da marinha americana (Naval Ordnance Laboratory) foi quem desenvolveu uma liga metálica, com “memória de forma” de composição aproximadamente equiatômica de níquel e titânio em 1965, daí o nome comercial Nitinol [10]. Inicialmente era uma

liga martensítica estabilizada apresentando baixa rigidez, que comparada com as demais ligas da época era bastante elástica e atendia aos critérios de força suave e contínua.

Muitas dessas ligas têm a notável propriedade de “lembrar” suas formas anteriores, devido à propriedade de memória de forma. Essa propriedade “inteligente” é resultado dessas ligas promoverem sua mudança de fase em resposta à mudança de temperatura ou aplicação de tensão mecânica.

A indústria de equipamentos médicos tem desenvolvido diversos produtos, usando ligas de NiTi devido a sua excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão e pseudoelasticidade. O níquel na liga NiTi é quimicamente ligado ao titânio em ligação metálica forte (20 a 200 kcal/mol, caracterizam a força em ligações metálicas), logo o risco de reação, mesmo em pacientes com pouca tolerância ao níquel, é extremamente baixa. Porém, com o tempo, a exposição da liga no meio biológico torna-a susceptível a contaminação por Ni, devido às reações químicas que ocorrem neste meio.

O “efeito memória de forma” e a “superelasticidade”, tornam o NiTi um material interessante para aplicações nas áreas médica e odontológica. Essas aplicações incluem desde instrumentos cirúrgicos até implantes permanentes, incluindo implantes para o sistema circulatório, para a coluna vertebral, para o tratamento da escoliose, por exemplo. Destaca-se também a aplicação do NiTi em acoplamentos, sensores e micro-válvulas [11]. Além da superelasticidade a liga NiTi apresenta alta resistência à fadiga (importante para evitar a deformação ou fratura), baixa rigidez (útil para minimizar os efeitos de *stress shielding*, que resulta da eliminação de tensões normais do osso por um implante), baixo módulo de elasticidade (semelhante ao módulo de elasticidade do osso), dureza elevada (essencial para evitar a fratura frágil). Além dessas propriedades, a memória de forma facilita a inserção de implantes de NiTi assegurando boa

estabilidade mecânica no tecido hospedeiro, impermeabilidade e efeito amortecedor, qualidades úteis nos implantes cirúrgicos ortopédicos [12].

As vantagens do NiTi nos implantes são a biocompatibilidade, propriedades mecânicas adequadas, resistência à corrosão, favorável resistência à fadiga, facilidade de manuseio e baixo custo em relação a outras ligas de memória de forma tais como: CuAlNi, CuZnAl, AuCd, FeMn [13]. O comportamento elástico atípico permite que as ligas de NiTi possam ser deformadas em até 10% de seu comprimento inicial e retornar completamente à sua forma original, enquanto a maior parte dos materiais metálicos pode ser deformados elasticamente em até 0,2% e o aço inoxidável em até 0,5% [14]. Porém, o fato que limita o uso do NiTi é que em contato com o meio biológico que contém água, proteínas e diversos íons: hidróxidos e cloretos, o meio torna-se agressivo para os metais e suas ligas, ocasionando liberação de íons de Ni para o corpo através da dissociação de uma camada de óxido que está presente sobre a superfície da prótese.

As soluções eficazes dependem da melhoria das propriedades da superfície da liga NiTi, e portanto, métodos de modificação de superfícies tem sido considerados, incluindo pulverização a plasma, tratamento alcalino, implantação iônica por imersão a plasma entre outros [15]. Neste trabalho foi utilizado a nitretação a plasma para implantação de nitrogênio na superfície, melhorando significativamente as propriedades de corrosão e desgaste do NiTi, devido à formação de uma camada de TiN sobre o Nitinol seguido de uma deposição física de vapor (PVD) por *magnetron sputtering* [16].

1.2.1 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

O efeito memória de forma está relacionado a uma transformação de fases induzida por uma variação de temperatura. A redução da temperatura faz com que a liga deixe de ter uma estrutura austenítica para ter uma estrutura martensítica ordenada,

auto-acomodada e reversível. Em baixas temperaturas, esta estrutura martensítica pode sofrer uma deformação que é reversível pelo aumento da temperatura [17] como mostra a **Figura 1**.

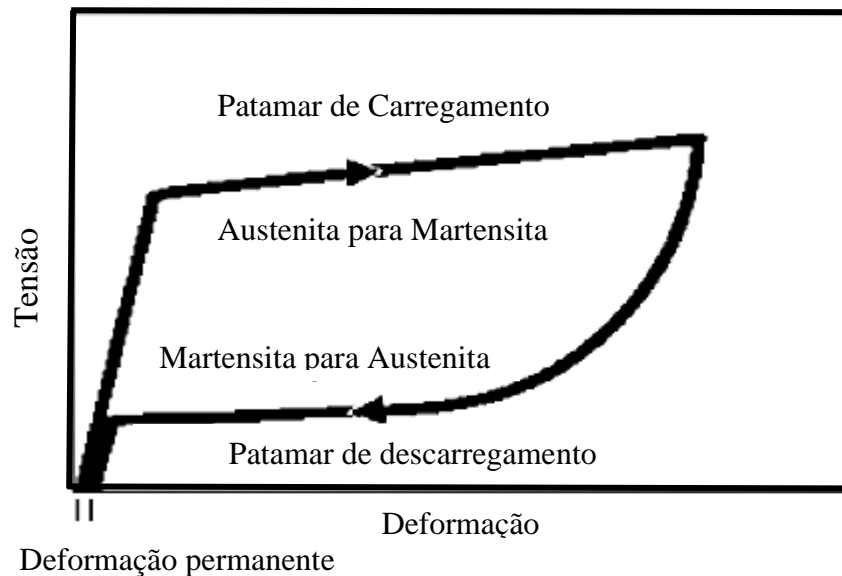


Figura 1: Curva tensão – deformação esquemática para o Niti superelástico, modificado de [22].

A transformação martensítica ocorre inicialmente pela nucleação de cristais de martensita, que crescem a uma taxa proporcional à taxa de resfriamento. Os primeiros domínios martensíticos formados são os últimos a sofrer a transformação reversa, uma vez que a transformação é linear. Existe uma relação definida entre as orientações de um cristal de austenita e dos cristais vizinhos de martensita. Desta forma, em um único grão de austenita podem se formar até 12 variantes de martensita. Estas variantes são cristalograficamente equivalentes, mas apresentam diferentes orientações e planos de deslizamento. Todas as transformações livres de tensão externa tendem a ser acomodadas, não havendo alteração macroscópica na forma. Durante a transformação reversa, a martensita retorna à austenita com a orientação original [6].

A re-organização martensítica entre as variantes de martensita não envolve mudança de fase. Esse processo é sempre relacionado à tensão, e a deformação reversível correspondente é associada à conversão entre as variantes. À medida que a tensão aumenta, conversões similares ocorrem nos domínios de martensita, até que todo o volume apresente uma única variante em um monocristal, ou cada cristal seja dominado por determinada variante em um policristal. Desta forma, uma grande deformação macroscópica é produzida. Se a tensão máxima não é suficiente, a re-orientação ocorre de forma parcial, sendo que diversas variantes diferentes podem ser encontradas [6].

Existe uma temperatura específica de início da transformação austenita para martensita (M_i), e outra de final de transição (M_f). O processo inverso também apresenta temperaturas de início (A_i) e término (A_f) da transformação, **Figura 2**. Estas temperaturas de transição de fase dependem da composição química da liga, do processo de tratamento térmico, e dos parâmetros de trabalho a frio [17,18].

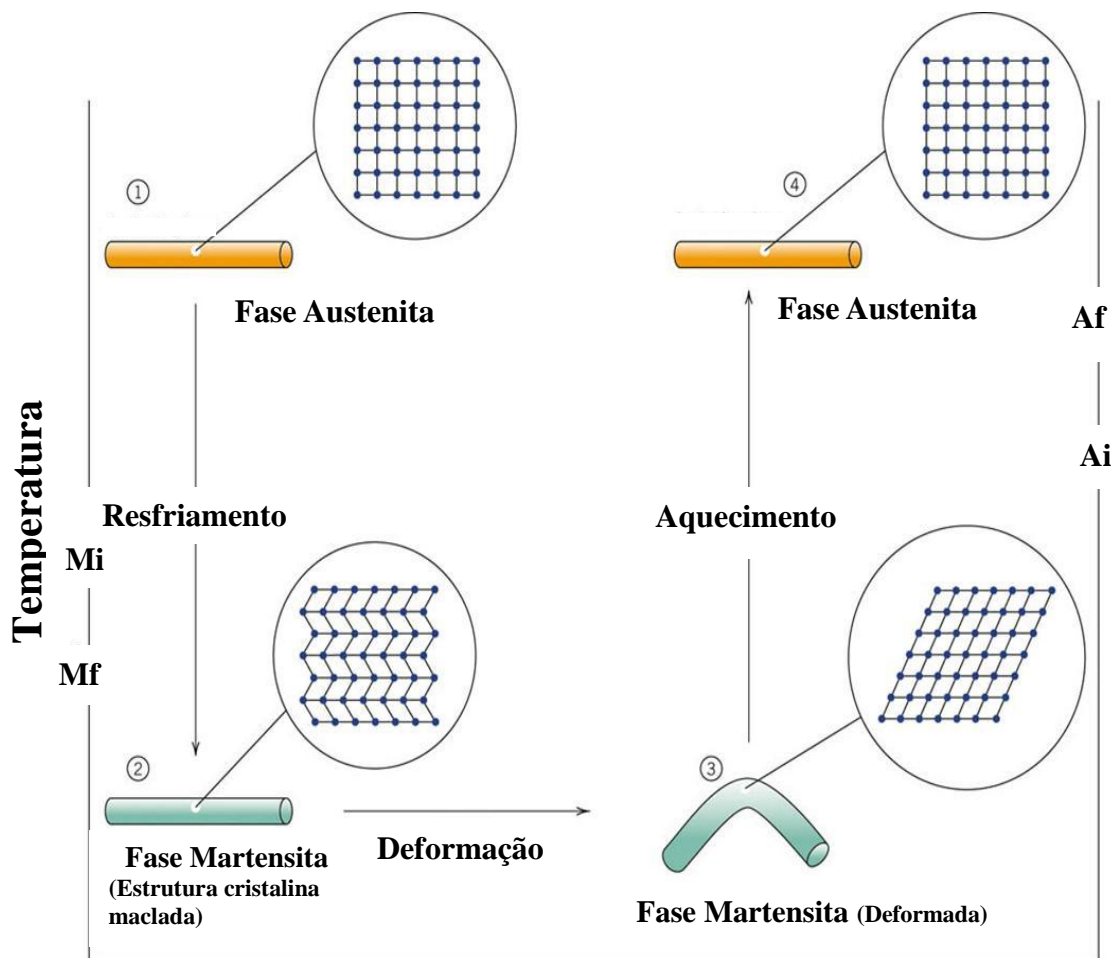


Figura 2: Ciclo de transformação da liga NiTi modificado de [18].

A transformação martensítica também pode ser induzida por tensão, originando uma estrutura martensítica com um comportamento superelástico. A faixa de temperatura na qual a martensita é induzida por tensão é delimitada por M_s e M_d , sendo M_d superior a M_s [19], conforme está apresentado na **Figura 3**.

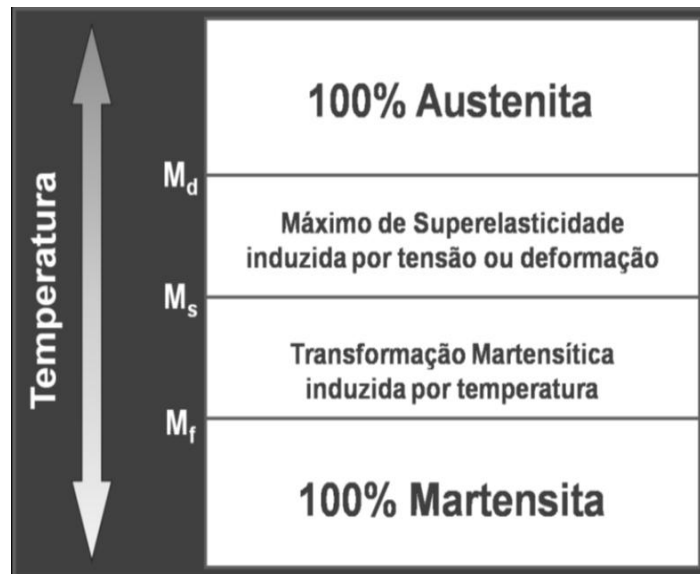


Figura 3: Transformação de austenita em martensita em função da temperatura. Esta transformação tem início em M_s e término em M_f . A faixa de temperatura na qual se observa o máximo de superelasticidade também está presente, sendo delimitada por M_s e M_d [19].

Acima da temperatura M_d a austenita apresenta um comportamento semelhante à maioria dos metais. Esta estrutura pode ser deformada quando submetida a uma carga externa, sendo que até um determinado limite de cargas, o corpo recupera suas dimensões originais de um corpo deformado quando se retira a carga aplicada, e isso é denominado comportamento elástico. Se excedido o regime elástico, o corpo apresentará deformação permanente após a retirada da carga aplicada, sendo esta deformação denominada deformação plástica [20], como pode ser visualizado na **Figura 4**.

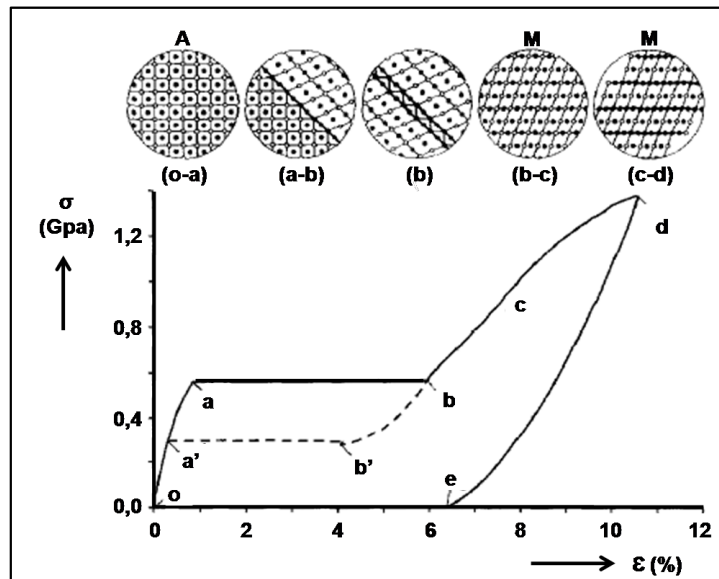


Figura 4: Curva Tensão x Deformação do NiTi e alterações esquemáticas de sua microestrutura entre as temperaturas M_s e M_d . (o-a) Austenita; (a-b) patamar de superelasticidade; (b) martensita com resíduos de austenita; (b-c) deformação elástica da martensita; (c-d) deformação plástica da martensita [20].

1.2.2 SUPERELASTICIDADE

Um material com superelasticidade deformado além de seu ponto de escoamento aparente recupera totalmente sua forma inicial, quando a carga é retirada. Normalmente é observada uma grande histerese de tensão-deformação. A superelasticidade acontece em temperatura, em que a fase presente seja predominantemente austenítica temperatura maior que a temperatura final da transformação martensítica ($T > A_f$).

Essa classe de comportamento deve seu nome em razão de ligas com memória de forma, sofrerem deformação elástica extensa, mais de 20 vezes superior em comparação aos materiais convencionais e sendo total ou parcialmente recuperável. O efeito é baseado na transformação interna da estrutura cristalina denominada de austenita, na condição inicial e que necessita de uma força externa ao material, para se transformar em martensita. Após a liberação da força, esse recupera a forma original, sem a necessidade de aquecer o material. A transformação da fase está relacionada ao

aparecimento de deformação pseudo-elástica, dando-se a esse efeito o nome de superelasticidade [14].

As diferentes estruturas da austenita e da martensita resultam em diferentes propriedades mecânicas às duas fases. A estrutura CsCl da austenita é relativamente rígida e dura. Em contraste, a habilidade para reorientar as variantes da fase martensita anulam a flexibilidade mecânica dessa e faz com que a fase de baixa temperatura seja menos flexível, que a fase de alta temperatura. Embora o ciclo estrutural tenha sido discutido em base, no uso da temperatura de inter-conversão das duas fases de NiTi, o equilíbrio é em função da pressão. Sob certas condições a fase austenita pode ser mecanicamente transformada na fase martensítica e tornar-se elástica; ou seja, quando a tensão é removida, a fase martensita irá se transformar novamente em fase austenita e a liga NiTi irá retornar à sua forma não-deformada. Essa propriedade mecânica é conhecida como pseudo-elasticidade (ocorre quando o material retorna à fase inicial quando a força aplicada é cessada) [14].

Superelasticidade pode ser compreendida como outro exemplo de transformação induzida por pressão. Aplicando-se uma pressão mecânica à liga NiTi na forma austenita, pode-se causar a transformação para martensita, sem que ocorra variação da temperatura. A superelasticidade se dá pela tensão induzida e não pela mudança das temperaturas que acontecem no processo conhecido como tensão pela transformação martensítica e dessa propriedade é que são geradas as forças leves e contínuas [14].

1.3 CORROSÃO EM MEIO BIOLÓGICO

Os fluidos corporais consistem em uma solução contendo Cloreto de Sódio (NaCl), e uma menor quantidade de outros sais e compostos orgânicos. A variação de pH de certos fluidos corporais é essencialmente hostil para implantes metálicos. Após o

implante o metal é cercado por vários íons, proteínas e células, os quais modificam as reações de corrosão.

Ligas de NiTi possuem uma boa resistência à corrosão com baixas correntes passivas e elevados potenciais de transpassivação. Por outro lado, ligas a base de Ni apresentam uma corrente passiva 1000 vezes maior que ligas que não possuem Ni em sua composição. A baixa corrente passiva do NiTi e das ligas a base de Ti indicam uma velocidade de corrosão inferior e conseqüentemente uma menor perda de íons do metal para o eletrólito ou meio biológico [21].

Algumas formas de corrosão são típicas em implantes. Corrosão localizada em pequenos pontos é chamada de corrosão por pites. A **Figura 5** mostra um esquema para vários tipos de corrosão por pites. Corrosão galvânica pode ocorrer quando metais diferentes são usados e permanecem em contato. O metal menos nobre se torna anódico e corrói. Outra forma de corrosão é a por desgaste, que ocorre quando existe movimento entre dois metais fazendo com que a camada passiva seja quebrada [22,23].

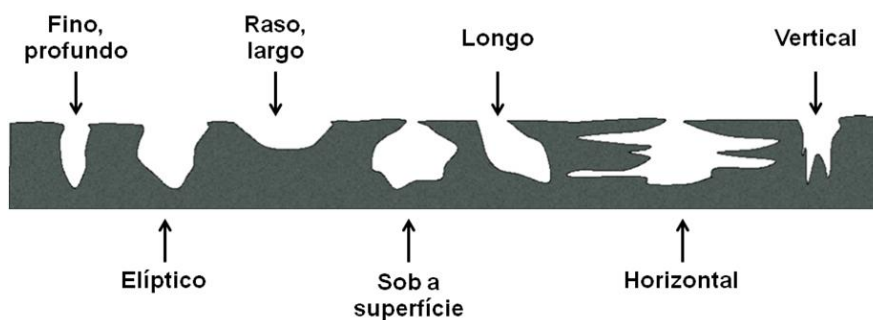


Figura 5: Diferentes tipos de corrosão por pites [23].

1.4 NITRETAÇÃO

Um tratamento superficial largamente utilizado na indústria é a nitretação. A nitretação é um processo termoquímico de modificação e endurecimento da superfície,

que consiste na introdução de nitrogênio em uma região superficial da peça. Essa modificação pode causar aumento da resistência à corrosão, resistência ao desgaste e redução do coeficiente de atrito entre as superfícies [24]. Uma micrografia da seção transversal de um aço nitretado é mostrada na **Figura 6**. Na mesma pode ser visto a zona de difusão (parte escura) e o cone branco indica a concentração de nitrogênio que diminui da superfície para dentro da amostra, bem como a dureza. Na superfície desta figura há uma região branca, chamada zona de compostos ou “camada branca” que é constituída de nitretos com dureza elevada, mas é frágil, quebradiça e inerte quimicamente. Esta camada branca comumente é evitada ou removida em aplicações industriais, mas em algumas aplicações que envolvem desgaste, ela é utilizada devido à sua elevada dureza [25, 26].



Figura 6: Micrografia de uma peça nitretada [25].

A estrutura da superfície de uma amostra de metal nitretado por plasma é constituída por uma camada de compostos e uma camada de difusão. A formação de ambas as camadas pode ser controlada variando-se os parâmetros de nitretação.

A camada de compostos é a camada mais superficial, sendo a região onde as fases intermetálicas são formadas. A profundidade e composição dessa camada podem ser selecionadas pelas condições de preparação.

A camada de difusão pode ser descrita como a microestrutura do substrato, com uma solução sólida de nitrogênio, reforçada pela precipitação de nitretos. A profundidade da zona de difusão depende da concentração de nitrogênio, do tempo e da temperatura de tratamento e da composição do material tratado [27]. A **Figura 7** mostra a estrutura de um material nitretado.



Figura 7: Esquema da estrutura das camadas nitretadas.

O processo de nitretação a plasma possibilita a produção de camadas com diferentes estruturas e com propriedades muito específicas devido ao grande número de variáveis ajustáveis, tais como a corrente, a pressão e a tensão por exemplo. Uma das vantagens da nitretação por plasma é o fato que mesmo em temperaturas relativamente baixas (300°C a 450°C) a saturação de nitrogênio na superfície torna-se possível. Os tempos de tratamento variam de dez minutos para até dezenas de horas, dependendo do tipo de material, dureza requerida e profundidade da camada [28].

A nitretação é flexível no controle de seus parâmetros, permitindo uma reprodutibilidade segura do tratamento e uma otimização das características da camada, mediante o conhecimento dos parâmetros e de como controlá-los. A seguir são descritos alguns parâmetros e sua respectiva influência no processo: A tensão e a corrente ajudam

a manter a temperatura da peça de trabalho que, por sua vez, controla a dureza da camada e do substrato. A pressão controla a espessura e uniformidade da camada. A composição de gás determina o tipo de camada de compostos, e o tempo determina a profundidade da camada [29].

A peça a ser tratada é isolada eletricamente e colocada em uma câmara de vácuo, à qual, por meio de sistemas de bombeamento e alimentação, se faz a admissão de um gás ativo a baixa pressão, que será então convertido em um plasma ocupando todo volume da câmara de vácuo ao redor do objeto a ser tratado. Na sequência, um alto pulso de tensão negativa é aplicado ao objeto em tratamento fazendo com que os elétrons existentes no plasma sejam fortemente repelidos enquanto os cátions deste mesmo plasma, devido à inércia própria de seu maior peso, irão permanecer em suas posições, levando a formação de uma zona uniforme de cargas positivas, chamada ‘bainha’ de íons. No instante seguinte, devido às forças de atração elétrica, estes íons serão acelerados com alta energia cinética em direção perpendicular a superfície do objeto, onde podem penetrar resultando na implantação ou sofrer retro- espalhamento. Neste último caso, parte da energia é transferida para os átomos da superfície que podem ser ejetados. Esse material removido passa então a fazer parte do plasma e, dependendo do seu estado de ionização, pode também ser implantado concorrendo com os íons do gás precursor. Finalmente, a redução na densidade de íons na zona interna do plasma causa uma queda correspondente na densidade de elétrons de tal forma que a bainha se expande em alta velocidade.

O pulso de tensão, que é suficientemente curto (da ordem de microssegundos) para evitar que a expansão da bainha de íons atinja as paredes do implantador abrindo arco, é então repetido reiniciando-se o processo. Na **Figura 8** é apresentado esquematicamente o processo de implantação iônica por imersão em plasma [30].

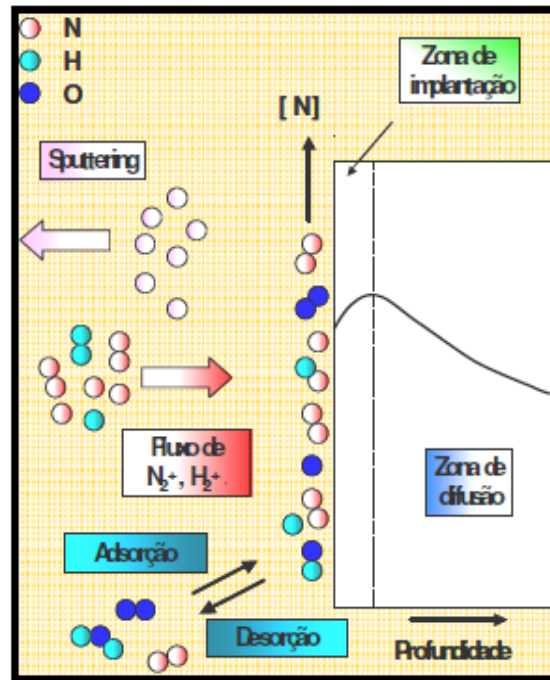


Figura 8: Processo ilustrando esquematicamente (em seção transversal) o processo de implantação de nitrogênio em uma liga metálica [27].

Durante o processo de nitretação a plasma os parâmetros de tratamento, como proporção da mistura gasosa, tensão, corrente, temperatura, tempo e pressão parcial dos gases podem ser facilmente controlados [31, 32, 33, 34]. Isso possibilita um maior controle sobre o crescimento e microestrutura da camada nitretada em relação à nitretação convencional [35].

A nitretação a plasma vem se tornando popular nas indústrias nos últimos anos, devido a uma série de vantagens, tais como: menor temperatura de processo, menor tempo de tratamento, ausência de rejeitos poluentes, controle apurado da composição química e da camada nitretada, versatilidade de caracterização e mínima distorção das peças de trabalho comparada com as técnicas convencionais [36].

1.5 NITRETO DE TITÂNIO

A busca por materiais que resistam a meios agressivos e possuam longo tempo de vida útil é um dos temas de grande investigação nas últimas décadas. Estudos com revestimentos de TiN mostraram que este material apresenta propriedades diferenciadas como: alta dureza (21 GPa), estabilidade química, resistência ao desgaste mecânico e corrosivo, além de apresentar excelente biocompatibilidade e quando usado como revestimento proporciona um bom acabamento estético [37, 38, 39, 40].

O nitreto de titânio é um material cerâmico de cor dourada composto de átomos que formam estruturas cúbicas de face centrada conforme mostra a **Figura 9**. O TiN pode ser obtido pela nitretação da liga Níquel-Titânio onde os íons de nitrogênio são introduzidos por difusão na superfície da liga [41].

Devido à sua estrutura colunar e à presença de micro-poros formados durante a deposição, o poder de proteção do TiN frente a ataques corrosivos diminui, acelerando o processo de corrosão na área destes poros. No entanto, para minimizar este efeito, iniciaram-se estudos de multicamadas do tipo metal/nitreto que apresentam menor porosidade e um consequente aumento na efetividade da proteção contra a corrosão [37]. [41].

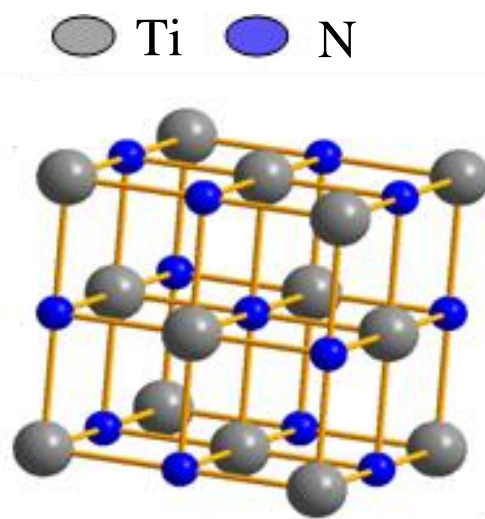


Figura 9: Estrutura cristalina do TiN [41].

1.6 FILMES FINOS

Os filmes finos (revestimentos) vêm sendo amplamente aplicados em diversas áreas como: mecânica, eletrônica, decoração, óptica, entre outros [20, 42]. Uma das áreas que mais se beneficia com o uso destes revestimentos é a da indústria metal-mecânica, devido aos filmes finos melhorarem as propriedades físicas, químicas e mecânicas das ferramentas, incrementando a vida útil destas [16, 43]. A **Figura 10** mostra um filme fino depositado sobre um aço.

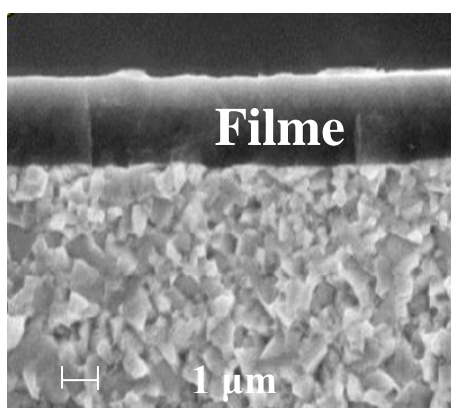


Figura 10: Micrografia da seção transversal de um aço com filme fino [25].

Filme fino pode ser considerado uma película delgada de um determinado material depositado sobre um substrato. A espessura pode variar de alguns angstroms (10^{-10} m) até alguns micrômetros. Todavia, não é somente a espessura que determina se o filme é fino ou não, mas a razão entre espessura do filme com a espessura do substrato e o tipo de propriedade em estudo [44].

A **Figura 11** apresenta um esquema da formação de um filme fino sobre a superfície de um substrato, em diferentes instantes do processo de deposição. O primeiro processo corresponde à nucleação dos primeiros núcleos do material depositado. Após um tempo de deposição, a média dos tamanhos e da densidade dos núcleos aumenta, atingindo valores de 10^{10} a 10^{12} núcleos. cm^{-2} . Continuando a deposição, os núcleos coalescem, formando ilhas que continuam a crescer e a capturar

átomos adsorvidos e de pequenos agrupamentos que com outras grandes ilhas formam um filme semi-contínuo com uma rede de canais e buracos, até a formação de um filme contínuo como representado na **Figura 11** [45, 46].

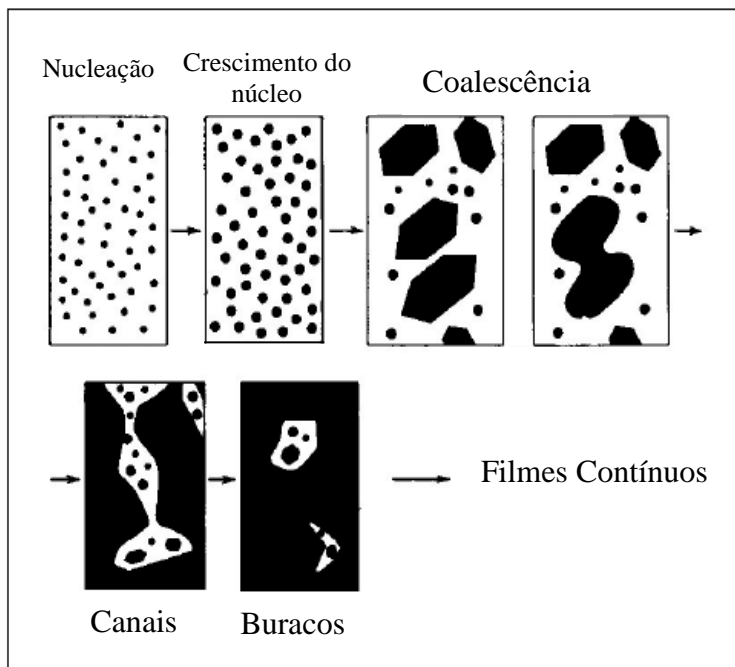


Figura 11: Ilustração esquemática mostrando os passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme [43].

O emprego de filmes finos de nitretos, como o ZrN, sobre a superfície do substrato reflete no aumento da dureza superficial e melhora das propriedades mecânicas. Estes revestimentos são depositados na superfície do substrato ou em alguns casos, difundidos para dentro do sólido [47].

Existem inúmeras técnicas de deposição de filmes finos atualmente, cada uma com suas propriedades particulares, agrupadas em função de características semelhantes que estas apresentam, como por exemplo, técnicas que utilizam a deposição física de vapor (PVD) [44].

1.7 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD)

O processo de PVD consiste na remoção de átomos ou moléculas de uma fonte sólida, que são transportados até o substrato. Neste momento, ocorre a nucleação, coalescência e formação do filme fino. Estas técnicas são executadas em câmaras de vácuo que possuem pressões baixas gasosas parcialmente ionizadas (plasma) [48].

A utilização de vácuo é essencial por dois motivos: (a) aumentar o livre caminho médio das moléculas e átomos, permitindo que a maioria dos átomos que saem do material fonte possam ser depositados na superfície do substrato e (b) limpeza do sistema, que se traduz principalmente na redução da pressão parcial de O_2 e CO_2 dentro da câmara [44].

1.7.1 MAGNETRON SPUTTERING

Dentre diversas técnicas de PVD, destaca-se o processo de pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*) que consiste em remover material da superfície de um sólido através do impacto de partículas energéticas, mediante um processo de transferência de momento [48].

Este processo é feito por íons, geralmente de argônio ou mistura do tipo Ar + Ne, Ar/ CH_4 e outros. O ar é inerte quimicamente e possui uma massa atômica suficientemente grande para promover uma transferência de momento significativa para arrancar átomos dos materiais do alvo. Estes átomos são ionizados no plasma, acelerados em direção ao alvo e bombardeiam o mesmo devido à aplicação de uma tensão negativa. Está representado esquematicamente na **Figura 12** que o material do alvo é ejetado até o substrato [25].

O plasma consiste em um gás ionizado com baixa pressão, eletricamente neutro, ou seja, com um número igual de íons positivos e elétrons. A utilização de pressões

baixas de gases é necessária para que a potência não seja muito elevada, na ordem de centenas de watts. Já com pressões muito elevadas o livre caminho médio será muito baixo, fazendo com que os átomos depositados não cheguem ao substrato. A função do plasma é fornecer íons para a posterior colisão destes com o material a ser removido. Com a utilização de processos assistidos por plasma há um aumento significativo da eficiência de deposição e a possibilidade de tratamentos dos componentes de engenharia [49].

Na **Figura 12** são mostrados os ímãs, os quais exercem um importante papel fazendo com que o campo magnético gerado promova um aumento na trajetória dos elétrons, tendo então maior probabilidade de promover uma colisão com os átomos de argônio, ionizando estes e tornando o processo auto-sustentável. O campo magnético é representado pelas linhas pretas nesta Figura. Neste processo é possível obter um filme contínuo com espessuras extremamente finas, na ordem de nanômetros, bem como é possível depositar filmes tanto com altas quanto com baixas taxas de deposição, apenas variando a potência aplicada no alvo. Este processo também é reprodutível, ou seja, mantendo os parâmetros de processo idênticos conseguem-se filmes idênticos, e para a maioria dos filmes depositados a taxa de deposição é linear com o tempo [25].

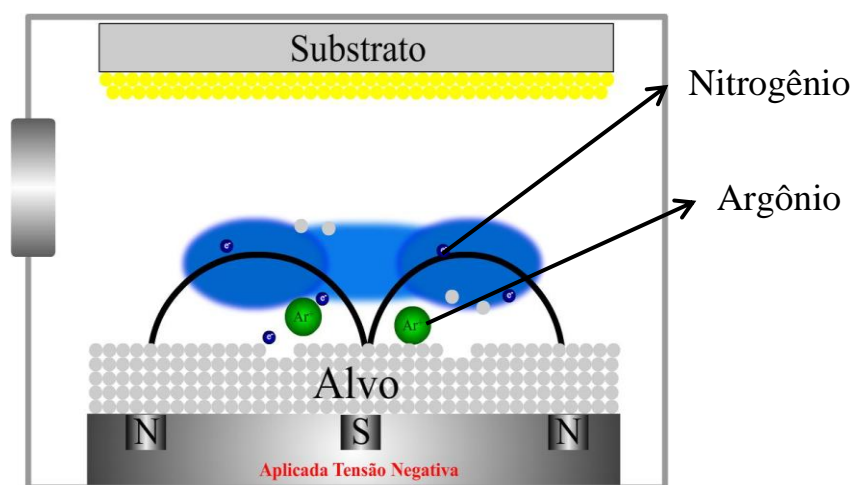


Figura 12: Processo de *magnetron sputtering* [25].

1.8 NITRETO DE ZIRCÔNIO

O uso de revestimentos sobre a superfície é um método eficaz para aumentar a durabilidade dos materiais usados em aplicações e meios agressivos, bem como de agregar ao material de base características de superfícies mais resistentes, tanto mecânicas, quanto termoquímicas, óticas, entre outras. Selecionando o material e o método de revestimento adequado, é possível prolongar a vida útil do material do substrato, que pode ser metálico, cerâmico, polimérico, etc, agregando assim valor comercial a estes materiais.

Revestimentos duros com materiais cerâmicos, tais como nitretos, carbetos, e oxinitretos e oxicarbeto metálicos são frequentemente utilizados devido a suas propriedades de aderência aos substratos, além de excelente resistência ao desgaste, corrosão, abrasão e erosão. Especialmente, nitretos metálicos duros são extensivamente usados em muitos tipos de operações de corte, nas quais aumentam a vida da ferramenta e a velocidade de operação, melhorando a produtividade [50, 51, 52, 53, 54]. A primeira geração de revestimentos obtidos com métodos de deposição por vapores físicos (PVD) envolvia filmes finos de TiN como o revestimento duro protetor, tendo sido inicialmente aplicado em ferramentas de perfuração de aços. O desempenho superior de ferramentas revestidas com TiN-PVD motivou o seu uso em outras aplicações envolvendo proteção contra desgaste e abrasão em 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 produtividades ainda superiores [55, 56, 57, 58, 59]. Mais recentemente, filmes finos de nitreto de zircônio, ZrN, atraíram o interesse industrial como revestimentos protetores e decorativos [60].

O nitreto de zircônio (ZrN) é um material refratário, com estrutura cristalina cúbica a temperatura ambiente, com estabilidade térmica muito maior do que a de TiN e com dureza Vickers típica de 15 GPa [61, 62], embora dureza bem superior, de até 27 GPa, já tenha sido observada [49]. Além disso, ZrN é um bom condutor de calor e eletricidade [63, 64, 65], resistente ao desgaste, corrosão e abrasão [53, 64]. Finalmente, devido a sua grande afinidade por oxigênio [66, 67], o ZrN adere muito bem à maioria dos substratos, devido à formação de oxinitreto de zircônio, ZrN_xO_y , na interface. O compósito formado pela deposição de filmes finos de ZrN, ou pela formação de ZrN na superfície da zircônia por nitretação tem muitas aplicações [54, 68], como revestimento protetor de ferramentas de corte e em moldes, como barreira à difusão, como contatos elétricos e, não menos importante, como revestimento decorativo [69, 70].

ZrN tem cor semelhante à do ouro [71, 72], mas é a possibilidade de controlar a cor do revestimento, mediante a deposição controlada de oxinitreto de zircônio que tem especial interesse para revestimentos decorativos, pois a razão O/N no filme determina a sua cor [73, 74]. Por outro lado, a razão O/N controla também a dureza do filme.

1.9 TRATAMENTO DUPLEX

Segundo Lee [75], o tratamento duplex consiste em uma nitretação e posteriormente revestimento duro, por exemplo, através de um processo de PVD. Este tratamento é um método muito atrativo, não somente por aumentar a capacidade de carga, mas também por aumentar a resistência à fadiga, resistência à temperatura, bem como o comportamento tribológico da superfície do aço. No trabalho de Ma e colaboradores, [76], é apresentado um estudo com o aço H13 com aplicações em matrizes para trabalho a quente. Uma das conclusões do trabalho foi que o processo de duplex aumentou a vida útil do aço ferramenta. A relação de adesão interfacial e micro

dureza foram apresentadas como sendo um resultado importante. Os revestimentos usados em seu estudo foram TiCN e TiN.

Durante duas décadas, muitos estudos de tratamento duplex combinando nitretação e deposição de TiN mostraram resistência ao desgaste superior comparados aos revestimento de TiN depositado em substratos não nitretados [77, 78].

A formação do tratamento duplex pode ser visualizada na **Figura 13**.

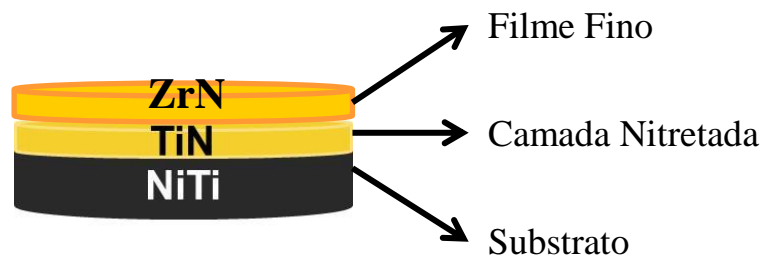


Figura 13: Esquema da formação do tratamento duplex.

CAPITULO II

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O Objetivo geral deste trabalho é:

Formar nitreto de titânio por nitretação a plasma no biomaterial nitinol;

Revestir posteriormente a camada nitretada do NiTi com um filme de nitreto de zircônio depositado por *magnetron sputtering*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

Identificar as fases formadas na superfície após a nitretação e após a deposição.

Estudar a dureza e a resistência contra à corrosão em fluido biológico após a nitretação e deposição;

Determinar qual tratamento é mais eficaz no combate à corrosão.

CAPÍTULO III

3 MÉTODOS E TÉCNICAS

3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste trabalho foram utilizadas diversas técnicas de caracterização para estudar os efeitos da nitretação seguida de deposição de ZrN sobre a superfície do NiTi. Para o estudo da morfologia e da microestrutura do material foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para obter informações sobre a estrutura cristalina do material foi utilizada a Difração de Raios X (DRX) na geometria Bragg Bretano (θ 2θ) e com incidência rasante ou de baixo ângulo. A dureza das amostras foi estudada por nanoindentações. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) indicaram a presença dos elementos químicos presentes na superfície.

Testes de polarização potenciodinâmica foram realizados para avaliar os processos de corrosão da superfície das amostras. A seguir serão mostradas de forma detalhada as técnicas e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

3.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento. O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de alto vácuo. 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 catodo-luminescência.

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.

A resolução obtida em imagens de *SE* corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente 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 e 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 14**. 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. 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, destacam-se os perfis e mapas químicos. Os materiais não condutores de corrente elétrica devem ser previamente metalizados para serem analisados no MEV. A metalização consiste na precipitação, sob vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (por exemplo, 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 Microscopia Eletrônica de Varredura (LMEV) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) [79].

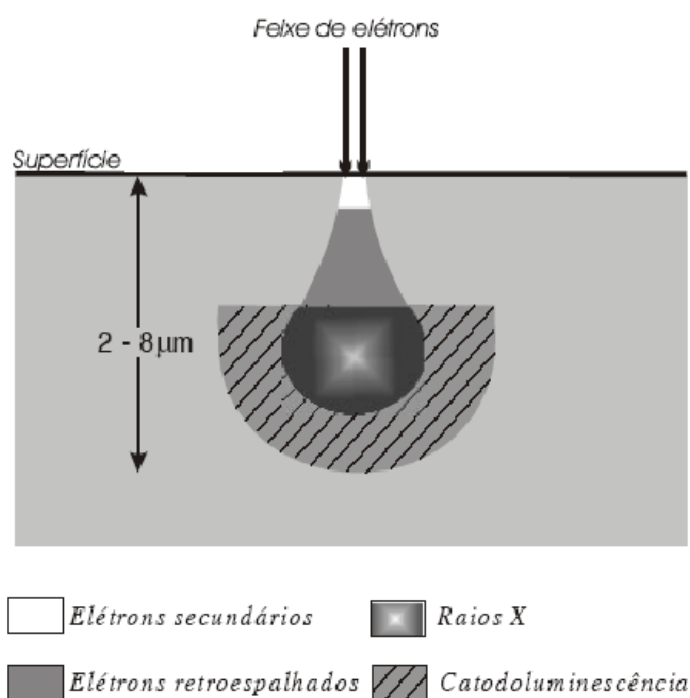


Figura 14: Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície, Jeol [79].

3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Esta técnica é utilizada em larga escala em ciência dos materiais, pela sua grande versatilidade e precisão. Com ela pode-se identificar as fases cristalinas presentes nos materiais, bem como medir diversas propriedades estruturais, como tamanho de grão, tensões, etc. [80].

A **Figura 15** mostra o arranjo de um equipamento de DRX, onde pode ser visto o feixe de raios X incidindo na amostra, então o feixe difratado com ângulo de 2θ é detectado. Esta configuração de equipamento é comumente chamada de $\theta 2\theta$.

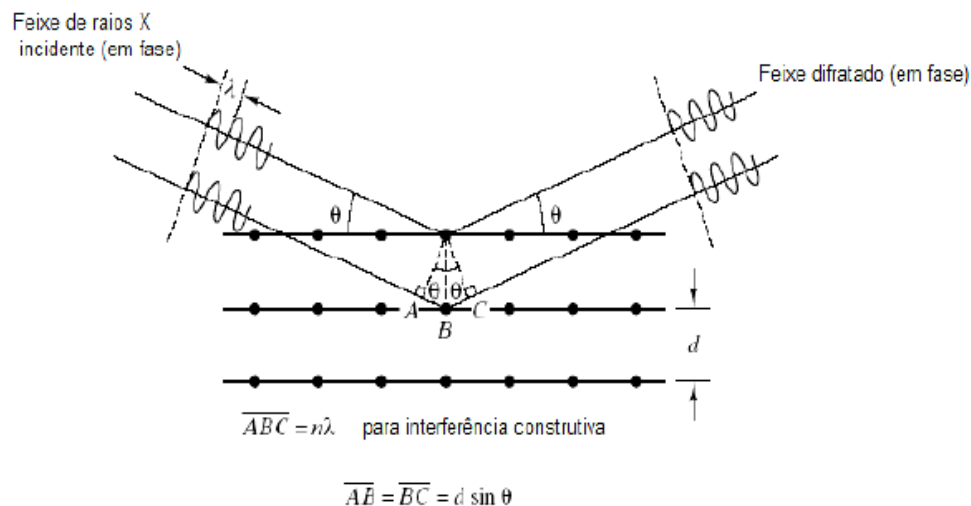


Figura 15: Arranjo de DRX, raios X incidindo na amostra [43].

Com a difração de raios X também é possível analisar camadas superficiais fazendo o uso da incidência rasante. Neste tipo de medida o feixe de raios X atinge a superfície da amostra em ângulos que podem variar de 0,2 a 10 graus. Neste trabalho foram incididos feixe de raios X com ângulo rasante de 1 grau. A difração ocorre numa região mais próxima da superfície, permitindo obter difratogramas que fornecem

informações sobre os compostos da superfície do material. Na **Figura 16** é mostrado a difração de raios X com incidência rasante [81]

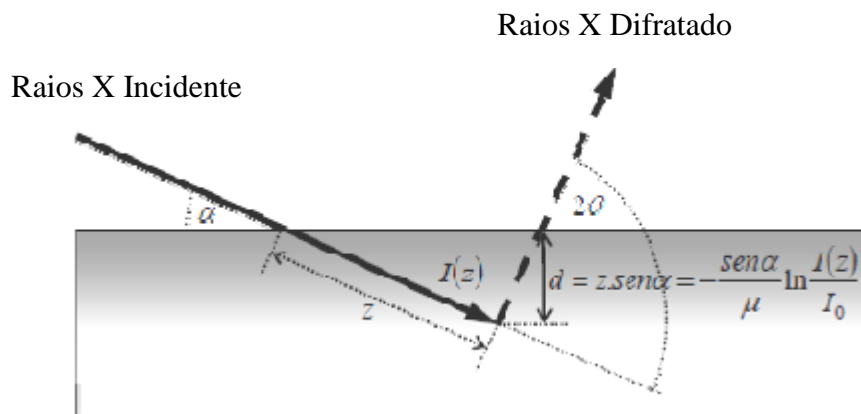


Figura16: Difração de raios X com incidência rasante [28].

3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS, na sigla em inglês), também conhecida por espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA) é uma técnica amplamente utilizada para determinar a composição química de superfícies incluindo os estados de oxidação e estados de hibridização das ligações químicas dos elementos. Nesta técnica, a amostra é inserida em um ambiente em ultra alto vácuo (UHV, entre 10^{-8} e 10^{-12} mbar), e então é irradiada com fótons na faixa de raios X. Estes raios X incididos arrancam elétrons de níveis internos da amostra pelo efeito fotoelétrico como visto na **Figura 17**. Esse efeito pode ser observado quando se irradia uma superfície de um material com radiação eletromagnética. Os elétrons emitidos da superfície da amostra são analisados por um analisador hemisférico, que os separa em energia, e então são contados em um Channeltron.

A absorção dos raios X por um átomo pode conduzir para uma excitação eletrônica do átomo. O processo de absorção do fóton conserva energia, partindo um elétron do átomo para a primeira aproximação com a energia cinética (KE) que é igual à energia do fóton incidente menos a energia de ligação inicial do elétron.

Quando a radiação eletromagnética atinge um átomo, seus elétrons podem ser arrancados caso a energia da radiação seja suficientemente alta. Se a energia do fóton for muito baixa nenhum processo de foto emissão ocorrerá. À medida que a energia do fóton é aumentada começa a se observar, a partir de um valor limite, o processo de fotoemissão. Assim, a energia cinética dos elétrons crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes. Essa energia é determinada pelo comprimento de onda da radiação. O princípio que rege o processo é descrito pela equação a seguir:

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

Na qual BE é a energia de ligação do elétron no átomo em relação ao nível de Fermi, $h\nu$ é a energia dos raios X incidentes, KE é a energia cinética dos fotoelétrons que serão detectados, e Φ_A é a função do trabalho do material. Dessa forma, a energia de ligação que contém as informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu processo de fotoemissão é calculada a partir dos valores h (conhecido), KE (determinado no experimento) e Φ_A (conhecido).

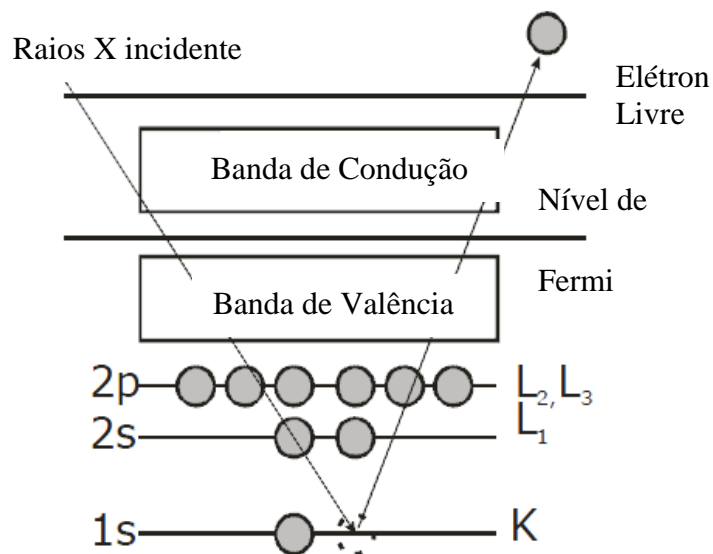


Figura 17: Ilustração do efeito fotoelétrico [28].

Os deslocamentos químicos ou mudança de posição nas energias de ligação estão associados com a mudança das estruturas atômicas e eletrônicas, que trazem informações sobre o ambiente químico do átomo emissor do fotoelétron. As energias dos picos de XPS são geralmente comparadas com padrões encontrados na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos. Para este trabalho as análises foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1.4 NANODUREZA (DUREZA)

A técnica de nanoindentação é utilizada para determinar propriedades mecânicas de superfícies e de filmes finos. Podem-se obter, também, perfis de dureza em profundidade, preparando as amostras para análise em seção transversal.

Um penetrador, geralmente com ponta de diamante, é impulsionado em direção à superfície da amostra, enquanto a carga aplicada e o deslocamento do penetrador são medidos. Os resultados da carga como uma função do deslocamento nos materiais são muito similares, e contêm, aproximadamente, as mesmas informações que são obtidas

utilizando um teste de compressão convencional. A grande diferença está na geometria de contato entre o dispositivo de carga (ponta) e a amostra. Nos testes convencionais, a área de contato permanece constante durante todo o ensaio. Já com o indentedor, a área se modifica com a penetração

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação das propriedades de deformação plástica dos materiais, principalmente da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Em uma medida de nanodureza, uma força (carga) P é aplicada a um indentedor (uma ponta de diamante com uma determinada forma) em contato com a superfície da amostra. Geralmente isto é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo P_{max} . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga sob controle é retirada ficando impressa sua marca na amostra (impressão residual).

Baseada no grau da indentação, esta pode ser classificada como elástica, totalmente plástica ou elástica-plástica. Na **Figura 18** estão esquematizadas estas respostas em curvas carga-descarga, vistas lateral e em profundidade, das indentações resultantes com uma ponta de diamante tipo Berkovich [82].

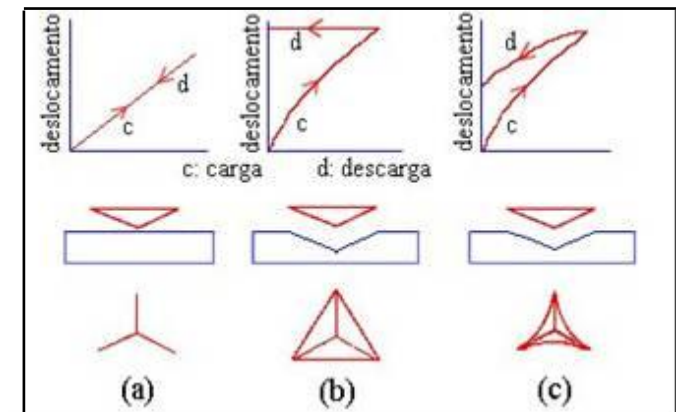


Figura 1815: De acima para baixo: curvas carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica-plástica [42].

3.1.5 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

O potencial de corrosão se caracteriza pelo estabelecimento de uma situação de equilíbrio entre os elementos do meio. *In vitro*, essa medida é obtida em função do tempo e tende a se tornar estável por alguns minutos de exposição, como apresentado na **Figura 19**. A diferença de concentração de íons em regiões distintas do eletrólito gera um gradiente de concentrações que dará origem a um fluxo de íons, ou seja, haverá difusão e a conseqüente formação de um campo elétrico, o qual é medido através de eletrodos. O potencial de corpo de prova, definido como eletrodo de trabalho é obtido em função de um eletrodo de referência, no caso da **Figura 19** é um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Normalmente esse potencial varia em função do tempo até se estabilizar por completo e o valor final irá depender do meio eletrolítico, espécies dissolvidas, reações que irão ocorrer na interface, concentrações e temperatura.

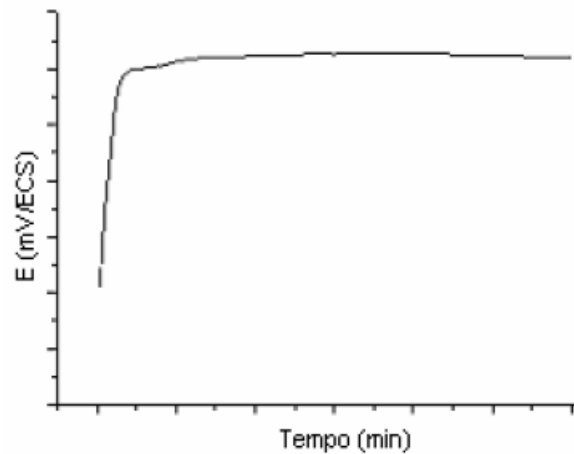


Figura19: Curva do potencial de corrosão em função do tempo [22].

A caracterização de materiais metálicos por métodos eletroquímicos pode ser feita de diversas maneiras. Dentre elas, destaca-se a análise das curvas de polarização potenciodinâmica devido à quantidade de informações que podem ser obtidas. O ensaio potenciodinâmico gera uma curva como a mostrada na **Figura 20** em que duas regiões podem ser analisadas: uma região de transpassivação, a qual permite estimar o potencial de transpassivação (E_b) e uma região próxima ao E_{corr} , que permite determinar a velocidade de corrosão da liga [23].

A partir do comportamento da curva densidade de corrente versus potencial, na região próxima ao E_{corr} (**Figura 20**, região B), pode-se calcular a velocidade de corrosão (VC) de qualquer liga metálica, sem revestimento.

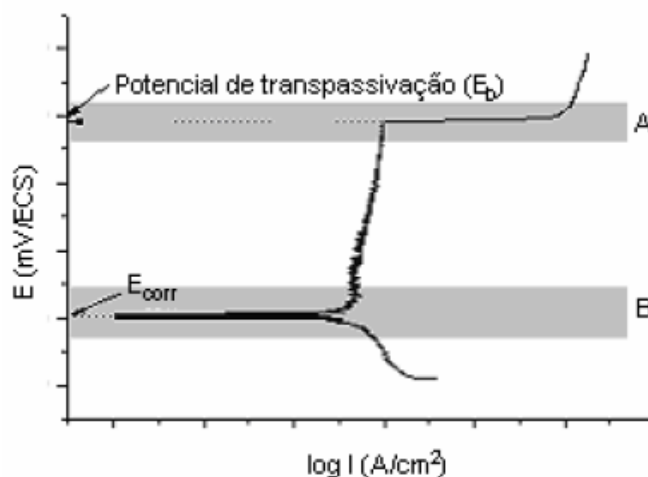


Figura 20: Curva de polarização potenciodinâmica com região de transpassivação [22].

As curvas de polarização potenciodinâmica devem ser registradas empregando-se um potenciostato acoplado a um microcomputador e a uma célula eletroquímica. A célula eletroquímica utilizada nestes estudos é mostrada na **Figura 21**. A mesma contém cinco aberturas: sendo que três delas são utilizadas para os eletrodos.

As amostras de NiTi nitretadas e cobertas com filme de ZrN foram fixadas nos suportes de vidros e revestidas com epóxi nos locais onde não havia a deposição dos filmes. Foi utilizado um eletrodo de trabalho (ET) para fixar as amostras, o mesmo é conectado no potenciostato através de um fio de cobre. O outro eletrodo utilizado é o de referência (ER) que é o eletrodo de calomelano saturado Hg_2Cl_2 (ECS) imerso em KCl saturado, este é conectado na célula através de uma ponte salina constituída de KCl saturado com capilar de Luggin-Haber. E o eletrodo auxiliar ou contra eletrodo composto de grafite (CE), sua função é fazer a reação redox contrária. Ex.: se no eletrodo de trabalho ocorrer a reação de oxidação, a reação de redução acontecerá no eletrodo auxiliar ou vice-versa (isso durante a polarização). Os eletrodos de trabalho e

auxiliar estão imersos na solução de AFNOR S90-701 a uma temperatura controlada de 37°C. A **Tabela 1** apresenta a composição da solução em g.L⁻¹.

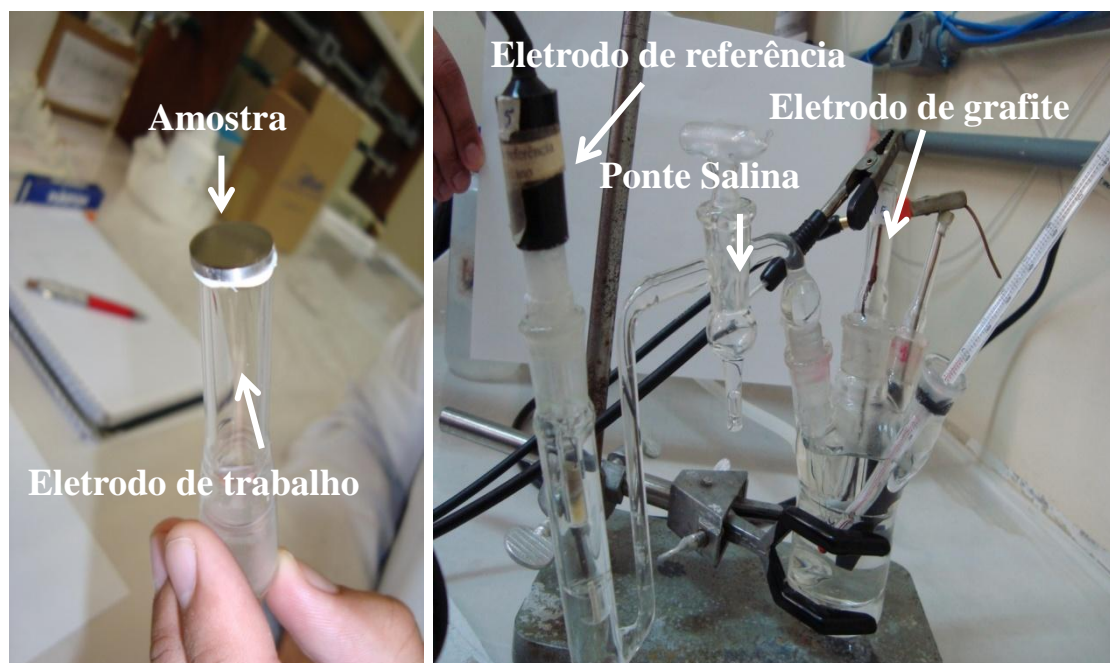


Figura 16: Célula eletroquímica usada nas medidas potenciodinâmicas.

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

| AFNOR S90-701 | g.L ⁻¹ |
|----------------------------------|-------------------|
| Na ₂ HPO ₄ | 0,65 |
| NaCl | 6,70 |
| KSCN | 0,33 |
| KH ₂ PO ₄ | 0,20 |
| KCl | 1,20 |
| NaHCO ₃ | 1,50 |

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de NiTi comerciais foram cortadas em uma serra de precisão Buehler, Isomet 1000 com um disco diamantado. Em seguida, foram lixadas com lixas

de carbeto de silício em diversas granulometrias, e polidas com pasta de diamante, seguindo as técnicas metalográficas apropriadas [83]. Após o polimento, as amostras ficaram imersas em acetona P.A. em banho ultrassônico durante 30 minutos para a remoção de resíduos sobre a superfície das amostras. Após esses procedimentos, as mesmas foram secas em ar quente e em seguida foram submetidas aos processos de nitretação e deposição em condições determinadas.

3.2.1 NITRETAÇÃO A PLASMA

O processo de nitretação das amostras foi realizado em um equipamento que gera uma descarga luminescente. A **Figura 22** mostra o equipamento utilizado com o plasma ligado. Trata-se de uma câmara construída em aço inoxidável 304, operada com uma fonte CVD 041000-P, podendo ser operada no modo DC ou pulsada, sendo este último o modo escolhido para as amostras deste trabalho.



Figura 2217: Equipamento de oxidação a plasma no LESTT da UCS.

A fonte possui uma tensão de saída ajustável de 0 a 1000 V e corrente de pulso de intensidade contínua ajustável de 0 – 4 A. A frequência de operação é ajustável de 1 a 22 kHz e a duração do pulso pode ser ajustada entre 5 a 90%. A pressão é medida por

um sensor de pressão, Pirani. Para o aquecimento foram utilizadas resistências com uma potência de 350 W

As condições de operação do processo de nitretação a plasma estão descritas na **Tabela 2**. A proporção dos gases nitrogênio e hidrogênio foram testadas em diversas proporções, porém algumas não apresentaram nitreto de titânio sobre a superfície. Em consequência a proporção de gases que formou TiN de forma mais evidente foi de 1:8 hidrogênio e nitrogênio respectivamente.

Tabela 2: Parâmetros de processo utilizados na nitretação a plasma

| | |
|--|-----------------------------|
| Pressão de Base | 3×10^{-2} mbar |
| Pressão de Trabalho | $5,66 \times 10^{-1}$ mbar |
| Tempo de Nitretação | 5 h |
| Temperatura | 100, 200, 300, 400 e 500 °C |
| Proporção dos Gases H ₂ :N ₂ | 1:8 sccm |
| Corrente | 90 (mA) |
| Frequência | 10 (kHz) |
| Pulso | 40 (%) |
| Fonte | DC pulsada |

3.2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

As deposições dos filmes de nitreto de zircônio foram realizadas no equipamento de *pulverização catódica magnetrônica reativa* do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) na Universidade de Caxias do Sul (UCS).

O equipamento de *magnetron sputtering* do LESTT consiste em uma câmara de vácuo de 50 L composta por 2 alvos e uma fonte de íons que é utilizada para a remoção de óxidos da superfície das amostras. Este equipamento possui seis porta amostras que podem ser inseridos substratos de até 95 mm de diâmetro cada um. Os alvos funcionam independentes e podem ser utilizados para fazer co-deposição de materiais diferentes ou deposição de multicamadas de filmes finos, [25].

Na **Figura 23** é mostrado o equipamento utilizado e confeccionado no LESTT.

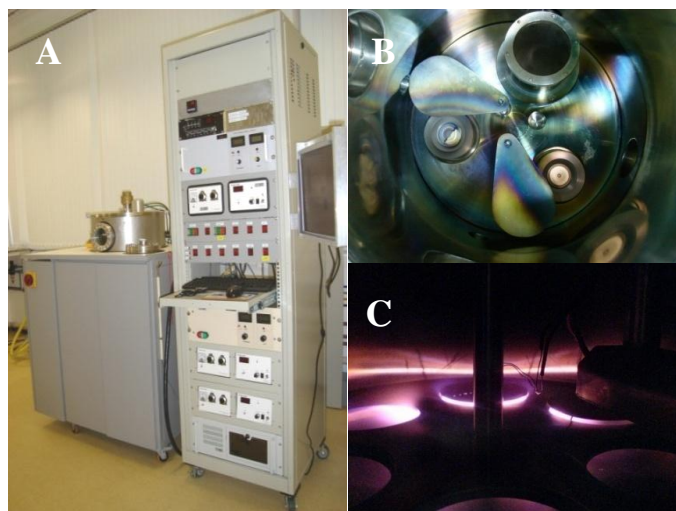


Figura 18: Equipamento de deposição de filmes finos do LESTT: (a) equipamento com sistema de controle e fontes de potência, (b) vista superior da câmara e (c) porta amostras durante o processo.

As condições de operação do processo de deposição estão descritas na **Tabela 3**.

Estes parâmetros foram seguidos por uma dissertação de mestrado [84]. No qual foi realizado somente uma deposição física de vapor de ZrN sobre o NiTi, e para estes parâmetros foi obtido a melhor resistência à corrosão do NiTi com filme de ZrN.

Tabela 3: Parâmetros do processo utilizados deposição física de vapor.

| | |
|----------------------------------|---------------------------|
| Potência DC | 100 W |
| Distância do magnetron a amostra | 12 cm |
| Pressão de Argônio | 3×10^{-3} mbar |
| Pressão de Nitrogênio | $0,5 \times 10^{-3}$ mbar |
| Temperatura | 500 °C |
| Tempo | 90 min |
| Alvo | Zr |

3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E DEPOSITADAS

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

As análises da estrutura cristalina da camada nitretada de TiN e dos filmes ZrN foram realizadas através da difração de raios X, com incidência rasante de 1° em um Difratorômetro de raios X, Shimadzu XRD - 6000, utilizando radiação CuK_α ($V= 40 \text{ kV}$ e $I = 30 \text{ mA}$) da UCS.

As medidas de nanodureza da camada nitretada e dos filmes de ZrN foram obtidos em um equipamento NanoTest 600 da Micro Materials LTD da UCS. Foi utilizada uma ponta de diamante tipo Berkovich com uma taxa de $0,1 \text{ mN/s}$ entre 20 e 1000 nm de profundidade.

Para verificar a resistência corrosão dos filmes, foi utilizado um equipamento marca Voltalab modelo PGZ 100, utilizando uma solução de AFNOR S90 701 no laboratório do Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A análise de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) foi utilizada para identificar os elementos químicos presentes na superfície das amostras. O equipamento utilizado para as análises é da marca Omicron SPHERA e usando uma radiação Mg- K - ($1253,6 \text{ eV}$), com um ângulo de 60° e uma resolução de energia de $0,9 \text{ eV}$. Esta análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - RS.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para análise da morfologia da camada nitretada foi utilizada microscopia eletrônica de varredura para as amostras nitretadas em temperaturas entre 100 e 500 °C. Também foram tomadas imagens para o substrato sem tratamento. A **Figura 24** apresenta imagens de MEV do substrato em diferentes condições. A **Figura 24a** mostra a superfície do NiTi após o processo de polimento onde se observa uma superfície lisa, homogênea sem rachaduras ou buracos. A **Figura 24b** apresenta a superfície do NiTi após o ataque químico realizado com uma solução aquosa de 5% de ácido nítrico (HNO_3) e 10% de ácido fluorídrico (HF) por 2 segundos. O ataque químico permitiu que as fases do material fossem reveladas. A imagem foi tomada com sinal de elétrons secundários apresentando a topografia da superfície onde podemos observar a presença de duas fases reveladas com o ataque químico. Uma das fases apresenta estrutura dendrítica típica de uma fase martensita, a outra fase que compõe o material possui microestrutura homogênea e é chamada austenita.

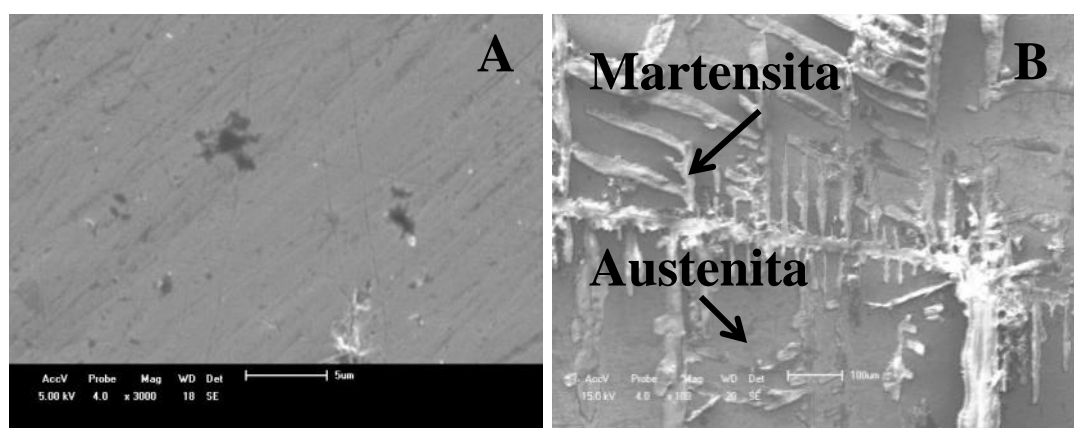


Figura 24: Imagens de MEV: a) substrato polido (3000X), b) substrato com ataque químico (300X).

Após a preparação, as amostras foram submetidas ao processo de nitretação a plasma em diferentes temperaturas. A **Figura 25a** apresenta uma imagem do perfil da superfície do NiTi após a nitretação em 500 °C. Na imagem é possível verificar a presença de uma fina camada com aproximadamente 100 nm de espessura, sobre a superfície do NiTi, essa camada é conhecida como camada branca. As **Figuras 25b, c, d e e**, mostram a superfície das amostras após a nitretação, nas temperaturas de 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C, respectivamente. Em todas as amostras, a superfície é plana e lisa, porém a superfície da amostra nitretada a 200 °C apresenta pequenos riscos decorrentes do processo do polimento, como mostra a **Figura 25b**. Para a amostra nitretada a 300 °C observa-se a presença de poros (círculo branco) e muitos precipitados (círculos pretos) com composição predominantemente de Ti, conforme as medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). No caso das amostras nitretadas em 400 °C e 500 °C foi observado poros na superfície (círculos brancos), e ainda na amostra tratada a 500 °C observou também alguns precipitados de Ti (círculos pretos). Esses precipitados aparecem após a nitretação e podem ser confirmados pelos espectros de EDS mostrados na **Figura 26**. Os espectros também mostram picos do elemento Ni presente no substrato com menor intensidade relativa, devido a maior quantidade de Ti detectado na superfície. Os espectros de EDS para as amostras nitretadas a 200, 400 e 500 °C são semelhantes, indicando não haver mudança significativa na composição química da superfície destas amostras. Para a amostra nitretada a 300 °C que apresentou mais precipitados na superfície, como foi verificado na imagem de MEV, o EDS apresentou maior intensidade para o pico de Ti, indicando que os precipitados da superfície são compostos principalmente por Ti.

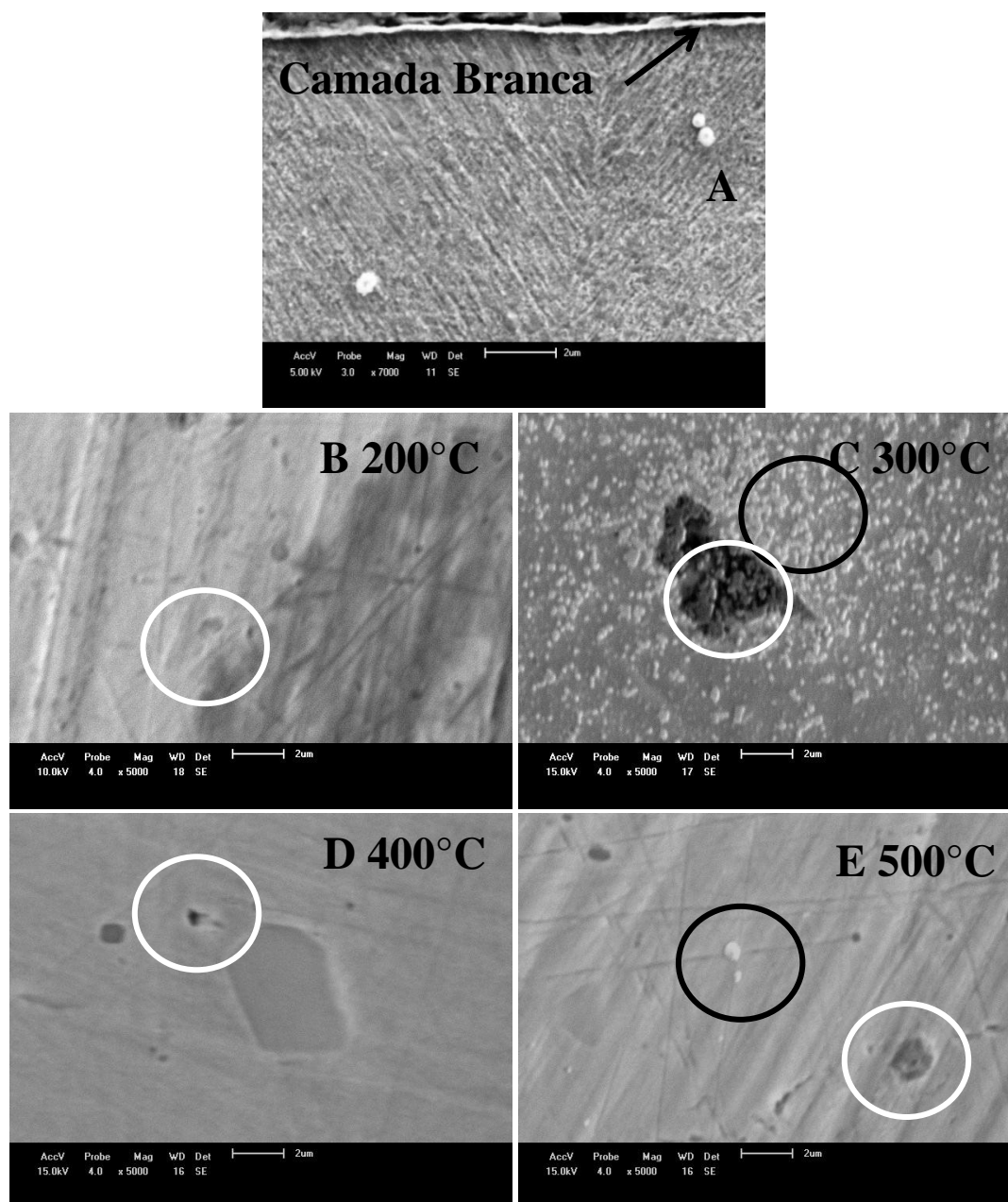


Figura 19: A) Micrografia de MEV em seção transversal, B, C, D e E, superfícies das amostras nitretadas entre 200 °C e 500 °C, em aumento de 7000 e 5000X respectivamente.

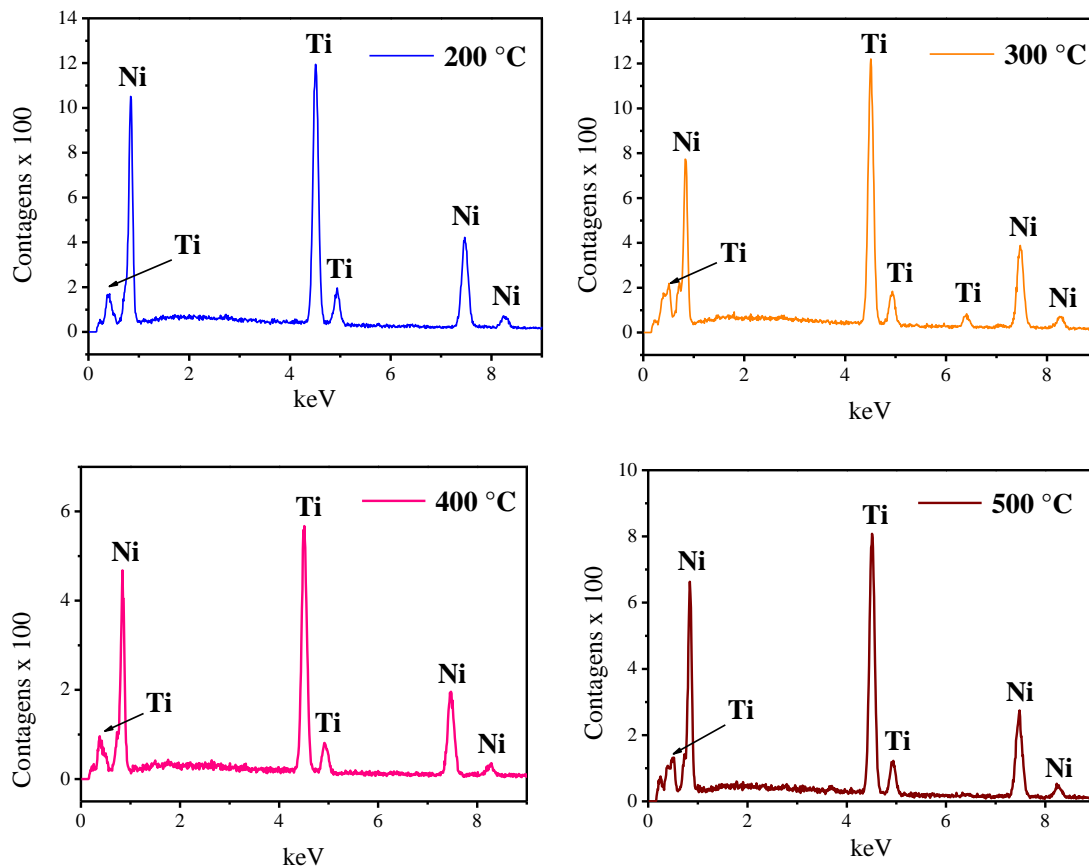


Figura 26: EDS da superfície das amostras nitretadas.

Após a nitretação, as amostras foram submetidas ao processo de deposição por *sputtering* reativo, para obter-se um filme de ZrN sobre a superfície nitretada. Na **Figura 27** temos a imagem em seção transversal do filme de ZrN e das superfícies das amostras com tratamento duplex. A espessura do filme de ZrN foi de aproximadamente 2,86 μm medida através da imagem em seção transversal. As superfícies nitretadas e depositadas das amostras apresentaram a superfície plana e lisa, porém as amostras apresentam poros maiores (círculos brancos) e mais precipitados (círculos pretos) sobre a superfície quando comparadas com as amostras somente nitretadas. A amostra nitretada a 400 °C com posterior revestimento de ZrN apresentou fissuras na superfície, sendo que este comportamento não foi evidenciado nas demais amostras. Segundo Liu e colaboradores [85] a presença destes defeitos no filme podem ocorrer devido ao processo de deposição por PVD.

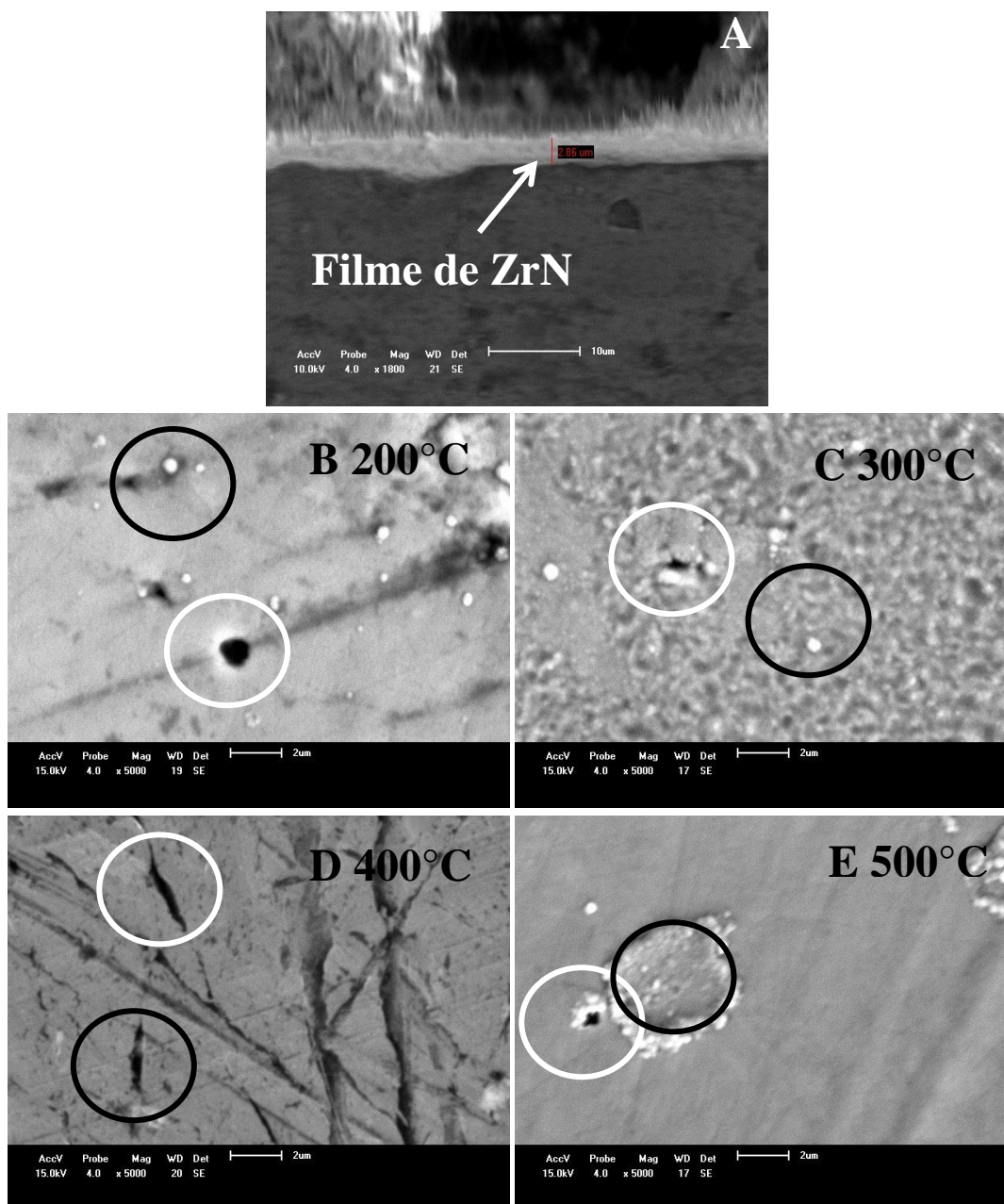


Figura 27: A) Micrografia de MEV em seção transversal, B, C, D e E superfícies das amostras nitretadas entre 200 °C e 500 °C e posteriormente depositadas, em aumento de 3000 e 5000X respectivamente.

A **Figura 28** exibe os gráficos de EDS das amostras com tratamento duplex. Podemos observar um pico mais intenso referente ao Zr, confirmando a presença desse elemento no filme depositado sobre a superfície nitretada. Verificamos também a presença de picos de Ni e Ti com menor intensidade, provenientes do substrato de NiTi.

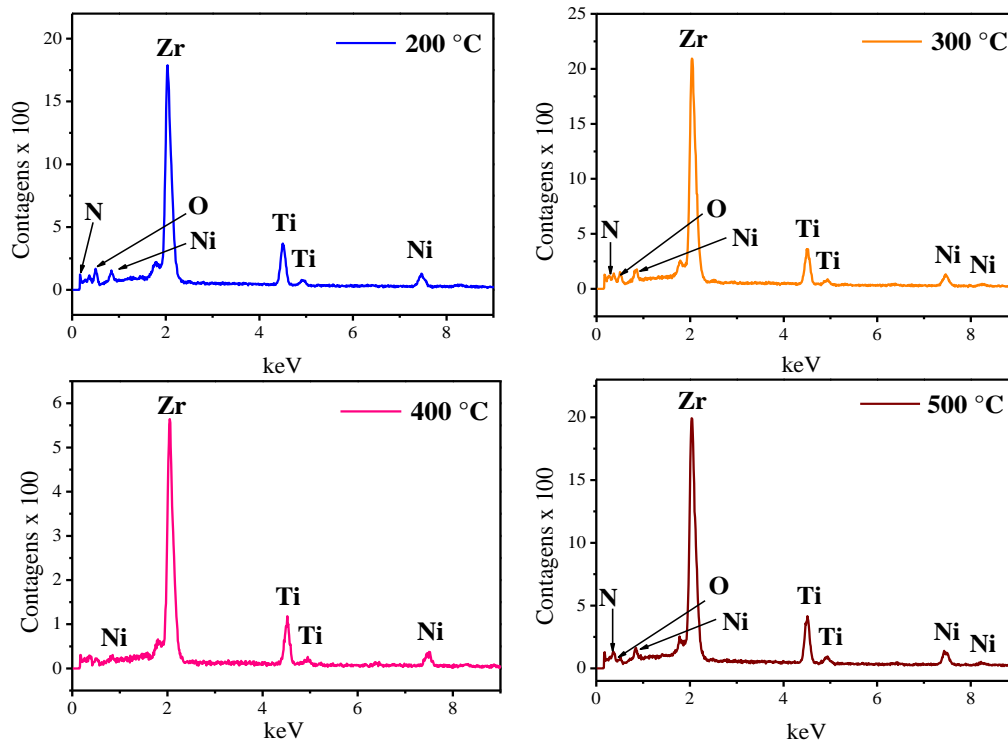


Figura 21: EDS da superfície das amostras com tratamento duplex.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A estrutura cristalina das amostras selecionadas foi determinada por difratometria de raios X. Foi utilizado como referência o padrão de difração de raios X de TiN da referência ICSD 1547 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) com uma estrutura cúbica de face centrada. Para o ZrN foi utilizado o padrão de raios X da referência ICSD 41934 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) o qual possui uma estrutura cúbica de face centrada.

As linhas de difração do padrão de TiN estão presentes para comparação. O NiTi apresenta um pico em em $42,5^\circ$, referente aos planos (110) característico da fase austenita, além de picos menos intensos da fase martensita em $39,6^\circ$ e $45,3^\circ$ [86].

A **Figura 29** apresenta um zoom dos difratogramas das amostras que foram nitretadas a 100 °C e 200 °C juntamente com o difratograma do substrato sem tratamento. O NiTi sem tratamento a plasma apresenta duas fases cristalográficas distintas, a austenita que possui o pico mais intenso em 42,5° e a martensita com picos em 39,6° e 45,3°. Pode-se observar pelos resultados de DRX que nas amostras nitretadas a 100 e 200 °C a implantação de íons de N₂ por plasma não foi eficaz, uma vez que não foi detectado nenhum pico de difração característico de TiN. Portanto nas amostras nitretadas a 100 °C e 200 °C, não houve formação de TiN em quantidade suficiente para ser detectado por medidas de DRX. Nota-se, porém, uma transformação de fase caracterizada pela diminuição relativa nos picos da fase martensita em comparação com o pico da fase austenita. Essa mudança de fase ocorre devido à variação da temperatura durante o processo de nitretação.

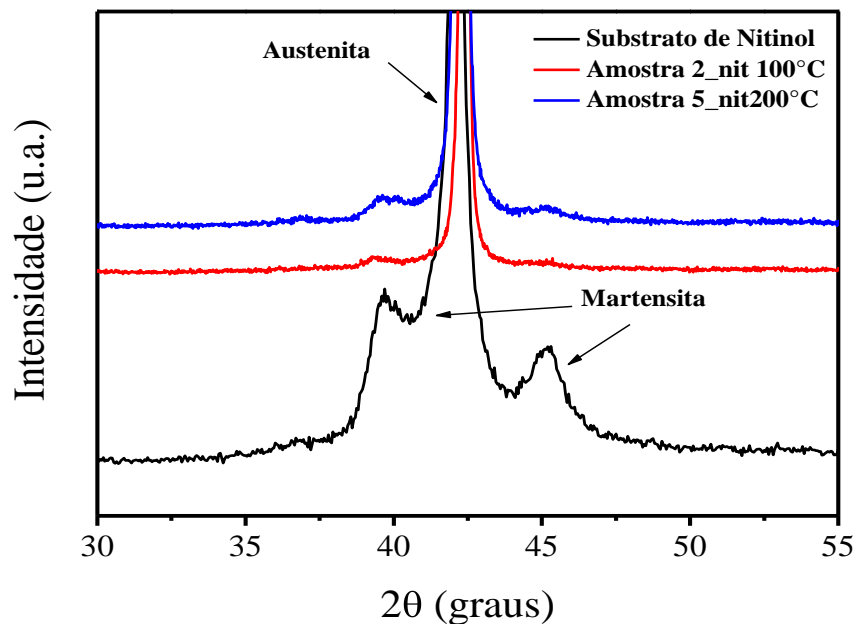


Figura 29: DRX do NiTi sem tratamento apresentando as fases martensita e austenita e as amostras nitretadas

Os difratogramas das amostras submetidas ao tratamento a plasma nas seguintes temperaturas: 300 °C, 400 °C e 500 °C são apresentados na **Figura 30**. Os difratogramas dessas amostras apresentam linhas de difração características do TiN em conjunto com os picos característicos do substrato NiTi. As linhas de difração do padrão de TiN estão presentes para comparação. A presença dos picos do TiN indica que nestas temperaturas o nitrogênio presente na câmara de nitretação interagiu com o Ti do substrato formando TiN, dando origem a uma fina camada de espessura aproximada em 100 nm, como mostra a **Figura 25a** de MEV. Na **Figura 30** também se observa um aumento na intensidade relativa do pico de TiN para as amostras nitretadas a 400 °C e a 500 °C quando comparadas ao mesmo pico no difratograma da amostra que foi nitretada a 300 °C, isto nos permite dizer que temperaturas mais elevadas para a nitretação, favorecem a formação de TiN sobre a superfície da amostra.

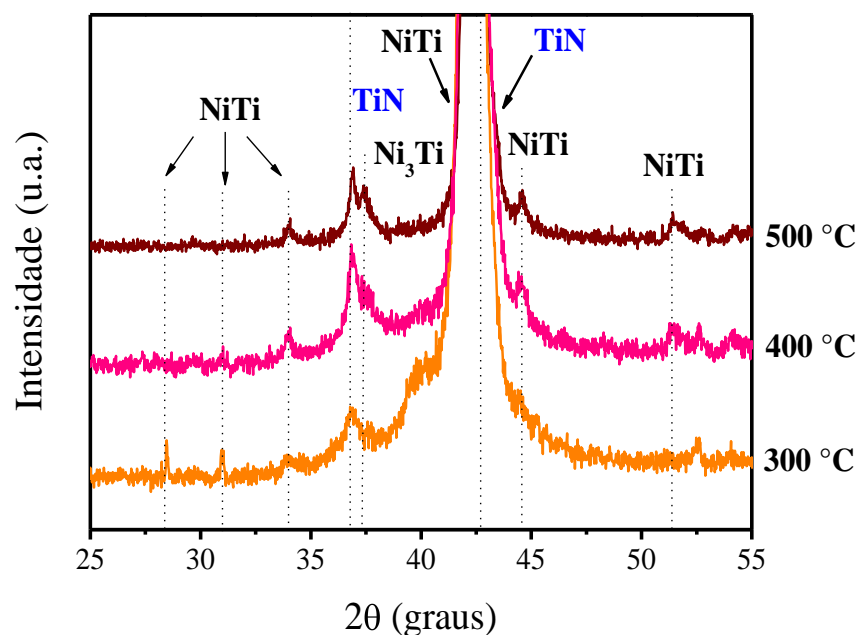


Figura 22: DRX do NiTi nitretado a 300 °C, 400 °C, 500 °C.

A **Figura 31** apresenta todos os difratogramas das amostras nitretadas juntamente com o substrato sem tratamento a plasma para melhor visualização do comportamento das amostras. Os difratogramas apresentam as transformações de fase ocorridas com as amostras nitretadas em 100 °C e 200 °C, bem como a presença do pico característico de TiN nas amostras tratadas a 300 °C, 400 °C e 500 °C.

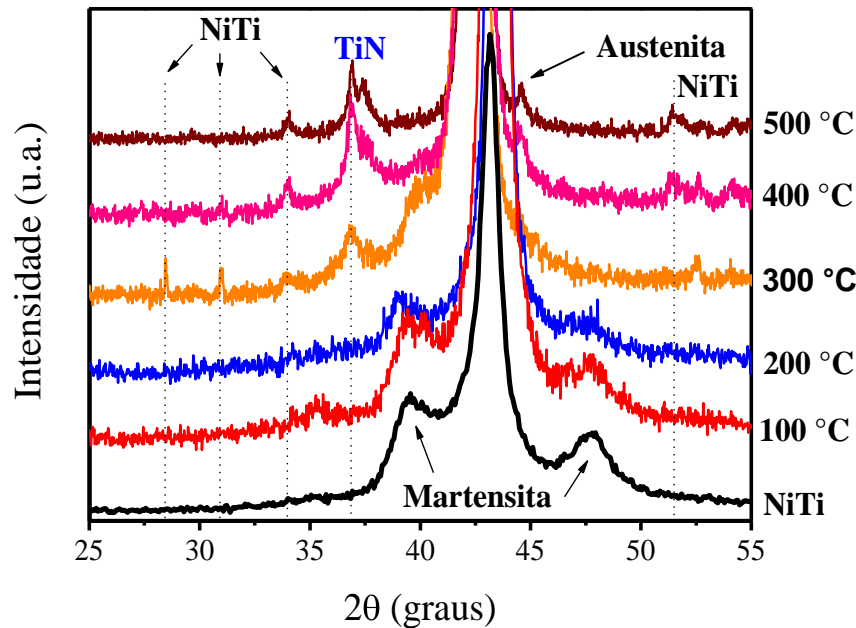


Figura 23: DRX das amostras nitretadas entre 100 °C e 500 °C e do substrato sem tratamento a plasma.

A **Figura 32** exibe os difratogramas das amostras que foram nitretadas a 300 °C, 400 °C e 500 °C, submetidas ao processo de deposição de ZrN após a nitretação. Nestas amostras, os resultados mostraram a presença do TiN e também do ZrN sobre a superfície do substrato de NiTi. As linhas de difração da estrutura padrão do pó de ZrN estão presentes para comparação.

Nas amostras nitretadas a 300 °C e 400 °C o pico de ZrN (1 1 1) do filme depositado tem maior intensidade relativa quando comparado ao pico (2 0 0) da mesma fase. Essa diferença indica orientação preferencial na direção (1 1 1), porém, essa orientação diminui nas amostras nitretadas em temperaturas mais elevadas. Esse efeito

deve estar relacionado com as características da superfície da camada nitretada em diferentes temperaturas e não com o processo de deposição, já que neste último foram utilizados sempre os mesmos parâmetros de deposição. Outro fator que pode ter influenciado a orientação preferencial dos filmes de ZrN é a presença de oxigênio na câmara de deposição. Segundo Milani e colaboradores [87] o ZrN possui grande afinidade por oxigênio, formando ZrN_xO_y . A presença de oxigênio pode ser sugerida pela diferença na coloração das amostras, uma vez que a razão N/O influencia a coloração dos filmes [87].

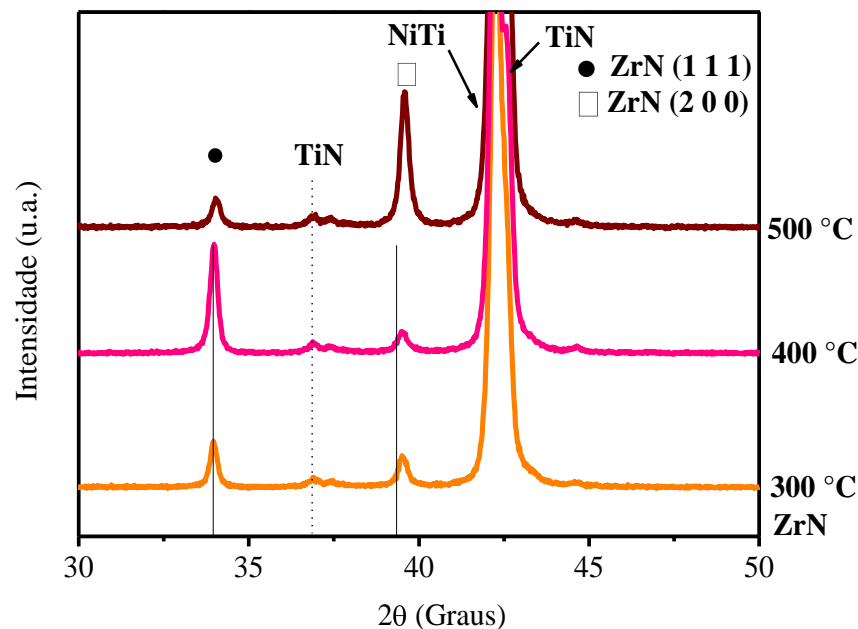


Figura 24: DRX das amostras nitretadas e posteriormente depositadas.

Na amostra nitretada a 500 °C o filme de ZrN obtido após o processo de deposição exibiu orientação preferencial na direção (2 0 0), indicando que os átomos se reorganizam seguindo a orientação em função da temperatura mais elevada da nitretação [87]. Com base nos dados experimentais, a maior intensidade obtida pelo pico em altas temperaturas deve-se à formação de nitreto mais compacto e denso que

efetivamente impede a difusão do Ni, além de oferecer melhores propriedades mecânicas [88].

Na **Figura 33** apresenta os difratogramas das amostras com tratamento duplex entre 300 e 500 °C com outra escala onde pode-se visualizar a presença do pico de TiN da camada nitretada, os picos de ZrN do filme de ZrN obtido pela deposição por PVD, e podemos observar também a presença do pico do substrato de NiTi.

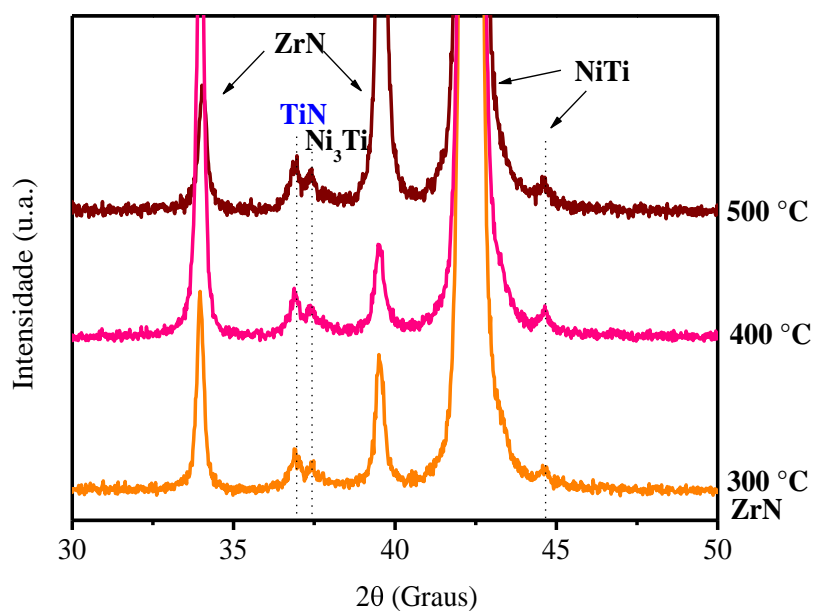


Figura 33: DRX das amostras com tratamento duplex entre 300 °C e 500 °C com zoom na escala.

A **Figura 34** apresenta uma foto mostrando a diferença na coloração das amostras após passarem pelo processo de deposição. As amostras com tratamento duplex apresentaram diferentes colorações após serem retiradas da câmara de deposição, indicando a presença de oxigênio no filme. Embora não seja uma medida precisa, a presença de nitrogênio e oxigênio pode ser confirmada de forma qualitativa nos espectros de EDS das amostras com tratamento duplex como mostra a **Figura 28**. Nota-se que a amostra nitretada a 200 °C apresenta coloração mais escura, indicando maior quantidade de oxigênio no filme. Pode-se observar também que com o aumento da

temperatura de nitretação, o filme depositado apresentou coloração mais dourada, indicando a presença de nitrogênio no filme.

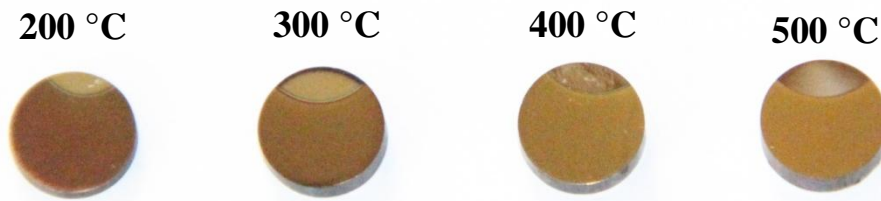


Figura 25: Imagens das amostras com filme de ZrN sobre as superfícies nitretadas em diferentes temperaturas.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)

Medidas de XPS podem fornecer informações sobre o estado químico dos elementos da superfície. Neste trabalho foram realizadas medidas qualitativas para verificar a presença de nitrogênio na superfície das amostras após a nitretação a plasma

A **Figura 35** apresenta os espectros das amostras nitretadas a 100 °C, 200 °C e 500 °C. Podemos observar um pico em torno de 530 eV referente ao O1s (oxigênio), em torno de 290 eV temos o C1s (carbono) e em torno de 100 eV temos a presença de Si1s (silício). A **Figura 36** mostra a região que compreende a energia de ligação do elétron 1s do nitrogênio. A presença do pico em torno de 399 eV evidencia a presença de nitrogênio na superfície das amostras. Na amostra nitretada a 500 °C, o pico é mais evidente enquanto que na amostra nitretada a 200 °C o pico de N é menos intenso. Na amostra nitretada a 100 °C a presença de nitrogênio não fica evidente. Estes resultados concordam com os difratogramas de DRX que apontam a presença de TiN apenas nas amostras nitretadas em temperaturas superiores a 200 °C.

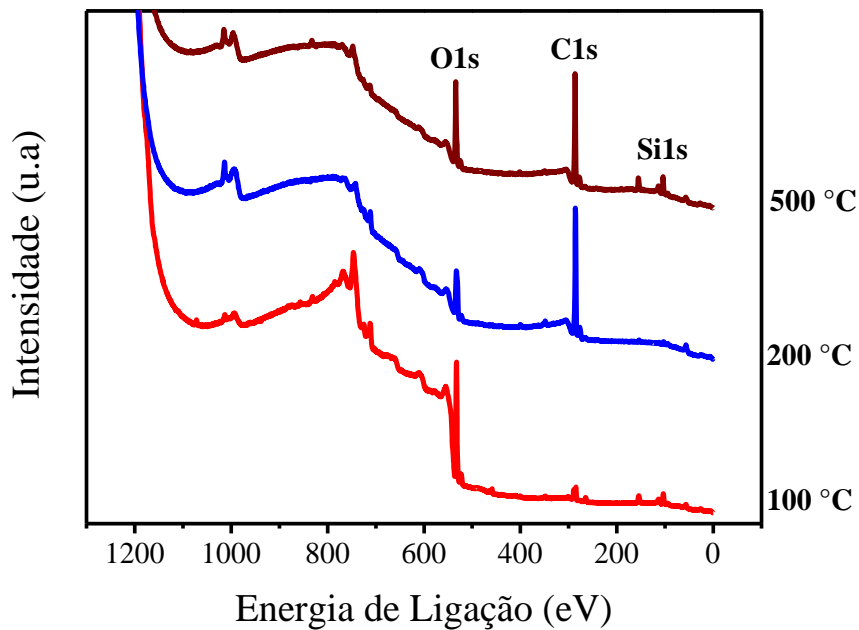


Figura 35: XPS total das amostras nitretadas a 100 °C, 200 °C e 500 °C.

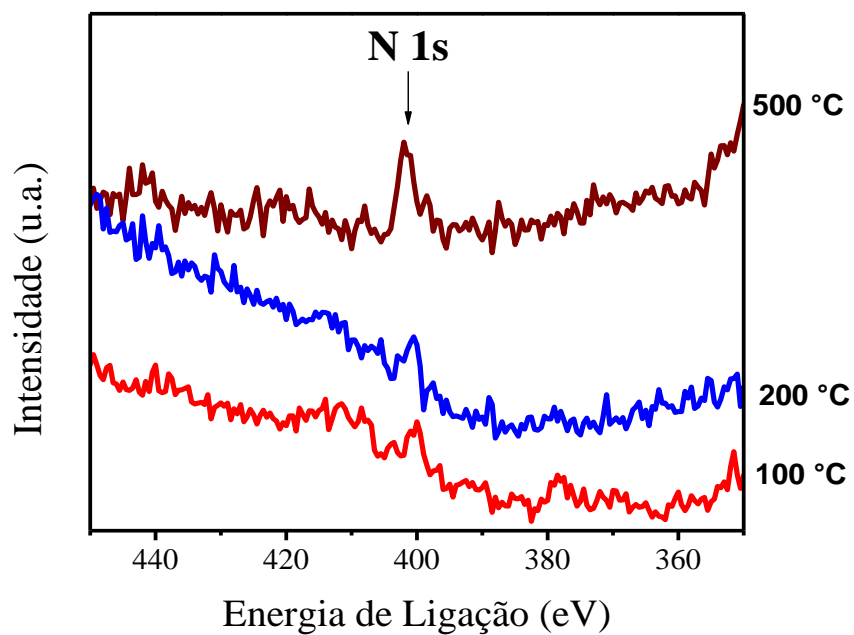


Figura 266: Espectro do N1s das amostras nitretadas em 100 °C, 200 °C e 500 °C.

4.4 NANODUREZA

Para avaliar as propriedades mecânicas da superfície após a nitretação e após a deposição do filme de ZrN, foram realizadas medidas de nanodureza em um nanoindentador, utilizando uma carga inicial de 0,01 mN a uma taxa de 0,03 mN s⁻¹ até o indentador atingir profundidade de 20 nm. Os resultados das amostras nitretadas em diferentes temperaturas são apresentados na **Figura 37**. A dureza das amostras apresentaram valores entre 3,99 e 4,29 GPa, tendo em vista que foram realizadas várias indentações em diversas amostras. O NiTi sem tratamento apresentou dureza de 4,13 GPa, indicando que não houve mudança significativa de dureza dentro do erro experimental. Uma medida de dureza a 10 nm de profundidade poderia ser mais precisa para a dureza da camada nitretada, porém esta profundidade está sujeita a ruídos que interferem na medida correta das amostras. Portanto, a baixa dureza medida na superfície nitretada pode estar relacionada com sua pequena espessura, visto que a dureza do TiN reportada na literatura é de 15 GPa.

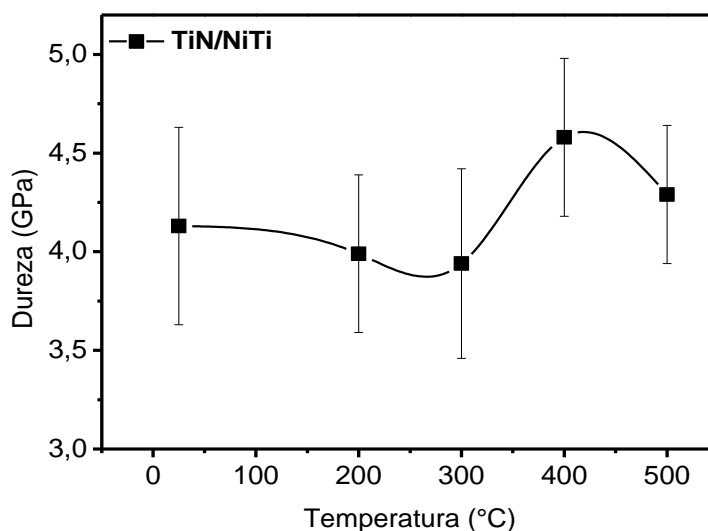


Figura 37: Dureza da camada nitretada em função da temperatura de nitretação.

A **Figura 38** apresenta a dureza dos filmes de ZrN que foram depositados sobre as amostras nitretadas. As indentações foram realizadas da superfície a 30 nm de profundidade. Os resultados mostram que a dureza do filme é maior nas amostras nitretadas em temperaturas mais altas. A maior dureza medida foi para a amostra nitretada a 500 °C que apresentou dureza de 11,21 GPa. Essa dureza fica próxima a reportada pela literatura que apresenta 15 GPa para filmes finos de ZrN [89]. O aumento da dureza do filme está associado à formação de TiN durante a nitretação, uma vez que os filmes foram depositados nas mesmas condições nas amostras nitretadas em diferentes temperaturas. Os dados de DRX suportam essa correlação, pois apresentaram formação de TiN com o aumento da temperatura de nitretação.

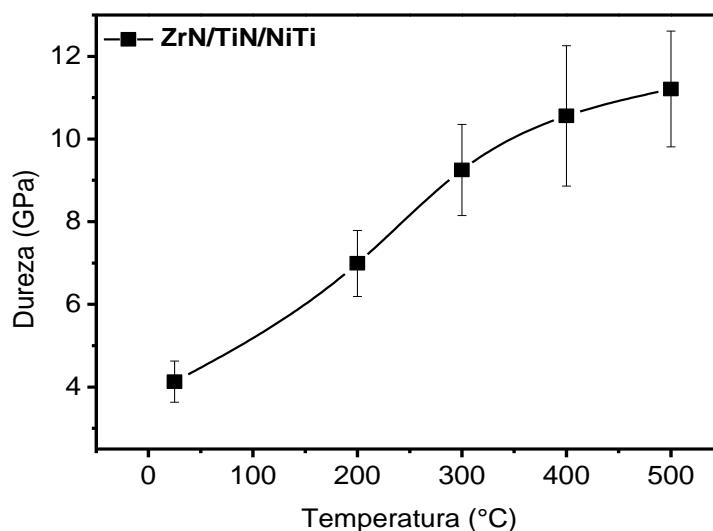


Figura 38: Dureza dos filmes de ZrN em função da temperatura de nitretação.

4.5 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

De modo a avaliar resistência à corrosão das amostras após a nitretação e após a deposição, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica. Os ensaios tiveram duração de aproximadamente 3 horas onde a amostra fica imersa em uma solução AFNOR S90-701 que simula um fluido biológico. A **Figura 39** apresenta uma imagem de MEV da superfície do NiTi sem tratamento após o ensaio de polarização potenciodinâmica. Na imagem verifica-se a presença de pites (buracos) de diversos tamanhos na superfície do NiTi sem tratamento a plasma. Esses pites indicam claramente que a superfície ficou susceptível aos processos de corrosão sofrendo deterioração.

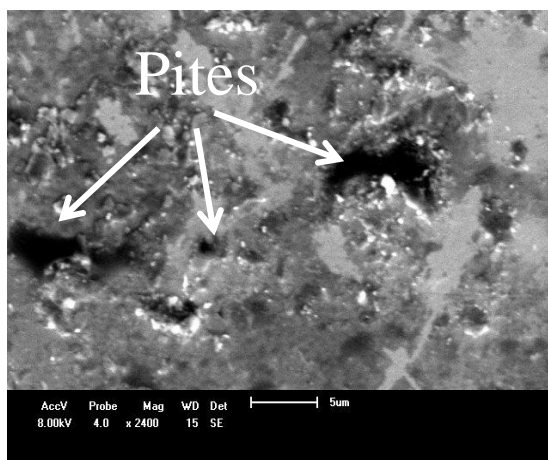


Figura 39: Micrografia de MEV da superfície do NiTi após o ensaio de polarização Potenciodinâmica.

A **Figura 40** exibe as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras nitretadas em diferentes temperaturas. As curvas mostram a variação da corrente (em logaritmo da densidade de corrente) em função do potencial aplicado (E) em relação ao potencial do eletrodo de calomelano saturado (Evs. SCE). Nas medidas de polarização,

a resistência à corrosão do material pode ser avaliada em função da variação da corrente para um determinado potencial. Quanto mais positivo o potencial de pite, maior a resistência a este tipo de corrosão. Na **Figura 40**, a curva de cor preta corresponde ao substrato sem tratamento a plasma, foi verificado um potencial de pite em 0,017 V/ECS. Para as amostras nitretadas, o potencial de pite apresentou valores mais positivos indicando que o NiTi sem tratamento desenvolveu pites mais facilmente do que as amostras tratadas a plasma.

A **Tabela 4** apresenta os valores dos potenciais de pite para todas as amostras analisadas. O comportamento dinâmico da corrente para diferentes potenciais é um indicativo de que os processos de corrosão ocorrem na superfície. Sendo assim, quando não ocorre aumento da corrente mesmo com o aumento do potencial aplicado, a superfície se encontra em regime de passivação. Esse regime é quebrado quando ocorre uma variação brusca da corrente.

Na amostra nitretada a 200 °C foi observado um intervalo de passivação um pouco maior que o do substrato, com um potencial de pite em 0,24 V/ECS, mais positivo que o substrato, indicando maior resistência à corrosão localizada se comparada com o NiTi sem tratamento. De modo geral todas as amostras nitretadas apresentaram intervalo de passivação maior e potenciais de pite mais positivos do que o NiTi sem tratamento. Isso indica uma maior resistência contra a corrosão de pites quando comparamos com o NiTi sem tratamento. Além disso, os dados da **Tabela 4** mostram que a resistência à corrosão por pites aumenta com a temperatura de nitretação, ou seja, quanto maior a temperatura de nitretação, mais positivo o potencial de pite e maior a resistência à corrosão localizada.

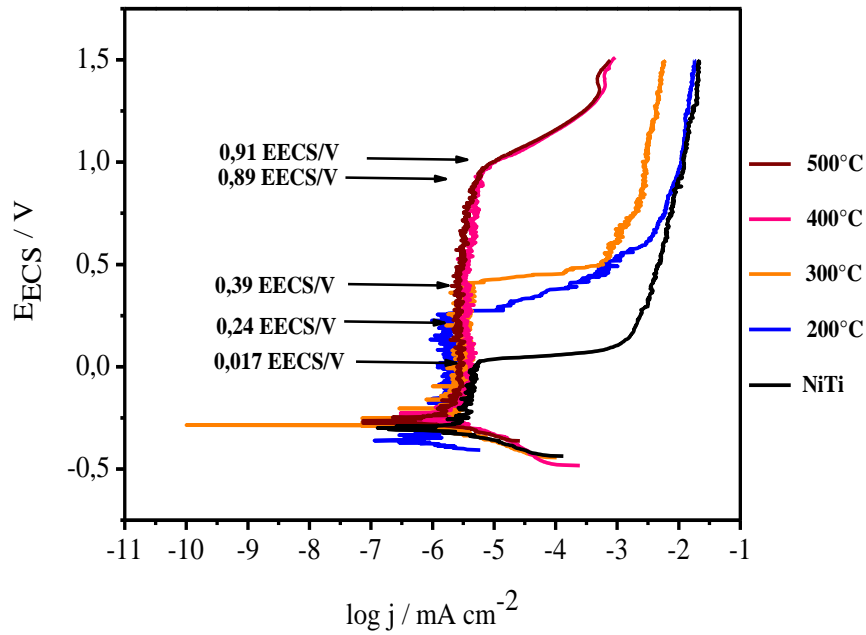


Figura 270: Curvas de polarização potenciodinamicas para o NiTi sem tratamento e com nitretação por plasma.

A **Figura 41** apresenta o gráfico dos potenciais de pite que estão citados na **Tabela 4** em função da temperatura de nitretação. Podemos observar o aumento praticamente linear dos potenciais de pite em função da temperatura.

Tabela 4: Potenciais de pite das amostras nitretadas entre 200 °C e 500 °C e potencial do substrato sem tratamento a 25 °C.

| Temperatura (°C) | Potencial de Pite (ECS/V) |
|------------------|---------------------------|
| 25 | 0,017 |
| 200 | 0,24 |
| 300 | 0,39 |
| 400 | 0,89 |
| 500 | 0,91 |

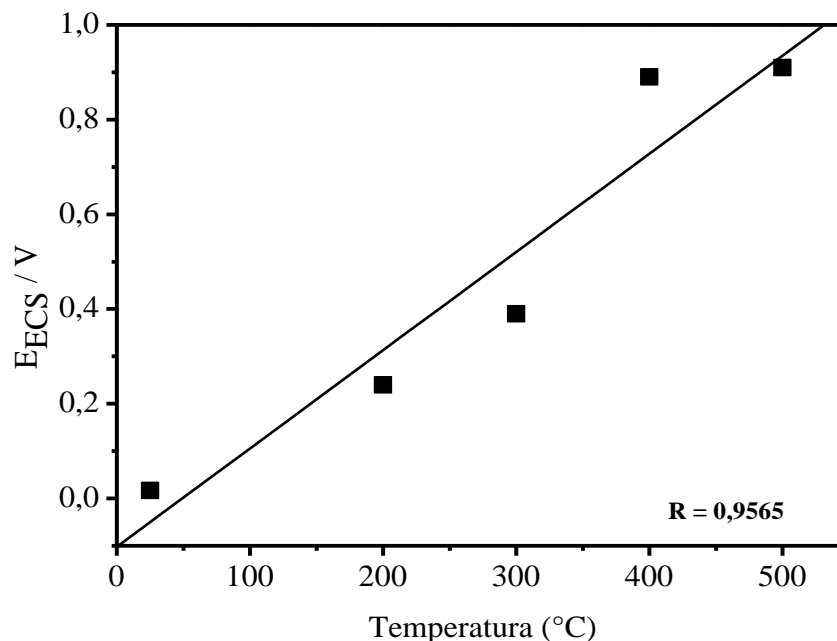


Figura 281: Gráfico dos potenciais de pite das amostras nitretadas e do substrato em função da temperatura de nitretação.

Isso pode ser justificado pelo fato de que em 200 °C e 300 °C a formação de TiN foi inferior do que em temperaturas superiores, corroborando com os gráficos de DRX das amostras nitretadas que exibiram maior intensidade do pico de TiN para as amostras com tratamento a 400 °C e 500 °C.

Os resultados dos ensaios de corrosão das amostras nitretadas podem ser comparados com as imagens de MEV obtidas após os ensaios de corrosão. Na **Figura 42** estão dispostas as imagens, onde observa-se que nas amostras nitretadas a 400 °C e a 500 °C a superfície apresenta pequenos pites, com pouca porosidade e poucos precipitados. Por outro lado, as amostras nitretadas a 200 °C e a 300 °C os pites na superfície são maiores, indicando que a corrosão localizada foi maior nestes casos.

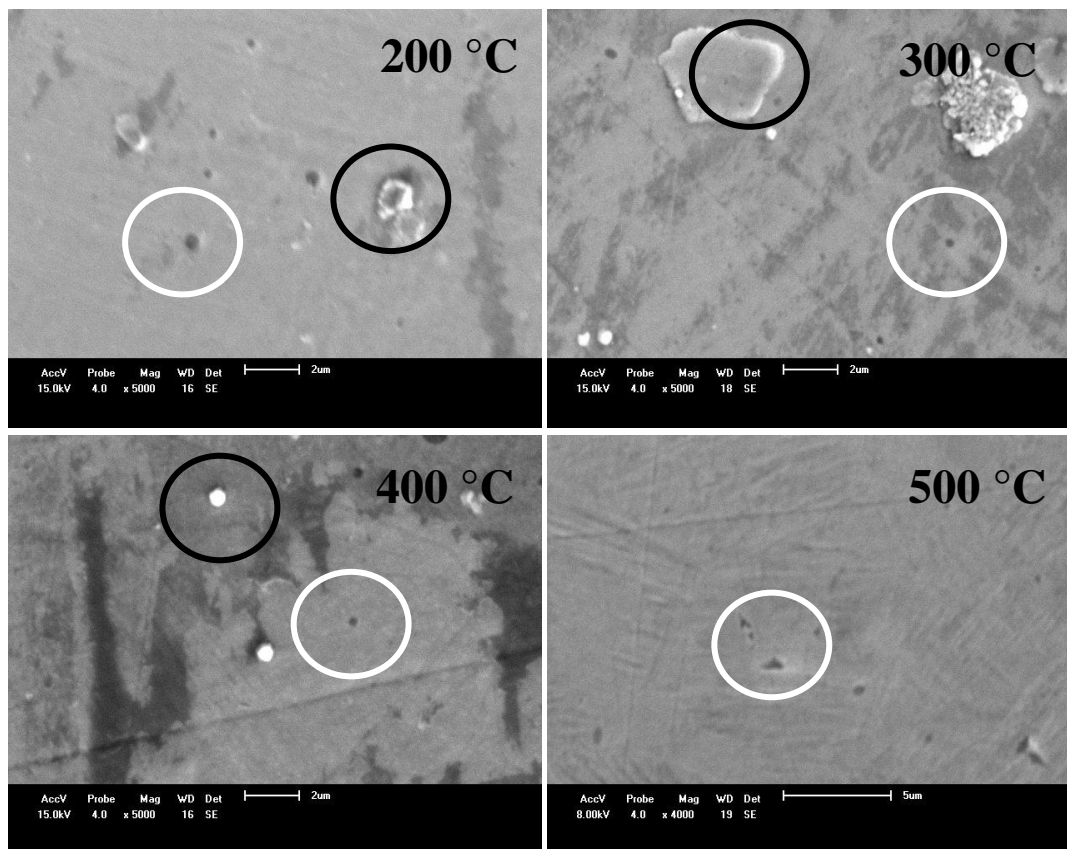


Figura 42: Micrografia de MEV, das superfícies das amostras nitretadas entre 200 °C e 500 °C após o ensaio de corrosão, em aumento de 5000X.

A **Figura 43** mostra as curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes de ZrN depositado sobre o NiTi nitretado em diferentes temperaturas. As amostras nitretadas em 200 °C e 400 °C representadas pelas curvas em azul e rosa respectivamente apresentaram uma densidade de corrente maior em relação às outras amostras e o substrato sem tratamento, porém o potencial de pite dessas amostras foi de -0,04 e -0,05 V/ECS respectivamente, sendo menores do que o potencial de pite de 0,017 V/ECS observado no NiTi sem nitretação, indicando que elas são menos resistentes a corrosão.

A curva em laranja representa a mostra nitretada a 300 °C, onde podemos observar um intervalo de passivação maior comparado ao NiTi sem tratamento, o potencial de pite da amostra está descrito na **Tabela 5** e apresenta valor mais positivo indicando maior resistência contra a corrosão nesta temperatura comparada ao substrato.

A curva em marrom representa a amostra nitretada a 500 °C que apresenta um intervalo de passivação, e potencial de pite mais positivo que as outras amostras nitretadas e que o substrato, revelando ser a amostra mais resistente contra a corrosão. Portanto neste gráfico o tratamento mais resistente contra a corrosão foi da amostra nitretada a 500 °C recoberta pelo filme de ZrN obtido pela deposição física de vapor. O filme de ZrN foi depositado a temperatura constante, mas apresentou melhor resistência contra a corrosão devido a temperatura de nitreção que foi de 500 °C.

Estes resultados corroboram com as medidas de dureza, que apresentam a maior dureza do filme com o aumento da temperatura de nitreção.

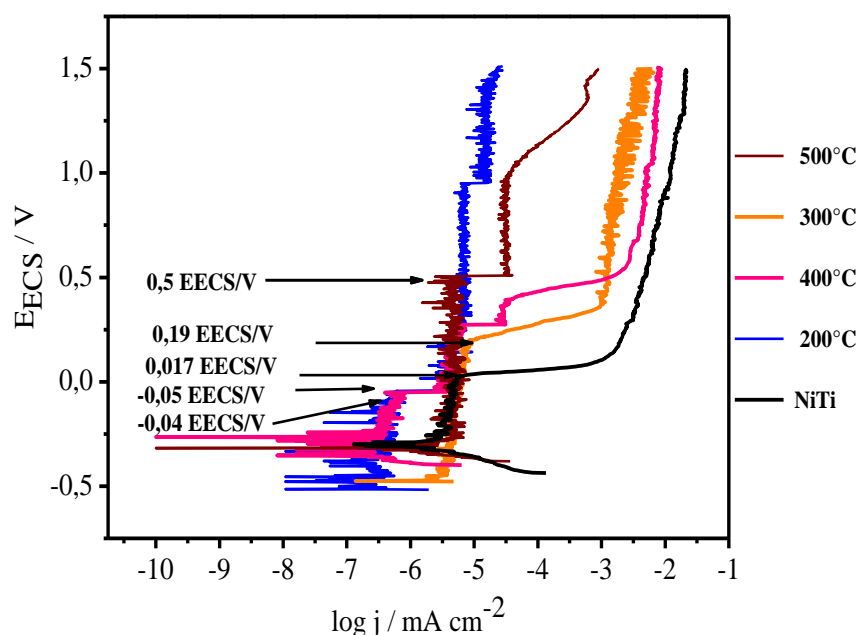


Figura 43: Curvas de polarização potenciodinâmicas para o NiTi sem tratamento e com nitreção por plasma seguida da deposição de ZrN por PVD.

Os difratogramas de DRX também corroboram com os resultados de corrosão das amostras com tratamento duplex, visto que em menores temperaturas não se obteve a formação TiN e em menores temperaturas de nitretação, menor foi a resistência contra a corrosão, tanto nas amostras apenas nitretadas, como nas amostras com tratamento duplex. E em temperaturas superiores, obteve-se a camada de TiN e melhor resistência a corrosão, além do aumento da dureza dos filmes.

Pode-se observar que as amostras com tratamento duplex também apresentaram resistência à corrosão de acordo com a temperatura de nitretação. Os potenciais de pite destas amostras estão descritos na **Tabela 5**. Como foi observado em algumas curvas de corrosão várias rupturas nos filmes de ZrN, a **Tabela 5** apresenta os potenciais de pite medidos para estas amostras com tratamento duplex.

A **Figura 44** apresenta o gráfico dos potenciais de pite das amostras com tratamento duplex em função da temperatura de nitretação. Foram escolhidos os potenciais da região -5 a $-6 \log j/\text{mA cm}^{-2}$ da **Figura 43**. Pode-se observar o aumento dos potenciais pite em função da temperatura. Isso pode ser justificado pela orientação preferencial dos picos de DRX do filme de ZrN, que apresentaram orientação preferencial para dois planos cristalográficos variando com o aumento da temperatura, indicando que a temperatura de nitretação influenciou a deposição do filme, ou o crescimento pode ter ocorrido devido a presença de possíveis oxinitretos na superfície.

Tabela 5: Potenciais de pite das amostras com tratamento duplex entre 200 e 500 °C e do substrato sem tratamento.

| Temperatura (°C) | Potencial de Pite 1 (ECS/V) | Potencial de Pite 2 (ECS/V) | Potencial de Pite 3 (ECS/V) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 25 | <u>0,017</u> | - | - |
| 200 | <u>-0,04</u> | 0,95 | - |
| 300 | <u>0,19</u> | - | - |
| 400 | -0,05 | <u>0,27</u> | 0,39 |
| 500 | <u>0,5</u> | - | - |

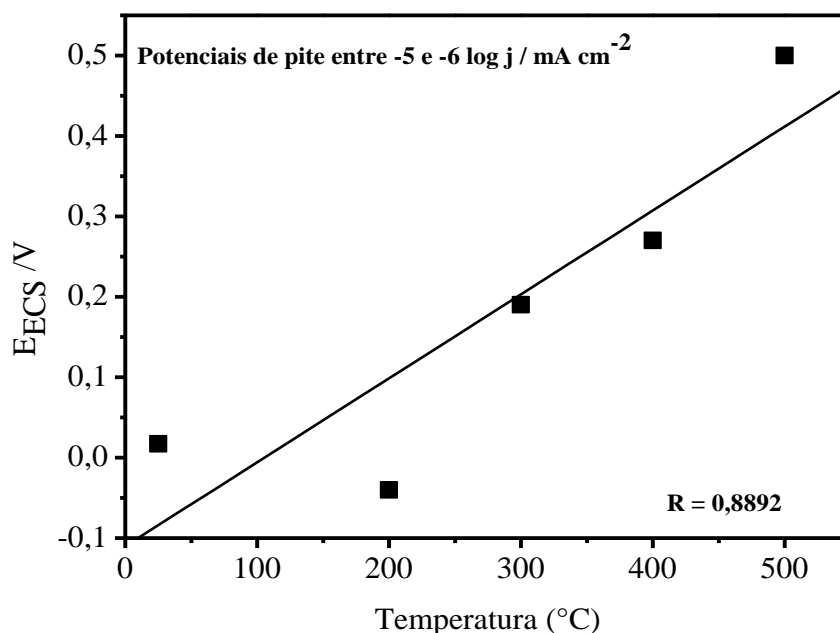


Figura 44: Gráfico dos potenciais de pite das amostras com tratamento duplex e do substrato sem tratamento em função da temperatura de nitretação.

A **Figura 45** apresenta a amostra apenas nitretada a 500 °C e nitretada e depositada a 500 °C, curvas em azul e vermelho respectivamente, o substrato sem tratamento a plasma está presente para comparação, e é representado pela curva em preto. Nota-se que a amostra somente nitretada apresentou maior resistência contra a corrosão revelando potencial de pite e densidade de corrente mais positivo do que a amostra com tratamento duplex, isso pode ser explicado pela presença de vários

precipitados na superfície da amostra que foram adquiridos com a deposição por PVD, esses precipitados tornaram a superfície susceptível à corrosão [85]. Outro fator que pode ter influenciado esses resultados é a possível formação de oxinitretos na superfície das amostras com tratamento duplex que pôde ser observado pela diferença de coloração das amostras ao serem retiradas da câmara de deposição, e também pelos espectros de EDS apresentados para as amostras com tratamento duplex.

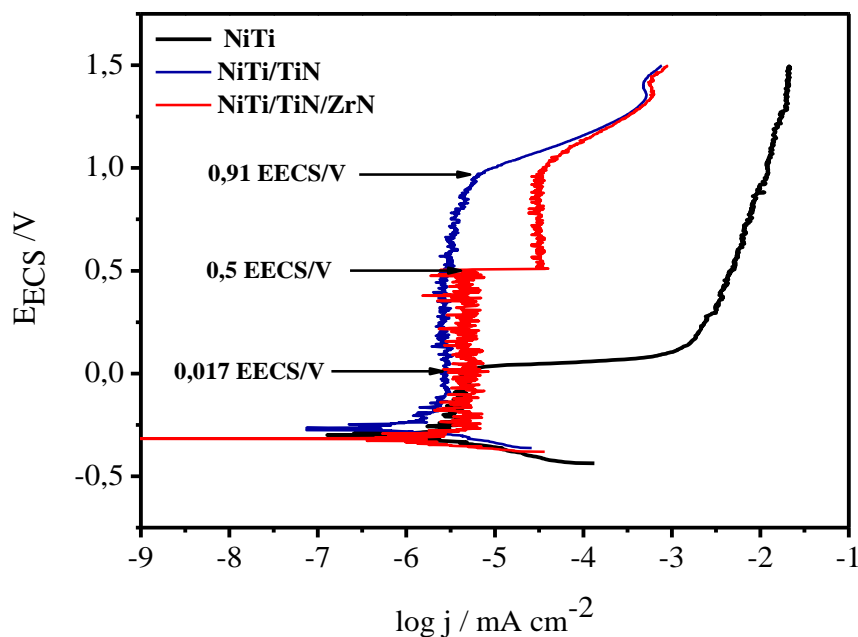


Figura 295: Curvas de polarização potenciodinâmica para a amostra com nitretação por plasma e com tratamento duplex.

Pode-se confirmar estes resultados através das imagens de MEV após os ensaios de corrosão. A **Figura 46** apresenta as imagens da superfície das amostras nitretadas e depositadas após os ensaios de corrosão na solução AFNOR. Observa-se a formação de poros e precipitados bem maiores na superfície comparando com as imagens das amostras apenas nitretadas. A superfície apresentou-se mais danificada comparada às outras amostras com tratamento por plasma.

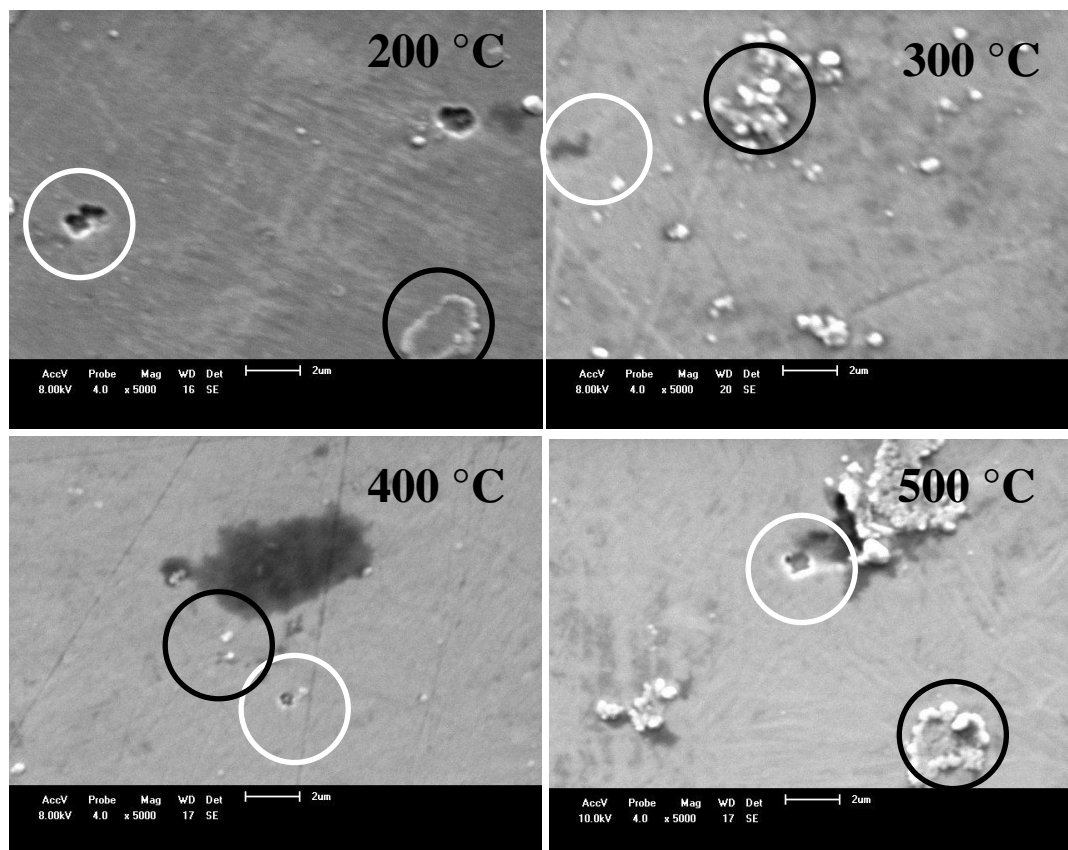


Figura 46: Micrografia de MEV, das superfícies das amostras nitretadas entre 200 °C e 500 °C e depositadas, após o ensaio de corrosão, em aumento de 5000X.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

O biomaterial NiTi pode ser nitretado com plasma pulsado em temperaturas entre 300 e 400 °C. Essa conclusão se baseia nas imagens de MEV do perfil da superfície do NiTi após a nitretação, que mostram a presença de uma camada com espessura de aproximadamente 100 nm. Os resultados de difração de raios X mostram a presença de picos característicos do nitreto de titânio e as medidas de XPS apontam a presença de nitrogênio na superfície das amostras nitretadas, indicando a formação de TiN na superfície após a nitretação.

Os resultados de difração de raios X também revelaram picos de difração do ZrN nas amostras nitretadas submetidas ao posterior processo de deposição.

As medidas de nanodureza mostram que, o que influenciou a dureza do filme de ZrN depositado foi a temperatura de nitretação, sendo que quanto maior a temperatura de nitretação maior a dureza do filme de ZrN. As amostras apenas nitretadas apresentaram também um crescimento na dureza com o aumento da temperatura de nitretação.

Nas amostras submetidas aos testes de corrosão em fluido biológico, verificou-se que quanto maior a temperatura usada na nitretação, maior a resistência contra a corrosão. As análises eletroquímicas mostraram que os revestimentos de ZrN depositados por PVD resistiram a corrosão de acordo com a temperatura de nitretação, ou seja, quanto maior a temperatura de nitretação, maior a resistência contra a corrosão dos filmes.

CAPÍTULO VI

6 PERSPECTIVAS

Realizar medidas de XPS para verificar se ocorreu a formação de ZrN_xO_y sobre a superfície do Nitinol Com tratamento duplex.

Realizar medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) para verificar a morfologia e rugosidade da superfície das amostras nitretadas.

CAPÍTULO VII**7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] HARD J. and Superhard nanocomposite coating. Surface and Coatings Technology, v. 125, 2000.
- [2] NARAYAN, R. J.; SCHOLVIN D. Nanostructures carbon-metal composite films. Journal of MUSIL Vacuum and Science Technology B, v. 23, 2005.
- [3] BUNSHAH, R.F. Handbook of deposition technologies for films and coatings. New Jersey: Noyes Publications, 1994.
- [4] SOUZA, et al; In vitro and in vivo biocompatibility of contemporary resin- modified glass – ionomer cements. Dent Mater, V.22, p. 838-844, 2006.
- [5] MORAIS, L. S. et al; Liberação de íons por biomateriais metálicos, Maringá, V. 12, p. 48-53, 2007.
- [6] HUANG H.H.; Effect of chemical composition in the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental castings alloys. Journal biomedical materials Research, V.60 p. 458-465, 2002.
- [7] CORDAS C. M., Medicina Interna, Vol.1, 13^aed., McGraw-Hill, Rio de Janeiro, 1994.
- [8] FARIAS AZEVEDO, C. R.; HIPPERT, E. JR.; Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada, Rio de Janeiro, p. 1347-1358, 2002.
- [9] GALIO, A. Apresentação de estudo sobre nitinol. PPGEM. UFRGS, 2008.
- [10] MYERS, Materials and coatings for medical devices: cardiovascular, 2000.
- [11] PFEIFER, R. et al; Pulsed ND: YAG laser cutting of NiTi shape memory alloys – Influence of process parameters, Journal of Materials Processing Technology. P. 1918-1925, 2010.
- [12] BANSIDDHI, A. et al; Porous NiTi for bone implants: A review, Acta Biomaterialia 4, p. 773-782, 2008.
- [13] COSTANZA, G. et al; Nitinol one-way shape memory springs: Thermomechanical characterization and actuator design, Sensors and Actuators A 157, p. 113-117, 2010.
- [14] VILLARINHO, D. J. Caracterização de uma liga NiTi visando confecção e aplicação como material biomédico em órtese Grampo de Judet. PPGEM. UFRGS, 2010.
- [15] RAY W.Y. et al; Effects of pulsing frequency on shape recovery and investigation of nickel out-diffusion after mechanical bending of nitrogen plasma implanted NiTi shape memory alloys, Surface e Coatings 201, p. 8286-8290, 2007.
- [16] YEUNG, K. W.K. et al; In vitro and in vivo characterization of novel plasma treated nickel titanium shape memory alloy for orthopedic implantation, Surface e Coatings technology 20, p. 1247-1251, 2007.
- [17] LIU, Y. et al ;“Effect of low temperature ageing on the transformation behavior of near-equiatomic NiTi”, Journal Material Science, v. 32, p. 5979-5984, 1997.
- [18] CALLISTER, William D.,. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [19] YEUNG, K.W.K. et al; “Optimization of thermal treatment parameters to alter austenitic phase transition temperature of NiTi alloy for medical implant”, Materials Science Engineering A, v. 383, p. 213-218, 2004.

- [20] SHAW, J.A., KYRIAKIDES, S. “Thermomechanical aspects of níquel-titânium”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 43, n. 8, p. 1243-1281, 1995.
- [21] HILDEBRAND, H.F.; HORNEZ, J.C. *Metals as biomaterials*. Chichester: Wiley. P. 265, 1998.
- [22] PERTILE, L.B., Caracterização mecânica e eletroquímica in vitro e in vivo da liga NiTi, Pós Graduação em ciência e engenharia de materiais, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [23] FERNANDO, S.S., Tratamento de superfície e resistência à corrosão por pites dos aços-ferramenta AISI H12 e H13, Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, Florianópolis, 2011.
- [24] MILANI, R. Nitretação a plasma de zircônia parcialmente estabilizada, PGMAT, Dissertação de Mestrado, UCS, 2009.
- [25] AGUZZOLI, C. Transporte atômico e reação química em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma, PGMAT, Dissertação de Mestrado, UCS, 2008.
- [26] AGUZZOLI, C. et al; *Applied Physics A*, 2008.
- [27] REIS R.F. et al Nitretação por plasma em temperaturas elevadas: característica da camada nitretada, CBECIMat, Foz do Iguaçu, 2006.
- [28] ROVANI, A.C., Efeito do Hidrogênio e mecanismos na pós-oxidação por plasma pulsado de ligas ferrosas nitretadas, Universidade de Caxias do Sul, Dissertação de Mestrado, Caxias do Sul, 2010.
- [29] DENTON, R.S, Ion nitriding vs chrome plating for automotive fender dies. *Heat Treating*, v.22, n.8, p. 20-23, 1990.
- [30] CLARO, F. A .E, Avaliação do desempenho de limas endodônticas de Níquel-Titânio após tratamento de superfície, Dissertação de mestrado, Taubaté, SP, 2004.
- [31] KARAKAN, M. et al; Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel. *Materials Characterization*, 49: p. 241 - 246. 2003.
- [32] FIGUEROA, C. A. et al; A comprehensive nitriding study by low energy ion beam implantation on stainless steel. *Surface and Coating Technology*, 146 - 147: p. 405 - 409. 2001.
- [33] HIRSCH, T. et al; An in-situ study of plasma nitriding. *Surface and Coating Technology*, 201: p. 6380 - 6386. 2007.
- [34] SALAS, O. et al; Mechanisms of phase formation during post-discharge nitriding. *Surface and Coating Technology*, 86-87: p. 332 - 337. 1996.
- [35] SUZUKI, Y. L., Propriedades superficiais do aço AISI H13 após tratamento dúplex (nitretação e TiAlN) para moldes de injeção de alumínio, Pontifícia Universidade do Paraná: Curitiba, 2007.
- [36] ABDALLA, A.J. et al; Tratamentos Termoquímicos a plasma em aços carbono, *Prot. Mater*, Vol. 25, 2006.
- [37] FEIL, A. F. et al; Influência dos parâmetros de deposição na proteção contra corrosão de TiN depositados por Biased Magnetron Sputtering, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n. 3, p. 135-140, 2006.
- [38] DEYUAN, Z. et al; Corrosion resistance of TiN coated biomedical nitinol under deformation, *Elsevier*, p. 1599-1603, 2009.
- [39] STAROSVETSKY, D.; GOTMAN, I. TiN coating improves the corrosion behavior of superelastic NiTi surgical alloy, *Surface and Coatings Technology* 148, p. 268-276, 2001.
- [40] LIU, X. M. et al; In vitro behavior of TiN layer produced on orthopedic nickel-titanium shape memory alloy by nitrogen plasma immersion ion implantation using different frequencies, *Surface e Coatings Technology* 202, p. 2463-2466, 2008.

- [41] HOLLECK, H. Material Selection for Hard Coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1986, Vol. 4, 2661-2669 published by American Vacuum Society. Disponível em <http://www.ceramics.nist.gov/srd/scd/Z00220.htm>. Acesso em 04/10/2010.
- [42] FREUND, L. B.; SURESH, S. *Thin film materials. stress, defect formation and surface evolution*. s.l. : Cambridge University Press, 2003.
- [43] PORTOLAN E. Propriedades estruturais e mecânicas do carbetto de vanádio obtido por Magnetron Sputtering reativo, Dissertação de Mestrado, Caxias do Sul, 2009.
- [44] AUCIELLO, O. ENGERMANN, J. *Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices*. Germany: Klumer Academic Publishers, p.633, 1992.
- [45] BUNSHAD, R.F. *Deposition Technologies for Films and Coatings*. USA: Noyes Publications, p. 582, 1982.
- [46] FROEHLICH, A. R.; Tratamento Superficial Duplex com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI H13 para Matrizes de Injeção de Ligas de Alumínio. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), UFRGS, Porto Alegre, 2003.
- [47] ARAI, T.; GLASER, H.M. *Substrate Selection for Tools Used with Hard Thin Film Coatings*. Metalforming, 1998.
- [48] MATTOX, Donald M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. – Society of Vacuum Coaters – Albuquerque – New Mexico, 1998.
- [49] SUCHENTRUNK, R. et al; *Plasma surface engineering – innovative processes and coating systems for high-quality products*. *Surface & Coatings Technology*, v. 112, p. 351-357, 1999.
- [50] PRENGEL, H.G. et al; *State of the art in hard coatings for carbide cutting tools*. *Surface and Coatings Technology*, v. 102, p. 183-190, 1998.
- [51] KLOCKE, F.; KRIEG, T. *Coated tools for metal cutting features and applications*. *Ann. CIRP*, v. 48, p. 515-525, 1999.
- [52] KALSS, W. et al; *Modern coatings in high performance cutting applications*. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* v. 24, n. 5, p. 399-404, 2006.
- [53] DUCROS, C. et al; *Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools*. *Surface and Coatings Technology*, v. 163-164, p. 681-688, 2003.
- [54] JIANXIN, D. et al; *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.
- [55] SOKOVIC, M.; BAHOR, M. *On the inter-relationships of some machinability parameters in finish machining with cermet TiN (PVD) coated tools*. *Journal of Mater. Process. Technology*, v. 78, p. 163-170, 1998.
- [56] FENSKE, G.R. *Nitride and carbide coatings for high speed steel cutting tools*. *Tribol. Trans.*, v. 32, p. 339-345, 1989.
- [57] 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 and Coatings Technology*, v. 179, p. 349- 355, 2004.
- [58] JINDAL, P.C. et al; *Performance of PVD TiN, TiCN and TiAlN coated cemented carbide tools in turning*. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, v. 17, p. 163-170, 1999.
- [59] HARRIS, S.G. et al; *Influence of chromium content on the dry machining performance of cathodic arc evaporated TiAlN coatings*. *Wear*, v. 254, p. 589- 596, 2003.

- [60] PILLOUD, D. et al; Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics. *Surface and Coatings Technology*, v. 174-175, p. 338-344, 2003.
- [61] KATHURIA, Y.P. Physical aspects of laser nitriding of yttria stabilized t-zirconia. *Appl. Surf. Sci.*, v. 254, p. 937-941, 2007.
- [62] DELACHAUX, T. et al; Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source. *Thin Solid Films*, v. 425, p. 113-116, 2003.
- [63] NIYOMSOAN, S.; W. et al; Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, v. 415, p. 187-194, 2002.
- [64] REDDY, G.L.N. et al; Investigations on the oxidation of zirconium nitride films in air by nuclear reaction analysis and backscattering spectrometry. *Appl. Surf. Sci.*, v. 253, p. 7230-7237, 2007.
- [65] AUGER, M.A. et al; Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique. *Vacuum*, v. 81, p. 1462- 1465, 2007.
- [66] DELACHAUX, T. et al; Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source. *Thin Solid Films*, v. 425, p. 113-116, 2003.
- [67] CARUSO, R. et al; Ion nitriding of zirconia coated on stainless steel: structure and mechanical properties. *Thin Solid Films*, v. 468, p. 142-148, 2004.
- [68] NIYOMSOAN, S. et al; Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, v. 415, p. 187-194, 2002.
- [69] MOHAMED, S.H. et al; Investigation of zirconium oxynitride thin films deposited by reactive pulsed magnetron sputtering. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 40, p. 7057-7062, 2007.
- [70] VAZ, F. et al; Property change in ZrN_xO_y thin films: effect of the oxygen fraction and bias voltage. *Thin Solid Films*, v. 469- 470, p. 11-17, 2004.
- [71] 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.
- [72] HUANG, J.-H. et al; Synthesis and characterization of nanocrystalline ZrN_xO_y thin films on Si by ion plating. *Surf. Coat. Technol.*, v. 201, p. 6404- 6413, 2007.
- [73] NIYOMSOAN, S.; W. et al; Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, v. 415, p. 187-194, 2002.
- [74] HUANG, J.-H. et al; Synthesis and characterization of nanocrystalline ZrN_xO_y thin films on Si by ion plating. *Surf. Coat. Technol.*, v. 201, p. 6404- 6413, 2007.
- [75] LEE, S.Y. et al; "Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of Electro Hydrostatic Actuator pump parts". *Surface and Coating Technology*. v. 193. p. 266-271. 2005.
- [76] MA, L.W. et al; "Deformation mechanisms operating during nanoindentation of TiN coatings on steel substrates". *Surface and Coating Technology*. v. 192. p. 11-18. 2005.
- [77] ZUKERMAN, I. et al; "Tribological properties of duplex treated TiN/TiCN coatings on plasma nitrided PH15-5 steel" *Surface and Coating Technology*, v. 201, p. 6171-6175, 2007.
- [78] SALAS, O. et al; "Tribological behavior of candidate coatings for Al die castings dies". *Surface and Coating Technology*. v. 172, p. 117-127, 2003.
- [79] JEOL Ltda, Invitation to the SEM World (livreto editado pela Jeol).
- [80] 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.

- [81] BASSO, R. L. O., Efeito do carbono no processo de nitrocarburação com plasma pulsado da liga metálica AISI H13, in Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas: Campinas – SP, 2003.
- [82] FIGUEROA, C.A. Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio. Tese (doutorado em ciências). IFGW-UNICAMP, 2004.
- [83] BAPTÍSTA, A. L. B. - Preparação de Amostras Metalográficas . EEIMVR / UFF.
- [84] ROMAN, D., Revestimentos Protetores de Nitreto de Zircônio para aplicação em biomateriais, Universidade de Caxias do Sul, Dissertação de Mestrado, Caxias do Sul, 2010.
- [85] LIU C., Electrochemical impedance spectroscopy of PVD-TiN coatings on mild steel and AISI316 substrates, Surface and Coatings Technology, p. 615-622, 1995.
- [86] ASHVANI, K.; DAVINDER, K.; Nanoindentation and corrosion studies of TiN/NiTi thin films for biomedical applications, Surface e Coatings Technology, 2009.
- [87] CHIEH, Y. C. et al; Microstructure evolution of ZrN films annealed in vacuum. Surface e Coatings Technology, 200: p. 3336 - 3340. 2006.
- [88] RAY W.Y et al; Formation of titanium nitride barrier layer in nickel-titanium shape memory alloys by nitrogen plasma immersion ion implantation for better corrosion resistance. Thin Solid Films, p.20-25, 2005.
- [89] MILLANI R. et al; Dureza e resistência ao desgaste da camada de ZrN formada por nitretação a plasma sobre zircônia parcialmente estabilizada com ítria, Cerâmica, V.56, p. 300-304, 2010.