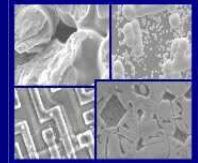




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**Deposição e Caracterização de Revestimentos de Ni-Ti e Ni-Ti/Nb para
Aplicações Biomédicas**

André Luís Marin Vargas

**Porto Alegre
2007**

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

**Deposição e Caracterização de Revestimentos de Ni-Ti e Ni-Ti/Nb para
Aplicações Biomédicas**

André Luís Marin Vargas

Bacharel em Física

Licenciado em Física

Orientador: Prof^o Dr. Roberto Hübler

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre

2007

*“Reflexão de Lavoisier ao descobrir
que lhe haviam roubado a carteira:
nada se perde, tudo muda de dono.”*

*“O passado não reconhece o seu lugar:
está sempre presente.”*

(Mário Quintana)

AGRADECIMENTOS

- À CAPES pelo apoio financeiro;
- Ao Professor Roberto Hübler pela Orientação e pelas conversas inspiradoras frente ao nosso desafio;
- Ao Professor Durão e ao Laboratório de Filmes Finos da UFRGS por ter disponibilizado seu espaço e forno para a pesquisa;
- Ao Centro de Microscopia e Microanálises CIMM da PUCRS pelas análises de microscopia eletrônica;
- À Professora Ruth Hinrichs por ter aceitado participar da banca de defesa da dissertação;
- À Professora Eleani Maria da Costa por participar da banca de defesa e pelo apoio técnico;
- Aos meus pais pelo incentivo, apoio e compreensão nos momentos que ficamos distantes e da pouca participação familiar;
- Aos meus irmãos que sempre apoiaram a minha iniciativa diante este desafio;
- Ao careca (Blando) pelas horas de discussão, apoio na concretização desse trabalho, além dos diversos momentos em que filosofamos e confidenciamos;
- À Nana por ter contribuído com afinco nos momentos cruciais para o desenvolvimento desse projeto, incentivo e pelas longas caminhadas e conversas pelo campus da PUC;
- Ao Gerson (Jesum) pelo empenho nas medidas de nanodureza, e pelos incentivos durante o último ano;
- Ao GEPSI pela infra-estrutura e pelo acolhimento que toda equipe teve logo quando cheguei à três anos. Ao **Guáiba** pelas horas de descontração, dos cafezinhos que só ele sabe fazer. Ao **Afonso** pelas longas horas de polimento na câmara de deposição e pela paciência nas minhas primeiras deposições. À **Chuchu** pelos idas e vindas à padaria e nos momentos que todos precisavam sempre aparecia com um argumento bem convincente para animar ao grupo. Ao **Saulo** pelas inúmeras horas que discutimos teorias mirabolantes, discutimos o futuro, as esperanças e compartilhamos desventuras. Ao **ALEMÃO** nas diversas horas que conversamos, conselhos, incentivo, videokê sertanejo, e da cervejinha nos momentos certos. Ao **Beduíno**, pois sem ele, esse trabalho não teria sido concluído. À cafeteira do GEPSI que sempre nos livrou do sono. Ao **Vermelhinho** safado com seus préstimos com o forno. Ao **Careca** que sempre apoiou e aconselhou para a direção certa e norteou várias idéias. À Rodiane que faz parte do início dessa jornada e ao dunga pelas horas de aconchego no meu

colo e companheiro de sono. E aos parceiros que em algum momento tiveram participação para a conclusão desse trabalho.

- Ao meu Mano que diversas vezes me apoiou mesmo distante.

- E à Deus...

RESUMO

Entre as ligas de memória de forma (SMA – *shape memory alloys*) as de níquel-titânio (Ni-Ti) são as mais importantes e práticas devido, principalmente, às suas excelentes propriedades mecânicas, excelentes propriedades que resistem à corrosão, etc. A importância dessas ligas, além do efeito de memória de forma (SME), também está relacionada aos efeitos de Superelasticidade ou Pseudoelasticidade (PE), o que permite a esse material alterar suas fases sob condições específicas e retornar à sua forma original. Essas ligas são utilizadas em aplicações biomédicas (material em volume), e em diversos campos da micro engenharia. Entretanto, filmes finos de NiTi são raramente utilizados em aplicações biomédicas, em sua maioria devido à dificuldade em produzir filmes capazes de produzirem os mesmos efeitos encontrados no material em volume. Para tal, é preciso alterar as concentrações atômicas dos filmes de maneira precisa, a fim de se obter a fase cristalina necessária para a ocorrência de tais efeitos. Outra possibilidade é a utilização de filmes do tipo multicamada, os quais são produzidos em sua maioria pela técnica de *Magnetron Sputtering*, aliado a um tratamento térmico específico, o que possibilita a transformação de uma estrutura amorfa para uma cristalina. O objetivo deste trabalho é depositar filmes finos monolíticos e do tipo multicamada de Ni-Ti/Ti e NiTi/Nb pela técnica de *DC Magnetron Sputtering* para aplicações biomédicas e caracterizar propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade, composição química e estrutura cristalina, e a resistência à corrosão dos mesmos antes e após o tratamento térmico das ligas depositadas. Medidas de difração de raios X (DRX), e de fluorescência de raios X (FRX), mostraram que a estrutura cristalina e a composição foram obtidas com sucesso. As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão apresentadas por estes revestimentos mostraram características excelentes de biocompatibilidade. Os ensaios de corrosão foram feitos segundo as recomendações contidas na norma ASTM F746.

Palavras Chave: Efeito de Memória de Forma, Multicamadas, Corrosão, *Magnetron Sputtering*

ABSTRACT

Among all kinds of shape memory alloys, NiTi are probably the most important and used due to its improved mechanical and tribological properties. Bulk NiTi alloys are widely applied as biomedical materials and in diverse fields of microengineering. The importance of NiTi alloys resides on the effects of superelasticity (pseudoelasticity) (PE) and shape memory (SME), which permits these materials alter its phase on specific conditions and the return to its the original state. Nevertheless, NiTi thin films were rarely applied on biomedical applications, mostly due to the difficulty to produce NiTi coatings capable to achieve the same properties verified in the bulk material. In order to accomplish that, it is necessary to alter the atomic concentration of the alloy precisely and to produce its crystalline phase. Other possibility is the use of multilayers films, which can be produced mostly by magnetron sputtering. Allied to a specific thermal treatment, which provides the transformation of an amorphous phase to a crystalline one, it might be possible to develop NiTi thin films focused to biomedical applications. The main objective of this work is to deposit monolithic NiTi thin films, as well as Ti / NiTi and Nb / NiTi multilayers using the DC magnetron sputtering method, intending to achieve mechanical and tribological properties suitable for biomedical applications. X-ray diffraction (DRX) and X-ray fluorescence were applied to the characterized crystalline structure and composition of coatings respectively. Hardness and elastic modulus were characterized using nanoindentation technique. Corrosion assays were conducted according to the ASTM F746 standard. The results obtained showed that NiTi thin films presents characteristics that permits its application as biomedical materials.

Keywords: shape memory effect, NiTi alloys, magnetron sputtering multilayers and thin films.

SUMÁRIO

RESUMO	II
ABSTRACT	VI
SUMÁRIO	VII
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	IX
LISTA DE TABELAS	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Aplicações do Ni-Ti na atualidade	6
2.2 Efeito de Memória de Forma e Superelasticidade	9
2.3 Filmes Finos	10
2.3.1 Deposição de filmes finos	12
2.3.2 Filmes Finos tipo Multicamada	15
2.3.3 Filmes finos de Ni-Ti.....	16
2.3.4 Filmes Finos de Ni-Ti ricos em Ni	17
2.3.5 O diagrama de fase [OTSUKA e REN, 2005]	18
2.3.6 Estruturas Cristalinas das ligas de Ni-Ti.....	21
2.3.7 Tratamento Térmico em Ligas de Níquel-Titânio	26
2.3.8 Ligas de NiTiNb com larga histerese de deformação	29
2.4 Corrosão	31
2.4.1 Aspectos Teóricos.....	32
2.4.2 Corrosão e Superfície de Biomateriais Metálicos.....	41
2.4.3 Corrosão em ligas de Níquel-Titânio	42
2.5 Técnicas de Caracterização	43
2.5.1 Difração de Raios X	43
2.5.2 Fluorescência de Raios X	46
2.5.3 Testes Instrumentados de Dureza	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Filme monolítico de NiTi	61

4.2 Multicamadas de NiTi/Nb.....	71
4.3 Relação entre os filmes monolíticos e do tipo multicamada	83
5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 (a) Um eletrodo de Ni-Ti com estrutura de gancho retornando à sua forma quando esta é aquecida, enquanto as outras duas pontas em forma de C para agarrar não é aquecida. (b) o microeletrodo segurando um fio de 100 μm após ser aquecido.....6
- Figura 2 Exemplos de aplicações do Ni-Ti em balões aórticos, no detalhe uma aplicação dos mesmos em implantes.7
- Figura 3 Pinos de Ni-Ti utilizados para correção de fraturas.8
- Figura 4 Implante protético com acionamento por atuadores de Ni-Ti.....8
- Figura 5 Curvas tensão-deformação em função da temperatura da liga Ti-50,6%Ni, a qual foi tratada com um tratamento de solubilização à temperatura de 1273 K por 1 hora. A tensão crítica para induzir a martensita e a que induz a transformação reversa são indicadas por uma flecha e por duas flechas respectivamente em (j). 10
- Figura 6 Exemplo de um filme fino depositado por *DC Magnetrom Sputtering* de TiN medindo 4,43 micrometros. 11
- Figura 7 Esquema dos componentes de um sistema de *Sputtering*. 13
- Figura 8 Cascata de colisões e possíveis efeitos quando um íon energético incide sobre a superfície de um alvo. 14
- Figura 9 Estrutura típica de um revestimento do tipo multicamada: A e B são materiais diferentes, no detalhe uma micrografia seção transversal de uma multicamada Ti/Zr feita por um microscópio eletrônico de transmissão. 15
- Figura 10 Precipitados de NiTi conforme a temperatura do tratamento térmico e a concentração de Ni na liga. 16
- Figura 11 Diagrama de fase para a liga Ni-Ti construído por Massalski, para a qual a fase de equilíbrio entre as fases B2 e Ti_3Ni_4 foi adicionado.20

Figura 12 Os arranjos dos átomos de Ni e de Ti para o precipitado Ti_3Ni_4 : (a) arranjo dos átomos em seis camadas compondo a célula unitária do Precipitado Ti_3Ni_4 ; (b) empilhamento das seis camadas ao longo do eixo (111) B2 em (a).	21
Figura 13 Três caminhos de transformação de fase para as ligas de Ni-Ti.	23
Figura 14 Ilustração da estrutura cristalina da martensita B19'.	24
Figura 15 Mudança do parâmetro de rede a partir da fase B2 para a fase R. Os eixos a' , b' e c' representam os eixos principais na deformação da rede.	25
Figura 16 Ilustração esquemática das estruturas pelos modelos P3 (a) e $P\bar{3}1m$ (b) para a fase R [110].	26
Figura 17 Caminhos de fase possíveis para as ligas de Ni-Ti conforme tratamento térmico e treinamento utilizado	27
Figura 18 Um modelo unificado para explicar a evolução da microestrutura na baixa supersaturação de Ni (a e b) e na elevada supersaturação de Ni (c e d). Explica também o comportamento de três estágios e dois estagios da transformação de solução supersaturada do Ni-Ti sólido. Na figura, as curvas $C_{inicial}$ e $C_{envelhecido}$ representam o perfil de Ni no estado (como-resfriado) inicial envelhecido e após o envelhecimento, respectivamente. O GB denota o limite de grão.	28
Figura 19 Representação esquemática de um processo de corrosão de dois metais em um meio líquido. O metal A é o ânodo, o metal B é o cátodo e a solução é o eletrólito.	33
Figura 20 Esquema da reação anódica de dissolução de ferro e a reação catódica de evolução do hidrogênio.	33
Figura 21 A variação da energia livre ΔG de uma reação.	38
Figura 22 Diagrama Pourbaix para o níquel (b) e para o titânio (a).	39
Figura 23 Curva da densidade de corrente de corrosão de dissolução de ferro em ácido acético em função do potencial aplicado.	41
Figura 24 Características básicas de uma experiência típica de DRX.	45
Figura 25 Esquema de funcionamento de um equipamento de FRX de dispersão por comprimento de onda.	48
Figura 26 (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) Indentador deformando a amostra através da aplicação de uma carga e (c) a amostra penetrada.	49
Figura 27 Indentação causada em um material por um indentador Berkovich.	50

Figura 28 Gráfico correspondente à aplicação de um completo ciclo carga – descarga em um teste de dureza do tipo IHT.....	51
Figura 29 A amostra é submetida a uma carga através do indentador.....	52
Figura 30 Equipamento de vácuo utilizado. Em 1, câmara de deposição de filmes finos, em 2, QMG - analisador de gás residual, em 3, câmara diferencial de vácuo, em 4, magnetrons, em 5, girador do porta amostra, em 6, visor das amostras, em 7 , 8 e 9, válvulas gaveta.	55
Figura 31 Posicionamento dos substratos no porta-amostra.	57
Figura 32 Equipamento de corrosão AUTOLAB Modelo PGSTAT 302.	60
Figura 33 Difratograma da amostra NiTi como depositada sobre substrato de Si (100) apresentando o pico do plano Si (400) [<i>pdf 27-1402</i>].	62
Figura 34 Difratograma de difração do filme NiTiTT560.	63
Figura 35 Buckling encontrados na superfície de alguns filmes de NiTi como depositados. (a) Magnificação de 100x, (b) Magnificação de 10000x. ...	64
Figura 36 (a) Imagem no modo de elétrons secundários da amostra de NiTiTT450 por MEV com magnificação de 500x. (b) EDS com energia de 10 kV no centro do buraco amostrando apenas Si. (c) EDS com energia de 20 kV na superfície do Filme.....	65
Figura 37 Potencial de Repouso das amostras de NiTi conforme a norma ASTM F746.....	66
Figura 38 Gráfico da Densidade de Corrente das amostras de NiTi.....	68
Figura 39 Imagens de MEV da superfície do filme de NiTi como depositado após o processo de corrosão (medida de Densidade de Corrente). (a) Imagem em modo BSE com magnificação de 2000x. (b) Imagem em modo SE com magnificação de 16000x, formação em relevo característica de <i>buckling</i>	69
Figura 40 Imagens de MEV da superfície do filme de NiTiTT450 após o processo de corrosão (medida de Densidade de Corrente). (a) Imagem em modo BSE com magnificação de 500x, partes escuras Si. (b) Imagem em modo BSE com magnificação de 2000x, parte clara filme, no buraco superfície com filme e Si.....	70
Figura 41 Imagens de MEV da superfície do filme de NiTiTT560 como depositado após o processo de corrosão (medida de Densidade de Corrente). (a) Imagem em modo BSE com magnificação de 500x, partes escuras Si. (b) Imagem em modo SE com magnificação de 30000x, filme (parte clara), no buraco (substrato) e rugosidade devido ao processo de corrosão.	70

Figura 42 Difratoograma da amostra de NiTi/Nb como depositada.	72
Figura 43 Difratoograma de DRX das amostras de NiTi/NbTT450.	73
Figura 44 Difratoograma de DRX das amostras NiTi/NbTT450.	74
Figura 45 Difratoograma da amostra de NiTi/NbTT560.	75
Figura 46 Difratoograma de DRX da amostra NiTi/NbTT560.	75
Figura 47 Imagens de MEV da superfície do filme de NiTi/Nb como depositado. (a) Imagem em modo SE com magnificação de 500x. (b) Imagem em modo SE com magnificação de 100x, <i>buckling</i> do tipo corda de telefone.	76
Figura 48 (a) Imagem superficial da amostra de NiTi/NbTT450 por MEV em modo SE com magnificação de 1000x. (b) Trincas na superfície dos filmes de NiTi/NbTT450 em modo BSE com magnificação de 2000x.	77
Figura 49 Potencial de Repouso das amostras de NiTi/Nb.	78
Figura 50 Densidade de corrente para as amostras NiTi/Nb.	80
Figura 51 (a) Imagem em modo SE da superfície do filme de NiTi/Nb como depositado após corrosão com magnificação de 500x. (b) Imagem em modo SE da superfície do filme de NiTi/Nb como depositado após corrosão com magnificação de 2000x.	81
Figura 52 (a) Imagem de MEV na superfície do filme NiTi/NbTT450 corroído em modo BSE apresentando partes de-aderidas. (b) Trincas na superfície do filme NiTi/NbTT450 corroído.	82
Figura 53 (a) Imagem da superfície do filme de NiTi/NbTT450 após o processo de corrosão. (b) EDS na superfície com energia de 10 kV do filme NiTi/NbTT450. (c) EDS no fundo do buraco com energia de 10 kV na parte cinza escuro, e na parte preta o substrato de Si (111).	82
Figura 54 (a) Imagem superficial por MEV em modo SE do filme NiTi/NbTT560 após corrosão com magnificação de 5000x. (b) Detalhe de um dos buracos na superfície do filme em modo SE com magnificação de 40000x.	83
Figura 55 Comportamento frente ao Potencial de Repouso (E_0) das famílias de amostras NiTi e NiTi/Nb conforme ASTM F467.	85
Figura 56 Densidade de Corrente para o Potencial de $E = +0,8$ V das famílias de amostras NiTi e NiTi/Nb conforme ASTM F467.	86
Figura 57 Gráfico dos valores final de Densidade de corrente para os grupos de família de amostras.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Potenciais padrão.	34
Tabela 2 Normalização entre testes de microdureza segundo norma ISO 14577-1.	53
Tabela 3 Projeto das famílias de amostras dos filmes monolíticos e das multicamadas NiTi/Nb.	55
Tabela 4 Parâmetros usados na deposição dos filmes finos e das multicamadas. ...	58
Tabela 5 Valores de espessura dos filmes de Ni-Ti enriquecidos com Ti medidos por FRX.	61
Tabela 6 Resultados das análises por FRX da família de amostras NiTi.	62
Tabela 7 Resultados das propriedades mecânicas obtidos pela técnica de IHT das amostras de NiTi.	65
Tabela 8 Potencial de Repouso das amostras de NiTi como depositada e tratadas termicamente.	67
Tabela 9 Resultados da análise por FRX da amostra NiTi/Nb.	71
Tabela 10 Resultados de propriedades mecânicas das amostras de NiTi/Nb.	77
Tabela 11 Resultados de Potencial de Repouso para as amostras de NiTi/Nb.	79
Tabela 12 Resultados de IHT para as famílias de filmes NiTi e NiTi/Nb.	84

1 INTRODUÇÃO

Dentre as ligas de memória de forma (SMA – *shape memory alloys*) as de níquel-titânio (Ni-Ti) são as mais importantes e práticas devido as suas excelentes propriedades mecânicas e excelentes propriedades que resistem à corrosão, etc. Existem muitas transformações de fase nesse sistema de ligas, as quais incluem não apenas de transformações martensíticas, a partir das quais o efeito de memória de forma e de superelasticidade surgem, mas também podem ocorrer transformações por difusão [OTSUKA e REN, 2005].

O efeito de Superelasticidade ou Pseudo-elasticidade caracteriza-se por ser uma transformação de fase induzida por tensão ou carga, e quando cessa esse estímulo o material retorna a sua fase original. O efeito de memória de forma ocorre de maneira semelhante ao do PE, porém essa transformação necessita de um estímulo externo, aplicação de energia (temperatura ou carga), para retornar ao seu estado fundamental.

As ligas baseadas no sistema Ni-Ti têm muitas características comuns com outras ligas de memória de forma, porém são únicas comparadas às outras SMA: no que diz respeito a baixa anisotropia elástica, onde a constante elástica diminui com o aumento da temperatura, que é justamente o comportamento oposto ao das outras ligas que apresentam o SME. Além disso, a fase martensítica que apresenta a estrutura cristalina monoclinica (também conhecida como fase B19') aparece apenas nas ligas de Ni-Ti, e a outra fase martensita, que apresenta uma estrutura cristalina trigonal, mais comumente conhecida como fase R, apresenta

similaridade apenas com a estrutura martensítica da liga de cadmiato de ouro (Au-Cd).

As ligas de Ni-Ti são muito utilizadas em aplicações biomédicas e em fios ortodônticos, pois suas propriedades mecânicas e sua alta resistência à corrosão as tornam materiais excelentes e muito práticas. Além disso, também são utilizadas em implantes biomédicos na confecção de *stents*, como fio guia, entre outras aplicações. Estudos *in vitro* e *in vivo* de ligas de Ni-Ti mostraram que estas ligas não apresentam toxicidade, que diminuem os efeitos de proliferação ou inibem o crescimento das células em contato com a superfície do Ni-Ti. E, também, que a resposta inflamatória no músculo (*in vivo*) era semelhante à das ligas de aço e de Ti-6Al-4V, não havendo necroses, granulomas ou sinais de calcificação por distrofia de tecidos moles, apresentando baixas respostas imunológicas das células [RYHÄNEN, 1999].

Estudos [RYHÄNEN, 1999] mostram que quando placas de Ni-Ti foram utilizadas em implantes periosteos, os mesmos obtiveram boa biocompatibilidade, onde osso e tecido apresentaram boa aceitação ao corpo estranho, apresentando uma formação de calo ósseo, o qual permite o crescimento de osso novo.

Quanto ao crescimento de osso cortical novo em torno de placas de Ni-Ti, comparado à placas de Ti-6Al-4V, após 8 semanas, apresentou uma maior quantidade de osso cortical, e após 12 semanas ambas as ligas apresentavam a mesma quantidade de osso cortical [RYHÄNEN, 1999].

Filmes finos de Ni-Ti são aplicados também em diversos campos da micro-engenharia, na produção de sistemas micro-eletromecânicos (MEMS – *microelectromechanical systems*) e em micro atuadores [LEHNERT et al., 2000]. Estes revestimentos apresentam efeito de memória de forma com alta recuperação após a deformação, sendo utilizados na melhoria do tempo de resposta de sistemas eletrônicos. Contudo, pequenas alterações na concentração atômica dos filmes de Ni-Ti produzem propriedades físicas e mecânicas completamente diferentes de um filme para outro [HO et al., 2002].

Entretanto, as ligas de Ni-Ti apresentam outras propriedades interessantes. Embora sejam um tipo de composto intermetálico, são completamente dúcteis sob determinadas circunstâncias, sendo possível atingir até 60% de deformação no trabalho a frio [OTSUKA e REN, 2005]. Após tratamento térmico em vácuo, os filmes finos de Ni-Ti apresentam o efeito de memória de forma, sendo que as transformações de fase em temperaturas acima da temperatura ambiente são difíceis de serem produzidas, pois dependem das mudanças estequiométricas nos filmes depositados.

Filmes finos de Ni-Ti são muito interessantes, pois, quando depositados por *Magnetron Sputtering* obtém-se filmes amorfos, o qual está num estado de não-equilíbrio de concentração atômica. Isso possibilita obter filmes finos com tamanhos de grãos extremamente finos (da ordem de dezenas de nanômetros), com propriedades mecânicas diferenciadas em relação ao material em volume [LEHNERT et al, 2000].

Poucos estudos apresentam a utilização de filmes finos de Ni-Ti para aplicação em implantes biomédicos. Entretanto, as películas finas de Ni-Ti apresentam a fase martensítica se estiverem próximos à concentração equiatômica. A técnica de *Magnetron Sputtering* é um método muito conveniente para produzir e fabricar revestimentos biocompatíveis de Ni-Ti, pois possibilita a obtenção de revestimentos com baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e biocompatibilidade.

Esta técnica é muito utilizada para produzir filmes finos, devido a sua versatilidade e controle preciso dos parâmetros de deposição, tais como: controle da estequiometria, contornos de grão extremamente pequenos (da ordem de 4 nm) em relação aos materiais em volume, etc. A deposição por *Sputtering* das ligas de Ni-Ti provoca a amorfização dos filmes, sendo outra vantagem para este tipo de aplicação de películas finas, desde que o processo de amorfização conduza a contornos de grão pequenos, os quais são mais adequados para atingir as propriedades mecânicas desejadas. Contudo, um processo de cristalização é necessário para realizar a transformação martensítica e observar o efeito de memória de forma.

Os processos de *Sputtering* em alvos de Ni-Ti tipicamente produzem filmes com concentrações não-estequiométricas diferentes, isto ocorre devido ao ângulo de espalhamento do titânio em relação ao do níquel (em alvos estequiométricos). Conseqüentemente, os filmes finos de Ni-Ti apresentam temperaturas de transformação de memória de forma abaixo da temperatura ambiente, o que torna seu uso prático em materiais atuadores proibitivos, como por exemplo, uma variação de 1 at.% pode reduzir as temperaturas de transformação de fase em 100 °C [HO et al., 2002].

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é depositar filmes finos monolíticos e do tipo multicamada de Ni-Ti e NiTi/Nb pela técnica de *DC Magnetron Sputtering* para aplicações biomédicas e caracterizar as propriedades físicas como dureza e módulo de elasticidade, a composição química e estrutura cristalina e a resistência à corrosão dos mesmos antes e após o tratamento térmico das ligas depositadas.

A estrutura cristalina das películas depositadas foi analisada ou determinada através da técnica de difração de raios x (DRX). A composição dos filmes depositados foi analisada utilizando a técnica de fluorescência de raios x (FRX). As propriedades mecânicas, tais como, dureza e o módulo de elasticidade dos revestimentos foram obtidos através da técnica de testes instrumentados de dureza (IHT- *Indentation Hardness Test*) e os ensaios de corrosão foram feitos segundo recomendações contidas na ASTM F746.

Este trabalho foi desenvolvido no Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) que está localizado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Física no Parque Tecnológico da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (TECNOPUC). Tendo Apoio do Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS e do Laboratório de Filmes Finos do IF-UFRGS.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O efeito de memória de forma em uma liga equiatômica foi descoberto primeiramente por Buehler em 1963, entretanto, o mesmo efeito já havia sido encontrado nas ligas de cadmiato de ouro (Au-47,5at.%Cd) e no telúrio de índio (In-Tl), porém, esses materiais não atraíram muita atenção dos pesquisadores. Em contrapartida, a liga de Ni-Ti tornou-se popular logo após a sua descoberta, em parte pela grande publicidade mundial realizada pelo pessoal do *Naval Ordnance Laboratory* que a descobriu e, também, pelas boas propriedades mecânicas da liga, as quais eram atrativas para diversas aplicações, como em sistemas microeletromecânicos, em aplicações biomédicas e industriais.

A completa compreensão do fenômeno e da transformação martensítica, a partir da qual o fenômeno origina-se, não se desenvolveu rapidamente. Isso ocorreu devido às dificuldades em conhecer os precursores do efeito de memória de forma e dos precipitados que compõem as ligas do sistema Ni-Ti. O diagrama de fase desse sistema foi controverso até o final da década de 1980. Diversos precipitados, os quais aparecem apenas sob certas circunstâncias em decorrência dos tratamentos térmicos, não haviam sido completamente compreendidos a partir do sistema proposto até aquele momento. Além do mais, a transformação da fase R (fase com estrutura cristalina trigonal), a qual se achava ser um fenômeno pré-martensítico e é caracterizada por reflexões em um terço da direção [110] no espaço recíproco (super estrutura a cada três células unitárias), aparece sob certas condições prioritariamente em relação à transformação martensítica. [OTSUKA e REN, 2005].

2.1 Aplicações do Ni-Ti na atualidade

As ligas de Ni-Ti de memória de forma têm a habilidade de recuperar a grande transformação de fase induzida por tensão e deformação, sob um processo de treinamento por aquecimento e resfriamento, o consumo de potência é mínimo e possui uma baixa temperatura de transformação da fase. As ligas apresentam características de efeito de memória de forma e superelasticidade muito boas, elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade, o que as permite serem usadas amplamente em diversas aplicações. Mais recentemente, películas finas de SMA foram reconhecidas como um material de desempenho elevado e promissor no campo das aplicações de sistemas micro-eletromecânico, as quais podem ser modeladas com técnicas litográficas, entre outras [Fu et al., 2004], como mostra a Figura 1.

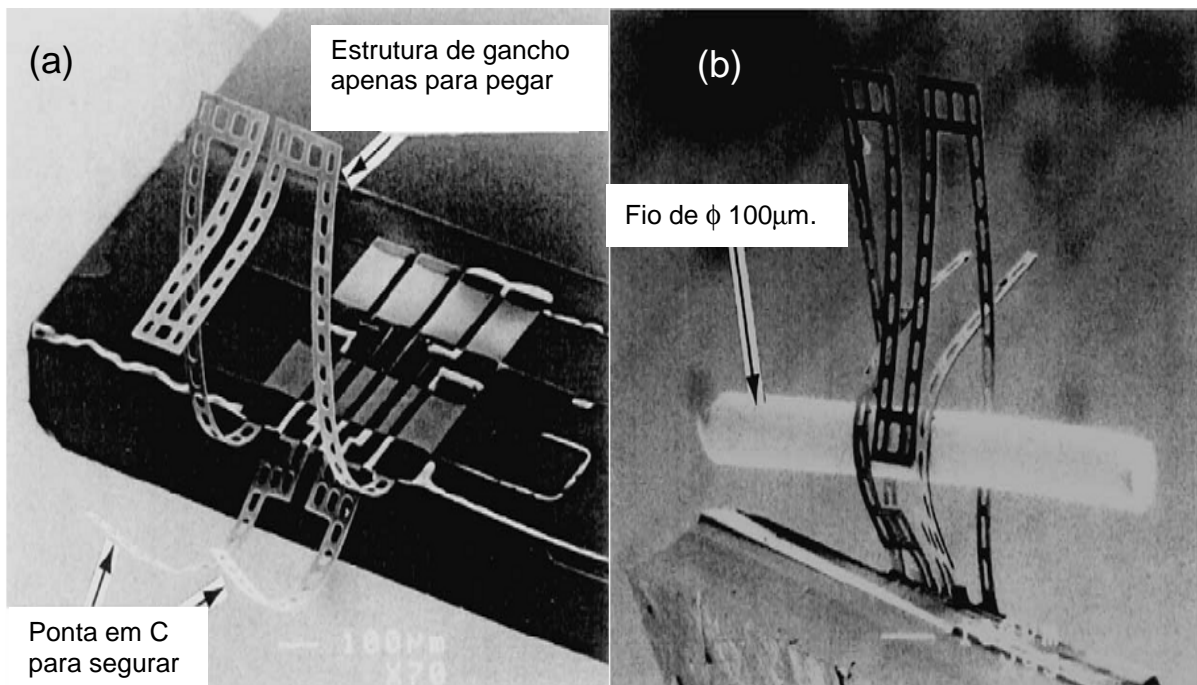


Figura 1 (a) Um eletrodo de Ni-Ti com estrutura de gancho retornando à sua forma quando esta é aquecida, enquanto as outras duas pontas em forma de C para agarrar não é aquecida. (b) o microeletrodo segurando um fio de 100 μ m após ser aquecido.

Fonte: [Fu et al., 2004]

Películas finas de SMA necessitam de pouca massa térmica para refrigerar, e, assim, o tempo de ciclo pode ser diminuído substancialmente, aumentando-se a velocidade de operação significativamente. Seu trabalho de saída por volume excede a de outros mecanismos micro-atuadores.

Os implantes metálicos foram populares por um período muito longo por causa da sua durabilidade. Entretanto, as SMAs de Ni-Ti foram utilizadas somente em aplicações clínicas por aproximadamente duas décadas. Recentemente, as SMA foram empregadas também extensamente como fios ortodônticos, como fio guia em instrumentos endoscópicos, filtros de sangue coagulado e balões em tratamentos cardiovasculares [Yeung et al., 2004], como mostra a Figura 2.

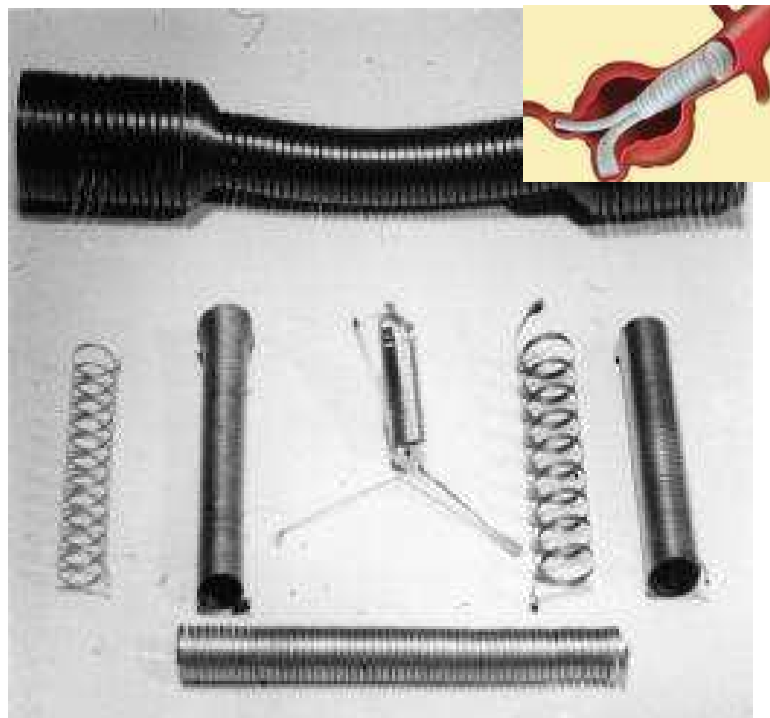


Figura 2 Exemplos de aplicações do Ni-Ti em balões aórticos, no detalhe uma aplicação dos mesmos em implantes.

Fonte: [BBC, 2006] e [Rachum, 2006]

Além disso, SMA é, também, um bom material a ser utilizado em cirurgias ortopédicas. Outro emprego dessa SMA foi em placas de osso para reparar ossos fraturados, (a Figura 3 abaixo mostra um exemplo desse tipo de aplicação), bem como instrumento para correção espinhal em cirurgias de Escoliose. Os balões

aórticos, traqueal, os fios ortodônticos e os fios guia são feitos com sucesso devido à propriedade de SE [Yeung et al., 2004].



Figura 3 Pinos de Ni-Ti utilizados para correção de fraturas.

Fonte: [MIM, 2007]

Outra aplicação na ortopedia dos SMA pode ser o emprego em implantes protéticos na substituição de membros e em braços mecânicos com movimentos controlados por atuadores, com aplicação na indústria metal-mecânica, o que pode ser observado na Figura 4.

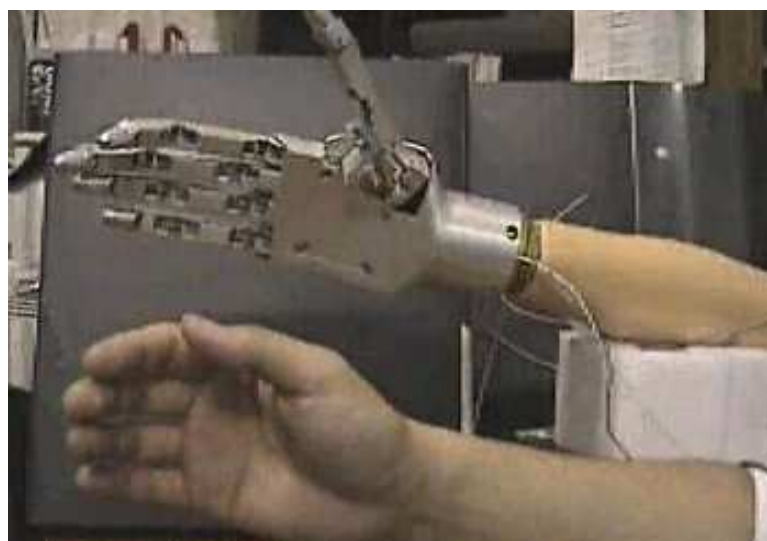


Figura 4 Implante protético com acionamento por atuadores de Ni-Ti.

Fonte: [BIOMED, 2007]

2.2 Efeito de Memória de Forma e Superelasticidade

O Efeito de Superelasticidade ou Comportamento Pseudo-elástico ocorre pela transformação induzida por tensão sob a aplicação de uma carga, e a subsequente transformação reversa sob a retirada da carga.

Então, para que o efeito de memória de forma ocorra há duas situações que dependem da realização de um teste de temperatura. Quando a temperatura é inferior ou igual à temperatura final da transformação martensítica (M_f) a amostra está num completo estado martensítico. Portanto, a deformação neste caso é a deformação martensítica (da martensita). Por outro lado, quando a temperatura é superior a M_f e especialmente acima da transformação martensítica inicial (M_s), uma parte ou toda a deformação ocorre por uma transformação martensítica induzida por tensão e o mecanismo é igual ao caso da superelasticidade, onde a única diferença está na forma da deformação da martensita, se ela for estável, ou não, na ausência da tensão externa.

A Figura 5, abaixo, ilustra esses comportamentos típicos e demonstra uma idéia dos efeitos de PE e SME, o comportamento mecânico a temperaturas acima de um ponto mínimo corresponde a uma transformação martensítica induzida por tensão (M_s), um pouco abaixo de um ponto mínimo à deformação da martensita. Porém, a transformação induzida por tensão também é incluída parcialmente nas curvas tensão-deformação próxima a um mínimo neste regime de temperatura. A partir da Figura 5 fica claro que à temperaturas um pouco acima da temperatura final da temperatura reversa ($A_f = 221$ K) as curvas tensão-deformação são pseudo-elásticas (por exemplo, a aparente recuperação da deformação plástica durante a retirada da carga, indicando um ciclo fechado). Porém, a temperaturas abaixo da temperatura final da transformação reversa (A_f) a deformação permanece mesmo após a retirada de carga. Entretanto, através de um aquecimento a temperaturas acima de A_f é possível obter esta recuperação da deformação residual pela transformação reversa da martensita para a fase mãe. O primeiro comportamento pseudo-elástico é chamado de superelasticidade, enquanto que o segundo

comportamento, onde a recuperação é dada por um aquecimento, é chamado de efeito de memória de forma.

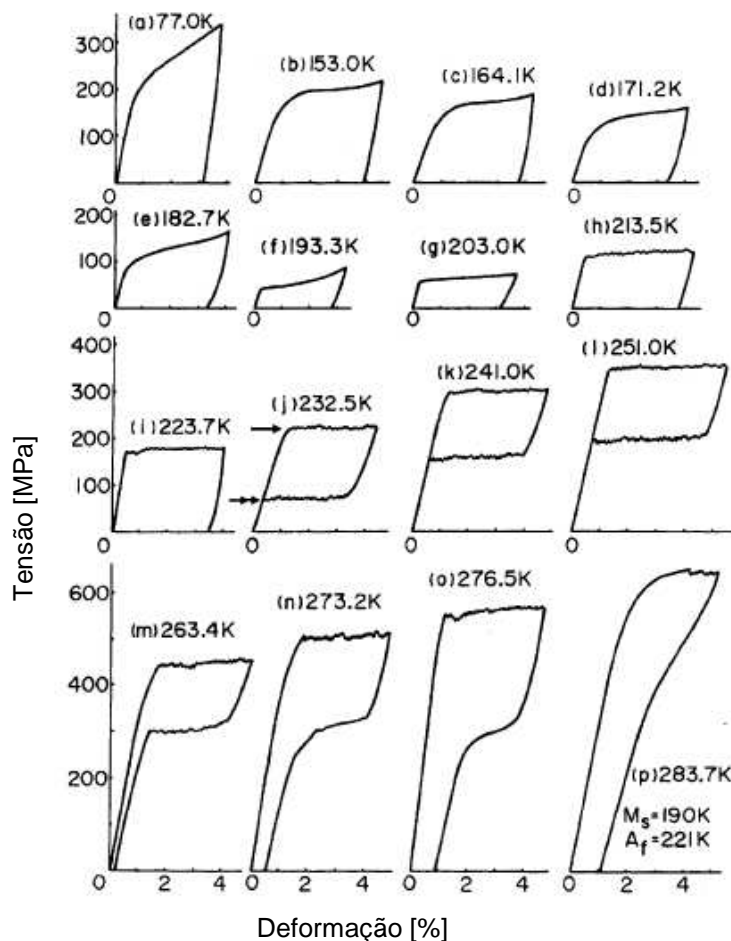


Figura 5 Curvas tensão-deformação em função da temperatura da liga Ti-50,6%Ni, a qual foi tratada com um tratamento de solubilização à temperatura de 1273 K por 1 hora. A tensão crítica para induzir a martensita e a que induz a transformação reversa são indicadas por uma flecha e por duas flechas respectivamente em (j).

Fonte: (Otsuka e Ren, 2005).

2.3 Filmes Finos

Um filme fino é uma película delgada de um material sólido qualquer (e, ou em casos especiais, líquido), geralmente produzida a base de um metal de transição, depositada sobre um substrato (amostra), podendo atingir até a espessura de alguns micrometros.

A Figura 6 mostra uma micrografia feita através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo elétrons secundários (SE), de um filme fino de nitreto de titânio (TiN) sobre Si, medindo 4,43 μm , depositado pela técnica de *magnetron sputtering*. É possível visualizar uma tendência ao crescimento colunar, típico de revestimentos metálicos depositados por esta técnica.

O uso de filmes finos vem sendo estudado a longa data e sua aplicação abrange desde aplicações simples até as mais complexas, como por exemplo: efeitos decorativos, indústria alimentícia, indústria metal–mecânica e em ramos mais específicos como no desenvolvimento de nanoestruturas para aplicações tribocorrosivas.

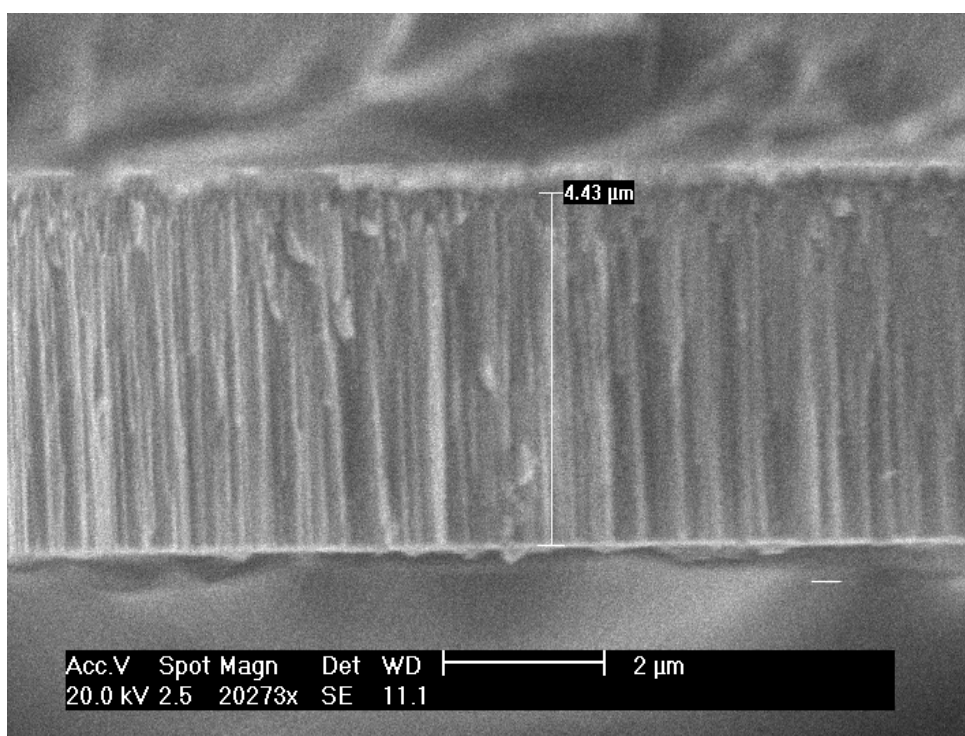


Figura 6 Exemplo de um filme fino depositado por *DC Magnetron Sputtering* de TiN medindo 4,43 micrometros.

Fonte: [JACOBSEN, 2007]

A aplicação de filmes finos nessa área tem apresentado considerável crescimento devido às suas propriedades superiores, tais como: alta estabilidade térmica; alta dureza e alta resistência à abrasão e ao desgaste mecânico e corrosivo [FREUND & SURESH, 2003 – BLANDO, 2001 e HÜBLER, 1994].

Os esforços para aumentar o patamar tecnológico atual e a busca incessante por materiais com propriedades ainda melhores, levaram ao desenvolvimento de revestimentos específicos voltados para suprir a demanda de determinadas aplicações que exigem alto desempenho. Assim, foram desenvolvidos revestimentos diferenciados, destacando-se entre eles, filmes tipo multicamada. Uma descrição mais detalhada sobre filmes finos, abrangendo técnicas de deposição, aplicações e limitações pode ser encontrada nas referências (BLANDO, 2005 – TENTARDINI, 2000 – HÜBLER, 1994).

2.3.1 Deposição de filmes finos

Os processos de deposição por vapor podem ser divididos em dois tipos: Deposição Física de Vapor – *PVD (Physical Vapor Deposition)* e Deposição Química de Vapor – *CVD (Chemical Vapor Deposition)*. Os processos de *PVD* são resumidos à deposição de um material, inicialmente na fase sólida, obtido por meio de evaporação e subsequente condensação sobre um substrato para formação de um filme. Já os processos associados à técnica de *CVD* são geralmente definidos como a deposição de um material, inicialmente na fase de vapor, sendo este material resultado de numerosas reações químicas. A seguir serão descritos conceitos da técnica de deposição física a vapor utilizada neste trabalho: *Magnetron Sputtering*.

2.3.1.1 Magnetron Sputtering

O processo de deposição de filmes finos por *Sputtering* foi descoberto a mais de 150 anos, por W. R. Grove. Ao estudar tubos de luz fluorescente ele percebeu que o material de um dos eletrodos se depositava nas paredes de vidro dos tubos.

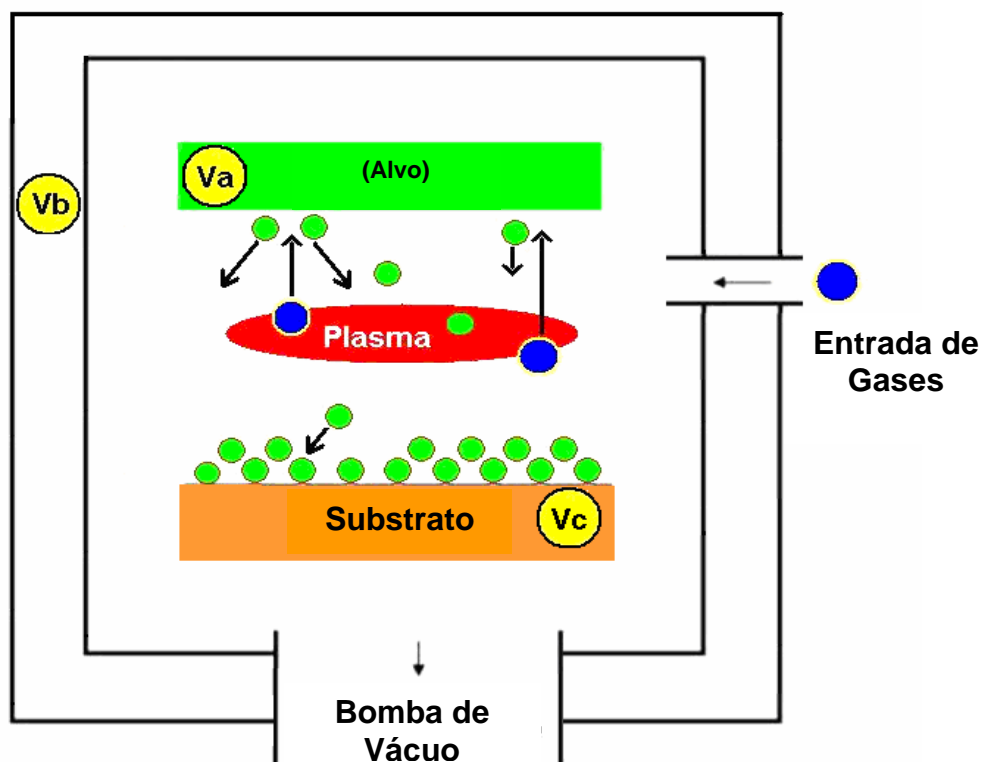


Figura 7 Esquema dos componentes de um sistema de *Sputtering*.

A técnica de *Sputtering* está baseada na transferência de momento entre um gás, geralmente pesado e inerte (Ar), e um alvo (material a ser depositado). O gás é acelerado em direção ao alvo através de um campo elétrico entre (Va) e (Vb), como mostra a Figura 7. Ao colidir com a superfície, os íons de gás podem gerar a ejeção dos átomos do alvo, em escala atômica ou molecular, devido à energia relacionada à colisão das partículas com a superfície do material [HÜBLER, 1994]. A Figura 8 mostra os prováveis efeitos que um íon energético pode causar ao bombardear a superfície do alvo. O íon pode ser refletido, implantado, gerar elétrons secundários responsáveis pelo plasma e, por fim, ejetar os átomos do alvo sob a forma de vapor.

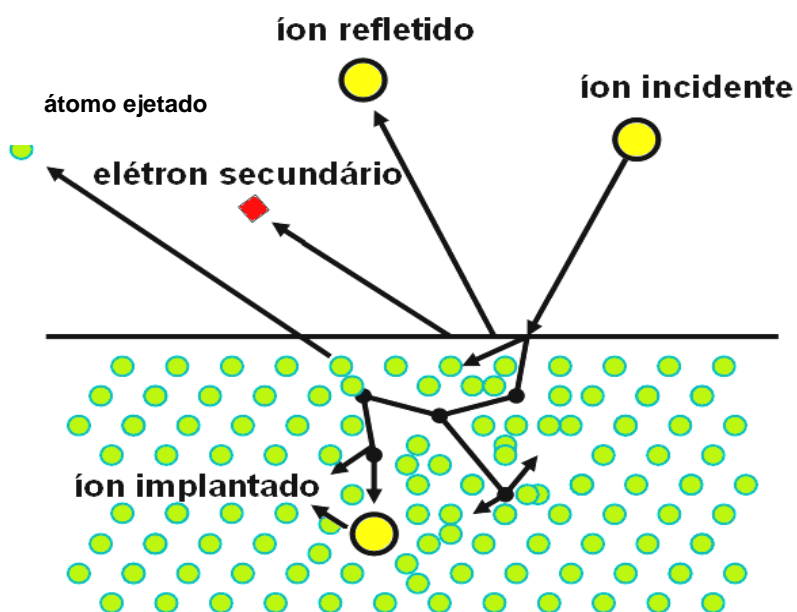


Figura 8 Cascata de colisões e possíveis efeitos quando um íon energético incide sobre a superfície de um alvo.

O material do alvo vaporizado é exposto a um substrato, onde tende a solidificar sobre sua superfície. Durante a condensação do material ejetado, os átomos adsorvidos pela superfície possuem uma alta mobilidade, determinada pela energia cinética e o tipo de interação entre eles. Em decorrência de uma forte interação superfície-átomo ocorrerá uma alta densidade ao núcleo, uma fraca interação irá resultar em um núcleo espaçado [TEIXEIRA, 1989].

O processo de *sputtering* é físico, enquadrado como técnica assistida por plasma. No processo de *sputtering* os íons energéticos que irão bombardear o alvo são gerados pelo plasma. Deste saem, os íons positivos (Ar) atraídos pelo potencial negativo do alvo. Os átomos ejetados do alvo que possuírem momento linear suficiente viajam em direção ao substrato onde serão depositados. No processo de deposição de *magnetron sputtering*, campos magnéticos são colocados no alvo para aumentar a trajetória dos elétrons em sua proximidade. As condições de deposição para um equipamento de *sputtering* assistido por plasma são: pressão entre 1 Pa e 10^{-2} Pa, diferença de potencial da ordem de 4000 V para *sputtering* simples e de 500 V para *magnetron sputtering* [HÜBLER, 1994].

Maiores definições quanto a esta técnica de deposição podem ser encontradas nas referências [HÜBLER, 1994 – TENTARDINI, 2000 – FEIL, 2006].

2.3.2 Filmes Finos tipo Multicamada

Multicamadas são revestimentos do tipo filmes finos estruturados a partir da deposição seqüencial de dois ou mais materiais com características diferentes podendo ser de origem de fontes independentes ou não. A Figura 9 apresenta esquematicamente um revestimento com uma estrutura do tipo multicamada, o par das camadas formadas pelos materiais A e B forma o período da bicamada ou comprimento de modulação Λ . Desta forma, é possível dizer que:

$$\Lambda = t_A + t_B \quad (1)$$

onde t_A e t_B correspondem a espessura que compõe as camadas dos revestimentos referentes aos materiais A e B, respectivamente.

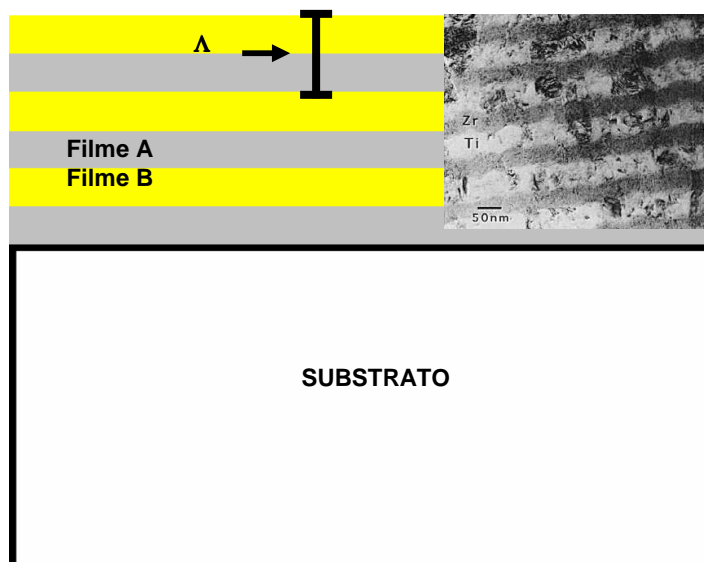


Figura 9 Estrutura típica de um revestimento do tipo multicamada: A e B são materiais diferentes, no detalhe uma micrografia seção transversal de uma multicamada Ti/Zr feita por um microscópio eletrônico de transmissão.

Fonte: [Tepper. T, 1998].

Através do estudo dos revestimentos do tipo multicamadas, foram encontrados materiais que possuíam propriedades diferenciadas, as *super-redes*, que podem ser definidas como revestimentos do tipo multicamada formados por filmes extremamente finos, da ordem de poucos nanômetros, e que apresentam propriedades superiores diferenciadas daquelas comumente encontradas nos materiais que as formam, tanto individualmente, quanto combinados [MUSIL 2000, YASHAR 1999, BLANDO 2005].

2.3.3 Filmes finos de Ni-Ti

As ligas Ni-Ti podem ser divididas em duas categorias; as ligas ricas em Ni e as ricas em Ti. No estado sólido, os precipitados de Ni_4Ti_3 podem ser utilizados para melhorar as características da memória de forma no lado rico em Ni, a menos que o teor de Ni seja muito próximo de 50% ($< 50,5\%$). Por outro lado, os precipitados de $NiTi_2$ no lado rico em Ti não podem ser utilizados porque o limite de solubilidade deste lado é quase vertical, como mostra a Figura 10.

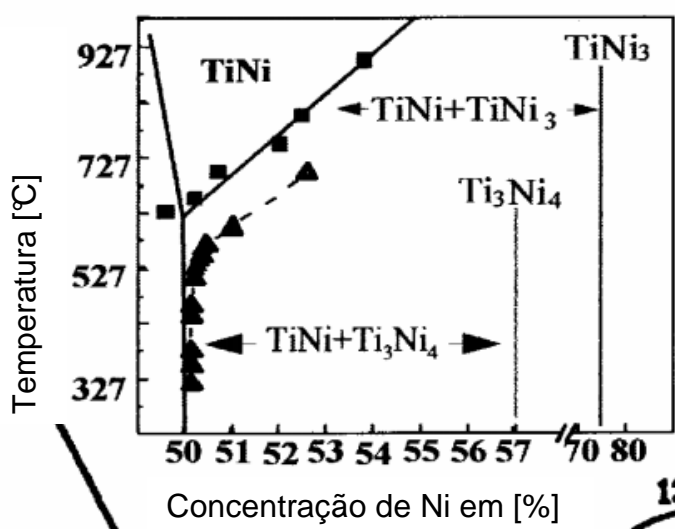


Figura 10 Precipitados de NiTi conforme a temperatura do tratamento térmico e a concentração de Ni na liga.

Fonte: [OTSUKA e REN, 2005].

Entretanto, essa situação muda em filmes finos cristalizados através do estado amorfo, que é um estado de não equilíbrio. Por essa razão, são muito discutidos os filmes finos de Ni-Ti, pois suas microestruturas são completamente diferentes daquelas apresentadas por materiais em volume [OTSUKA e REN, 2005].

As películas são amorfas quando depositadas a temperaturas não superiores a 473 K em substratos amorfos (vidro silicato ou vidro sílica). A temperatura de cristalização pode depender da composição da película depositada, como por exemplo, para as composições de $\text{Ni}_{50,4}\text{Ti}$ e de $\text{Ni}_{51,1}\text{Ti}$ a temperatura de cristalização é de aproximadamente 756 K. O tamanho de grão das películas cristalizadas, geralmente menor do que 4 μm , dependerá do tratamento térmico e, na maioria das vezes, é da ordem de 1 μm ou menos, sendo uma ordem de magnitude menor do que aquela apresentada pela maioria dos materiais.

2.3.4 Filmes Finos de Ni-Ti ricos em Ni

Extensivos trabalhos de pesquisa, mostraram que os filmes finos Ni-Ti exibem boas propriedades mecânicas, desde que o tamanho de grão seja extremamente fino [OTSUKA e REN, 2005].

O comportamento da transformação em função da composição é também muito similar ao dos materiais em volume, onde perto da composição equiatômica de Ni-Ti exibem uma única transformação da fase mãe (B2) para a fase monoclinica (B19'), enquanto que o filme de Ni-Ti rico em Ni exhibe dois estágios de transformação B2-R-B19', porque os precipitados Ni_4Ti_3 suprimem a transformação direta relativa à B2-B19' para a transformação B2-R, como é o caso dos materiais em volume. Este comportamento é causado em função da composição e do tratamento térmico.

Dependendo da microestrutura o comportamento das transformações e o comportamento mecânico para os filmes finos de Ni-Ti ricos em Ni são essencialmente os mesmos, da mesma forma que aqueles apresentados pelos materiais em volume: o efeito de superelasticidade, o efeito de duas vias (ou sentido

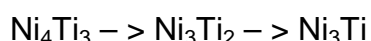
duplo) da SME e o efeito de sentido único da SME, e as características da transformação e da SME são tidos como dados concretos pela literatura atual [OTSUKA e REN, 2005].

2.3.5 O diagrama de fase [OTSUKA e REN, 2005]

O diagrama de fase do sistema Ni-Ti é importante para o tratamento térmico das ligas e da melhoria das características de memória de forma. O diagrama de fase mais utilizado atualmente para o sistema Ni-Ti é como o apresentado na Figura 11. Antes de ser completamente estabelecido, o diagrama de fase dessa liga foi controverso durante um período de aproximadamente trinta anos. A presença da fase Ni-Ti (fase γ) de composição equiatômica foi inicialmente identificada por Laves e Wallbaum a altas temperaturas (acima da 900 °C). O limite de solubilidade dessa fase no lado rico em titânio é próximo de 50 at.% de Ni e é muito íngreme, enquanto que no lado rico em níquel a solubilidade diminui rapidamente com a diminuição da temperatura. A solubilidade máxima dessa fase no lado rico em Ni é de aproximadamente 58 at.% de Ni à 1118 °C e torna-se insignificante em aproximadamente 500 °C. A suposta decomposição (transformação eutetóide) da fase Ni-Ti (γ) em NiTi_2 (δ) e Ni_3Ti (β) a temperatura de 640 °C identificada por Duwez e Taylor [apud OTSUKA e REN, 2005] não foi confirmada por outros pesquisadores.

As transformações controladas por difusão foram exaustivamente estudadas a altas temperaturas para uma liga de $\text{Ni}_{52}\text{-Ti}$, utilizando técnicas de metalografia, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise por espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS). Três fases Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 e Ni_3Ti foram identificadas, as quais aparecem dependendo da temperatura e do tempo de envelhecimento utilizados no tratamento térmico. Isto é, com temperaturas mais baixas e em tempos mais curtos de envelhecimento a fase Ni_4Ti_3 aparece. Já quando utiliza-se temperaturas mais altas e em tempos mais longos de envelhecimento obtém-se a fase Ni_3Ti . Nas faixas intermediárias de temperatura e de tempo obtém-se a fase Ni_3Ti_2 . Foi observado, também, que pelo envelhecimento

prolongado da fase Ni_4Ti_3 pré-existente ocorre a incorporação dessa fase na matriz, aumentando a quantidade e o tamanho dos precipitados de Ni_3Ti_2 . Da mesma maneira, pelo envelhecimento prolongado a fase Ni_3Ti_2 pré-existente observou-se que esta também é incorporada na matriz, e a quantidade e o tamanho dos precipitados Ni_3Ti aumentam. Com isso, confirmou-se que as fases Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti_2 são fases intermediárias, e que as transformações por difusão ocorrem na seguinte seqüência com a temperatura de envelhecimento e tempo crescentes:



Sendo que Ni_3Ti é a fase de equilíbrio [OTSUKA e REN, 2005].

A transição de ordem-desordem da estrutura da fase γ também conhecida como B2 para uma outra fase de estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) à 1090 °C, também não foi confirmada e não consta no diagrama do diagrama mostrado na Figura 11. A fase metaestável em equilíbrio entre o Ni-Ti e Ni_4Ti_3 , determinada recentemente, é muito útil para ajustar as temperaturas de transformação e em estabelecer os tratamentos térmicos para melhorar as características da memória da forma, [OTSUKA e REN, 2005].

A fase de Ni-Ti tem estrutura do tipo B2 (similar a do CsCl) com parâmetro de rede de 0,3015 nm à temperatura ambiente. A fase B2 pode ser obtida por resfriamento rápido ou por resfriamento lento até a temperatura ambiente. Esta é a fase que exerce papel essencial na transformação martensítica e nos efeitos associados à memória da forma.

A fase de NiTi_2 é cúbica do grupo do espaço recíproco $\text{Fd}3\text{m}$, a constante de rede é igual a 1,132 nm e a célula unitária contém 96 átomos. Os óxidos que aparecem na liga são na maior parte a fase de $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$, a qual apresenta quase a mesma estrutura do NiTi_2 [OTSUKA e REN, 2005].

A fase Ni_3Ti tem estrutura ordenada do tipo hexagonal. As constantes de rede são $a = 0,51010$ nm, $c = 0,83067$ nm e $c/a = 1,6284$ [OTSUKA e REN, 2005].

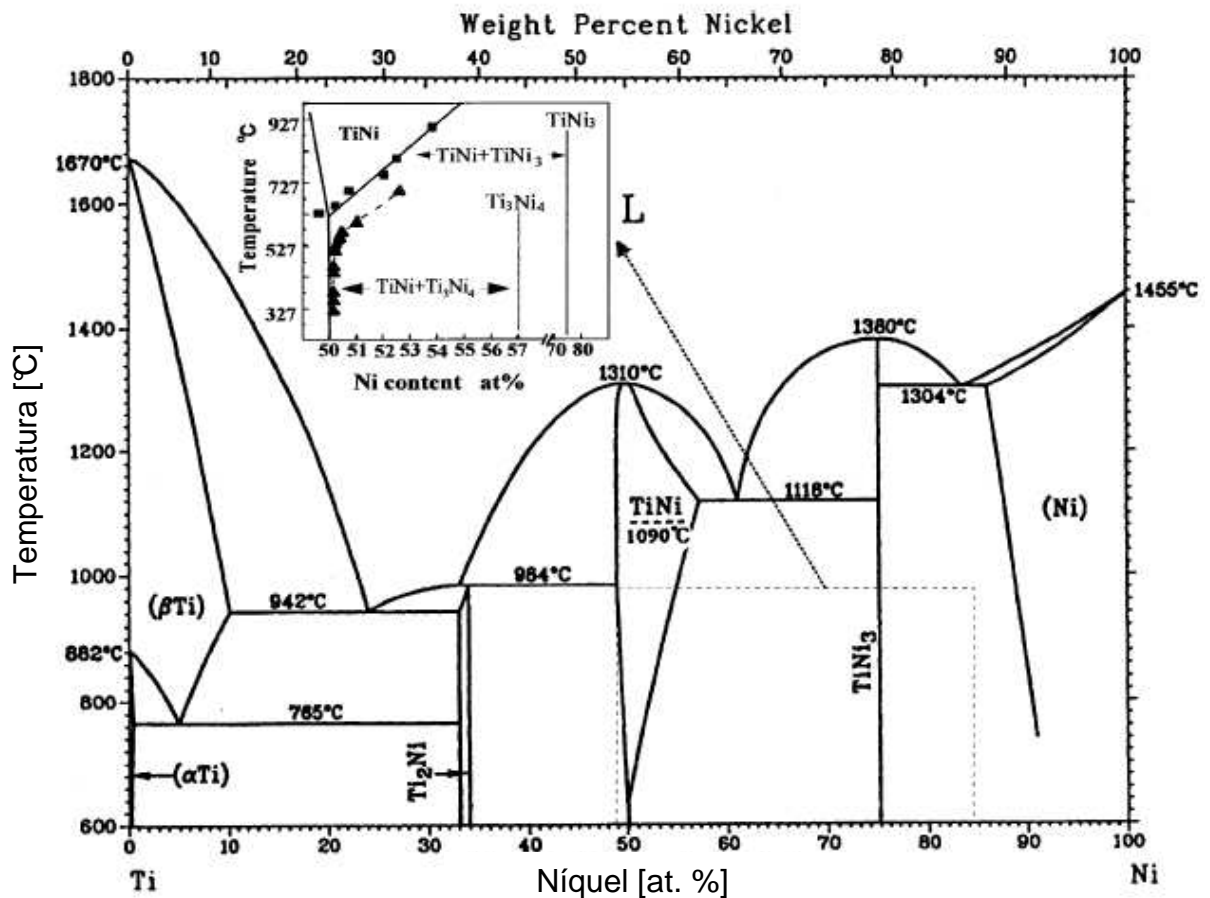


Figura 11 Diagrama de fase para a liga Ni-Ti construído por Massalski, para a qual a fase de equilíbrio entre as fases B2 e Ti_3Ni_4 foi adicionado.

Fonte: [OTSUKA e REN, 2005].

A fase Ni_4Ti_3 é uma fase muito importante, com respeito às características de memória da forma, cujos precipitados apresentam-se com morfologia lenticular (semelhante às zonas GP das ligas de alumínio). Os precipitados dessa fase consistem de seis planos (111) dispostos em camadas hexagonais de Ti alternados em camadas hexagonais de Ni; formando um período. Na fase Ni_4Ti_3 , os planos basais fazem um empilhamento similar, mas os átomos adicionais de Ni são distribuídos em cada camada de Ti original como mostra a Figura 12.

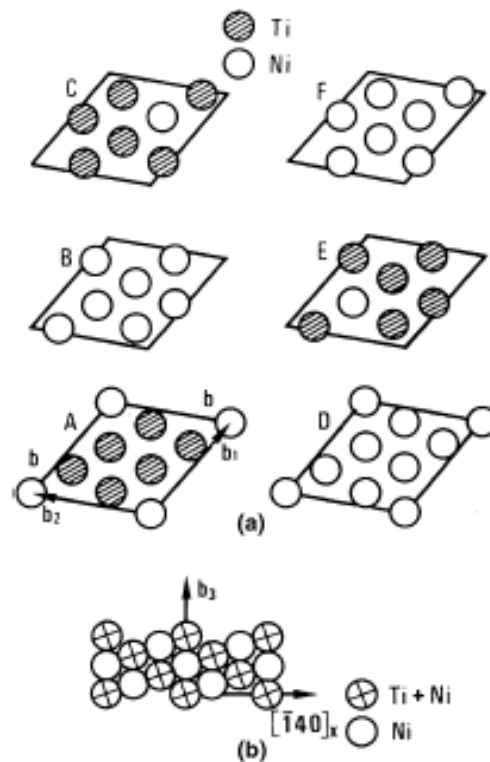


Figura 12 Os arranjos dos átomos de Ni e de Ti para o precipitado Ti_3Ni_4 : (a) arranjo dos átomos em seis camadas compondo a célula unitária do Precipitado Ti_3Ni_4 ; (b) empilhamento das seis camadas ao longo do eixo $(111)_{B2}$ em (a).

Fonte: [OTSUKA e REN, 2005].

2.3.6 Estruturas Cristalinas das ligas de Ni-Ti

As transformações martensíticas podem passar por três caminhos de transformação de fase saindo da fase cúbica B2 para a fase B19', monoclinica. A fase B19' é um tipo de transformação termoplástica, sendo observada pelo crescimento gradual e pela contração dos grãos martensíticos sob condições de aquecimento e de resfriamento, respectivamente. Considerando a presença da histerese da transformação, pode-se concluir que a transformação é, em primeira ordem, termo-elástica [OTSUKA e REN, 2005 e Somsen et al., 1999].

Um tipo de transformação martensítica é dado pelo resfriamento rápido, onde o cristal sai de uma estrutura cúbica B2 para uma fase intermediária, a qual apresenta uma histerese de temperatura extremamente pequena (1-2 K) da

transformação martensítica, sendo caracterizada pelo aumento rápido na resistividade e chamada de “transformação da fase R”. Essa transformação foi considerada ser, inicialmente, um comportamento pré-martensítico (efeito precursor) antes da transformação martensítica subsequente. Entretanto, foi estabelecido que essa é uma transformação propriamente martensítica, que compete com a transformação martensítica subsequente.

O segundo tipo de transformação é caracterizado por uma histerese grande de temperatura, o que representa a transformação subsequente da fase R à fase B19'. Embora esses dados sejam apresentados pela liga de $\text{Ni}_{47}\text{TiFe}_3$, transformações similares são obtidas mesmo para as ligas de Ni-Ti ricas em Ni, se tratadas termicamente em temperaturas apropriadas para produzir os precipitados Ni_4Ti_3 . A transformação da fase R também é possível nas ligas binárias Ni-Ti, se estas forem trabalhadas a frio seguidas de um recozimento em temperatura da ordem de 673 K, de modo que a alta densidade do rearranjo das discordâncias esteja nos espécimes. As circunstâncias nas quais a transformação da fase R ocorre, é a supressão relativa da transformação martensítica da fase B19' pela introdução de precipitados ou discordâncias [OTSUKA e REN, 2005].

O terceiro tipo de transformação é obtido quando o Ni é substituído por Cu em uma liga binária Ni-Ti. Neste caso, a transformação ocorre em duas etapas, sob resfriamento. O cristal se transforma da matriz cúbica numa segunda fase B19 (ortorrômbica) e, posteriormente, numa terceira fase B19', ou seja, passa da fase B2 para a fase B19 até a fase B19' (ccc – ortorrômbica – monoclinica). As transformações martensíticas em ligas de $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ têm uma dependência com a composição. Quando $x \geq 7,5$, esta transformação B2-B19-B19' de dois estágios pode ocorrer como descrito acima. Entretanto, a transformação da fase B19-B19' ainda é uma questão em aberto, se ela realmente ocorre ou não quando $x > 16$. Além disso, quando $5,6 \leq x \leq 7,5$, os dois estágios da transformação ocorrem, mas a segunda transformação ocorre logo em seguida, e a fase B19 não existe em grande quantidade. A seguir a Figura 13 apresenta as transformações de fase possíveis para a estrutura martensítica da liga Ni-Ti.

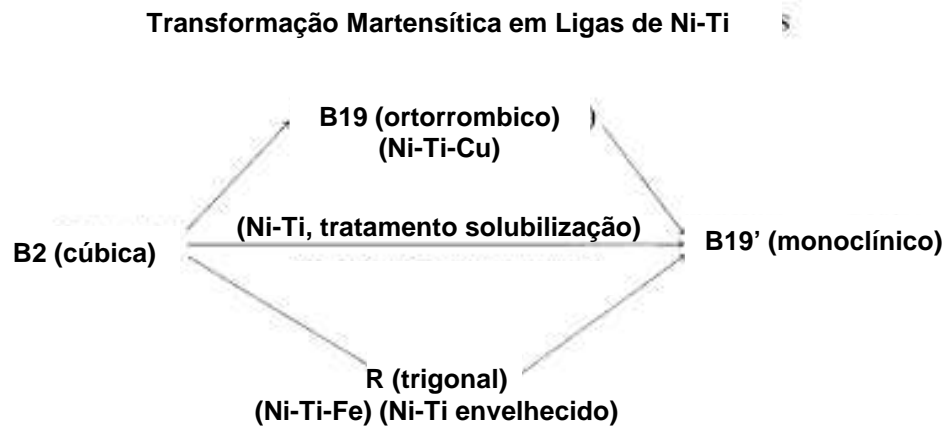


Figura 13 Três caminhos de transformação de fase para as ligas de Ni-Ti.

Fonte: [OTSUKA e REN, 2005]

No esquema mostrado pode-se observar que todas as ligas do sistema Ni-Ti apresentam uma tendência a se transformar de B2 à martensita B19'. E, de fato, para as ligas binárias Ni-Ti tratadas a transformação ocorre diretamente de B2 para B19', quanto para os casos superior e inferior: duas transformações sucessivas ocorrem sob um processo de resfriamento contínuo. Entretanto, dependendo da composição e do tratamento térmico, somente a primeira transformação pode ocorrer, pois, nesse caso, as temperaturas possíveis de transformação do primeiro para o segundo a B19' tornam-se muito baixas (abaixo de 0 K) [OTSUKA e REN, 2005].

A fase B19' é obtida quando a liga binária Ni-Ti é resfriada rapidamente a partir de altas temperaturas após um tratamento térmico de solubilização, resultando em uma estrutura cristalina monoclínica como mostra a Figura 14. A fase B19' apresenta parâmetros de rede $a = 0,460$ nm, $b = 0,286$ nm, $c = 0,411$ nm, $\alpha = 90,1^\circ$, $\beta = 90,9^\circ$, $\gamma = 96,7^\circ$ [OTSUKA e REN, 2005].

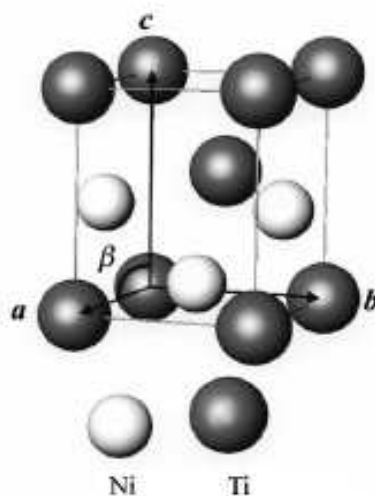


Figura 14 Ilustração da estrutura cristalina da martensita B19'.

Fonte: [OTSUKA e REN, 2005]

A estrutura cristalina da fase B19 é o primeiro estágio da liga $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Cu}_x$ ($x = 10 - 30$), que se apresenta como uma estrutura ortorrômbica (B19), é simples e similar à estrutura da γ'_2 martensítica do $\text{Au-Cd}_{47\text{at.}\%}$ (isto é, estrutura 2H na notação Ramsdel), e os parâmetros de rede são: $a_c = 0,3030$ nm, $a_0 = 0,2881$ nm, $b_0 = 0,4279$ nm e $c_0 = 0,4514$ nm. Os parâmetros de rede dependem da composição da liga [OTSUKA e REN, 2005].

A fase R aparece sob certas condições anteriormente a transformação, para a fase B19'. Essa transformação é caracterizada por um rápido aumento na resistividade elétrica com histereses extremamente baixas de temperatura. Inicialmente considerada um fenômeno precursor/pré-martensítico devido ao deslocamento de ondas, o que é necessário para criar a fase subsequente B19'. Entretanto, foi estabelecido que esse fenômeno é uma transformação martensítica da fase mãe B2 em fase R, a qual tem uma estrutura cristalina distinta. Esta fase apresenta o efeito de memória de forma e de superelasticidade, os quais são característicos de transformações martensíticas termoelásticas. Ou seja, a transformação B2-R é uma transformação martensítica, a qual compete com a transformação B2-B19'. Então, se a fase R aparece primeiro, a transformação ocorre na seqüência B2-R-B19'. Entretanto, se a transformação B19' ocorre primeiro, a transformação da fase R é suprimida. Partindo de um ângulo $\alpha = 90^\circ$

para a fase mãe B2, a diminuição da temperatura desvia o ângulo α de 90° , ou seja, esse ângulo é dependente da temperatura e muda continuamente na temperatura da transformação da fase R, sendo que as mudanças se promovem rapidamente com a diminuição da temperatura, como mostra a Figura 15. A Figura 16 mostra como se procede a transformação da fase R seguindo os modelos teóricos dos grupos do espaço recíproco $P3$ e do $P\bar{3}1m(1)$ para a direção $[110]$.

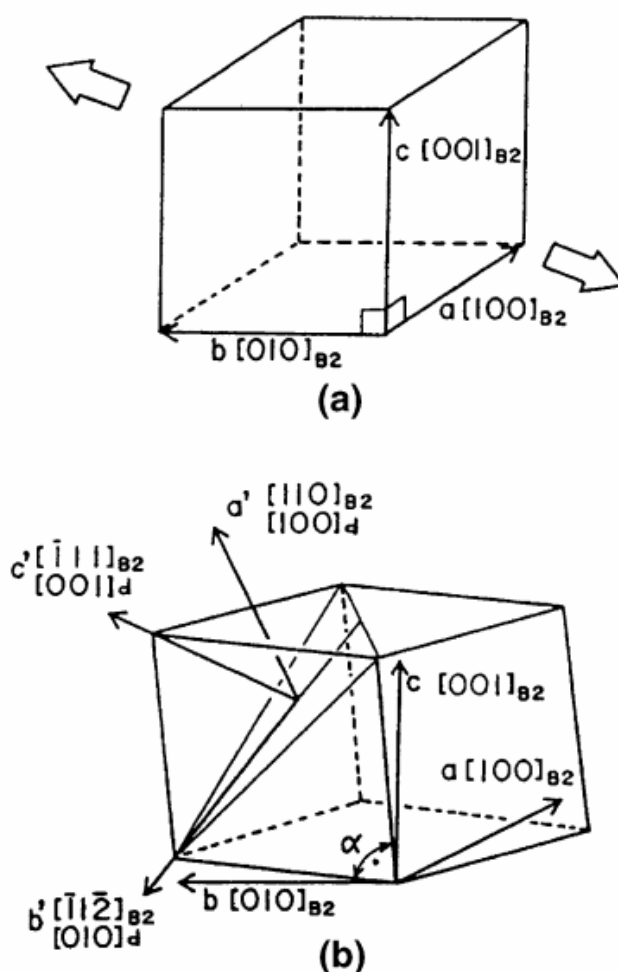


Figura 15 Mudança do parâmetro de rede a partir da fase B2 para a fase R. Os eixos a' , b' e c' representam os eixos principais na deformação da rede.

Fonte: (OTSUKA e REN, 2005).

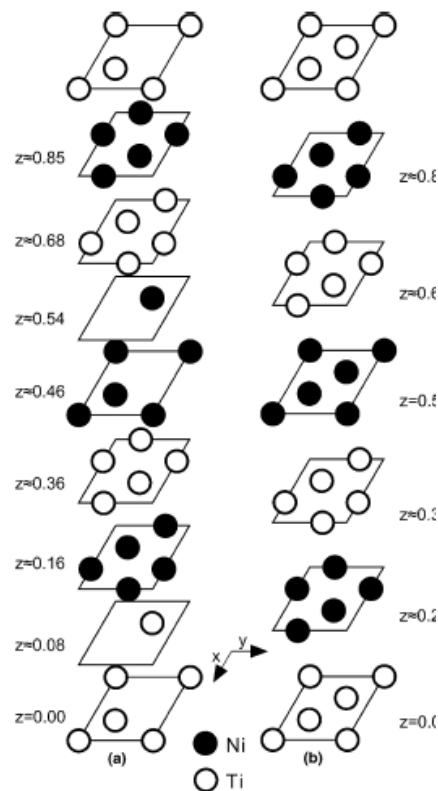


Figura 16 Ilustração esquemática das estruturas pelos modelos P3 (a) e $P\bar{3}1m$ (b) para a fase R [110].

Fonte: [OTSUKA e REN, 2005].

2.3.7 Tratamento Térmico em Ligas de Níquel-Titânio

Como já mencionado, as ligas de níquel-titânio atingem o efeito de memória de forma e super-elasticidade quando tratadas termicamente e quando apresentam estequiometrias específicas, um exemplo é quando submetidas à temperatura de 900 °C e resfriadas lentamente (no modelo em volume). Este e outros tipos de tratamentos térmicos possibilitam a formação da fase martensítica, onde ocorre a transformação B2-B19' (com nenhuma analogia em outros sistemas) via um dos três caminhos possíveis, dependendo do elemento de liga e do tratamento termomecânico.

Com adição de cobre a transformação ocorre com a presença da fase intermediária B19. Com a adição de ferro a fase B2 se transforma na fase B19' através da transformação da fase R, como mostra a Figura 17.

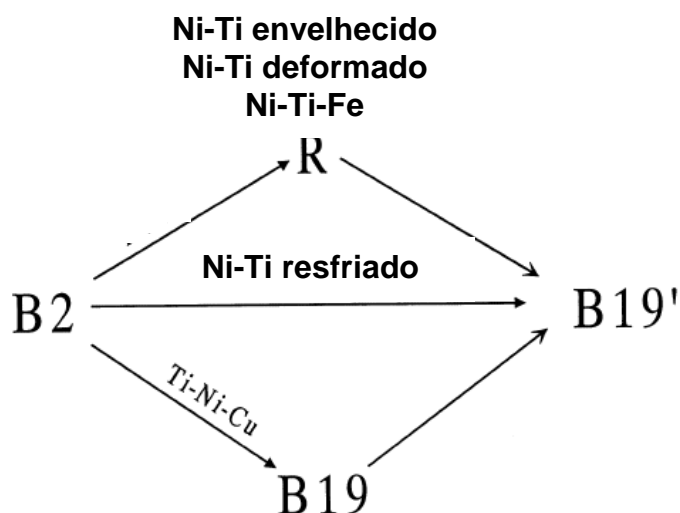


Figura 17 Caminhos de fase possíveis para as ligas de Ni-Ti conforme tratamento térmico e treinamento utilizado

Fonte: [REN et al., 2000]

Algumas vezes a transformação martensítica pode ser suprimida de tal forma que a transformação cessa nas fases intermediárias B19 ou R. A fase trigonal R pode também ser induzida por envelhecimento nas ligas de Ni-Ti ricas em Ni produzindo precipitados de Ni_4Ti_3 ou por deformação plástica seguida de tratamento térmico de recozimento ou por transformação cíclica [REN et al., 2000].

Como citado anteriormente, o processo de deposição de filmes finos por *Sputtering* produz películas de NiTi amorfas, dessa forma, para a obtenção de filmes finos com efeito de memória de forma é necessário realizar um processo de recristalização (lenta ou rápida), podendo ou não ser seguido de um processo de recozimento ou transformação cíclica. Um desses processos consiste em submeter às películas a temperaturas entre 450 e 650 °C em atmosferas controladas, por um intervalo de tempo não superior à uma hora devido à pequena quantidade de massa da liga no filme, sendo resfriadas em água ou com um fluxo de gás inerte, a fim de evitar a contaminação ou a oxidação dos metais da liga. Esse tipo de procedimento produz materiais com efeito de memória de forma com transformações de fase da

matriz B2 para a fase B19'. Alterando-se a composição química da liga com o aumento de titânio, ou ainda com a introdução de elementos de liga, através desse tratamento térmico é possível introduzir precipitados finos de Ni_4Ti_3 na matriz B2. Em consequência desses precipitados, a transformação muda o caminho para B2-R-B19', a figura abaixo mostra como pode ocorrer a formação dos precipitados na matriz B2.

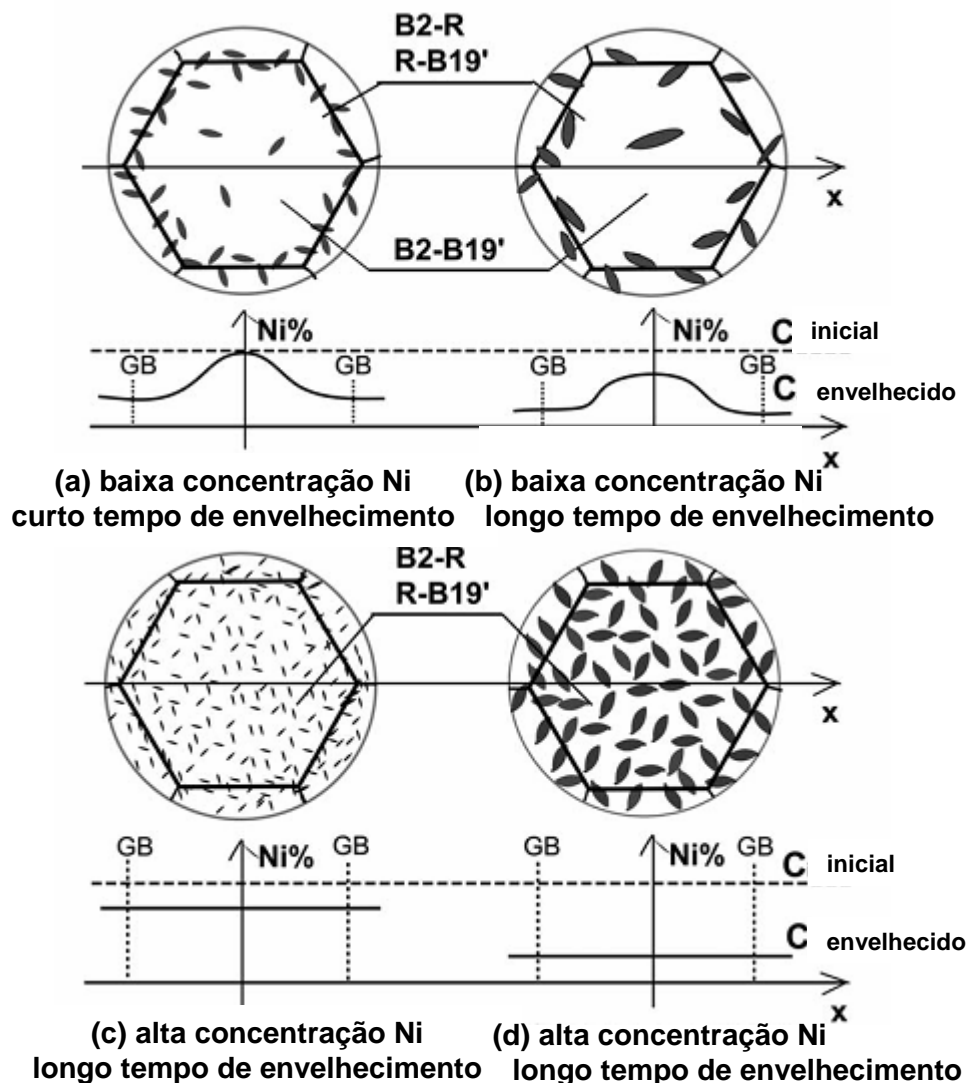


Figura 18 Um modelo unificado para explicar a evolução da microestrutura na baixa supersaturação de Ni (a e b) e na elevada supersaturação de Ni (c e d). Explica também o comportamento de três estágios e dois estágios da transformação de solução supersaturada do Ni-Ti sólido. Na figura, as curvas C_{inicial} e $C_{\text{envelhecido}}$ representam o perfil de Ni no estado (como-resfriado) inicial envelhecido e após o envelhecimento, respectivamente. O GB denota o limite de grão.

2.3.8 Ligas de NiTiNb com larga histerese de deformação

As ligas de Ni-Ti-Nb exibem uma histerese elevada na temperatura de transformação do início da Austenita (A_s) e de início da Martensita (M_s) ($A_s - M_s > 140$ °C) após a deformação. Os componentes fabricados com as ligas de Ni-Ti-Nb podem ser armazenados e transportados em temperatura ambiente, o que é conveniente para aplicações industriais. Após um processo de conformação mecânica deformação apropriada, algumas arestas irregulares existentes nas interfaces de maclação da martensita na direção $(011)_M$ exibem uma histerese de transformação elevada e também significativa recuperação de deformação plástica [ZHAO et al., 2001].

2.3.8.1 Efeito de memória de forma de duas vias

As ligas de Ni-Ti-Nb mostram não somente o efeito de sentido único da memória de forma, mas também o efeito em dois sentidos da memória de forma (TWSME – *Two Way Shape Memory Effect*) [WANG et al., 2001 e MENG et al., 2006]. Além disso, devido à existência das partículas macias de β -Nb, o TWSME de ligas de Ni-Ti-Nb exibe características diferentes comparadas com aquelas das ligas binárias de Ni-Ti.

Primeiro, a tensão de treinamento para a obtenção do valor máximo de efeito de memória de forma em dois sentidos é maior. Durante o processo de treinamento, a deformação das partículas macias de β -Nb que conduzem à quantidade de discordâncias introduzidas na matriz durante o treinamento diminuem comparadas àquelas para as ligas de Ni-Ti com o mesmo procedimento. Além disso, o TWSME é originado completamente a partir da deformação da matriz, desde que as partículas β -Nb não apresentem o efeito de memória de forma. Em consequência, uma tensão maior de treinamento é necessária para dar forma a um campo de tensões intrínsecas apropriadamente orientadas.

Segundo, a tensão em dois sentidos da memória de forma máxima é menor do que aquela para as ligas binárias de Ni-Ti. As partículas macias de β -Nb

impedem o movimento da interface das maclas até certa extensão, sendo deformadas sob um campo de tensão orientado na matriz sob um processo de aquecimento e resfriamento. Assim, o TWSME da liga de Ni-Ti-Nb torna-se pequeno. Dessa forma, as ligas de Ni-Ti-Nb com TWSME apresentam melhor estabilidade térmica. O campo de tensão orientado é atribuído a TWSME, que é originada pelas discordâncias introduzidas na matriz, pelo treinamento e pelas partículas macias de β -Nb deformadas. A parte do campo de tensão induzido pelas partículas β -Nb deformadas são estáveis e quase não mudam durante um dado um ciclo térmico, apresentando estabilidade térmica elevada [ZHAO, et al., 2001].

Observou-se, também, que a capacidade de transferência de energia da fase mãe na liga $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ é muito mais elevada do que aquela da fase mãe em ligas de Ni-Ti e próximo do valor da fase martensítica na liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, que é relacionada à existência das partículas macias de β -Nb. O movimento das discordâncias na vizinhança das interfaces entre as partículas β -Nb e a matriz pode ter um papel importante nessa característica da liga. A característica de elevada capacidade de transferência de energia das ligas de Ni-Ti-Nb no estado da fase mãe é muito importante para aplicações práticas, pois possui exatamente a combinação da elevada capacidade de transferência de energia e suficiente resistência à tensão.

2.3.8.2 Ligas de Ni-Ti-Nb com baixa quantidade de Nb

A liga $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ é considerada como sendo uma liga de memória de forma padrão, com larga histerese, para aplicações comerciais. Mas sua preparação é difícil porque o ponto de fusão do nióbio é muito mais elevado do que os do titânio e níquel, conduzindo à indesejável segregação composicional da liga. Diminuir a quantidade de Nb na liga pode ser uma maneira eficaz para resolver esse problema [HE et al., 2004]. Observou-se que, comparado à liga $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$, a liga de $\text{Ni}_{50,1}\text{Ti}_{46,9}\text{Nb}_3$ apresenta efeito de memória de forma. Se a tensão total não for maior que 8%, a relação da recuperação da forma seria de 100%. Quando o total de tensão chega até 24%, a relação de recuperação da tensão permanece relativamente alta.

Para a liga $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$, a deformação plástica das partículas $\beta\text{-Nb}$ aumentará com a tensão total, conduzindo à diminuição rápida da relação da recuperação da tensão na liga devido à grande quantidade das partículas macias de $\beta\text{-Nb}$. Quando a quantidade das partículas $\beta\text{-Nb}$ era pequena na liga $\text{Ni}_{50,1}\text{Ti}_{46,9}\text{Nb}_3$, a deformação irreversível ocorreu principalmente na matriz de Ni-Ti. Assim, a relação de recuperação da tensão mantém-se relativamente alta e uniforme a liga sujeitas à grande tensão de deformação.

Além disso, para a liga $\text{Ni}_{50,1}\text{Ti}_{46,9}\text{Nb}_3$ quando deformada em 17% à $M_S + 30\text{ }^\circ\text{C}$, a histerese da temperatura de transformação alcança uma variação de aproximadamente de 100 K. Ao que se sabe, as ligas de Ni-Ti-Nb com baixo teor de Nb também podem encontrar alguma aplicação prática [HE et al., 2004].

2.4 Corrosão

A constatação do fenômeno da oxidação dos materiais e a necessidade de protegê-los não é um fato novo para a comunidade científica. O termo corrosão pode ser definido como a reação do metal com elementos do seu meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico [RAMANATHAN 1984]. Com o passar do tempo estudos mostraram diversas características quanto ao comportamento corrosivo da grande variedade dos materiais, constatando-se para cada um deles um tipo de corrosão. Percebeu-se a existência de alguns materiais que com o passar do tempo se decompunham por inteiro e outros que possuíam a capacidade de se proteger (passivar) através de uma camada protetora, sendo esta um produto da oxidação do próprio material que formava a peça. Entretanto, quando isso ocorre, o metal geralmente perde suas propriedades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade [HÜBLER 1994].

Entre as técnicas de avaliação do desgaste corrosivo, uma das mais utilizadas em revestimentos protetores é voltametria cíclica.

Nesta seção serão apresentados alguns aspectos básicos frente ao estudo da corrosão aquosa, relacionando os tipos de corrosão encontrados nos

materiais com revestimentos, assim como a técnica utilizada para a realização dos ensaios de corrosão feitos nos filmes finos deste trabalho.

2.4.1 Aspectos Teóricos

O fenômeno essencial de corrosão é o mesmo para todos os metais e ligas, diferindo apenas em grau, mas não em natureza, em praticamente todos os casos de corrosão aquosa a reação é essencialmente de natureza eletroquímica. Isso significa que há fluxo de elétrons de algumas áreas do metal para outras, através da solução aquosa, a qual é capaz de conduzir eletricidade.

As reações de corrosão envolvem basicamente ânodos, cátodos e eletrólitos. O ânodo e o cátodo, também conhecidos como eletrodos, podem consistir de dois metais diferentes, ou de áreas diferentes do mesmo metal. Durante a corrosão, há essencialmente dois tipos de reações ocorrendo: a reação anódica, que ocorre no ânodo, e a reação catódica, que ocorre no cátodo.

A reação anódica consiste em o átomo metálico deixar o metal para formar íons do metal no eletrólito, como mostra a Figura 19. Quando ocorre a corrosão aquosa, há a formação de íons metálicos e liberação de elétrons na região do ânodo, onde se dá a oxidação. Os elétrons deixados no metal A, devido à reação anódica do metal dissolvido no eletrólito, movem-se exteriormente através do meio para o metal B, essa reação também é chamada de dissolução. A oxidação é a reação em que há perda de elétrons, e esse fenômeno ocorre devido à busca pela forma termodinamicamente mais estável. Na região do cátodo há o consumo de todos os elétrons que foram produzidos na região anódica por constituinte de uma reação e, portanto, há redução do eletrólito. Uma reação catódica típica na corrosão aquosa é a redução dos íons hidrogênio para o átomo de hidrogênio.

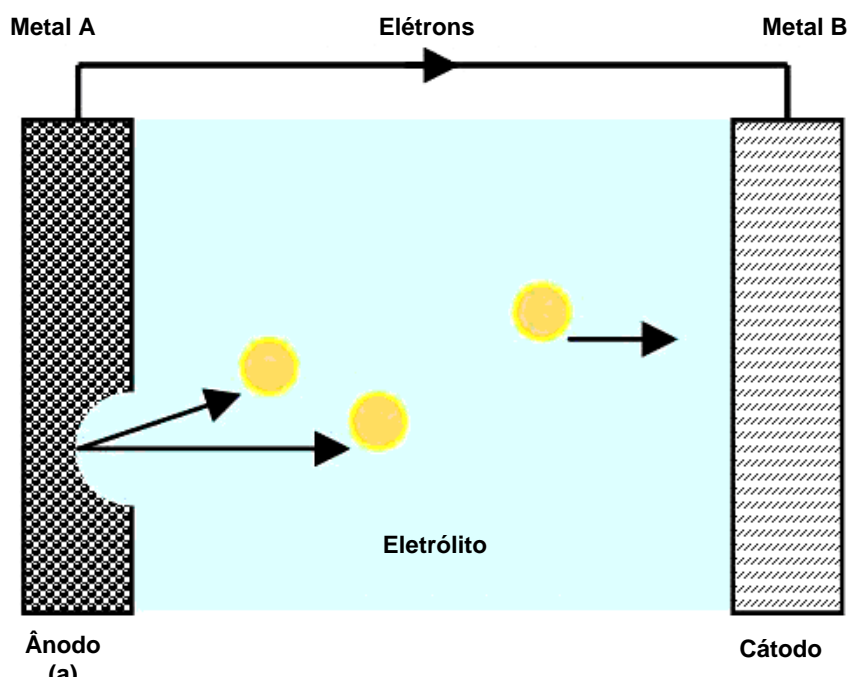


Figura 19 Representação esquemática de um processo de corrosão de dois metais em um meio líquido. O metal A é o ânodo, o metal B é o cátodo e a solução é o eletrólito.

Devido ao fato das reações catódicas e anódicas estarem ocorrendo simultaneamente sobre a superfície do metal, pode ser criada uma célula galvânica em um ponto específico do material, como mostra a Figura 20.

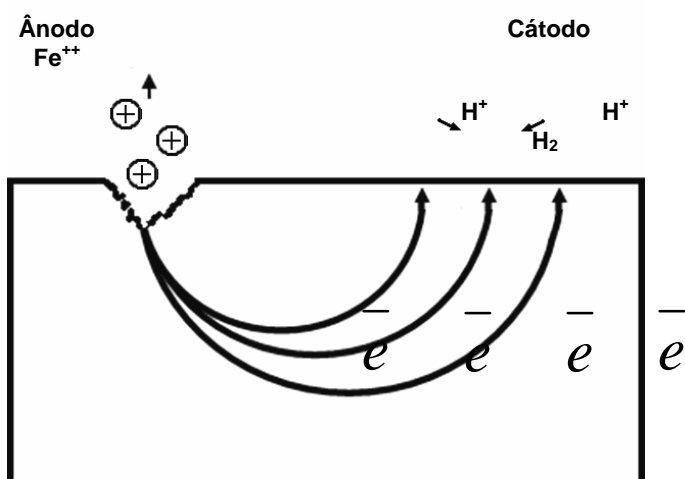


Figura 20 Esquema da reação anódica de dissolução de ferro e a reação catódica de evolução do hidrogênio.

2.4.1.1 Potenciais e Potencial Padrão

O potencial de um metal em uma solução é relacionado com a energia liberada ou cedida quando a reação ocorre. Este potencial é chamado de potencial de corrosão. Assim como a quantidade de energia liberada devido à corrosão varia de metal para metal e com as características da solução, o potencial de corrosão também varia. O conjunto de dois eletrodos e um eletrólito é chamado de célula eletroquímica. Quando dois metais A e B são imersos em uma solução aquosa e ligados externamente, uma corrente flui entre os dois metais. Pode-se, então, medir a tensão entre A e B. Essa tensão é a diferença nos potenciais de corrosão dos dois metais no eletrólito. Mudando-se o eletrodo B por um eletrodo C e medindo-se novamente a tensão no sistema eletrodo A, eletrólito e eletrodo C, se encontrará um novo potencial. Contudo, o potencial de um metal em uma solução pode apenas ser medido com relação a um padrão. O padrão básico usado para medir os potenciais dos metais em soluções aquosas é uma meia célula, representado por um eletrodo de platina imerso em uma solução contendo uma concentração definida de íons de hidrogênio, sobre o qual é borbulhado hidrogênio. A outra meia célula é o metal puro (metal a ser analisado) em uma solução de 1 molar de seus íons. Se o potencial do eletrodo de platina é assumido como zero, o potencial de todos os metais pode ser tabelado, e estes são conhecidos como potencial padrão de redução (RAMANATHAN, 1984). A Tabela 1 mostra o potencial padrão de alguns elementos em relação ao eletrodo de hidrogênio. Por uma definição arbitrária, os potenciais de metais como Zn são negativos, os potenciais de metais como Au são positivos, significando uma maior probabilidade na oxidação para os materiais com potenciais negativos.

Reação do Eletrodo					Potencial de eletrodo padrão a 25°C [V]
Au ³⁺	+	3e ⁻	→	Au	1,5
Ag ⁺	+	1e ⁻	→	Ag	0,799
Cu ²⁺	+	2e ⁻	→	Cu	0,337
2H ⁺	+	2e ⁻	→	H	0,000
Pb ²⁺	+	2e ⁻	→	Pb	0,126
Fe ²⁺	+	2e ⁻	→	Fe	-0,44
Zn ²⁺	+	2e ⁻	→	Zn	-0,763
Ti ²⁺	+	2e ⁻	→	Ti	-1,63

2.4.1.2 Termodinâmica e a Cinética das Reações de Corrosão

A energia livre dá uma medida quantitativa da tendência de uma reação ocorrer em uma dada direção. Similarmente a qualquer reação química, quando um metal reage com o meio, há uma variação na energia livre de Gibbs (ΔG) do sistema, que é igual ao trabalho feito ou absorvido durante o processo eletroquímico. Como por exemplo, para a oxidação mostrada na equação:



a energia livre ΔG é:

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

onde n é o número de elétrons transferidos na reação, F é a constante de Faraday ($F = 9.65 \cdot 10^4 \text{ C. mol}^{-1}$) e E é potencial (galvânico) do eletrodo (M) na reação. Para a oxidação do ferro tem-se:



Esta variação de energia livre é a força motriz da reação. Quando uma reação de corrosão ocorre, ela é acompanhada por uma diminuição na energia do

sistema, pois de outra forma a reação não poderia ocorrer espontaneamente. A variação na energia livre ΔG pode ser dada como:

$$\Delta G = G(\text{produtos}) - G(\text{reagentes}) \quad (4)$$

A magnitude ΔG de uma dada reação de corrosão fornece a espontaneidade de ocorrer a reação, se $\Delta G < 0$, a tendência do metal reagir com a solução é grande, porém se a reação vai ou não ocorrer e qual será sua velocidade depende dos fatores cinéticos da reação; se $\Delta G > 0$, a reação não ocorre (o metal é estável na solução); se $\Delta G = 0$, o sistema está em equilíbrio. Como o número de elétrons n e a constante de Faraday são fixos para uma dada reação, então, esta é regida pelo potencial E . Logo, com a adição de um potencial externo pode-se inibir, retardar ou acelerar uma reação eletroquímica. O potencial E não pode ser medido diretamente, por este motivo usa-se, normalmente, um eletrodo de referência. Assim, a diferença de potencial entre os dois eletrodos pode ser medida.

Para se obter uma escala padrão de referência, o potencial galvânico da reação de redução do hidrogênio, ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$), é usada como ponto zero da escala. Com base neste zero, são formadas as séries galvânicas e os potenciais medidos com base nesta referência são ditos NHE (*normal hydrogen electrode*). Como é difícil a reprodução do eletrodo padrão, são comumente usados eletrodos de referência. Um dos eletrodos comumente utilizados é o calomel saturado. O potencial deste eletrodo com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é $-0,2415$ V.

A instabilidade termodinâmica dos metais é refletida na tendência que certos metais, em suas formas atômicas e individuais (puros), têm de reagir espontaneamente. A velocidade com que essa reação ocorre é dependente de um número de outros fatores, especialmente a natureza e localização da formação do produto de corrosão. Sobre um grande pedaço de ferro, o produto da reação (óxido) forma uma barreira sobre sua superfície e isola o ferro do meio, reduzindo, portanto, a velocidade da reação. Assim, embora a termodinâmica prediga a formação do produto de corrosão sob um conjunto de condições, a velocidade ou cinética da reação é influenciada por outros fatores. A natureza do produto de corrosão sobre a superfície metálica pode variar e determinar se a velocidade será alta ou baixa. Este

aspecto pode ser exemplificado considerando-se a corrosão do ferro ou aço. O produto de corrosão normal, ferrugem ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sobre aço não é particularmente protetor, portanto a tendência para o aço ser corroído domina. Por outro lado, o aço ligado com cromo e níquel (aço inoxidável) resulta em uma superfície coberta por uma película de óxido, invisível e aderente, a qual forma uma barreira contra a oxidação posterior, protegendo o material. A proteção de um metal por uma película fina de seu produto de corrosão dá origem ao fenômeno de passivação.

Sob certas circunstâncias, a velocidade de difusão ou transporte de espécies redutoras para a superfície metálica pode ser mais significativa que a formação do óxido. Embora a tendência global de uma reação ocorrer na direção de conversão do metal para seu óxido possa ser dada pela termodinâmica, fatores cinéticos podem modificá-la em grande extensão ou neutralizá-la. Considerando-se uma reação qualquer em que a moles do reagente A (metal) reagem com b moles do reagente B (meio) para formar c e d moles dos produtos C e D, respectivamente:



A variação da energia livre ΔG para a reação, mostrada esquematicamente na Figura 21 é simplesmente a diferença entre o nível de energia dos produtos e o dos reagentes. Pode ser visto que embora seja possível estimar-se a diferença no nível de energia livre, a velocidade ou caminho na qual a reação ocorrerá não pode ser predita. A reação pode seguir diferentes caminhos, 1, 2, 3 ou 4.

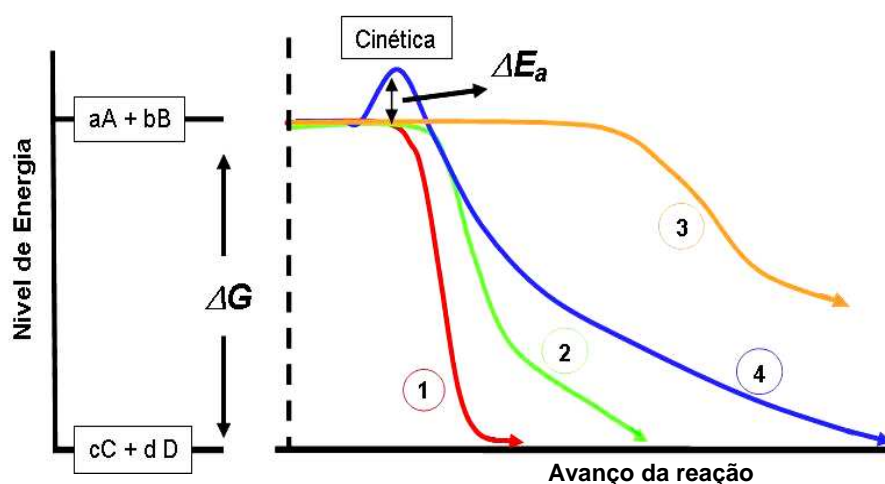


Figura 21 A variação da energia livre ΔG de uma reação.

As reações espontâneas podem variar em velocidade, desde muito lenta (caminho 3) até muito rápida (caminho 1), ou pode não ocorrer, a menos que se forneça a chamada energia de ativação E_a (caminho 4), para iniciar a reação. O valor real de ΔG para a reação mostrada na Figura 21 dependerá da composição do metal A, meio B, produtos formados, temperatura e da pressão, [RAMANATHAN 1984].

2.4.1.3 Polarização

A aplicação de um potencial externo P no eletrodo metálico que está sendo corroído é chamada de polarização, a qual fornece energia externa ao processo de corrosão. Com a variação desta polarização é possível mudar o estado do eletrodo entre ativo (sofrendo corrosão), passivo ou imune. A Figura 22 mostra o diagrama Pourbaix para o níquel e para o titânio destacando as regiões onde mudam esses estados.

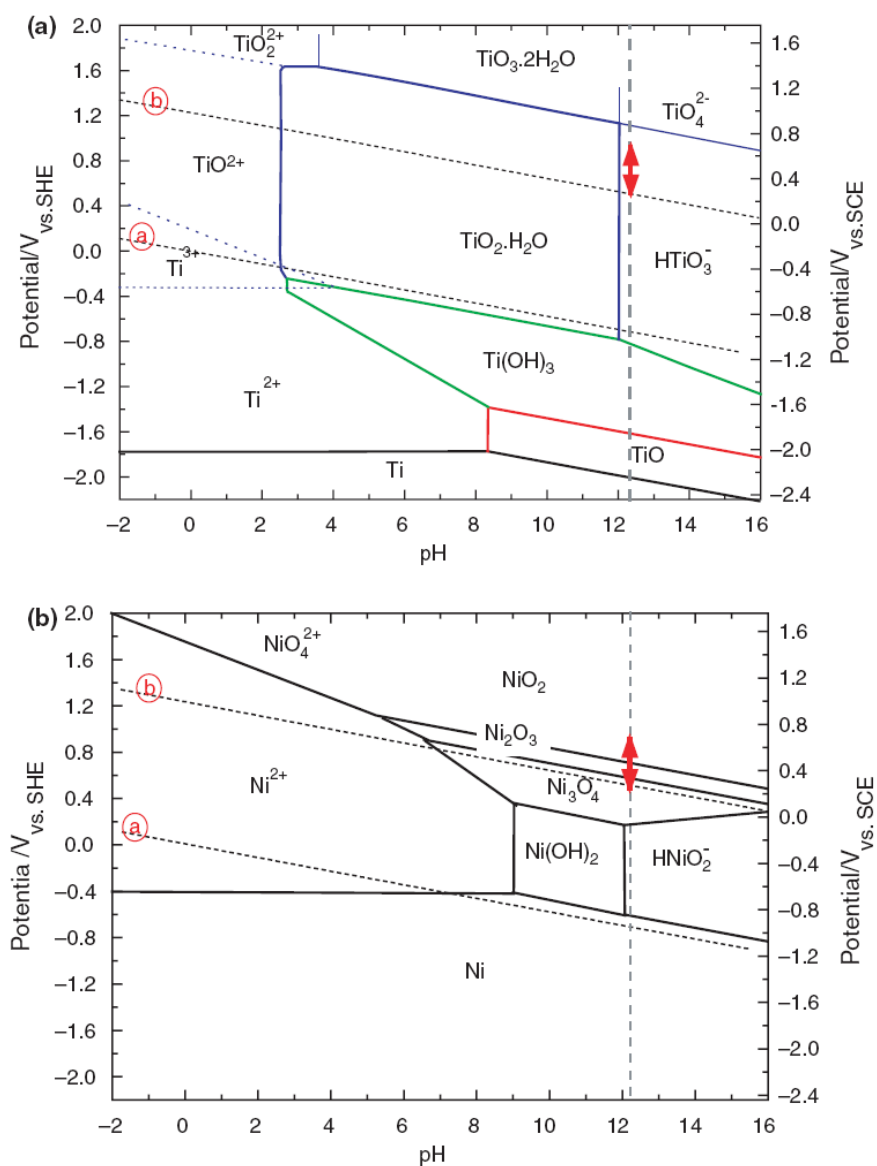


Figura 22 Diagrama Pourbaix para o níquel (b) e para o titânio (a).

Fonte: [Nóvoa et al., 2007].

Para fins experimentais, pode-se considerar a variação da energia livre de Gibbs como sendo:

$$\Delta G = -nF(E + E_a) \quad (6)$$

onde E é o potencial galvânico do eletrodo na solução eletrolítica e P é um potencial externo aplicado no eletrodo que está sendo corroído.

Quando a polarização é suficiente para tomar a variação da energia de Gibbs positiva, isto é, ($E + P < O$), o sistema está imune à corrosão. À medida que a polarização torna-se mais positiva, a corrosão se inicia. O início da corrosão ativa se dá no ponto em que a polarização externa anula o potencial galvânico do eletrodo ($E = P$) e a partir deste ponto, o potencial resultante torna-se positivo. Aumentando ainda mais a polarização um filme óxido pode ser formado na superfície do metal, o qual oferece uma proteção contra a corrosão. Assim, à medida que o potencial é elevado, a taxa de corrosão diminui até que se obtenha um ponto onde a corrente de dissolução do metal atinge seu ponto máximo I_{crit} , e começa a diminuir até atingir um ponto onde a corrente é constante, chamada de corrente de passivação I_p .

Quando se varia a tensão aplicada sobre um eletrodo em contato com uma solução eletrolítica, como uma solução aquosa de ácido acético, é possível observar todas as regiões de interesse na curva da densidade de corrente de dissolução do metal contra a tensão aplicada.

Estas regiões estão indicadas na Figura 23, onde a região A mostra a redução protônica ou evolução do hidrogênio, onde o eletrodo de ferro está imune à corrosão, a região B mostra a corrosão ativa do ferro, a região C mostra o intervalo de polarização onde o ferro está passivado e a região D mostra a evolução do oxigênio ou região trans-passiva. Estão indicados os pontos mais importantes do diagrama $V \times I$, como a máxima corrente de dissolução de ferro na solução I_{crit} , a corrente de passivação I_p , e o potencial de repouso E_R , no qual a corrente é nula e a corrosão ativa tem início.

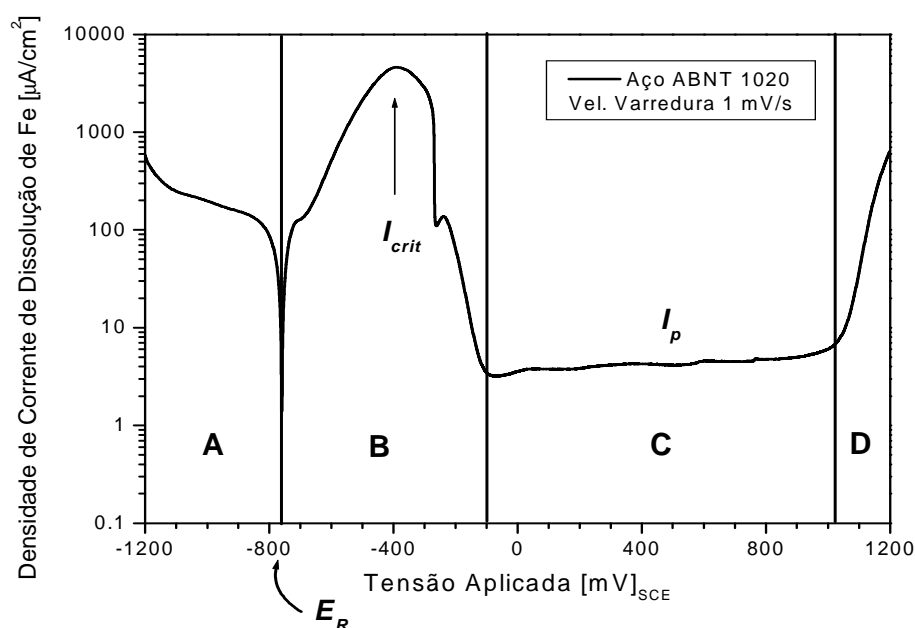


Figura 23 Curva da densidade de corrente de corrosão de dissolução de ferro em ácido acético em função do potencial aplicado.

Fonte: [JACOBSEN, 2007]

2.4.2 Corrosão e Superfície de Biomateriais Metálicos

As ligas metálicas, em geral, têm seu aspecto intrínseco de toxicidade e podem ser dissolvidas nos fluidos corporais devido a sua corrosão, mas a corrosão na maioria dos casos determina apenas a concentração existente nas células. Portanto, a resistência da liga e a toxicidade individual dos metais na liga são os principais fatores que determinam a biocompatibilidade da mesma [RYHÄNEN, 1999].

A corrosão de metais em soluções aquosas normalmente ocorre via um mecanismo eletroquímico. Diferentes metais têm diferentes aptidões intrínsecas de corroerem. Quanto mais nobre o metal, menor é sua aptidão de corroer. As corrosões começam a ocorrer na superfície do metal e em ambientes específicos podem causar mudanças nos radicais de sua nobreza teórica. Após a inserção do implante metálico no corpo humano, esse metal é cercado por diversos íons, proteínas e células, os quais podem todos mudar o efeito das reações na corrosão

local. O comportamento frente à corrosão de um metal pode mudar significativamente dependendo do tipo de estudo como, por exemplo, estudos em meios não fisiológicos *in vitro* versus estudos fisiológicos *in vitro* versus estudos *in vivo*. Todos os metais implantados no corpo humano sofrem corrosão. Após a colocação do implante, concentrações elevadas dos metais da liga são medidas mesmo em órgãos distantes da região do implante. Isso é devido à ionização, mas também devido aos fagócitos os quais são responsáveis pela circulação de pequenas partículas de metal e de óxidos metálicos [RYHÄNEN, 1999].

2.4.3 Corrosão em ligas de Níquel-Titânio

A resistência à corrosão das ligas utilizadas como implantes é muito importante para determinar sua biocompatibilidade. A natureza do ambiente corrosivo e do tratamento superficial realizado têm influência marcante na corrosão da liga. Praticamente todo o conhecimento em torno do comportamento frente à corrosão das ligas de níquel-titânio é obtido a partir de estudos em fios dentários sob condições simuladas *in vitro*. De fato, o conhecimento do comportamento frente à corrosão do Ni-Ti dentro do corpo humano é muito limitado [RYHÄNEN, 1999].

2.4.3.1 Corrosão *in vitro* de ligas de Ni-Ti

Pesquisas *in vitro* mostraram que o Ni-Ti exposto a uma solução de 1 % de NaCl é mais sensível à corrosão que o titânio [RYHÄNEN, 1999]. Nessas pesquisas foi possível observar que a corrosão na superfície ocorre principalmente por pites, os quais, especula-se, serem devidos à dissolução seletiva do níquel da liga de Ni-Ti. Outra característica importante foi que as ligas de Ni-Ti apresentaram melhor capacidade de passivação do filme à quebra química em comparação à liga aço ABNT 316 L [RYHÄNEN, 1999].

2.4.3.2 Corrosão *in vivo* de ligas de Ni-Ti

Uma pesquisa realizada em cachorros, em que placas de Ni-Ti foram implantadas nos animais durante 17 meses, após esse período, as placas de Ni-Ti não apresentaram corrosão generalizada ou localizada quando observadas por microscopia óptica. No mesmo estudo, na análise de órgãos distantes não foi detectado acúmulo dos metais presentes na liga Ni-Ti. [Castleman et al. apud RYHÄNEN, 1999].

Em outro estudo realizado em ovelhas, em que quarenta e quatro *stents* foram implantados nas artérias ilíacas dos animais e, após 6 meses, apresentaram mínima corrosão, sendo que o tipo predominante foi a corrosão por pites, e a taxa de corrosão foi de aproximadamente 0,0046 cm por ano [Cragg et al. apud RYHÄNEN, 1999].

2.5 Técnicas de Caracterização

Esse capítulo apresenta as técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho, apresentando seus aspectos teóricos e científicos.

2.5.1 Difração de Raios X

Raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda de 10^{-11} a 10^{-8} m . Os comprimentos de onda de raios x utilizados em difração estão na faixa de 0,5 a 2,5 Å. Como radiação eletromagnética, os raios x têm propriedades de ondas e partículas.

Os tubos de raios x utilizam um feixe de elétrons de alta energia (~ 50kV) direcionados a um alvo metálico refrigerado. A maior parte da energia do feixe é perdida em colisões que colocam os átomos em movimento e produzem calor. Parte da energia dos elétrons interage com o campo elétrico do átomo e quando os

elétrons são desacelerados é reemitida como raios x. Essa radiação policromática, também denominada "*bremsstrahlung*" ou radiação "branca", produz um espectro contínuo. Uma porção menor, porém significativa, do feixe de elétrons colide com os elétrons dos átomos do alvo. Alguns elétrons são removidos de seus orbitais, levando os átomos a um estado excitado. Esse estado excitado é breve, e a energia armazenada é emitida quando elétrons de outros orbitais preenchem o orbital vazio.

Esses elétrons de transição têm energia quantizada e a radiação emitida tem comprimentos de onda específicos. Este tipo de radiação é denominado radiação característica. Portanto, os raios x que deixam o alvo têm comprimentos de onda específicos sobrepostos à radiação branca. A difração pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente [FANCIO, 1999]. Um feixe de raios x, ao ser difratado por uma amostra, contém informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina.

Os centros de espalhamento encontram-se em uma rede tridimensional, e poucas direções podem difratar. A difração ocorre somente quando o feixe incidente forma um ângulo apropriado em relação ao cristal.

A interferência construtiva ocorre quando o ângulo de incidência e o ângulo de difração, θ , satisfaz a condição de Bragg: $2 d \sin\theta = \lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação e d é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede [FANCIO,1999]. A Figura 24 mostra as características básicas de uma experiência de DRX, onde o ângulo de difração 2θ é o ângulo de difração entre o feixe incidente e o difratado (análogo à geometria Bragg-Brentano).

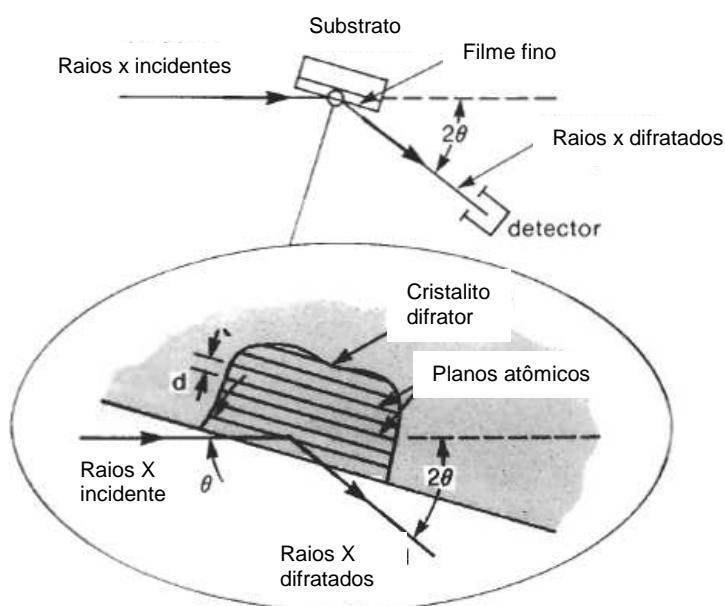


Figura 24 Características básicas de uma experiência típica de DRX.

Fonte: [BRUNDLE, EVANS E WILSON, 1992]

Os equipamentos de difração de raios x apresentam muitas vantagens, como: rapidez e precisão na coleta de dados por um detector de raios x e facilidade na preparação e posicionamento das amostras. A geometria mais utilizada para os difratômetros é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó compactado, inclinada em um ângulo θ em relação ao feixe incidente, enquanto os dados são coletados por um detector que se situa em 2θ . As amostras a serem analisadas por difração de raios x podem estar na forma de pó (policristais).

O padrão de difração obtido por contagens de um detector é um gráfico da intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular. A posição angular do feixe difratado depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula, mudanças de fase (polimorfismo) e os valores da distância interplanar (d).

2.5.1.1 DRX de ângulo rasante (GAXRD)

A idéia básica da geometria de raios x de ângulo rasante é bastante simples, e análoga à $\theta - 2\theta$. Para reduzir a penetração dos raios x incidentes em uma superfície e, assim, limitar a profundidade a partir da qual a informação será amostrada, uma simplesmente redução no ângulo de incidência ϕ do feixe sobre a superfície da amostra. Em ângulos de incidência superiores a alguns décimos de graus, a intensidade dos raios x que penetram em um material em função de uma distância z a partir da superfície é dada por $I = I_0 e^{-\mu z / \sin \theta}$ onde I_0 é a intensidade na superfície e μ é o coeficiente de absorção, dependente da composição e da densidade do material. A profundidade com a qual a intensidade penetra recai numa razão $1/e^x$ do seu valor na superfície que também é definida como a profundidade de penetração z_{1/e^x} , e é dada por:

$$z_{1/e^x} = \sin \phi / \mu .$$

2.5.2 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X (FRX) é um método não-destrutivo usado para a análise elementar de materiais. Uma fonte de raios x é usada para irradiar o espécime e fazer com que os elementos presentes emitam (ou apresentem fluorescência) seus raios x característicos. Um sistema detetor é usado para medir as energias dos picos fluorescentes de raios x para a identificação qualitativa dos elementos e medir as intensidades dos picos para a determinação quantitativa da composição. Todos os elementos, exceto os de baixo número atômico (Z) – elementos como o H, e Li – podem rotineiramente ser analisado por FRX.

Desde 1950, a FRX foi usada extensivamente para a análise de sólidos, de pós e de líquidos, sendo estendida para analisar materiais de filmes finos em 1970. FRX pode ser usado rotineiramente para a determinação simultânea da

composição elementar e a espessura de películas finas. A caracterização de películas finas por FRX é importante para a pesquisa, no desenvolvimento e na manufatura de dispositivos eletrônicos, magnéticos, óticos, semicondutores, supercondutores, e de outros materiais de alta tecnologia. A técnica é não-destrutiva, rápida, precisa, e potencialmente muito exata.

Os raios x pertencem ao espectro das radiações eletromagnéticas de elevada energia (ou curto comprimento de onda). Quando um fóton de raios x atingir um átomo; e se esse mesmo fóton tiver uma energia igual ou maior que a energia das camadas eletrônicas do átomo, então o fóton incidente irá retirar um elétron das camadas mais internas. Devido a esse aumento de energia o átomo fica instável (ou excitado), o que força um reajuste eletrônico para preencher a vacância das camadas internas com um dos elétrons das camadas mais externas e, simultaneamente, o átomo emite um fóton de raios x (ou radiação fluorescente), cuja energia característica corresponde a diferença de energia entre as camadas internas e externas. A profundidade da penetração de um fóton de 10 keV de energia em uma liga de Ni-Ti está normalmente na escala de μm .

As medidas das linhas espectrais dos raios x característicos de diversos elementos foram relatados inicialmente por H.G.J. Moseley em 1913. Ele demonstrou que a raiz quadrada da frequência das várias linhas espectrais dos raios x exibia um relacionamento linear com o número atômico do elemento que emitia as emitia. A “lei fundamental de Moseley” mostra que cada elemento tem um espectro característico de raios x e que os comprimentos de onda variam de um elemento para outro de forma regular, diminuindo com o aumento do número atômico dos elementos.

A instrumentação necessária para realizar as medidas de FRX compreende normalmente duas partes: a fonte de excitação (tubo de raios x), eo espectrômetro constituído do cristal, do goniômetro ($\theta - 2\theta$) e do sistema de detecção. Uma experiência esquemática da técnica é mostrada na Figura 25. Os raios x fluorescentes emitidos pelo espécime passam pelo colimador primário (Soller slit) e incidem no cristal analisador, O cristal analisador (por exemplo, LiF200, LiF220 ou Ge 111) ele espalha os raios x de acordo com a Lei de Bragg, porém com

d conhecido permitindo encontrar λ (comprimento de onda do raio x) em um ângulo dado (θ):

$$2d \sin\theta = n\lambda,$$

onde n é um inteiro positivo pequeno que dá a ordem da difração.

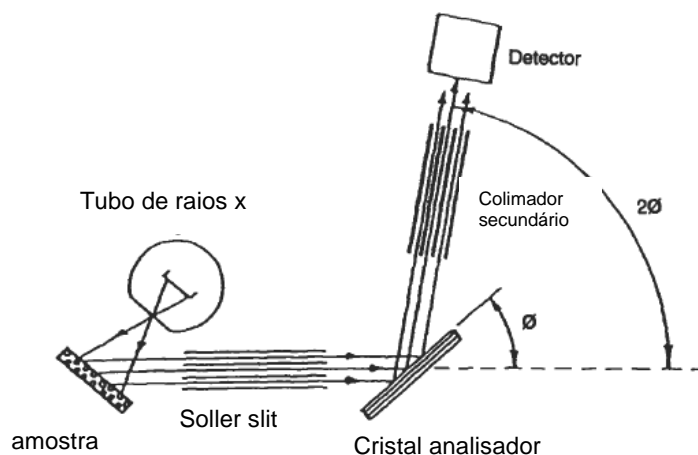


Figura 25 Esquema de funcionamento de um equipamento de FRX de dispersão por comprimento de onda.

Fonte: [BRUNDLE, EVANS e WILSON, 1992]

Girando o cristal de análise em um meio da velocidade angular do detetor, os vários comprimentos de onda dos raios x fluorescentes são espalhados um a um, quando o cristal analisador atinge o ângulo apropriado para cada comprimento de onda, cuja intensidade é gravada pelo detetor. Este procedimento é conhecido também como o método de “dispersão por comprimento de onda” (WDS – Wavelength Dispersive Spectrometry).

Diversos tipos de materiais podem ser utilizados como alvos do tubo de raios x, uns exemplos são: tungstênio(W), cobre (Cu), ródio (Rh), molibdênio (Mo), prata (Ag) ou cromo (Cr).

2.5.3 Testes Instrumentados de Dureza

Com o passar dos anos a comunidade científica sistematizou inúmeros procedimentos para que se pudesse quantificar a dureza dos materiais. Neste momento encontrou-se grande dificuldade em mensurar utilizando-se um mesmo procedimento, pois diferentes técnicas geravam diferentes respostas mecânicas, impossibilitando uma comparação entre elas. Entre as técnicas de medida de dureza, a utilizada em filmes finos reside no método de indentação, principalmente em testes instrumentados de dureza. Outros métodos são melhores esclarecidos na referência [BLANDO, 2005].

Neste teste, a carga é aplicada diretamente no material usando um indentador com geometria conhecida e, depois de determinado tempo, retirado. A impressão é então avaliada usando microscópios e, de acordo com a geometria do indentador, um número de dureza é associado ao material medido. Em alguns testes a medida é realizada durante a carga fazendo uso de relógios comparadores. Assim, cada deslocamento provocado no material, isto é, deformação gerada, corresponde a uma unidade de dureza [BLANDO, 2001]. A Figura 26 mostra esquematicamente como o teste é realizado.

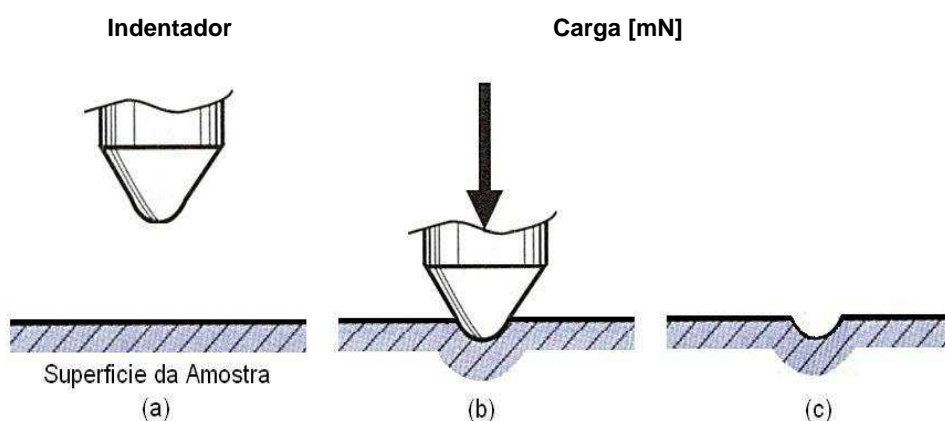


Figura 26 (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) Indentador deformando a amostra através da aplicação de uma carga e (c) a amostra penetrada.

Fonte: [BLANDO, 2005]

Um indentador consiste em uma extremidade que pode ser constituída de vários materiais e que pode possuir as mais variadas formas geométricas, podendo ser cônicos, esféricos e até apresentarem geometrias mais complexas como, por exemplo, piramidais. Primeiramente, os testes utilizavam grandes indentadores feitos de aço. Posteriormente, o tamanho dos indentadores diminuiu e aços endurecidos passaram a ser usados. Materiais como alguns tipos de carbeto e pontas de diamante são atualmente utilizados como indentadores. Uma indentação é a impressão deixada no material, conforme retrata a Figura 27.

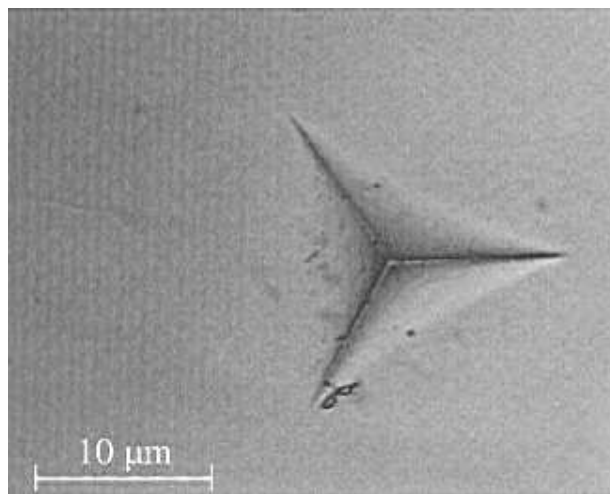


Figura 27 Indentação causada em um material por um indentador Berkovich.

Fonte: [BLANDO, 2005]

Testes convencionais de dureza ainda são muito usadas para medir materiais em volume. Os métodos de dureza mais conhecidos e aplicados atualmente são o teste Rockwell, Brinell, Vickers e Knoop. Maiores informações quanto a estas técnicas podem ser encontradas na referência [CALLISTER, 1997].

2.5.3.1 Testes instrumentados de dureza

Testes dinâmicos, recentemente definidos como Testes Instrumentados de Dureza (*Instrumented Hardness Tests - IHT*) (ISO 14577, 2002), são os testes de indentação mais utilizados, atualmente, para avaliação do comportamento elasto-plástico da superfície de materiais em volume e de revestimentos tipo filmes finos. O uso de controle computadorizado associado a sensores de deslocamento torna o

teste dinâmico, capaz de obter resultados instantâneos da dureza do material. A diferença entre o teste IHT e os testes convencionais de indentação está essencialmente relacionada ao modo de aplicação da força e a forma de calcular a dureza do material testado [BLANDO 2005]. Em um IHT a medida de dureza ocorre mediante um ciclo de aplicação de carga que se divide em carga e descarga (carregamento e descarregamento). O teste começa após determinar-se o valor de carga. Inicialmente, o indentador entra em contato com a amostra com um valor de carga mínimo. Logo após o contato, a carga vai sofrendo incrementos que comumente variam de acordo com o número de passos e/ou com o tempo. O ciclo de carregamento é finalizado ao alcançar o valor de carga fixado, dando início ao ciclo de descarregamento. Nesta parte do ciclo, o indentador começa a diminuir o contato com o material, sofrendo decrementos de carga até atingir o valor de carga mínima. O teste é então finalizado, retirando-se completamente o indentador da amostra. O comportamento do material frente ao ciclo de aplicação de carga é registrado de acordo com o gráfico representado na Figura 28.

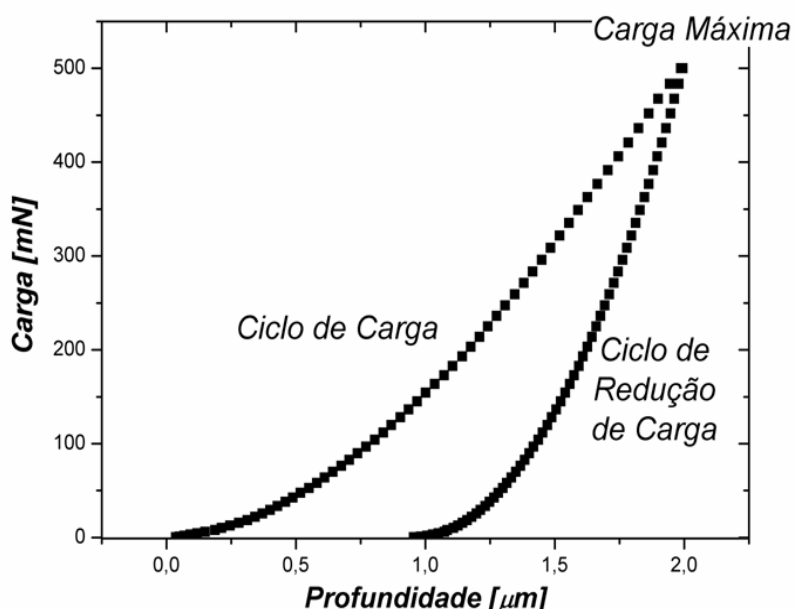


Figura 28 Gráfico correspondente à aplicação de um completo ciclo carga – descarga em um teste de dureza do tipo IHT.

Fonte: [BLANDO, 2005].

O valor de dureza pode ser estimado continuamente durante o ciclo de carga através de sensores que verificam a profundidade de indentação e a carga

aplicada a cada instante. Assim, baseado na geometria conhecida do indentedor e nos valores de profundidade e carga, estima-se a penetração causada no material e, conseqüentemente, o seu valor de dureza instantâneo. A medida óptica da indentação pode ser dispensada evitando problemas de erros de avaliação.

Filmes finos normalmente apresentam dificuldades ao se tentar avaliar suas propriedades mecânicas do que materiais em volume. A pequena espessura e a impossibilidade de retirar um filme do substrato em que foi depositado sem destruí-lo dificultam a realização de testes que gerem resultados razoáveis sobre as propriedades de um revestimento [BLANDO 2005]. A Figura 29 retrata um típico teste de indentação executado em um filme depositado sobre um substrato.

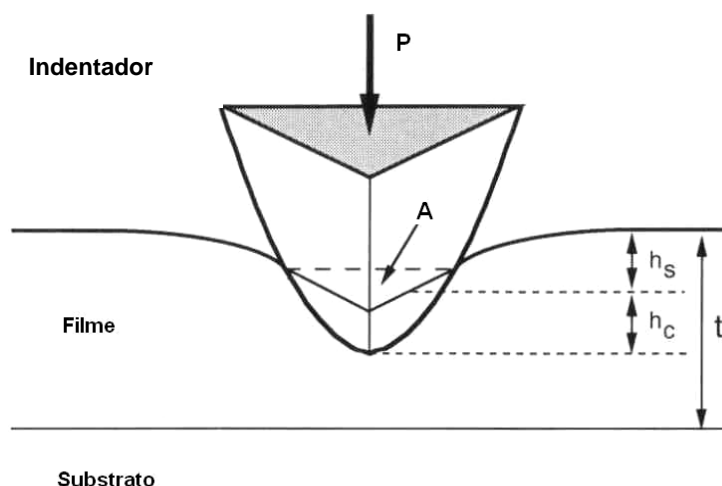


Figura 29 A amostra é submetida a uma carga através do indentedor.

Fonte: [BLANDO, 2005].

O esquema mostra uma carga P sendo aplicada no indentedor, causando uma deformação que corresponde à área A do indentedor no filme de espessura t . Esse esquema também revela o processo físico envolvido, mostrando a profundidade atingida na superfície de contato (h_s) e a profundidade de contato atingida na indentação máxima (h_c). Deformações superficiais são comuns nesse tipo de teste e podem resultar em diversos problemas na medida de dureza de um filme.

Há cerca de duas décadas atrás, testes de indentação de macro dureza eram uma das únicas formas de se obter alguma informação sobre as propriedades

mecânicas de um filme. Contudo, o seu uso para revestimentos não é recomendado, uma vez que esses testes agredem fortemente os filmes devido à impossibilidade de usar cargas baixas, o que dificulta significativamente a avaliação da penetração deixada no material através de um microscópio óptico. A técnica acaba gerando informações imprecisas sobre o material, fortemente influenciadas pelas propriedades do substrato no qual o revestimento está depositado [BLANDO 2001].

Somente com o surgimento de testes dinâmicos de penetração de micro e nanodureza tornou-se possível avaliar uma série de propriedades mecânicas de filmes e superfícies. Sem retirar o filme de seu substrato é possível identificar uma grande variedade de propriedades mecânicas através do uso de um ciclo de carga e descarga com carga de baixa magnitude. Recentemente, a diferença entre testes dinâmicos de microdureza e nanodureza foi normalizada de acordo com a norma internacional ISO 14577-1 (ISO 14577, 2002).

A Tabela 2 apresenta as zonas de macro e microdureza distinguidas pelas cargas aplicadas em relação à profundidade de penetração atingida. Já a região de nanodureza é somente determinada pelo limite de profundidade de penetração. É importante salientar que na zona de nanodureza a deformação mecânica causada na amostra depende fortemente da geometria real da ponta do penetrador, sendo que as informações obtidas são significativamente influenciadas pela função que determina a área de contato do sistema penetrador – amostra usada pelo equipamento. Assim, a medida real da geometria do indentador e a calibração do equipamento quanto ao controle de carga e profundidade são necessárias para que seja possível alcançar uma reprodutibilidade dos parâmetros mecânicos de cada material com diferentes equipamentos.

Tabela 2 Normalização entre testes de microdureza segundo norma ISO 14577-1.

Região de Macrodureza	Região de Microdureza	Região de nanodureza
$2N \leq F \leq 30 \text{ kN}$	$2 \text{ N} > F; h > 0,2 \text{ }\mu\text{m}$	$h \leq 0,2 \text{ }\mu\text{m}$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e o procedimento experimental utilizado, levando em consideração a limpeza e preparação das amostras, as técnicas de deposição e de caracterização dos revestimentos.

Para as análises das propriedades mecânicas, difração e fluorescência de raios x foram utilizados substratos de Si (111) e Si (400), enquanto que lâminas de vidro tipo silicato utilizadas em microscopia óptica (tipo soda-lime – sílica) serviram de substrato para calibração da espessuras dos filmes depositados. As lâminas de vidro são da marca *Knittel Glaser* medindo aproximadamente 76 mm x 26 mm e fabricadas na Alemanha. Os substratos polidos de Si (111) foram fornecidos pela empresa *Temic Semiconductor* afiliada a *OKMetic*, sendo do tipo P, dopado com Boro, com 525 μm de espessura e resistividade variando entre 17 $\Omega\cdot\text{cm}$ e 23 $\Omega\cdot\text{cm}$. Para cada revestimento foi utilizada uma amostra com dimensões de 2 cm x 2,5 cm. A limpeza dos substratos foi realizada segundo o seguinte procedimento:

Banho de ultrassom por 10 minutos em Solução Nitrocromica;

Banho de ultrassom por 10 minutos em água deionizada;

Banho de ultrassom por 10 minutos em acetona P.A.;

Banho de ultrassom por 10 minutos em água deionizada;

Secagem com N_2 .

Logo após a etapa de limpeza os substratos foram montados no porta-amostras da câmara, onde receberam um jato de hélio para remover partículas de poeira da superfície. Após a montagem, a câmara de deposição foi evacuada por 12

horas, aproximadamente. Constituindo as famílias de amostras do trabalho conforme apresenta a Tabela 3.

Tabela 3 Projeto das famílias de amostras dos filmes monolíticos e das multicamadas NiTi/Nb.

Amostra	t_{NiTi} [nm]	t_{Nb} [nm]	Δ [nm]	Número de camadas	Espessura Estimada [nm]
NiTi	300	X	X	1	300
NiTiTT450	300	X	X	1	300
NiTiTT560	300	X	X	1	300
NiTi/Nb	20	5	30	12	300
NiTi/NbTT450	20	5	30	12	300
NiTi/NbTT560	20	5	30	12	300

O sistema de vácuo utilizado é dinâmico, baseado no bombeamento constante e na injeção dos gases que auxiliaram a deposição dos filmes finos. A Figura 30 mostra o equipamento de deposição de filmes finos, *magnetron sputtering*, instalado em uma sala limpa do tipo P4 com controle de partículas (menos de 10.000 partículas por m^3), localizado no laboratório GEPSI da PUCRS.

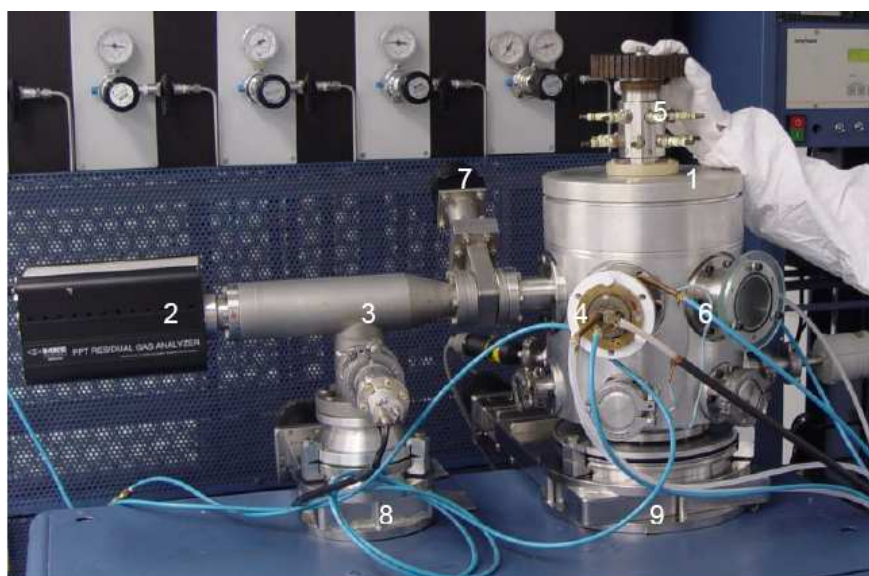


Figura 30 Equipamento de vácuo utilizado. Em 1, câmara de deposição de filmes finos, em 2, QMG - analisador de gás residual, em 3, câmara diferencial de vácuo, em 4, magnetrons, em 5, girador do porta amostra, em 6, visor das amostras, em 7, 8 e 9, válvulas gaveta.

O sistema é composto por uma câmara cilíndrica de alumínio medindo 200 mm de diâmetro e 300 mm de altura. O analisador de gás residual - QMG (*Quadrupole Mass Gauge*) - está situado estrategicamente em uma câmara de vácuo diferencial, de modo que os gases são levados da câmara de deposição ao QMG devido à diferença de pressão.

Um medidor do tipo Pirani é usado para controlar a pressão de trabalho da câmara de deposição e outros dois medidores do tipo Penning são responsáveis pelas leituras dos valores de pressão de base da câmara do QMG e da câmara de deposição. O sistema completo possui duas bombas turbomoleculares com velocidade de bombeamento de 150 l/s ligada ao QMG e outra ligada à câmara de deposição. Em cada bomba turbomolecular está acoplada uma bomba mecânica de vácuo primário. Uma descrição mais completa do sistema de deposição pode ser encontrada nos trabalhos [TENTARDINI 2000, MARCONDES 2003, BLANDO 2005 e Saulo 2007].

Todo o sistema foi desenvolvido para que as amostras executem um movimento de rotação dentro da câmara permitindo a deposição seqüencial dos materiais. O porta-amostras possui geometria hexagonal, a qual permite a deposição em seis regiões diferentes, com uma região de deposição de aproximadamente oito centímetros por posição. Esse sistema possibilitou que fossem produzidos quatro filmes e ou multicamadas, por dia de deposição. Durante a deposição dos filmes sempre se manteve duas posições livres, 3 e 6, para que se pudesse condicionar o plasma antes de cada camada na produção do Ni-Ti e da multicamada NiTi/Nb. A Figura 31 mostra a disposição dos substratos acomodados no porta-amostras.

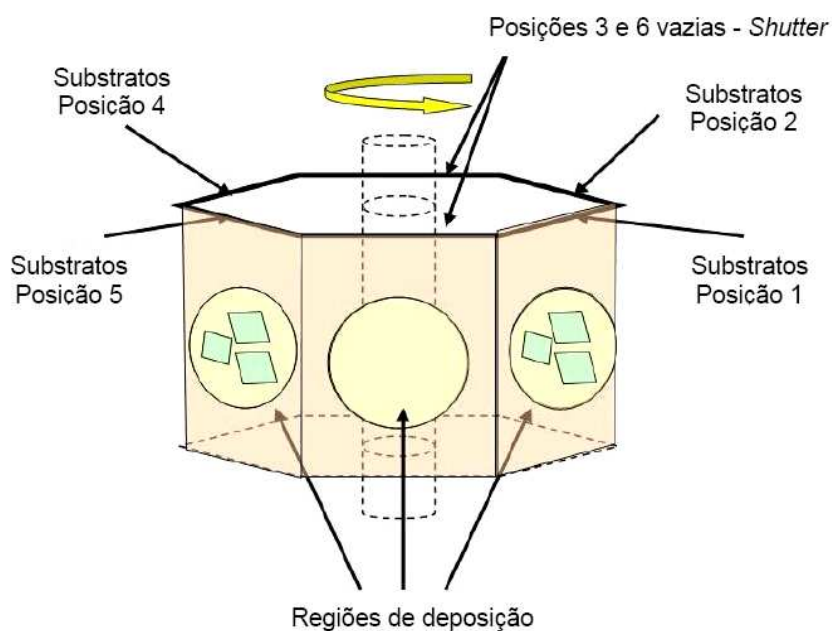


Figura 31 Posicionamento dos substratos no porta-amostra.

Foram utilizados dois *magnetrons* com alvos independentes de níquel-titânio, para deposição do metal e outro para deposição do nióbio, em cada um foi ligado uma fonte DC *Advanced Energy*, modelo MDX 500. Para a produção destes revestimentos foram usados alvos de alta pureza 99,995 % de Nb e um alvo de 99,8 % de NiTi e atmosferas de argônio de 10^{-4} Pa com grau de pureza 6 noves. A pressão de base foi sempre menor que $3,10^{-1}$ Pa e em cada início de deposição os alvos eram ligados durante 10 minutos (pré-sputtering), a fim de limpar a superfície e para que a temperatura do alvo não variasse a taxa de deposição no início da deposição. Para que possibilitasse um melhor controle na confecção das monocamadas e das multicamadas foram utilizadas, além das válvulas-agulha, válvulas solenóides do tipo normalmente fechada na entrada do gás Ar da câmara. Os valores de potência aplicados para cada alvo foram iguais, de 100 W, conforme a Tabela 4. Todo o processo de confecção das multicamadas foi feito no mesmo mês de forma contínua.

Tabela 4 Parâmetros usados na deposição dos filmes finos e das multicamadas.

Alvo	Filmes	Potência [W]	Pressão de trabalho [10^{-1} Pa]	Tensão [V]	Taxa de deposição [nm/min.]	Substratos
Ni-Ti	Ni-Ti	100	2,7	600	4,17	Si (111) / Si (100)
Nb	NiTi/Nb	100	3	600	4,17	Si (111)

Os revestimentos foram submetidos às técnicas de caracterização que permitiram verificar e caracterizar a estrutura dos revestimentos tipo multicamadas. A técnica de DRX foi aplicada especialmente para avaliação da formação da estrutura cristalina. Análises de fluorescência de raios x foram usadas para verificar a estequiometria das amostras produzidas. O IHT possibilitou a avaliação da dureza e módulo de elasticidade, e por fim os ensaios corrosivos que avaliaram a resistência ao ataque corrosivo dos filmes depositados.

A caracterização por DRX foi executada no difratômetro de raios x pertencente ao GEPSI – Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces da PUCRS, com varredura do tipo $\theta - 2\theta$ (Bragg – Brentano) e ângulo rasante (tubo de raios x fixo em 5° e detector em 2θ , usando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54060$ nm)). A estrutura das amostras monolíticas foi analisada em um equipamento Shimadzu XRD 7000.

As propriedades mecânicas das multicamadas foram medidas usando um nanodurômetro Fischerscope HV100. Nas avaliações dos testes instrumentados de dureza foram feitas 10 medidas válidas aplicando-se 5 mN de carga. Cada ciclo foi configurado com um intervalo de tempo de 40 s para carga e 40 s para a descarga, garantindo um contato adequado entre indentador e amostra. Os resultados de dureza e módulo de elasticidade correspondem à resposta do conjunto revestimento substrato. Foi usado um indentador do tipo Berkovich em todas as medidas e os valores de dureza e módulo de elasticidade do filme foram obtidos de acordo com as recomendações da ISO 14577.

O ensaio de resistência à corrosão foi realizado de acordo com as recomendações contidas na ASTM F 746, a qual é utilizada para avaliar a resistência à corrosão por pites ou fendas dos materiais utilizados em implantes. O objetivo do teste foi o de encontrar um potencial crítico de corrosão, no qual não ocorresse mais a repassivação da amostra analisada.

De acordo com a norma, o meio utilizado para a realização do ensaio (eletrólito) foi uma solução aquosa de NaCl 0,9 %. Primeiramente, mergulhou-se o eletrodo calomelano e o eletrodo da amostra no eletrólito para que fosse realizada a medida da d.d.p. de repouso, quando esse potencial está aberto. Após uma hora de análise, mede-se esse potencial de repouso, cujo valor é tido como potencial de corrosão final (E_1). Em uma segunda etapa, aplicou-se um potencial de + 0,8 V, para estimular a corrosão da amostra, conforme exigência da norma. Essas análises devem ser realizadas durante 20 s. Durante esse período se a densidade de corrente não exceder o valor de $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, então o ensaio foi continuado por mais 15 min. Não havendo corrosão da amostra durante o período total de medida, encerrou-se o ensaio. Desta forma, considerou-se que o material apresenta uma resistência a corrosão muito alta, e o potencial crítico de corrosão como sendo maior que + 0,8 V. Porém, se ocorrer corrosão dentro do tempo estipulado, e a densidade de corrente atingir o valor limite de $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, o potencial deve ser selecionado para o potencial de corrosão E_1 , e deixado assim por uns 15 min; havendo uma queda na densidade de corrente (ao cancelar o potencial aplicado – o que significa que o processo de corrosão parou e está ocorrendo a repassivação da superfície da amostra). Então, aplica-se novamente + 0,8 V até a corrente atingir o valor anteriormente citado; logo após, aplica-se um potencial $E_1 +$ (um potencial de 0,05 V), e assim por diante, sempre aumentando o valor mínimo de potencial; O teste estará acabado no momento em que o potencial é E_1 ou $E_1 + 0,05 \text{ V}$ e o valor de densidade de corrente não decresce, permanecendo alto ou aumentando gradualmente. Isso significa que a superfície não está repassivada e o processo de corrosão continua. Então esse potencial será o potencial crítico para o processo de corrosão [ASTM F746]. Esse procedimento foi realizado no equipamento da marca AUTOLAB Modelo PGSTAT 302. A aquisição de dados é feita automaticamente

através do software do próprio equipamento oferecendo melhor precisão e agilidade no processamento de dados, a Figura 32 mostra uma fotografia deste equipamento.

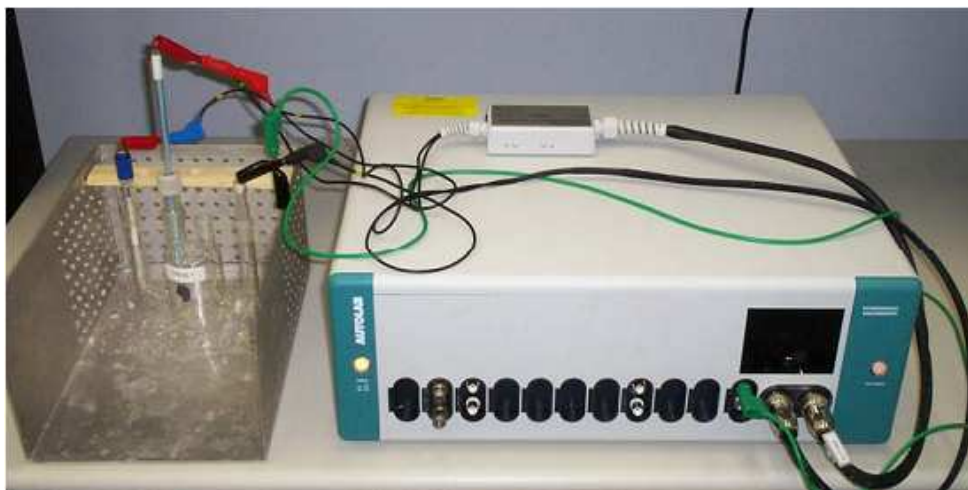


Figura 32 Equipamento de corrosão AUTOLAB Modelo PGSTAT 302.

Os filmes finos produzidos foram caracterizados pelas técnicas descritas anteriormente e, posteriormente, realizou-se um tratamento térmico nas amostras. O tratamento térmico consistiu em elevar as amostras à temperatura de 450 °C durante 30 minutos, em atmosfera de vácuo em pressão de 10^{-1} Pa, utilizando uma bomba mecânica (para pré-vácuo) e uma turbomolecular, para evitar a formação de óxidos no material. Para atingir a temperatura máxima uma rampa de 18 minutos foi programada, seguido de um resfriamento lento, em atmosfera de vácuo, até atingir a temperatura ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados alguns dos resultados obtidos neste trabalho, levando em consideração principalmente a deposição dos revestimentos e obtenção de informação quanto às suas propriedades mecânicas e físico-químicas.

4.1 Filme monolítico de NiTi

O filme de NiTi foi depositado com um espessura planejada de pelo menos 300 nm. A Tabela 5 apresenta o valor medido para a amostra de NiTi monolítica.

Tabela 5 Valores de espessura dos filmes de Ni-Ti enriquecidos com Ti medidos por FRX.

Amostras	Espessuras (nm)
NiTi	293
NiTiTT450	313
NiTiTT450	320

Este resultado revela o controle preciso da espessura total dos revestimentos monolíticos e tratados termicamente, depositados pela técnica de *magnetron sputtering*. Os valores medidos próximos a 300 nm, mostram que a variação de espessura (menos de 10%) não compromete a deposição dos demais revestimentos.

A composição das amostras NiTi foram todas muito semelhantes. As amostras tiveram sua composição avaliada pela técnica de FRX e os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 Resultados das análises por FRX da família de amostras NiTi.

Elemento	NiTi (at %)	NiTiTT450 (at %)	NiTiTT560 (at %)
Ti	40	54,6319	50,3709
Ni	36	45,3681	49,6290
O	24	X	X
TOTAL	100	100	100

A Tabela 6 revela que apesar da relação de NiTi permanecer semelhante à verificada para o alvo, foi detectada a presença de oxigênio.

Mesmo com a presença de oxigênio no material, os resultados de difração dos filmes monolíticos revelaram apenas o pico característico do substrato utilizado, como pode ser observado na Figura 33. A amorfização típica do NiTi depositado por *magnetron sputtering* não é visível no difratograma corroborando com a literatura [OTSUKA e REN, 2005].

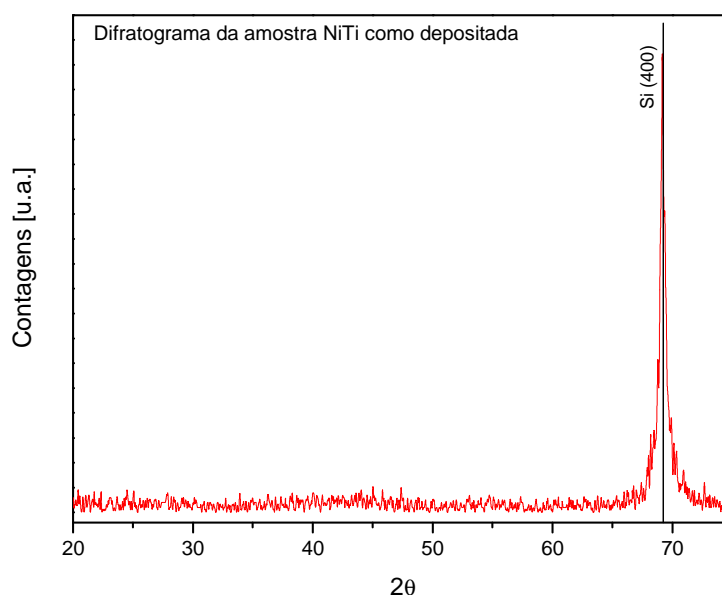


Figura 33 Difratograma da amostra NiTi como depositada sobre substrato de Si (100) apresentando o pico do plano Si (400) [pdf 27-1402].

Então, para cristalizar as estruturas que propiciam a SME, os filmes de NiTi passaram por um tratamento térmico à temperatura de 450 °C conforme

[LEHNERT et al, 2000]. Após a realização do tratamento térmico à temperatura de 450 °C, as amostras de NiTiTT450 apresentaram espalamento de cerca de 30 % do filme, o que deve ter ocorrido devido ao resfriamento ao longo do tempo em atmosfera controlada. O difratograma é igual ao anterior Figura 33 (os filmes continuaram amorfos).

O outro processo de tratamento térmico à temperatura de 560 °C com resfriamento ao longo do tempo em atmosfera controlada, quando caracterizado por DRX apresentou picos característicos da fase Ni_4Ti_3 ($2\ 3\ \bar{1}$) [pdf 65-3957], centrada no ângulo $2\theta = 44,3^\circ$, que é justamente a estrutura precursora do SME. Ao lado deste pico possivelmente estão a fase B19' (monoclínica) [pdf 65-0145] e a fase B2 (ccc) do Ni-Ti (0 2 0) em $2\theta = 44,05^\circ$. O difratograma do filme NiTiTT560 é apresentado na Figura 34.

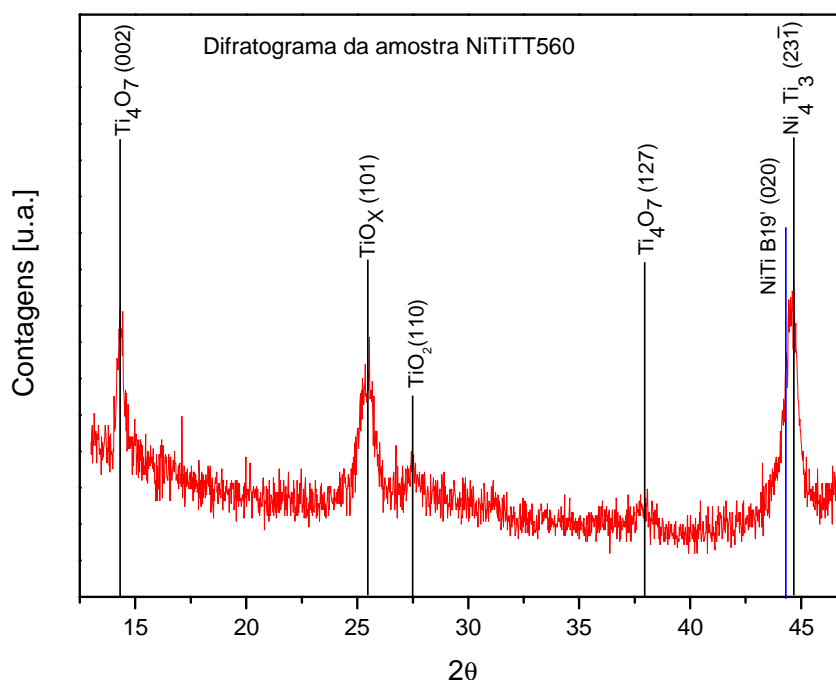


Figura 34 Difratograma de difração do filme NiTiTT560.

A amostra NiTiTT560 apresentou uma cristalinidade de 47,67 %, as fases Anatase TiO_x (101) em $2\theta = 25,28^\circ$ e Rutila ($2\theta = 27,45^\circ$) do TiO_x . Essas fases do óxido de titânio podem ter sido formadas durante o tratamento térmico. A formação de óxido nos filmes não impede o surgimento do SME [OTSUKA e REN, 2005]. É possível que próximo ao pico da fase Ni_4Ti_3 estejam presentes outros picos

característicos da liga Ni-Ti (entre 42° e 45°). Na resolução medida não foi possível identificá-los individualmente.

Algumas amostras de NiTi como depositadas apresentaram um defeito característico de filmes finos (“*buckling*”- formação de elevações na superfície do filme) que é devido a tensões internas dos filmes depositados, como mostra a Figura 35.

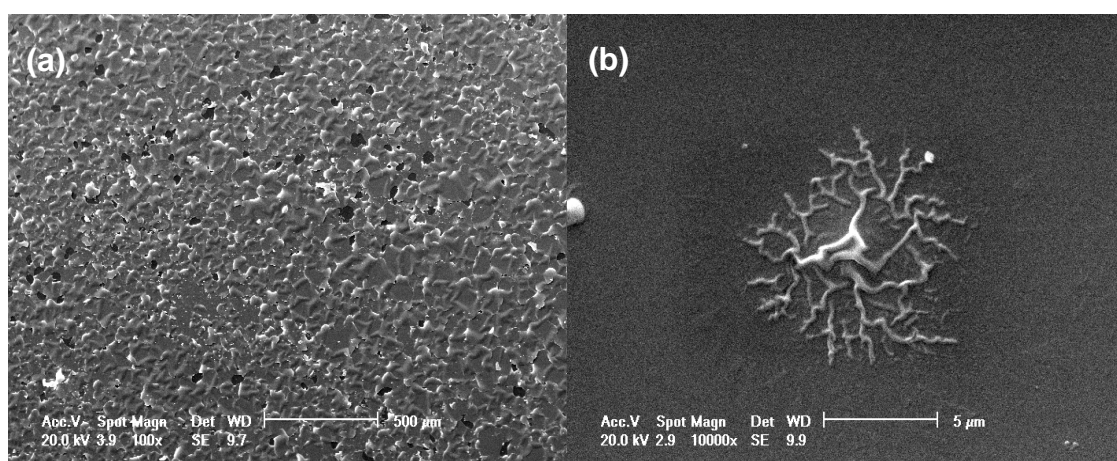


Figura 35 Buckling encontrados na superfície de alguns filmes de NiTi como depositados. (a) Magnificação de 100x, (b) Magnificação de 10000x.

Processo de tratamento térmico criou defeitos na superfície do filme de NiTi como depositado, como apresenta a Figura 36, onde no centro dos buracos correspondendo ao Si do substrato (região clara da foto) e as outras regiões correspondem ao filme depositado (região escura). Espectroscopias por Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas para determinar a composição química desses defeitos. Estes defeitos devem ter ocorrido devido à grande energia interna (*stress* intrínseco) dos filmes depositados. Assim como o tratamento térmico, este tipo de defeito pode ter efeitos relevantes nas propriedades mecânicas dos filmes. A caracterização das propriedades mecânicas em filmes finos e principalmente de materiais biocompatíveis são importantes para a aplicação desses materiais em implantes biomédicos.

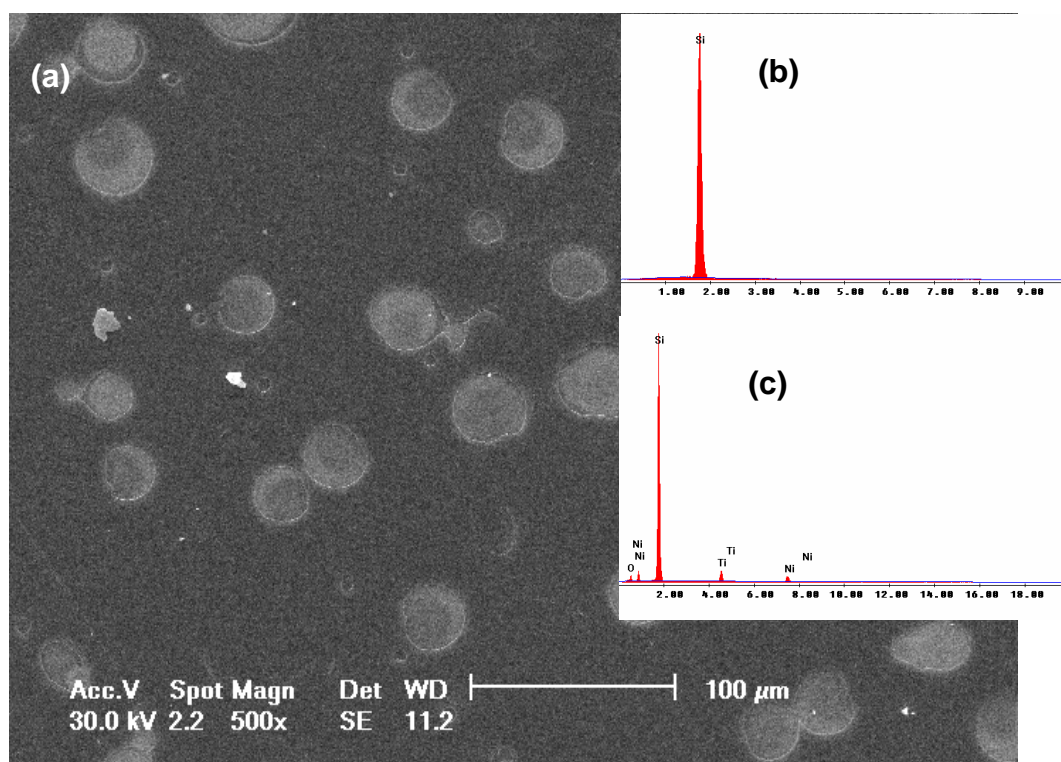


Figura 36 (a) Imagem no modo de elétrons secundários da amostra de NiTiTT450 por MEV com magnificação de 500x. (b) EDS com energia de 10 kV no centro do buraco amostrando apenas Si. (c) EDS com energia de 20 kV na superfície do Filme.

As propriedades mecânicas, os valores de dureza (H), de módulo de elasticidade (E) e os valores de profundidade ($h_{máx}$) atingidos pela técnica de IHT nos filmes de NiTi são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Resultados das propriedades mecânicas obtidos pela técnica de IHT das amostras de NiTi.

Amostras	H [GPa]	Erro	E [GPa]	erro	$h_{máx}$ [nm]	erro
NiTi	11,56	0,42	137,05	3,73	90	1
NiTiTT450	7,60	0,61	125,19	2,35	108	4
NiTiTT560	4,16	0,42	102,05	3,44	150	8

Os valores de Dureza (H) e de Módulo de Elasticidade (E) são referentes ao sistema substrato/filme, uma vez que a profundidade foi maior que 10% da espessura do filmes. Através da Tabela 7 é possível observar que os valores de

dureza e de módulo de elasticidade diminuíram significativamente das amostras tratadas termicamente em relação às não tratadas. Esses resultados eram esperados devido ao tipo de tratamento térmico com resfriamento lento realizado e, em virtude do alívio das tensões internas da rede cristalina dos filmes. A diminuição no valor do Módulo de Elasticidade, após o tratamento térmico, pode ser um fator benéfico para a aplicação desse tipo de revestimento em materiais biocompatíveis, pois está muito mais próximo ao valor de módulo de elasticidade do osso humano do que outros materiais metálicos comumente empregados em implantes [Park, 1990].

Assim como as propriedades mecânicas são importantes para a aplicação em implantes biomédicos, a resistência à corrosão em meio fisiológico é um fator extremamente importante para o emprego ou não em implantes. A corrosão conforme a norma ASTM F746 exige que materiais para aplicação em implantes tenham um Potencial de Repouso em meio fisiológico suficientemente baixo para resistir às agressões que o corpo humano impele a esses materiais. Conforme a Figura 37 abaixo, os filmes de NiTi apresentaram potencial de passivação bem próximo a $0 V_{sce}$ mostrando serem apropriados para aplicação em meio fisiológico.

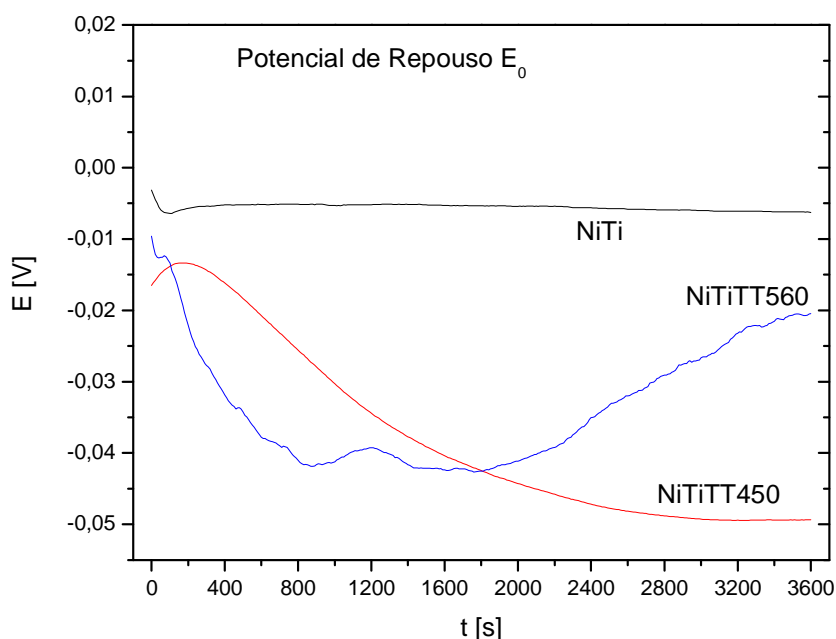


Figura 37 Potencial de Repouso das amostras de NiTi conforme a norma ASTM F746.

O potencial de repouso (E_0) indicou que as amostras tratadas termicamente obtiveram um valor menor de E_0 em relação a não tratada, os valores de E_0 são apresentados na Tabela 8 conforme a norma ASTM F746. Esse resultado revela que essa diferença pode ter ocorrido devido a não cristalinidade dos filmes no estado depositado o que causa um número muito pequeno de pontos de tensão na rede cristalina, conforme o espectro de DRX. O filme de NiTiTT450 apresentou o menor potencial de repouso o que indica uma maior dificuldade de passivação da superfície do filme em relação aos outros. Isto pode ter ocorrido devido aos defeitos superficiais e a maior quantidade de pontos de tensão (contornos de grão e menor área de contato do filme – regiões de de-adesão do filme) que diminuem a probabilidade de passivação superficial das películas. O filme de NiTi como depositado foi o filme que apresentou um E_0 muito próximo à 0 V_{SCE} , o que é importante quanto ao aspecto de corrosão, entretanto é um filme que não apresenta a característica de SME. Entretanto, o filme de NiTiTT560 apresentou um valor de E_0 mais elevado que a outra película tratada termicamente a 450 °C, porém todos os valores estão muito próximos. Este resultado mostra-se interessante devido à possibilidade de essa película (NiTiTT560) apresentar as características de efeito de memória de forma, como é possível perceber no espectro de DRX e apresentar valores semelhantes aos metais nobres em relação ao E_0 .

Tabela 8 Potencial de Repouso das amostras de NiTi como depositada e tratadas termicamente.

Amostras	E_0 [V]
NiTi	-0,00629
NiTiTT450	-0,04938
NiTiTT560	-0,02048

Entretanto, o valor de E_0 apenas mostra em que potencial o material (filme) foi capaz de passivar sua superfície, então para compreender melhor a resposta de materiais metálicos em meio fisiológico é necessário medir a Densidade

de Corrente do material (ou a quantidade de perda de elétrons por área desse material). Os resultados de Densidade de Corrente são apresentados na Figura 38 abaixo, que estão normalizados para uma área de 1 cm quadrado, para cada amostra. Os resultados de Densidade de Corrente mostram que as amostras com tratamento térmico apresentam maior atividade em meio fisiológico, pois apresentaram uma perda de elétrons em relação à amostra como depositada. A amostra de NiTi como depositada apresentou a menor perda de elétrons, ou maior resistência à corrosão, mesmo sob a condição de potencial altamente corrosivo, corroborando com os dados de DRX, em que a não formação de fase do filme o que impossibilita a formação de um potencial entre o contorno de grão e o centro do grão. Isto se deve ao fato do filme ser amorfo no estado como depositado, ou seja, sem arranjo cristalino definido. Outro fator que pode ter contribuído para este aumento da densidade de corrente nos filmes após o tratamento térmico, são as trincas e defeitos que acabam por aumentar a área real de contato entre a solução fisiológica e o material do filme.

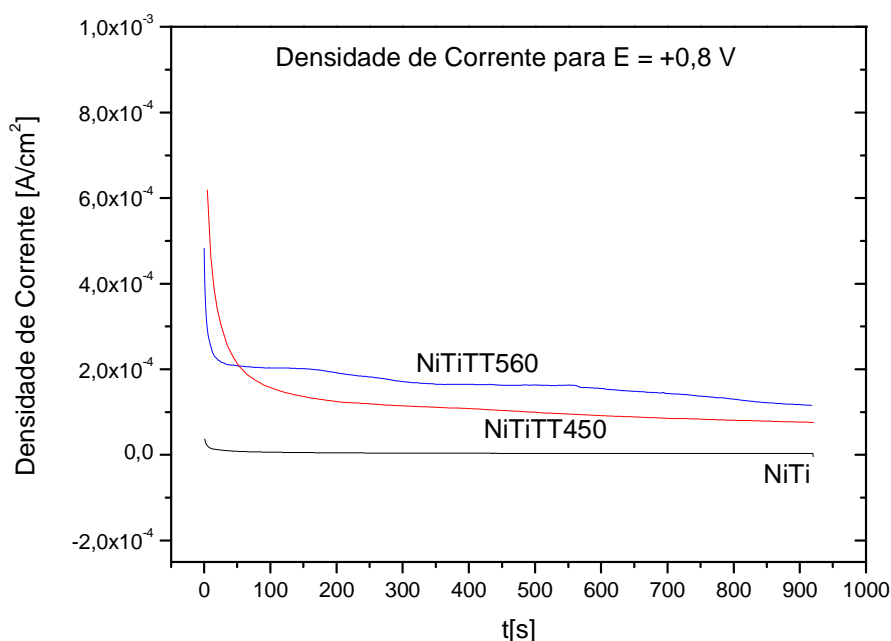


Figura 38 Gráfico da Densidade de Corrente das amostras de NiTi.

As películas tratadas termicamente apresentaram um comportamento de perda de elétrons maior em relação a como depositada. Os valores de densidade de corrente não excederam o valor máximo de $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, o que observa ser um

material com grande potencial para aplicação em materiais biocompatíveis. Imagens de MEV anteriores e posteriores aos tratamentos térmicos mostraram que os filmes tratados termicamente apresentavam uma quantidade muito grande de defeitos em suas superfícies, o que pode ter acelerado a cinética de perda eletrônica para o meio fisiológico. A Figura 39 apresenta a imagem da superfície do filme NiTi como depositado após a corrosão, é possível observar que, aparentemente, nenhum processo de corrosão ocorreu na superfície desse material.

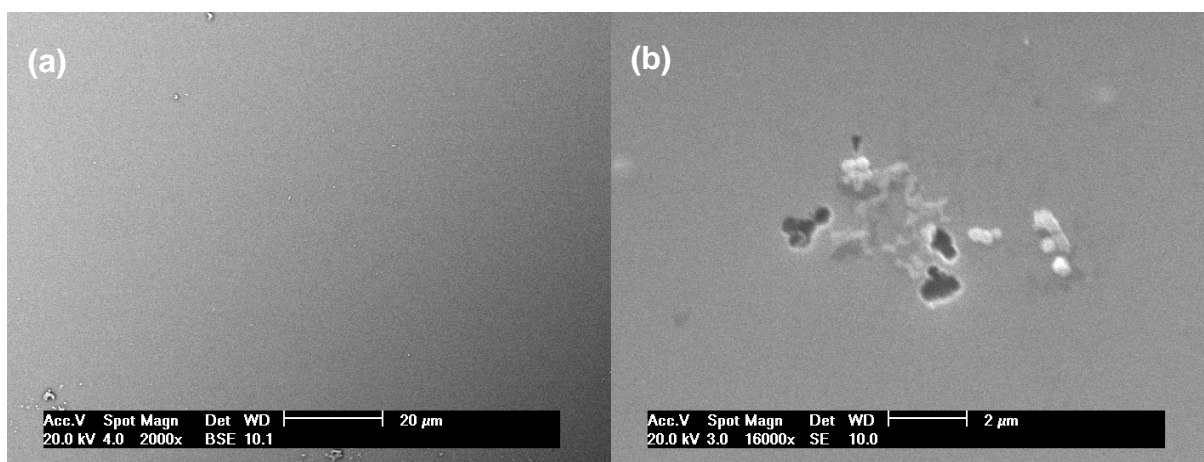


Figura 39 Imagens de MEV da superfície do filme de NiTi como depositado após o processo de corrosão (medida de Densidade de Corrente). (a) Imagem em modo BSE com magnificação de 2000x. (b) Imagem em modo SE com magnificação de 16000x, formação em relevo característica de *buckling*.

As imagens superficiais de MEV da amostra de NiTiTT450 mostraram que houve uma grande perda de material do filme, em certas partes o filme apareceu completamente de-aderido (sem filme) ou corroído, como mostra a Figura 40. Essa perda de material deve-se ao fato do filme conter muitos defeitos e o alívio de tensões produzidas após o tratamento térmico dos filmes. Esses defeitos na superfície propiciaram um aumento na área de contato com a solução fisiológica, o que possibilitou uma perda maior na quantidade de elétrons em relação às demais amostras analisadas, então a formação das fases no filme aumentam a cinética do processo de corrosão. Análises de EDS foram realizadas na superfície da amostra, que apresentaram partes completamente sem filme, partes parcialmente de-aderidas e no filme. Foi possível observar que existem partes que aparentemente são contornos de grão ou apenas trincas realçadas pelo processo de corrosão na estrutura do filme.

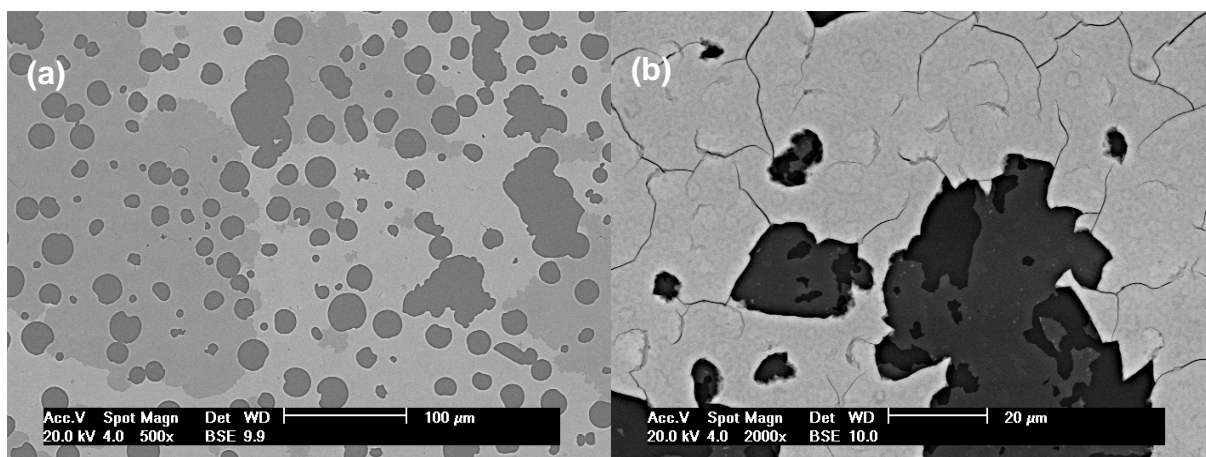


Figura 40 Imagens de MEV da superfície do filme de NiTiTT450 após o processo de corrosão (medida de Densidade de Corrente). (a) Imagem em modo BSE com magnificação de 500x, partes escuras Si. (b) Imagem em modo BSE com magnificação de 2000x, parte clara filme, no buraco superfície com filme e Si.

As imagens superficiais de MEV da amostra de NiTiTT560 mostraram que houve perda de material do filme como ocorreu com a amostra NiTiTT450, em certas partes o filme apareceu completamente de-aderido, como mostra a Figura 41.

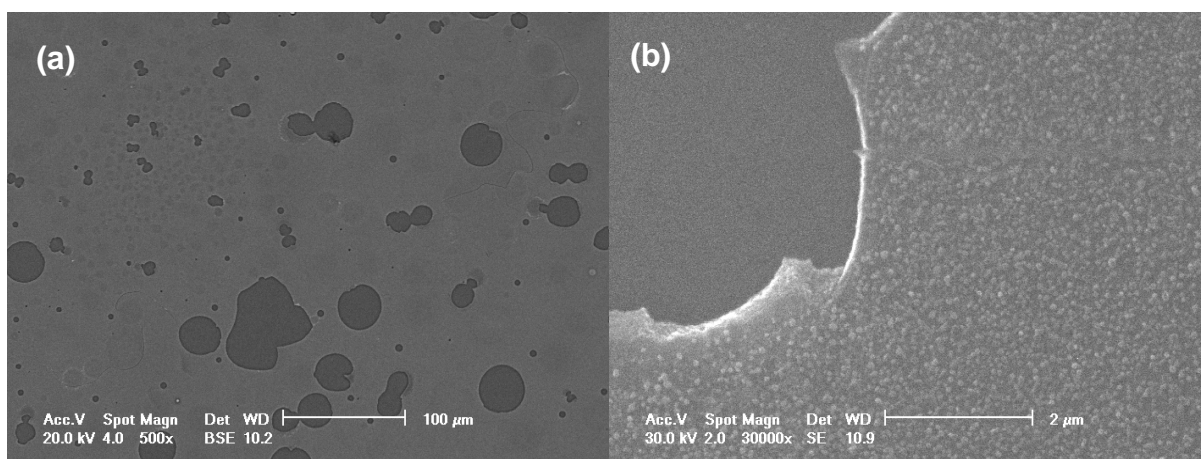


Figura 41 Imagens de MEV da superfície do filme de NiTiTT560 como depositado após o processo de corrosão (medida de Densidade de Corrente). (a) Imagem em modo BSE com magnificação de 500x, partes escuras Si. (b) Imagem em modo SE com magnificação de 30000x, filme (parte clara), no buraco (substrato) e rugosidade devido ao processo de corrosão.

Contudo, apesar de apresentar áreas com perda de adesão do revestimento é possível observar que a superfície é muito mais compacta e com menos defeitos que a amostra NiTiT450. Este fato pode estar relacionado à maior

cristalinidade obtida nestes revestimentos e podem explicar a sensível melhora no desempenho frente aos ensaios de corrosão em meio fisiológico.

4.2 Multicamadas de NiTi/Nb

Todas as amostras foram submetidas à análise química e de medida de espessura pela técnica de caracterização de FRX. A composição química dos filmes depositados de NiTi/Nb mostraram ser adequados para a propriedade de memória de forma [HE et al, 2004]. A composição química dos filmes de NiTi/Nb como depositados é apresentada na Tabela 9 abaixo.

Tabela 9 Resultados da análise por FRX da amostra NiTi/Nb.

Elemento	NiTi (at %)	NiTiTT450 (at %)	NiTiTT560 (at %)
Ti	51,03	63,5853	50,3112
Ni	43,10	33,3111	44,0703
Nb	5,87	3,1036	5,6149
TOTAL	100	100	100

A relação entre Ti e Ni +Nb é próxima a 50 %. Indicando que a amostra NiTiNb apresenta uma condição adequada para o desenvolvimento de cristalinidade e a possibilidade real de memória de forma. A condição verificada no alvo foi reproduzida com sucesso nos filmes depositados. A presença de Nb em pequena quantidade é esperada, já que a multicamada foi produzida para que sua composição fosse abaixo de 7 % do total da liga, devido à grande facilidade de haver ligações metálicas entre o NiTi e o Nb e às diversas possibilidades de aplicação dessa liga, conforme citado anteriormente.

A espessura total do revestimento medida pela técnica de FRX foi de 247 nm que esta de acordo com o projetado.

Como era esperado, os resultados de DRX para os filmes de NiTi/Nb revelaram apenas a amorfização típica do NiTi depositado por *magnetron sputtering* e, devido à pequena espessura das camadas de Nb, não foram observados picos de intensidade característicos do Nb no difratograma da amostra como depositada.

É possível observar no difratograma do filme NiTi/Nb como depositado apenas o pico do substrato Si (111) em $2\theta = 28,44^\circ$, como apresenta a Figura 42.

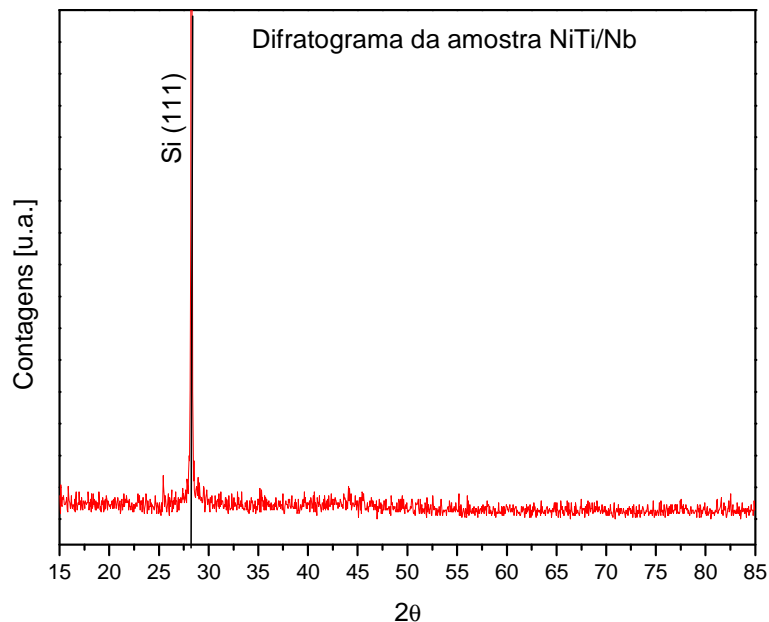


Figura 42 Difratograma da amostra de NiTi/Nb como depositada.

Para atingir a cristalização necessária para obter a SME, os filmes passaram por um tratamento térmico à temperatura de 450°C com resfriamento lento. Os filmes de NiTi/NbTT450 tratados termicamente à 450°C , apresentaram apenas um início de cristalização, de aproximadamente 42,88 %. No ângulo de difração $2\theta = 14,3^\circ$ apareceu uma fase de TiO_x (Ti_4O_7 – triclinica) no plano (0 0 2) [pdf 77-1392]. Entretanto, como citado anteriormente, este tipo de óxido não impossibilita a formação da memória de forma. O espectro de difração da amostra NiTi/NbTT450 é apresentado na Figura 43.

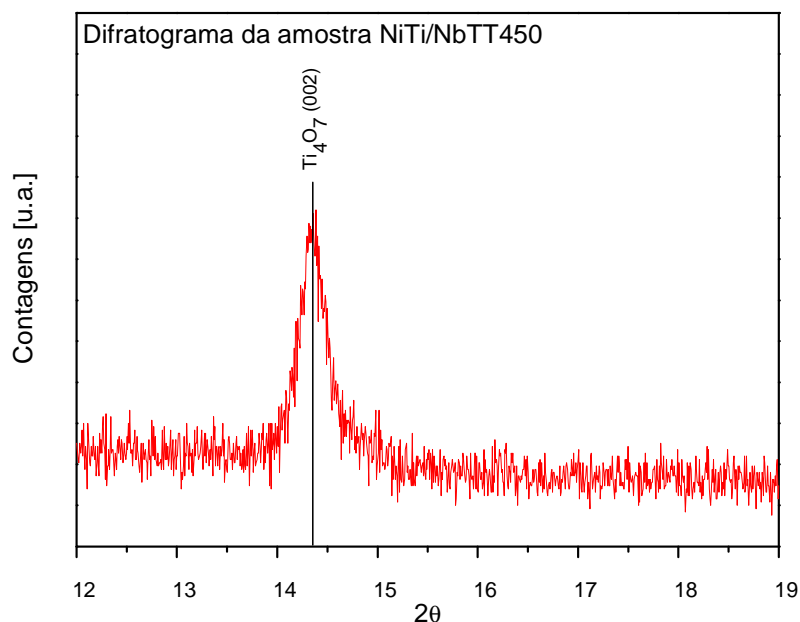


Figura 43 Difratograma de DRX das amostras de NiTi/NbTT450.

Um possível processo de formação de fase ficou evidenciado para o tratamento térmico a 450 °C, entre os ângulos $2\theta = 40^\circ$ e 50° estão localizados os picos característicos do Ni-Ti. O que indica ser, possivelmente a fase (ou precipitado) Ni_4Ti_3 ($2\ 3\ \bar{1}$), ou a fase B19' monoclínica, ou a matriz B2 (ccc), pois esse sinal de amorfização está localizado na região de formação das principais fases dessa SMA. A estrutura Ni_4Ti_3 é um dos principais precipitados para a formação do efeito de memória de forma nas ligas de Ni-Ti [OTSUKA e REN, 2005; FAN et al, 2004], como mostra Figura 44. Na região entre $2\theta = 44^\circ$ e 46° também pode haver a formação de picos da estrutura $NiNb_3$.

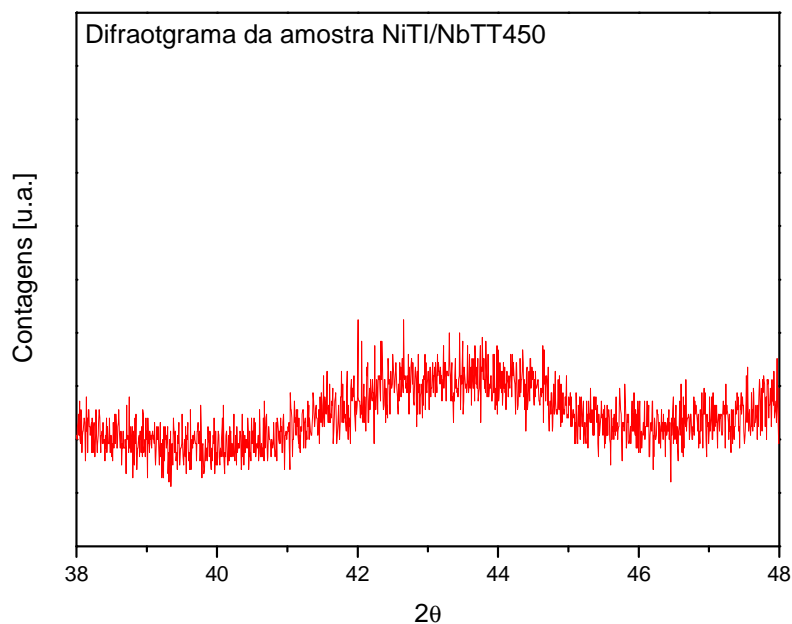


Figura 44 Difratograma de DRX das amostras NiTi/NbTT450.

Nas amostras tratadas termicamente à temperatura de 560 °C ocorreu uma formação cristalina superior a 72 % de cristalização. Provavelmente a fase centrada em $2\theta = 44,3^\circ$ é a fase Ni_4Ti_3 ($2 \ 1 \ \bar{2}$). Próximo a ela, outras fases do Ni-Ti também são encontradas o que dificulta a observação das mesmas, pois a fase B2 encontra-se no ângulo $2\theta = 42,36^\circ$ e, a B19' situa-se em $2\theta = 45,13^\circ$. Picos de intensidade referentes ao TiO_x também foram encontrados. Podemos destacar as fases Anatase (tetragonal) TiO_2 (101) em $2\theta = 25,3^\circ$ e Rutila (tetragonal) TiO_2 (101) em $2\theta = 25,7^\circ$, como mostra a Figura 45. A estrutura cristalina em formação no ângulo $2\theta = 36,5^\circ$ também pode ser um possível plano de difração da fase de Ti_4O_7 . Os resultados de difração também apresentaram possíveis picos de intensidade para a estrutura NiNb_3 no ângulo de difração $2\theta = 45,8^\circ$ [pdf 65-2589].

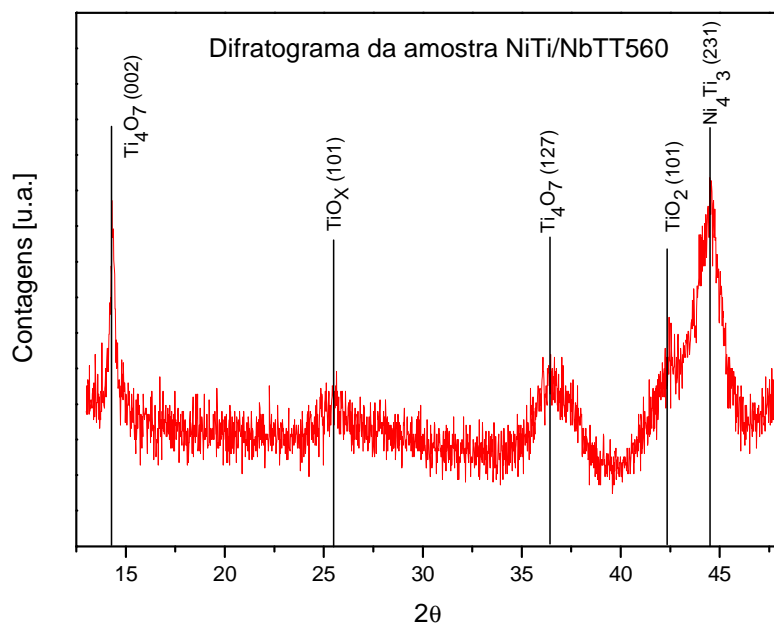


Figura 45 Difratograma da amostra de NiTi/NbTT560.

A Figura 46 apresenta o difratograma da amostra NiTi/NbTT560 focado entre os ângulos $2\theta = 34^\circ$ e 46° . Esse tratamento térmico mostrou-se o mais adequado para a formação das fases cristalinas que são precursoras ao efeito de memória de forma. E, portanto, como discutido seção 2, essa formação é cristalina indica a possível característica de memória de forma nos filmes depositados.

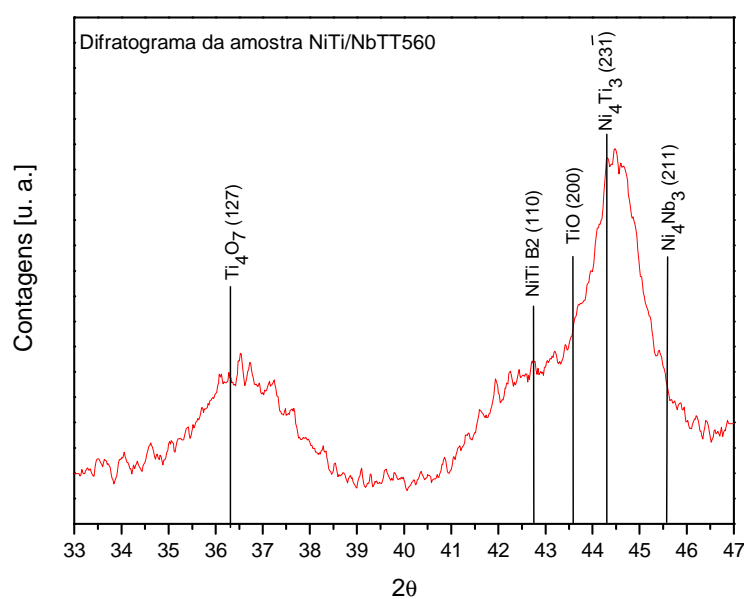


Figura 46 Difratograma de DRX da amostra NiTi/NbTT560.

Assim como ocorreu com as amostras de NiTi, em algumas amostras de NiTi/Nb como depositadas também apareceram “*buckling*” que é devido a alta tensão intrínseca dos filmes depositados, como mostra a Figura 47. Este tipo de defeito altera significativamente as propriedades mecânicas dos filmes.

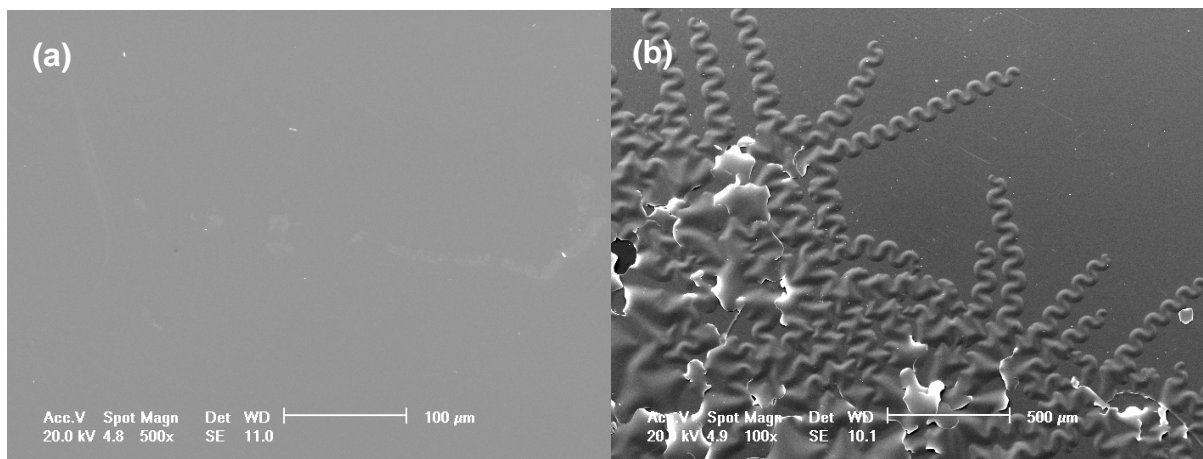


Figura 47 Imagens de MEV da superfície do filme de NiTi/Nb como depositado. (a) Imagem em modo SE com magnificação de 500x. (b) Imagem em modo SE com magnificação de 100x, *buckling* do tipo corda de telefone.

Os processos de tratamento térmico aumentaram a rugosidade na superficial e induziram trincas nos filmes de NiTi/Nb, como apresenta a Figura 48. Estes defeitos devem ter ocorrido devido à grande energia interna (*stress* intrínseco) dos filmes durante o processo de resfriamento. Assim como o tratamento térmico, este tipo de defeito pode ter efeitos relevantes nas propriedades mecânicas dos filmes.

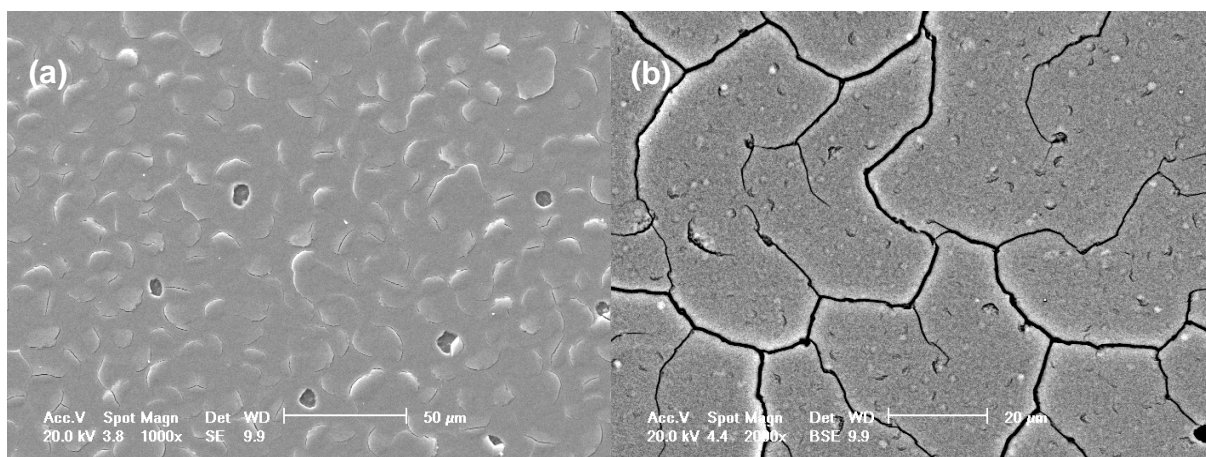


Figura 48 (a) Imagem superficial da amostra de NiTi/NbTT450 por MEV em modo SE com magnificação de 1000x. (b) Trincas na superfície dos filmes de NiTi/NbTT450 em modo BSE com magnificação de 2000x.

As propriedades mecânicas, os valores de Dureza (H), de módulo de elasticidade (E) e os valores de profundidade ($h_{\text{máx}}$) atingidos pela técnica de IHT nos filmes de NiTi/Nb, NiTi/NbTT450 e NiTi/NbTT560 são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Resultados de propriedades mecânicas das amostras de NiTi/Nb.

Amostras	Hpl [GPa]	erro	E [GPa]	erro	H/E	$h_{\text{máx}}$ [nm]	erro
NiTi/Nb	9,74	0,40	116,05	1,42	0,08	102	1,58
NiTi/NbTT450	5,57	0,21	105,73	4,52	0,05	129	2,25
NiTi/NbTT560	4,65	0,14	95,84	4,23	0,05	144,06	2,75

Pode-se observar que os valores de dureza e de módulo de elasticidade também diminuiriam significativamente com o tratamento térmico. Esses resultados, como anteriormente, também eram esperados devido ao tipo de tratamento térmico realizado e, em virtude do alívio das tensões internas da rede cristalina dos filmes. A diminuição de 17 % no valor do módulo de elasticidade, em relação ao E do filme

como depositado, após o tratamento térmico a 560 °C demonstra que essa amostra apresenta um potencial muito grande para a aplicação em implantes biomédicos, de acordo com as propriedades de resistência à corrosão, que são muito importantes no desenvolvimento de materiais inertes ao corpo humano.

Assim como as propriedades mecânicas são importantes para a aplicação em implantes biomédicos, a resistência à corrosão é um fator extremamente importante para o emprego ou não em implantes. A corrosão conforme a norma ASTM F746 exige que materiais para aplicação em implantes tenham um Potencial de Repouso (E_0) em meio fisiológico suficientemente baixo para resistir às agressões que o corpo humano impele a esses materiais. Conforme mostra a Figura 49, os filmes de NiTi/Nb apresentaram potencial de passivação bem próximo a 0 V_{sce} .

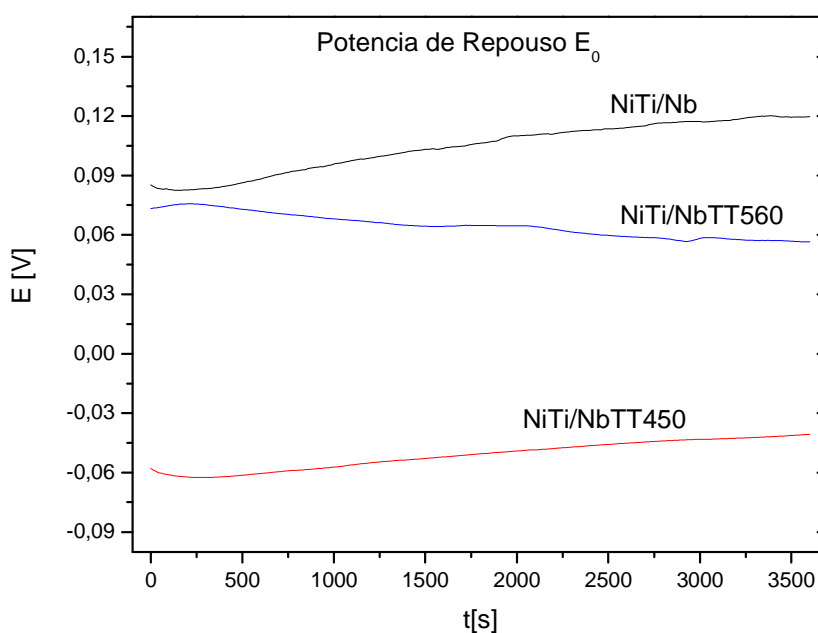


Figura 49 Potencial de Repouso das amostras de NiTi/Nb.

O potencial de repouso (E_0) indicou que as amostras tratadas termicamente obtiveram um valor menor de E_0 em relação à não tratada, os valores de E_0 são apresentados na Tabela 11 conforme a norma ASTM F746. Esse resultado revela que essa diferença pode ter ocorrido devido a não cristalinidade dos filmes no estado como depositado e a pouca quantidade de pontos de tensão na rede cristalina, conforme o difratograma de DRX. O filme de NiTi/NbTT450

apresentou o menor potencial de repouso o que indica uma maior dificuldade de passivação da superfície do filme em relação aos outros. Isto pode ter ocorrido devido aos defeitos superficiais e a maior quantidade de pontos de tensão (trincas de grão e maior área de contato do filme – regiões de de-adesão do filme) que diminuem a probabilidade de passivação superficial das películas. O filme de NiTi/Nb como depositado foi o filme que apresentou um E_0 acima de 0 V_{SCE}, mostrando haver a presença de Nb não ligado na estrutura do revestimento. O filme de NiTi/NbTT560 apresentou um valor de E_0 mais elevado que a outra película tratada termicamente, este resultado mostra-se interessante devido à possibilidade de essa película apresentar as características de efeito de memória de forma, como é possível perceber no espectro de DRX. A Tabela 11 apresenta os valores de E_0 para essas amostras.

Tabela 11 Resultados de Potencial de Repouso para as amostras de NiTi/Nb.

Amostras	E_0 [V]
NiTi/Nb	0,11969
NiTi/NbTT450	-0,04068
NiTi/NbTT560	0,05648

Os resultados de Densidade de Corrente são apresentados na Figura 50, que estão normalizados para uma área de 1 cm quadrado, para cada amostra. Os resultados de Densidade de Corrente mostram que as amostras com tratamento térmico apresentam maior atividade em meio fisiológico (apresentaram uma perda maior na quantidade de elétrons) em relação à amostra como depositada. Este fato contrasta com as amostras sem Nb onde o aumento da cristalinidade tornaram as amostras menos reativas. Uma possibilidade é a formação, via tratamento térmico, de compostos de NiNb₃, que aparecem no espectro de DRX, as quais são mais reativas em meio fisiológico e menos favoráveis a passivação. Este fato justificaria o aumento do potencial E_0 e da densidade de corrente em meio fisiológico para a amostra tratada a 560 °C, a qual possui elevada cristalinidade. A multicamada de NiTi/Nb como depositada apresentou a menor perda de elétrons, ou maior

resistência à corrosão, mesmo sob a condição de potencial altamente corrosivo, corroborando com os dados de DRX, em que a amorfização do filme impossibilita a formação de um potencial entre o contorno de grão e o centro do grão. Contudo, mesmo com uma maior densidade de elétrons liberados na solução fisiológica. Os filmes com Nb tornam-se materiais com grande potencial de aplicabilidade, pois apresentam estruturas que propiciam a memória de forma e apresenta uma resistência à corrosão dentro dos limites da norma ASTM F746. Os valores de densidade de corrente não excederam o valor máximo de $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, o que potencializa os filmes depositados para ser um material utilizado para aplicação em materiais biocompatíveis.

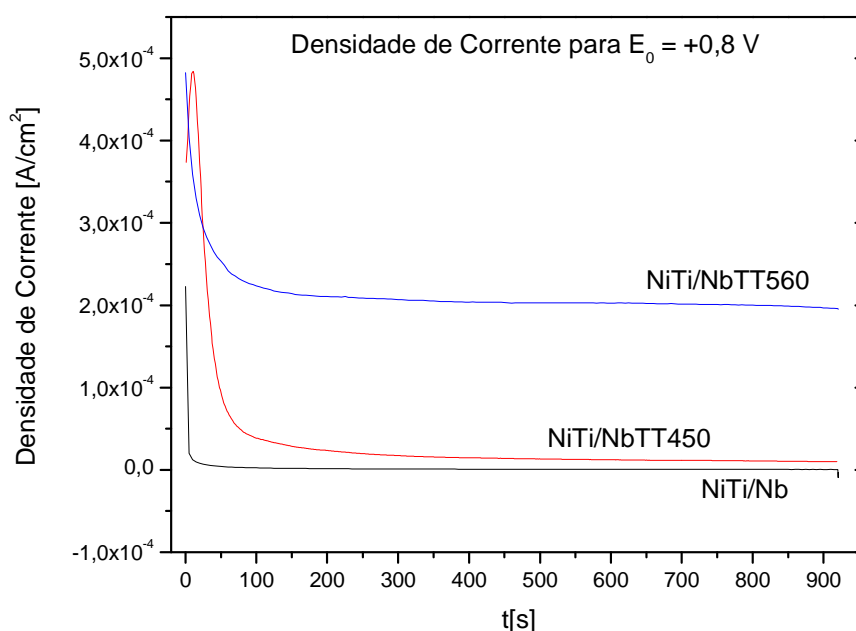


Figura 50 Densidade de corrente para as amostras NiTi/Nb.

Imagens de MEV anteriores e posteriores aos tratamentos térmicos mostraram que os filmes tratados termicamente apresentavam uma quantidade muito grande de defeitos em suas superfícies, o que pode ter acelerado a cinética de perda elétrons para o meio fisiológico. A Figura 51 apresenta a imagem da superfície do filme NiTi/Nb como depositado após a corrosão, onde é possível observar que aparentemente não houve nenhum processo de corrosão na superfície desse material. Este resultado reforça o fato desse filme ser amorfo (sem contorno

de grão) e ter um elevado valor de potencial de repouso e uma menor perda de elétrons para o meio fisiológico indicando a capacidade de passivação.

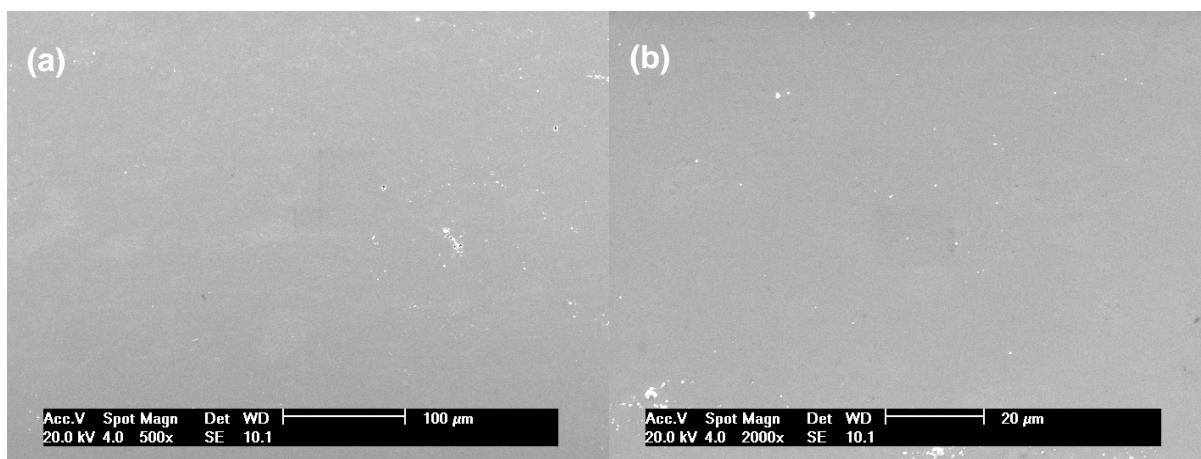


Figura 51 (a) Imagem em modo SE da superfície do filme de NiTi/Nb como depositado após corrosão com magnificação de 500x. (b) Imagem em modo SE da superfície do filme de NiTi/Nb como depositado após corrosão com magnificação de 2000x.

As imagens superficiais de MEV da amostra de NiTi/NbTT450 mostraram que houve uma grande perda de material do filme, em certas partes o filme apareceu completamente de-aderido (sem filme) ou corroído, como mostra a Figura 52. Essa perda de material deve-se ao fato do filme conter muitos defeitos e do alívio de tensões produzidos após o tratamento térmico dos filmes. Esses defeitos na superfície propiciaram um aumento na área de contato com a solução fisiológica, o que possibilitou uma perda maior na quantidade de elétrons em relação às demais amostras analisadas. Foi possível observar que existem partes que aparentemente são contornos de grão ou apenas trincas que foram realçadas pelo processo de corrosão na estrutura do filme.

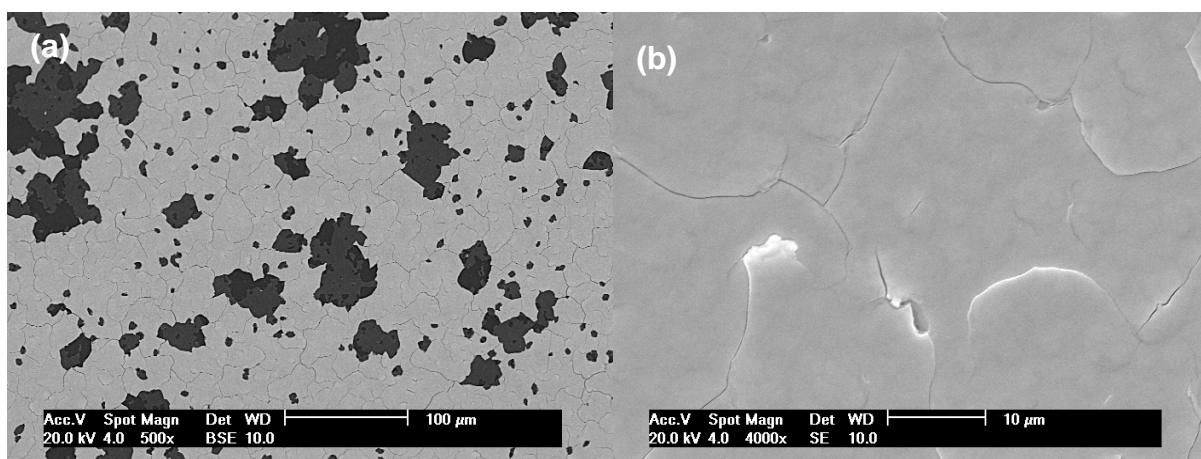


Figura 52 (a) Imagem de MEV na superfície do filme NiTi/NbTT450 corroído em modo BSE apresentando partes de-aderidas. (b) Trincas na superfície do filme NiTi/NbTT450 corroído.

A Figura 53 apresenta a imagem em detalhe de uma região com perda de material e as análises de EDS do filme NiTi/NbTT450 as quais foram realizadas na superfície da amostra, e em partes parcialmente de-aderidas. Então, as trincas e a formação de grãos na estrutura do filme contribuíram para a deterioração da película no processo de corrosão, contribuindo para o aumento na perda de elétrons em relação às outras amostras.

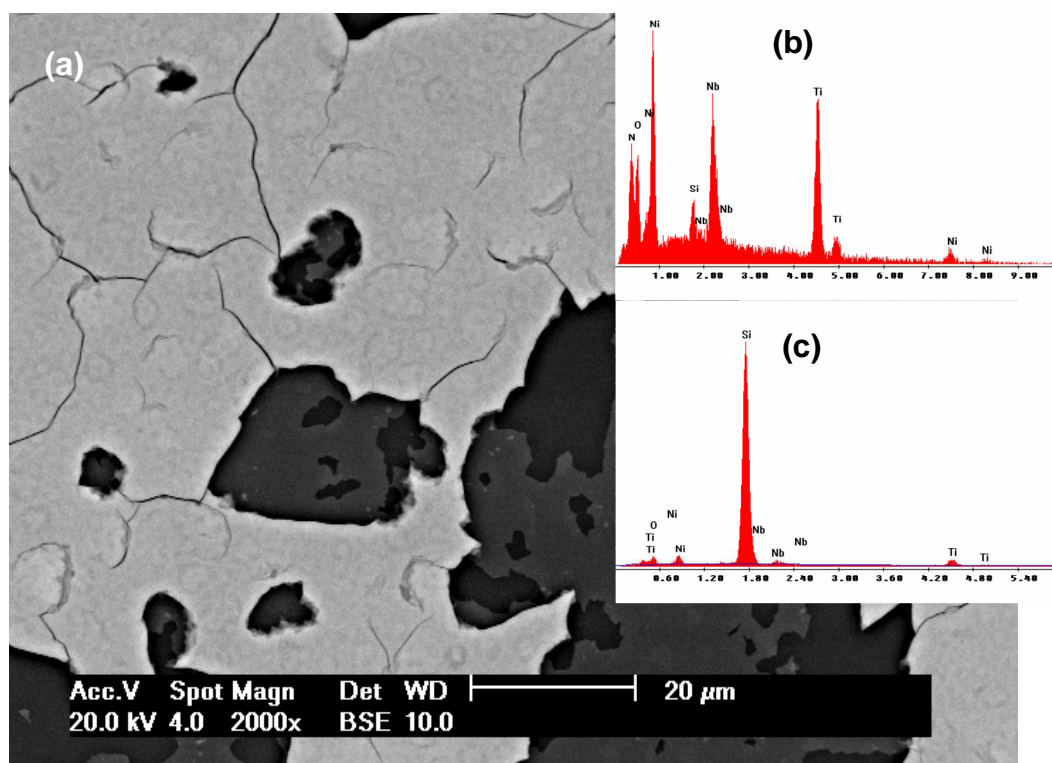


Figura 53 (a) Imagem da superfície do filme de NiTi/NbTT450 após o processo de corrosão. (b) EDS na superfície com energia de 10 kV do filme NiTi/NbTT450. (c) EDS no fundo do buraco com energia de 10 kV na parte cinza escuro, e na parte preta o substrato de Si (111).

As imagens superficiais de MEV da amostra de NiTiTT560 após a corrosão mostraram que houve perda de material do filme em algumas regiões, em certas partes o filme apareceu parcialmente de-aderido, como mostra a Figura 54.

Em outras regiões é possível perceber a formação de pites de corrosão características desse filme conforme outros autores [RYHÄNEN, 1999].

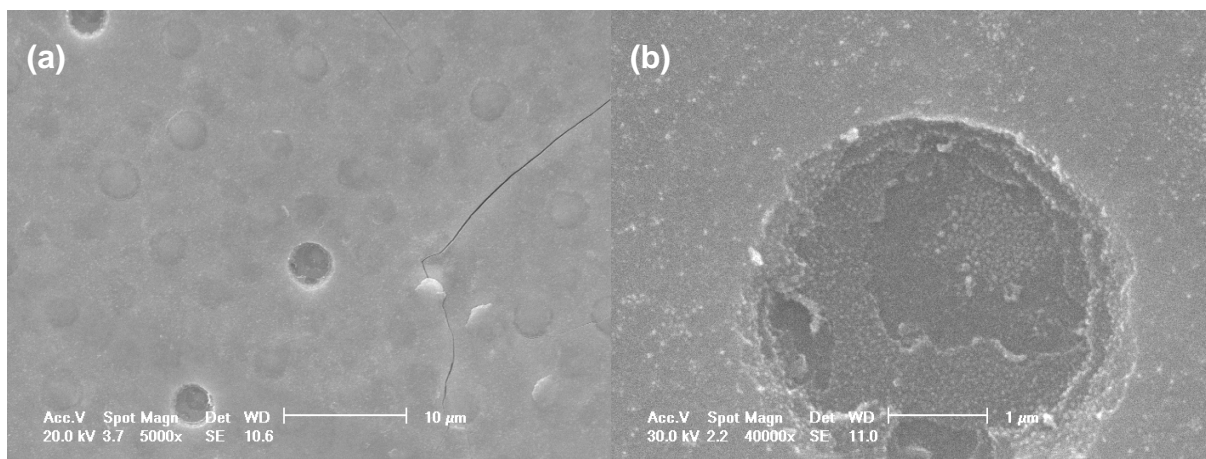


Figura 54 (a) Imagem superficial por MEV em modo SE do filme NiTi/NbTT560 após corrosão com magnificação de 5000x. (b) Detalhe de um dos buracos na superfície do filme em modo SE com magnificação de 40000x.

Essa perda de material deve-se ao fato do filme conter muitos defeitos e o alívio de tensões produzidas após o tratamento térmico dos filmes. Esses defeitos na superfície propiciaram um aumento na área de contato com a solução fisiológica, o que possibilitou uma perda maior na quantidade de elétrons em relação às demais amostras analisadas, então a formação das fases no filme aumentam a cinética do processo de corrosão. Análises de EDS que foram realizadas na superfície da amostra indicaram a presença de regiões parcialmente de-aderidas do filme NiTi/NbTT560.

4.3 Relação entre os filmes monolíticos e do tipo multicamada

Os filmes finos monolíticos e do tipo multicamada apresentaram comportamentos diferenciados de Corrosão e IHT, onde os resultados indicaram que os melhores resultados frente à corrosão foram obtidos para os filmes

monolíticos (NiTi), ao passo que os melhores resultados frente à técnica de IHT foram obtidos para os filmes finos do tipo multicamada (NiTi/Nb).

Os resultados de IHT mostraram que o processo de tratamento térmico propiciou uma diminuição significativa no Módulo de Elasticidade para ambos os grupos de amostras, entretanto, as amostras de NiTi/Nb apresentaram valores de 1,2% inferiores aos dos filmes de NiTi, o que é um resultado interessante do ponto de vista biomédico, pois estes filmes apresentam modo de elasticidade mais próximos ao do osso humano. A Tabela 12 apresenta os resultados de IHT para as famílias de filmes de NiTi e NiTi/Nb.

Tabela 12 Resultados de IHT para as famílias de filmes NiTi e NiTi/Nb.

Amostras	H [GPa]	erro	Y [GPa]	erro	$h_{\text{máx}}$ [nm]	erro
NiTi	11,56	0,42	137,05	3,73	90,17	1,35
NiTITT450	7,60	0,61	125,19	2,35	108,26	4,0
NiTITT560	4,16	0,42	102,05	3,44	149,85	8,08
NiTi/Nb	9,74	0,40	116,05	1,42	102,12	1,58
NiTi/NbTT450	5,57	0,21	105,73	4,52	129,49	2,25
NiTi/NbTT560	4,65	0,14	95,84	4,23	144,06	2,75

Os resultados de propriedades mecânicas não são conclusivos quanto à aplicabilidade desses materiais em implantes biomédicos. Portanto, é indispensável que esses materiais apresentem uma capacidade de passivação, além de que estes materiais devam apresentar pouca dissolução em meio fisiológico, ou seja, que estes materiais sejam mais estáveis.

O potencial de repouso mostrou que as amostras de NiTi/Nb e de NiTi/NbTT560 eram mais ativas na solução de NaCl 0,9%, o que mostra que o acréscimo de Nb no filme de NiTi aumenta a capacidade de passivação dos filmes

não tratados termicamente e compromete o desempenho frente a corrosão nos filmes com tratamento térmico devido a formação de NiNb_3 . O comportamento das famílias NiTi e NiTi/Nb é apresentado na Figura 55.

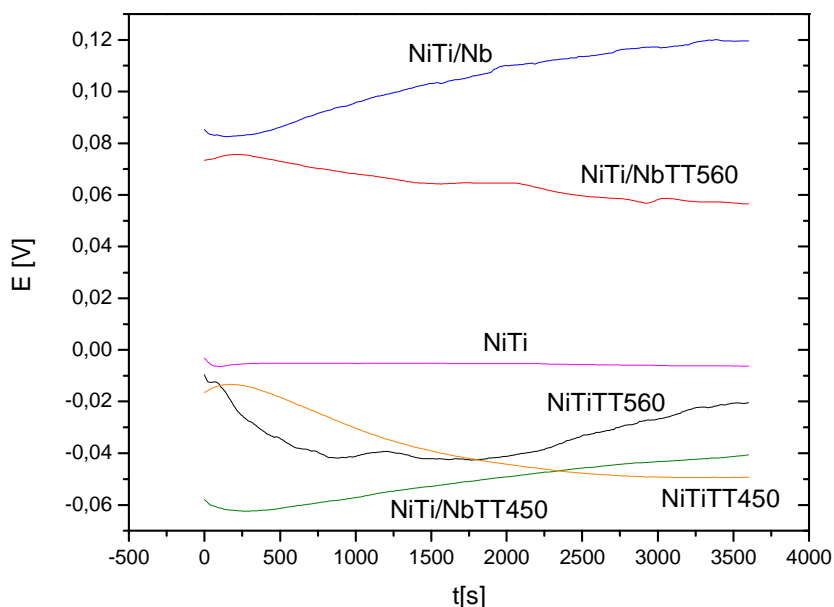


Figura 55 Comportamento frente ao Potencial de Repouso (E_0) das famílias de amostras NiTi e NiTi/Nb conforme ASTM F467.

A resposta do material frente à corrosão é dada pela quantidade de material que o filme perdeu por área, então os resultados de densidade de corrente apontam qual material apresenta as condições mais adequadas para aplicação em implantes biomédicos em conjunto com o potencial de repouso. Os filmes no estado amorfo apresentaram menor perda de material, o que já era esperado, pois não há grão definidos nesse arranjo. A Figura 56 mostra que o aumento na cristalinidade através dos tratamentos térmicos fez com que os filmes aumentassem sua área de contato, ou seja, a formação de pontos de tensão (contornos de grão) e trincas favorecendo a perda de material para a solução fisiológica. A amostra de NiTiTT450, que não apresentou arranjo cristalino, foi a amostra da família monolítica que teve a maior perda de material, devido basicamente aos defeitos superficiais criados pelo tratamento térmico, indicando que esta temperatura é insuficiente para estes filmes. Este fato fica evidente ao observarmos o comportamento da amostra NiTiTT560 que apresentou uma melhor performance frente a corrosão, mostrando

que a fase que permitiu obter o SME, obtida por esta técnica, possui potencial de aplicação prática.

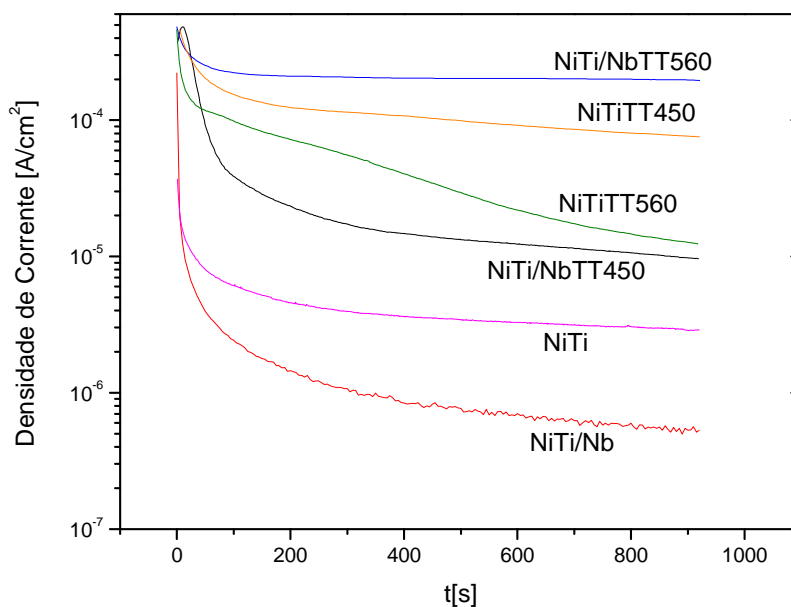


Figura 56 Densidade de Corrente para o Potencial de $E = +0,8$ V das famílias de amostras NiTi e NiTi/Nb conforme ASTM F467.

A amostra de NiTiTT560 foi a amostra que obteve o melhor resultado frente à formação da fase responsável pelo SME entre todas as amostras caracterizadas, este filme apresentou uma cristalinidade de 95,8 % que pode ter contribuído para a diminuição da densidade de corrente em relação aos outros filmes. A formação de trincas e de contorno de grão contribuíram para o aumento na corrente de dissolução em relação ao filme de NiTi como depositado. A Figura 57 apresenta os valores de densidade de corrente ao final dos testes de corrosão para todas as amostras analisadas.

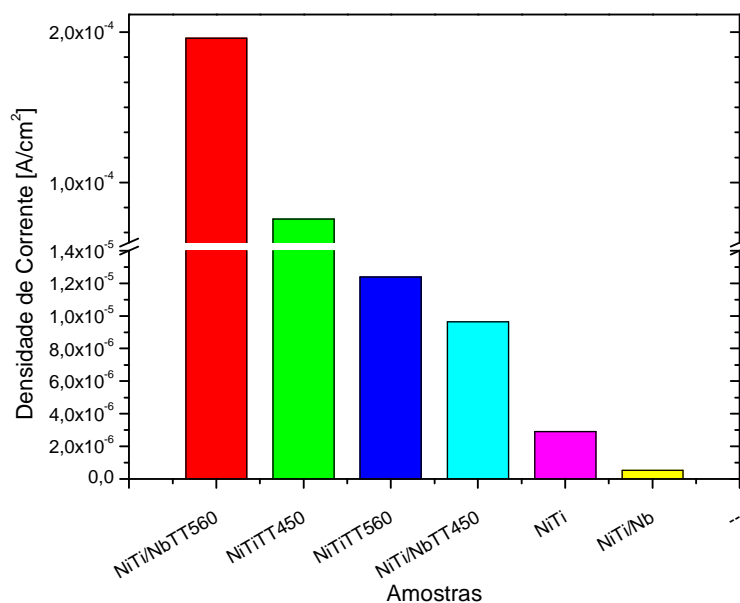


Figura 57 Gráfico dos valores final de Densidade de corrente para os grupos de família de amostras.

Os filmes do tipo multicamada de NiTi/Nb foram estudados devido à grande capacidade do elemento Nb se passivar e ser biocompatível e, conseqüentemente, deveria diminuir o processo de corrosão. Entretanto, isso ocorreu apenas para as amostras como depositadas e, ao contrário do que se esperava, a densidade de corrente foi muito maior para a amostra NiTi/NbTT560 do que para qualquer outra amostra da pesquisa. Isto pode ter ocorrido devido ao filme ter sido apenas cristalizado em 47,7 %, e pela possível formação de fases de NiNb que podem ter contribuído para a grande dissolução desse material no meio fisiológico.

A partir dos tratamentos térmicos é possível destacar que houve uma tendência de cristalização das amostras na temperatura de 450 °C, porém a baixa temperatura contribuiu para a não formação completa das fases o que influenciou nos resultados de corrosão, onde o início da cristalização resultou em uma grande corrente dissolução nas amostras monolíticas. Entretanto, o acréscimo de Nb propiciou a formação cristalina mesmo nessa faixa de temperatura diminuindo a corrente de dissolução para a amostra NiTi/NbTT450 em relação à amostra NiTiTT450.

O aumento de temperatura para 560 °C resultou num processo mais adequado, pois permitiu um aumento na cristalinidade em 95,8 % para a amostra monolítica, apresentando picos na região de formação das fases propícias ao surgimento da SME. Essa amostra apresentou a melhor resposta frente à corrosão sendo mais estável e menos ativa em meio fisiológico. Porém, o acréscimo de Nb nessa faixa de temperatura não contribuiu para a formação cristalina apresentando 47,67 % de cristalização do material.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

É possível depositar filmes finos de NiTi pela técnica de *magnetron sputtering* com efeito de memória de forma desde que um processo de tratamento térmico seja realizado posteriormente.

A temperatura de 560 °C propiciou o surgimento das fases B2, B19' e Ni₄Ti₃ responsáveis pelo SME, apresentando cristalinidade superior a 95 % nas amostras monolíticas. Este revestimento apresentou os melhores resultados de resistência à corrosão e propriedades mecânicas.

Nos filmes monolíticos a temperatura de 450 °C não foi suficiente para produzir a formação das fases necessárias para a o aparecimento do efeito de memória de forma, porém nos filmes acrescidos de Nb a cristalinidade obtida foi de acima de 42 %, indicando que o Nb foi um catalisador para a formação dessas fases.

Contudo, com o tratamento a 560°C das amostras com tendo Nb propiciou a formação de uma fase NiNb₃ que é mais reativa em solução fisiológica, resultando numa maior corrente de dissolução entre todas as amostras estudadas.

Os resultados de propriedades mecânicas mostraram que após os tratamentos os filmes apresentaram uma diminuição em 17 % nos valores de módulo de elasticidade.

Em relação ao objetivo principal deste trabalho, de acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que existe a possibilidade de se utilizar os revestimentos produzidos em aplicações práticas, como implantes biomédicos.

Como continuidade deste trabalho pretende-se:

- avaliar as transições de fase dos revestimentos obtidos através da técnica de DSC (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*). A fim de observar os tipos de transições de fase possíveis e, por conseguinte, observar que tipos de efeito competem nos grãos formados, o efeito de memória de forma de duas vias (TWSME) ou o efeito de memória de forma de uma via.
- estudar a influência de outros catalisadores na formação das fases do SME, e nas temperaturas de cristalização;
- estudar novos processos de tratamento térmico;
- estudar quais dos efeitos de memória de forma são mais adequados para a aplicação em implantes biomédicos.
- avaliar a biocompatibilidade *in vitro* dos filmes depositados, de forma que seja possível estudar a biocompatibilidade desses revestimentos *in vivo*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLANDO, E. Estudo de técnicas de indentação dinâmica para avaliação de materiais na região de nano e microdureza. **Dissertação de Mestrado**, Porto Alegre, 172 p, 2001.

BLANDO, E. Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super-rede de dureza. **Tese Doutorado**, Porto Alegre, 134 p, 2005.

BIOMED. Disponível em: <biomed.brown.edu/.../Hand_Prosthetics/dextra.jpg>
Acesso em: 20 janeiro de 2007.

BOTTERILL, NICHOLAS W., GRANT, DAVID M. Novel micro-thermal characterisation of thin film NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 378, p. 424–428, 2004.

BRAZ FERNANDES, F.M., MARTINS, R., NOGUEIRA, M.T., SILVA, R.J.C., NUNES, P., COSTA, D., FERREIRA, I., MARTINS, R. Structural characterization of NiTi thin film shape memory alloys. **Sensor Actuators A**. v. 99, p. 55-58, 2002.

BRUNDLE, C. RICHARD, EVANS JR., CHARLES , WILSON, SHAM. Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films. Pág 85-98 – 198-213.1992.

CALLISTER, WILLIAM D., Materials Science and Engineering: An Introduction, **John Wiley & Sons**, 4°ed., 852 p, USA, 1997.

FANCIO, E. Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de raios x. **Dissertação de Mestrado**. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**. São Paulo. 1999.

FEIL, A. F., Deposição e caracterização de filmes finos de tio formados por dc magnetron sputtering reativo: transição estrutural; Porto Alegre, 2006, 173 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais)**, PUCRS.

FREUND, L. B. AND SURESH, S., Thin Film materials: stress, defect formation and surface evolution, UK: **Cambridge University Press**, 750 p., 2003.

FUKUDA, T., KAKESHITA, T., HOUJOH, H., SHIRAISHI, S., SABURI, T. Electronic structure and stability of intermetallic compounds in the Ti–Ni System. **Materials Science and Engineering A.** v. 273–275, p. 166–169, 1999.

GARAY, J.E. ANSEMI-TAMBURINI, U. MUNIR, Z.A. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni–Ti system by current effects. **Acta Materialia.** v. 51, p. 4487–4495, maio 2003.

G FAN, WEI CHEN, S. YANG, J. ZHU, X. REN, K. OTSUKA. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys. **Acta Materialia** 52 (2004) p.4351–4362.

He XM, Rong LJ, Yan DS, et al. TiNiNb wide hysteresis shape memory alloy with low niobium content. **Materials Science Engineering A** 2004;371:193–7.

HO, KEN K., MOHANCHANDRA K.P., CARMAN, GREGORY P. Examination of the sputtering profile of NiTi under target heating conditions. **Thin Solid Films.** v. 413, p. 1-7, março 2002.

HÜBLER, R, L. Alberts and G. K. Wolf, The dependence of hardness and corrosion protection power of ion- beam-assisted deposition TiN coatings on the ion beam impact angle. **Surface and Coatings Technology**, Volume 60, 549-555, 1993.

HÜBLER, R. Revestimentos Protetores com Filmes Finos de TiN e Multicamadas de Ti/TiN. Porto Alegre, 1994. 201f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, UFRGS, 1994.

HÜBLER, R., Ion Beam Mixing of Ti-TiN Multilayers for Tribological and Corrosion Protection. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research**, Volumes 175-177, 630-636 2001.

HÜBLER*, R., Cozza, A., Marcondes, T. L., Souza, R. B., Fiori, F. F., Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films **Surface and Coatings Technology**, Volumes 142-144, 1078-1083, 2001.

INFOMET. Disponível em:
<http://www.infomet.com.br/diagramas_fases_vista.php?id_diagrama=351>. Acesso em: 31 julho 2006.

ISO 14577, Metalic Materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method, 2002.

KRELING, A., FERNANDES, J. A., VARGAS, A. L. M., FEIL, A. F., JACOBSEN, S. D., BLANDO, E., HÜBLER, R. Estudo da relação entre a profundidade de penetração e a espessura total de revestimentos em testes instrumentados de dureza. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, 2006.

LEHNERT, T., GRIMMER, H., BÖNI, P., HORISBERGER, M. and GOTTHARDT, R. Characterization of shape-memory alloy thin films made up from sputter-deposited Ni/Ti multilayers. **Acta Materialia.** v. 48, p. 4065-4071, junho 2000.

MARCONDES, T. L., Deposição de Filmes Finos do Tipo Multicamada e sua Caracterização por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e Difração de Raios X (DRX); Porto Alegre, 2003, 92 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais)**, PUCRS.

MARTINS, R.M.S., SCHELL, N., SILVA, R.J.C., BRAZ FERNANDES, F.M. Structural in situ studies of shape memory alloy (SMA) Ni–Ti thin films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.** v. 238, p. 319–322, agosto 2005.

MATSUMOTO, HITOSHI, ABE, HIROSHI, MORIKAWA, YUKI. Two-stage transformation of aluminum-containing NiTi. **Physica B.** v. 322, p. 24–30, 2002.

MENG X. L., CHEN F., CAI W, et al. Two-way shape memory effect and its stability in Ti–Ni–Nb wide hysteresis shape memory alloy. **Materials Transformation** 2006; 47: 724–7

MIM. Disponível em: <www.ifam.fraunhofer.de/2801/pulverttechnologie> Acesso em: 20 de janeiro de 2007.

MUSIL, J., Hard and superhard nanocomposite coatings, **Surface and Coatings Technology** 125 (2000) 322-330.

NÓVOA X. R., MARTIN-BIEDMAB, VARELA-PATINO P.,COLLAZO A., MACIAS-LUACES A., CANTATORE G., PEREZ M.C.,MAGAN- MUNOZ F. The corrosion of nickel–titanium rotary endodontic instruments in sodium hypochlorite. **International Endodontic Journal** , 40, 36–44, 2007.

OTSUKA, K., REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. **Progress in Materials Science.** v. 50, p. 511-678, 2005.

PARK, JOON BU. Biomaterials Science and Engineering. Plenum Press. New York, 3ª Ed. Capítulo 8; p.193-233; 1990.

PRYMAKA, O., KLOCKE, A, KAHL-NIEKE, B., EPPLE, M.. Fatigue of orthodontic nickel–titanium (NiTi) wires in different fluids under constant mechanical stress. **Materials Science and Engineering A.** v. 378, p. 110–114, 2004.

RAMANATHAN, L. Corrosão ao seu Controle, ed. **Hemus**, São Paulo, 1984.

RYHÄNEN, JORMA. Biocompatibility Evaluation of Nickel-Titanium Shape Memory Metal Alloy. <[herkules.oulu.fi/isbn9514252217/ isbn9514252217.pdf](http://herkules.oulu.fi/isbn9514252217/isbn9514252217.pdf)>.Oulu University Library, Oulu; 1999.

SHEVCHENKO, N., PHAM, M.-T., MAITZ, M.F. Studies of surface modified NiTi alloy. **Applied Surface Science.** v. 235, p. 126–131, junho 2004.

SOMSEN, CH., ZÄHRES, H., KÄSTNER, J., WASSERMANN, E.F., KAKESHITA T. SABURI, T.. Influence of thermal annealing on the martensitic transitions in Ni–Ti shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A.** 273–275, p. 310–314, 1999.

TEIXEIRA, S.R. Interdifusão e Reação em Bicamadas de Filmes Finos de Fe – Al Submetidas a Tratamento Térmico em Alto Vácuo. **Tese de Doutorado em Ciências**, Porto Alegre, (1989) 163p.

TEPPER, T, et al. Allotropic phase formation in Ti/Zr multilayers **Materials Letters**, Volume 35, 1-2, (1998), 100-107

TENTARDINI, E. K., TiN structural modifications induced by bias voltage in a new dynamic controlled magnetron sputtering apparatus, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Volumes 175-177, April 2001, Pages 626-629

TENTARDINI, E. K., Construção de um equipamento de deposição tipo magnetron sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos, Porto Alegre, 2000, 120 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)**, PUCRS.

X. REN, N. MIURA, J. ZHANG, K. OTSUKA, K. TANAKA, M. KOIWA, T. SUZUKI, YU. I. CHUMLYAKOV, M. ASAI. A comparative study of elastic constants of Ti–Ni-based alloys prior to martensitic transformation. **Materials Science and Engineering A** 312 (2001) p.196–206.

YASHAR, P. C. AND SPROUL, W. D., Nanometer scale multilayered hard coatings. *Vacuum* 55 (1999) 179-190.

WANG L. M., MENG X. L., CAI W., et al. Two-way shape memory effect in a Ti–Ni–Nb shape memory alloy with wide hysteresis. **Journal of Materials Science Technology** 2001;17: 13–4

ZHAO LC, CAI W, ZHENG YF. Microstructural evolution and deformation micromechanism of cold-deformed TiNi-based alloys. **Materials Science Forum** 2001;394–395:185–92.

