

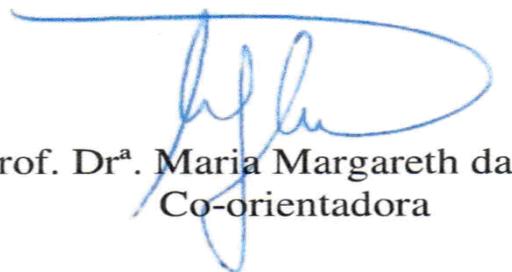
Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

**Eliene Nogueira de Camargo**

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA Ni-Ti COM  
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA POR IMPLANTAÇÃO  
IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

  
Prof. Dr. Jorge Otubo  
Orientador

  
Prof. Dr.ª. Maria Margareth da Silva  
Co-orientadora

Prof. Dr. Celso Massaki Hirata  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

Divisão Biblioteca Central do ITA / CTA

Camargo, Eliene Nogueira de

Modificação da Superfície da Liga Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma por Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio/ Eliene Nogueira de Camargo.

São José dos Campos, 2010.

Número de folhas no formato 87f.

Tese de mestrado – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2010. Orientador: Prof. Dr. Jorge Otubo.

1. Liga Ni-Ti. 2. Modificação de Superfície. 3. Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio. I. Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Engenharia Mecânica. II. Modificação da Superfície da Liga Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma por Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio.

**REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

CAMARGO, Eliene Nogueira de. **Modificação da Superfície da Liga Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma por Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio**. 2010. 87 folhas. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

**CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Eliene Nogueira de Camargo.

TÍTULO DO TRABALHO: Modificação de Superfície da Liga Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma por Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese de Mestrado / 2010.

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a sua autorização do autor.

---

Eliene Nogueira de Camargo

Avenida Cassiano Ricardo, 761 – Apto 75 – Parque Aquarius.

CEP: 12240-540

São José dos Campos - SP.

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA Ni-Ti COM  
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA POR IMPLANTAÇÃO  
IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA DE NITROGÊNIO**

**Eliene Nogueira de Camargo**

Composição da Banca Examinadora:

Prof.	Dr. Carlos de Moura Neto	Presidente
Prof.	Dr. Jorge Otubo	Orientador
Prof <sup>a</sup> .	Dra. Maria Margareth da Silva	Co-orientadora
Prof.	Dr. Mario Ueda	Membro Interno
Prof <sup>a</sup> .	Dra. Sandra Giacomini Schneider	Membro Externo - EEL

**ITA**

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais por tudo que eles representam na minha vida. À minha avó Íbis e avô José Nogueira, em memória, pela convivência e sabedoria.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar presente na minha vida, proporcionando sempre coisas boas.

Aos meus pais, Marco Antônio e Maria Helena, por me ensinarem e guiarem por toda a minha caminhada pessoal e profissional. Ao Douglas por me ajudar nas horas que precisei passando carinho, confiança e amor, não medindo esforços para que todos os objetivos do meu trabalho fossem atingidos.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida. Processo 133963/2008-0.

Ao Eng. Odair Doná Rigo pela produção dos lingotes utilizados nesse trabalho.

Ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) pela produção do lingote VIM 47.

A FAPESP, processo 00/09730-1 pela infra-estrutura e fornecimento de material.

A FINEP, PRO-INFRA, ao CNPq Universal, processo 473612/2006-2 e a AEB que apóiam este projeto.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), por oferecer condições para que o trabalho fosse executado.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela utilização do sistema IIP, onde foram realizadas as implantações das amostras e aos funcionários que me auxiliaram no preparo dos ensaios e caracterizações.

Aos meus orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Margareth da Silva e Prof. Dr. Jorge Otubo, não somente pela orientação e execução deste trabalho, mas também pela amizade e confiança.

Ao Prof. Dr. Mario Ueda, do Laboratório Associado de Plasma - LAP, pela atenção, receptividade e auxílio durante os ensaios.

Ao grupo IIP do INPE, pelo apoio e auxílio na realização dos ensaios.

A M.C Carina Barros de Melo, pelos ensaios e análises dos ensaios de desgaste em pino-sobre-disco.

A todos os técnicos do IEM-O do ITA, pela confecção dos porta-amostras.

Ao Prof. Dr. Helfried Reuther do - Institute of Ion Beam Physics and Materials Research – Germany - pelas caracterizações por AES.

Ao Prof. Dr. Luc Pichon do - Laboratoire de Métallurgie Physique, Université de Poitiers – France - pelas caracterizações por GDOS.

Aos meus amigos e amigas, principalmente Osmar, Galeno, André, Heide e Karine, que me incentivaram e apoiaram durante a execução deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse executado.

## RESUMO

As ligas Ni-Ti com efeito de memória de forma possuem aplicações em diversas áreas por apresentarem boa resistência à fadiga e a corrosão. É um material promissor na área biomédica devido às propriedades de efeito de memória de forma e superelasticidade. Uma possibilidade para melhorar as propriedades tribológicas e a biocompatibilidade desse material é a modificação superficial através do processo de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio (IIIP-N). Os materiais utilizados neste trabalho são as ligas Ti-49,93 at.% Ni, denominado VIM 47, e Ti-49,42 at.% Ni, denominado VIM 40. O processo IIIP-N foi realizado em baixa e alta temperatura. Para o material VIM 47, foram realizadas implantação em duas condições: no material fundido e em amostras solubilizadas a 900°C durante 30 minutos. A implantação foi realizada em temperaturas menores que 250°C e 320°C. Para o material VIM 40, trabalhou-se apenas com amostras forjadas, sendo realizada IIIP-N em temperaturas menor que 250°C, 290°C e 560°C. A técnica de espectroscopia Auger confirma a presença de nitreto de titânio nas superfícies das amostras, apresentando como melhor resultado na liga VIM 47 a amostra implantada a 320°C com espessura próxima a 400 nm, duas vezes superior à camada da amostra fundida implantada na mesma condição experimental. A liga VIM 40 apresenta como melhor resultado a camada com espessura de 150 nm medida por espectroscopia óptica por descarga glow na amostra implantada a 560°C, três vezes superior à amostra implantada na temperatura menor que 250°C. Nas análises de desgaste pino-sobre-disco, mostrou que o coeficiente de atrito diminui significativamente com a IIIP-N. O melhor resultado foi apresentado pela amostra VIM 40, implantada a 560°C, com coeficiente de atrito em torno de 0,1, resultado este oito vezes inferior comparado com a amostra de referência.

## ABSTRACT

The Ni-Ti alloys with shape memory effect have applications in several areas due to their good resistance to fatigue and corrosion. It is a promising biomedical material taking into account shape memory effect and superelasticity. One possibility to improve the tribological properties and biocompatibility of this material is the surface modification through the process of nitrogen plasma immersion ion implantation (N-PIII). The materials used in this work are the Ti-49.93 at.% Ni, nominated VIM 47 and Ti-49.42 at.% Ni, nominated VIM 40. The process IIP-N was conducted in low and high temperature. For VIM 47 was implanted in two conditions: as cast material and in solution treated at 900°C for 30 minutes. The implantation was performed at temperatures lower than 250°C and 320°C. For VIM 40, they were implanted only in a hot forged condition at temperatures lower than 250°C, 290°C and 560°C. The Auger spectroscopy confirms the presence of titanium nitride on the surfaces of the samples showing the best result in the VIM 47 sample implanted at 320°C with a implanted thickness of 400 nm, twice the layer of the as cast sample implanted in the same condition. The VIM 40, presented as the best result the layer thickness of 150 nm measured by GDOS (Glow Discharge Optical Spectroscopy) implanted at 560°C, three times higher than that implanted at temperature lower than 250°C.

The pin-on-disc test showed that the friction coefficient decreases significantly after N-PIII. The best result was shown by VIM 40 sample, implanted at 560 ° C, with a coefficient of friction around 0.1, resulting eight times lower compared to the reference sample.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação esquemática do processo de deformação associada com EMF [18,21].....	5
Figura 2.2 Modelo simplificado da transformação martensítica. Adaptado de [22]. .....	7
Figura 2.3 Transformações em ligas a base de Ni-Ti. Adaptado de [23]. .....	9
Figura 2.4. Diagrama de equilíbrio de fases da liga Ni-Ti [23]. .....	11
Figura 2.5 Esquema simplificado do sistema <i>pin-on-disk</i> [14, 32]. .....	18
Figura 3.1 (a) lixadeira manual e (b) politriz. Pertencentes ao Laboratório de Metalografia do ITA.....	20
Figura 3.2 Diagrama esquemático do IIP [13,14]. .....	21
Figura 3.3 Diagrama esquemático do sistema IIP-N com sistema de aquecimento com filamento [14]. .....	22
Figura 3.4 Ilustração dos equipamentos que constituem o IIP (Cortesia INPE/LAP). .....	23
Figura 3.5 Foto do pulsador de alta tensão RUP-4 (Cortesia INPE/LAP). .....	23
Figura 3.6 (a) porta-amostra, (b) porta-amostra preparado com as amostras, (c) fixação do porta amostra no interior da câmara, (d) câmara com o porta amostra fixado, (e) IIP-N em funcionamento e (f) IIP-N sendo monitorado através do pirômetro óptico (Cortesia INPE/LAP). .....	25
Figura 3.7 Câmara durante o processo IIP na primeira etapa de tratamento (Cortesia INPE/LAP). .....	26
Figura 3.8 (a) câmara com a parte externa do filamento de tungstênio e (b) IIP em funcionamento. ....	29
Figura 3.9 Difratorômetro de raios-X de Alta Resolução Philips X'Pert MRD do LAS/INPE. .	31
Figura 3.10 Microscópio Óptico da Marca Carl Zeiss com aquisição de imagens do Laboratório de Microscopia do Instituto Tecnológico de Aeronáutica. ....	32
Figura 3.11 Tribômetro CSM-Instruments <i>Pin-on-disk</i> existente no LAP/INPE [32]. .....	34
Figura 3.12 Perfilômetro Alpha-Step 500 da Tencor [32]. .....	36
Figura 4.1 Análise por AES da amostra BF1 tratada por IIP a temperatura < 250°C, tensão 10 kV, durante 120 minutos. ....	37
Figura 4.2 Análise por AES da amostra BF2 tratada por IIP a 320°C, tensão 16 kV, durante 120 minutos. ....	38

Figura 4.3 Análise por AES da amostra TT1 tratada por IIP a < 250°C, tensão 10 kV, durante 120 minutos. ....	39
Figura 4.4 Análise por AES da amostra TT2 tratada por IIP a 320°C, tensão 16 kV, durante 120 minutos. ....	40
Figura 4.5 Análise por AES da amostra A tratada por IIP a <250°C, tensão 11 kV, durante 120 minutos. ....	41
Figura 4.6 Análise por AES da amostra B tratada por IIP a 290°C, tensão 11 kV, durante 120 minutos. ....	42
Figura 4.7 Análise por GDOS da amostra tratada a 560°C, 5kV, 60 minutos. ....	43
Figura 4.8 Análise por EDS da amostra BF2, implantação em temperatura: 320°C, tensão: 16 kV, tempo: 120 minutos. ....	45
Figura 4.9 Análise por EDS da amostra TT2, implantação em temperatura: 320°C, tensão: 16 kV, tempo: 120 minutos. ....	45
Figura 4.10 Análise por EDS da amostra de referência da liga VIM 40. ....	46
Figura 4.11 Análise por EDS da amostra A, implantação em temperatura: <250°C, tensão: 11 kV, tempo: 120 minutos. ....	47
Figura 4.12 Análise por EDS da amostra B, implantação em temperatura: 290°C, tensão: 10 kV, tempo: 120 minutos. ....	47
Figura 4.13 Análise por EDS da amostra C, implantação em temperatura: 560°C, tensão: 5 kV, tempo: 60 minutos. ....	48
Figura 4.14 Difrátogramas (XRD) das amostras fundida e solubilizada sem implantação iônica. ....	49
Figura 4.15 Difrátogramas (XRD) das amostra fundida (BF2) e solubilizada (TT2) implantadas a temperatura de 320°C, com voltagem de 16 kV durante 120 minutos. ....	50
Figura 4.16 Resultados de coeficiente de atrito versus número de voltas na liga VIM47 em amostras fundidas e solubilizadas em ambas as condições experimentais IIP-N. ....	51
Figura 4.17 Perfis da trilha de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco. (a) amostra BF1 (temperatura: <250°C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (b) amostra BF2 (temperatura: 320°C, voltagem: 16 kV, tempo: 120 minutos), (c) TT1 (temperatura: <250°C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra TT2 (temperatura: 320°C, voltagem: 16 kV, tempo: 120 minutos). ....	52
Figura 4.18 Micrografia das trilhas de desgaste das amostras submetidas a ensaio pino-sobre-disco. (a) amostra BF 1 (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (b) amostra BF2 (temperatura: 320 °C, voltagem: 16 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra TT1 (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra TT2 (temperatura: 320 °C, voltagem: 15 kV, tempo: 120 minutos). ....	54

Figura 4.19 Ensaio pino-sobre-disco da liga VIM 40 com carga de 2 N. ....	55
Figura 4.20 Ensaio pino-sobre-disco da liga VIM 40 com sobre carga de 4 N.....	56
Figura 4.21 Perfis da trilha de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco sobre carga de 2 N: (a) amostra de referência, (b) amostra A (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra B (temperatura: 290 °C, voltagem: 11 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra C (temperatura: 560 °C, voltagem: 5 kV, tempo: 60 minutos).....	57
Figura 4.22 Perfis da trilha de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco sobre carga de 4 N. (a) amostra de referência, (b) amostra A (temperatura: < 250 °C, voltagem: 11 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra B (temperatura: 290 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra C (temperatura: 560 °C, voltagem: 5 kV, tempo: 60 minutos).....	59
Figura 4.23 Micrografia das trilhas de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco sobre carga de 2 N. (a) amostra de referência, (b) amostra A (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra B (temperatura: 290 °C, voltagem: 11 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra C (temperatura: 560 °C, voltagem: 5 kV, tempo: 60 minutos).....	60
Figura 4.24 Micrografia das trilhas de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco sobre carga de 4 N. (a) amostra de referência, (b) amostra A (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra B (temperatura: 290 °C, voltagem: 11 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra C (temperatura: 560 °C, voltagem: 5 kV, tempo: 60 minutos).....	61
Figura 4.25 Curva DSC da amostras de referencia amostra de referência, amostra B (290°C, 11 kV, 120 minutos) e amostra C (560 °C, 5 kV, 60 minutos) da liga VIM 40. Em (a) temperatura de transformação austenítica no aquecimento e em (b) temperatura da transformação martensítica no resfriamento.....	65

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1 Composição química das ligas VIM 47 e 40 e as respectivas temperaturas de transformação (Comunicação pessoal, J. Otubo). .....	19
Tabela 3.2 Condições experimentais durante o processo IIP para a liga VIM 47. ....	27
Tabela 3.3 Condições experimentais durante o processo IIP para a liga VIM 40. ....	27
Tabela 3.4 Massas das amostras em análise por CVD. ....	33
Tabela 4.1 Resultados de volume perdido e taxa de desgaste das amostras da liga VIM 47 submetidas à teste pino-sobre-disco. ....	53
Tabela 4.2 Resultados de volume perdido e taxa de desgaste das amostras submetidas a teste em pino-sobre-disco com carga de 2 N. ....	58
Tabela 4.3 Resultados de volume perdido e taxa de desgaste das amostras submetidas a teste em pino-sobre-disco sobre carga de 4 N. ....	58

**LISTA DE ABRAVIATURAS E SIGLAS**

A	Amostra retirada da liga VIM 40 implantada na 1° condição experimental em temperatura menor que 250°C, tensão de 10kV, tempo de 120 minutos
AES	“Auger Electron Spectroscopy” (Espectroscopia de Elétrons Auger)
AFM	“Atomic Force Microscopy” (Microscopia de Força Atômica)
ASTM	American Society for Testing and Materials
A <sub>f</sub>	Temperatura de fim da transformação martensítica reversa
A <sub>i</sub>	Temperatura de início da transformação martensítica reversa
A <sub>p</sub>	Temperatura de pico da transformação martensítica reversa
B	Amostra retirada da liga VIM 40 implantada na 2° condição experimental em temperatura de 290°C, tensão de 11kV, tempo de 120 minutos
B19	Fase martensítica de estrutura ortorrômbica
B19'	Fase martensítica de estrutura monoclinica
B2	Fase matriz (austenítica) de estrutura cúbica simples
BF1	Amostra retirada da liga VIM 47 implantada na 1° condição experimental em temperatura menor que 250°C, tensão de 10kV, tempo de 120 minutos
BF2	Amostra retirada da liga VIM 47 implantada na 2° condição experimental em temperatura de 320°C, tensão de 16kV, tempo de 120 minutos
C	Amostra retirada da liga VIM 40 implantada na 3° condição experimental em temperatura de 560°C, tensão de 5kV, tempo de 60 minutos
CCC	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
DSC	“Differential Scanning Calorimetry” (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDX	“Energy Dispersive Spectroscopy” (Espectroscopia por Dispersão de Energia)
EMF	Efeito de Memória de Forma
GDOS	“Glow Discharge Optical Spectroscopy” (Espectroscopia por Emissão Óptica Luminescente)
IIP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
IIP-N	Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio
K	Coefficiente de desgaste mm <sup>3</sup> /N.m

L	Carga aplicada durante o ensaio de desgaste em Newton
LAP-INPE	Laboratório Associado ao Plasma – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
$M_d$	Temperatura máxima acima de $A_f$ em que a martensita pode ser induzida por tensão mecânica
$M_f$	Temperatura de fim de transformação martensítica direta
$M_i$	Temperatura de início da transformação martensítica direta
$M_p$	Temperatura de pico da transformação martensítica direta
Ni-Ti	Níquel-Titânio
NP	Nitretação a Plasma
PIII	“Plasma Immersion Ion Implantation” (Implantação Iônica por Imersão em Plasma)
r	Raio do pino para ensaio de desgaste pino-sobre-disco
R	Raio da trilha de desgaste
$R_f$	Temperatura de fim da transformação da fase R
$R_i$	Temperatura de início da transformação da fase R
TiN	Nitreto de titânio
TM	Transformação Martensítica
TT1	Amostra solubilizada a 900°C por 30 minutos retirada da liga VIM 47 implantada na 1ª condição experimental em temperatura menor que 250°C, tensão de 10kV, tempo de 120 minutos
TT2	Amostra solubilizada a 900°C por 30 minutos retirada da liga VIM 47 implantada na 2ª condição experimental em temperatura de 320°C, tensão de 16kV, tempo de 120 minutos
V	Volume perdido durante o ensaio de desgaste pino-sobre-disco
VIM	“Vacuum Induction Melting” (Fusão por Indução a Vácuo)
XRD	“X-Ray Diffraction” (Difração de raios X)

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>v</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ABRAVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>xv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 Objetivos Gerais .....	2
1.1.1 Objetivos Específicos .....	2
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1 Ligas com Efeito de Memória de Forma .....	3
2.2 Efeito de Memória de forma.....	3
2.2.1 Mecanismo do efeito de memória de forma .....	4
2.3 Transformações Martensíticas .....	6
2.3.1 Transformação Martensítica na Liga Ni-Ti .....	8
2.4 A Liga Ni-Ti .....	9
2.4.1 Características Fundamentais da Liga Ni-Ti .....	10
2.4.2 Diagrama de Equilíbrio de Fases do Sistema Ni-Ti .....	11
2.5 Tratamento de Superfície Assistidos por Plasma .....	12
2.5.1 Definição de Plasma .....	12
2.5.2 Processos assistidos a Plasma.....	13
2.5.3 Implantação iônica por imersão em plasma (IIP).....	13
2.5.4 Modificação de Superfície na liga Ni-Ti .....	15
2.6 Ensaio de Desgaste .....	17

2.6.1	Fator de atrito .....	17
2.6.2	Ensaio pino-sobre-disco ( <i>pin-on-disk</i> ) .....	17
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>19</b>
3.1	Material de Partida.....	19
3.1.1	Preparação dos corpos de prova .....	20
3.2	Tratamento superficial por IIP-N .....	21
3.2.1	Preparação do sistema IIP para execução do ensaio .....	24
3.3	Técnicas de Caracterização das Superfícies Tratadas .....	29
3.3.1	Análise por Espectroscopia de Elétrons Auger .....	29
3.3.2	Espectroscopia Óptica por Descarga Glow .....	30
3.3.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva .....	30
3.3.4	Difração de raios X.....	30
3.3.5	Microscopia Óptica – MO .....	31
3.3.6	Calorimetria Diferencial de Varredura – CDV.....	32
3.3.7	Ensaio pino-sobre-disco .....	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>37</b>
4.1	Análise da Camada Implantada .....	37
4.2	Análise dos elementos existentes na superfície após IIP-N.....	44
4.3	Análise dos Compostos Formados após IIP-N.....	48
4.4	Ensaio de Desgaste .....	50
4.5	Análise dos Picos de Transformação Martensítica.....	63
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>67</b>
6.1.1	Participações em Congressos.....	67
<b>7</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas de Ni-Ti com efeito de memória de forma (EMF), conhecidas desde a década de 70, possuem aplicações em diversas áreas como: naval, aeronáutica, nuclear, automobilística, robótica, médica, entre outras [1-5]. São ligas que apresentam ótima resistência a fadiga e a corrosão e uma recuperação de forma de até 8% [6,7]. No caso de aplicações médicas, alguns estudos apontam a possibilidade da liberação do elemento níquel no corpo humano acima de quantidade permitida, podendo ocasionar rejeições e principalmente inflamações em pacientes, decorrentes da contaminação [8-10].

Uma possibilidade para reduzir a liberação do níquel e melhorar as propriedades tribológicas deste material é a modificação da superfície pela técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio (IIIP-N) [5].

A Implantação Iônica por Imersão em Plasma é uma técnica, desenvolvida na década de 80, que consiste na modificação da superfície do material, melhorando as propriedades tribológicas por meio de modificações químicas e estruturais alterando a taxa de crescimento de óxidos podendo resultar na formação de nitretos na liga implantada [11]. Este processo apresenta algumas vantagens em relação à nitretação convencional como: ausência de camada branca, implantação tridimensional em peças, tempo reduzido de tratamento, inexistência de mudanças dimensionais significativas e operações em temperaturas baixas. Além disso, é um processo limpo sem a geração de resíduos tóxicos como ocorre em nitretação por sais ou gás de amônia [12-14].

Este trabalho é direcionado ao estudo da modificação da superfície na liga Ni-Ti com efeito de memória de forma empregando a da técnica IIIP-N.

## **1.1 Objetivos Gerais**

Estudar a modificação da superfície na liga Ni-Ti através da técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio (IIIP-N) em diferentes condições experimentais, variando-se o tempo, a tensão e a temperatura de implantação.

### **1.1.1 Objetivos Específicos**

- Realizar a Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio (IIIP-N) na liga Ni-Ti variando-se temperatura, tensão e tempo.
- Avaliar a superfície modificada pelo tratamento através das técnicas de espectroscopia por elétrons Auger (AES), espectroscopia por emissão óptica luminescente (GDOS), difração de raios X (XRD), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e calorimetria diferencial de varredura (CDV).
- Realizar testes de desgaste utilizando o método pino-sobre-disco.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo apresenta-se a base teórica dos aspectos que embasam o trabalho experimental. Os detalhes podem ser encontrados nas referências citadas.

### **2.1 Ligas com Efeito de Memória de Forma**

As ligas com efeito de memória de forma (LEMF) estão entre os materiais mais promissores, em termos de engenharia do futuro, tendo possíveis aplicações em várias áreas tecnológicas e biomédicas criando grande demanda por pesquisas que ampliam os campos de atuação destes materiais [15,16]. Esses materiais constituem um grupo único de ligas que possuem capacidade de recuperar a forma após sofrerem deformações. Em baixas temperaturas elas podem ser aparentemente deformadas plasticamente, mas esta deformação pode ser recuperada por meio de aquecimento acima de uma determinada temperatura crítica (efeito de memória de forma). Outras importantes características destes materiais incluem a alta capacidade de amortecimento de vibrações mecânicas e grande recuperação elástica não linear (superelasticidade) [17].

### **2.2 Efeito de Memória de forma**

A maior parte dos materiais metálicos apresenta um comportamento elástico no qual, dentro de certos limites, a deformação causada é proporcional à força aplicada. Se a força excede um determinado limite, ela provoca uma deformação permanente no material metálico. O efeito de memória de forma (EMF) ocorre quando a liga, após sofrer deformação, é capaz de recuperar completamente sua forma original por aquecimento em uma determinada temperatura [18-20].

O EMF pode ser definido como a capacidade de certos materiais voltarem ao estado ou a forma original com o aquecimento em temperaturas acima de  $A_f$  (temperatura de fim da transformação martensita reversa) após serem deformados plasticamente no estado martensítico [19].

Se o material somente recuperar sua deformação após o aquecimento, então o fenômeno é referido como de simples sentido ou unidirecional. Se o material oscilar entre formas previamente definidas a alta e baixa temperatura então o fenômeno é referido como de duplo sentido ou bidirecional [4,19,20].

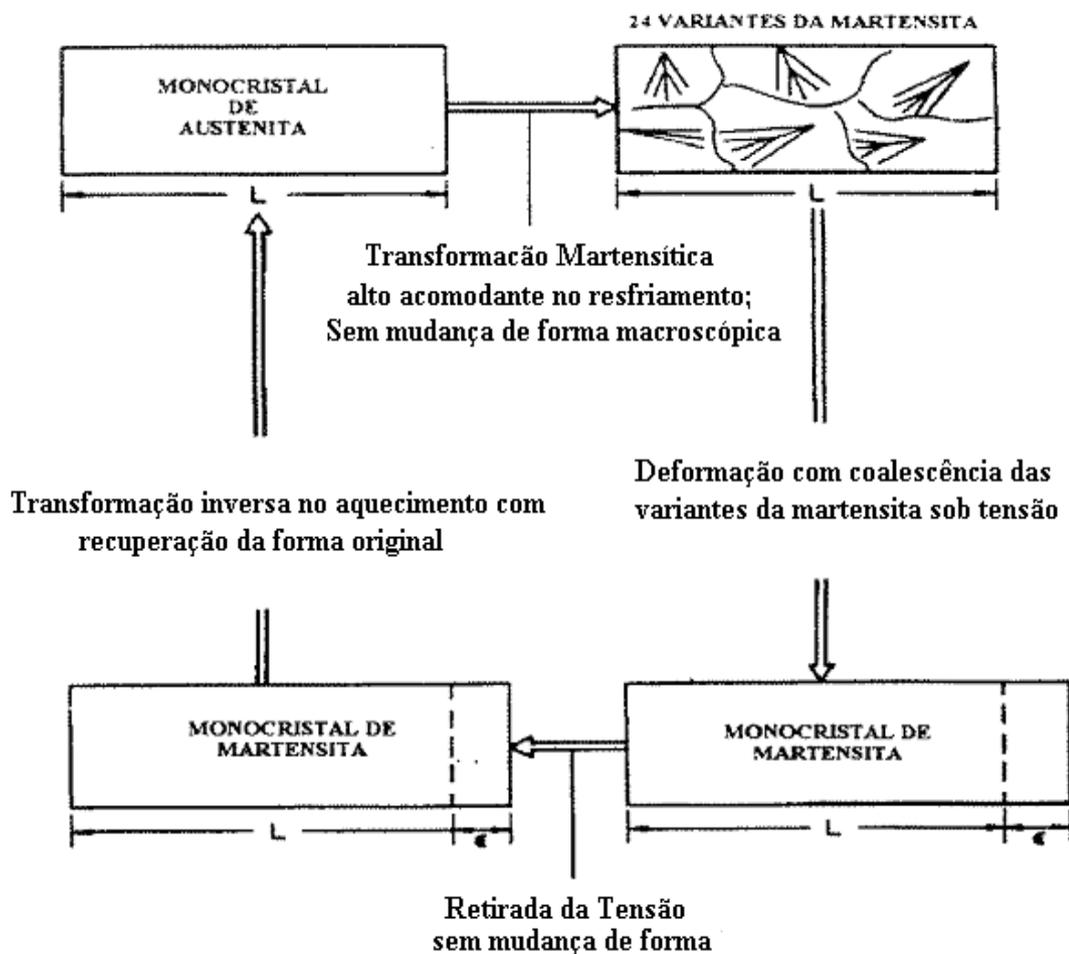
O fenômeno EMF está baseado, cristalograficamente, na movimentação interna dos contornos de variantes ou intervariantes da martensita [18,20].

O efeito de memória de forma em ligas de Ni-Ti foi primeiramente investigado por Buehler e colaboradores em 1963. Desde então vêm sendo realizados estudos em ligas com efeito de memória de forma com muita intensidade no mundo todo [19].

### **2.2.1 Mecanismo do efeito de memória de forma**

O efeito de memória de forma está relacionado à transformação martensítica, cristalograficamente reversível. A Figura 2.1 mostra esquematicamente todo o processo de transformação do EMF. Se um monocristal austenítico for resfriado abaixo da temperatura  $M_f$  (temperatura de fim da transformação da austenita em martensita), ele poderá se transformar em até 24 variantes de martensita, ou seja, 24 planos de hábito cristalograficamente equivalentes. Nessa etapa, a forma do material não altera, pois ocorre uma auto-acomodação e maclação. No entanto, se é aplicada uma força externa (por exemplo, tração), os contornos das maclas se movem para acomodar a tensão aplicada. Se a tensão é alta o suficiente, ocorre a formação de uma única variante de martensita sobre tensão. Isto é causado pela reorientação das maclas na direção preferencial e também devido à reorientação de certas placas de

martensita orientadas desfavoravelmente. Significa que uma placa com orientação preferencial cresce a expensa de outra com a movimentação da interface martensita-martensita. Como resultado final, das 24 variantes, restará aquela cujo componente de cisalhamento da deformação de forma permita o máximo de alongamento da amostra como um todo na direção de tração. A recuperação de forma ou a reversão do monocristal de martensita em austenita é obtida com o aquecimento da amostra acima da temperatura  $A_i$  (temperatura de início da transformação da martensita em austenita) e na temperatura  $A_f$  (temperatura final da transformação martensita em austenita) o ciclo é completo. A esta recuperação de forma é dado o nome de efeito de memória de forma (EMF) [18,21].



**Figura 2.1** Representação esquemática do processo de deformação associada com EMF [18,21].

Observa-se, em geral, que após a recuperação de forma a alta temperatura, o resfriamento posterior não retorna o material ao estado deformado, ou seja, o EMF é irreversível, pois um novo ciclo se consegue somente com uma nova deformação no estado martensítico e novo aquecimento em temperatura acima de  $A_f$ . Ligas que apresentam memória de forma em um único sentido são denominadas ligas com memória de forma unidirecional ou *one way shape memory alloys*.

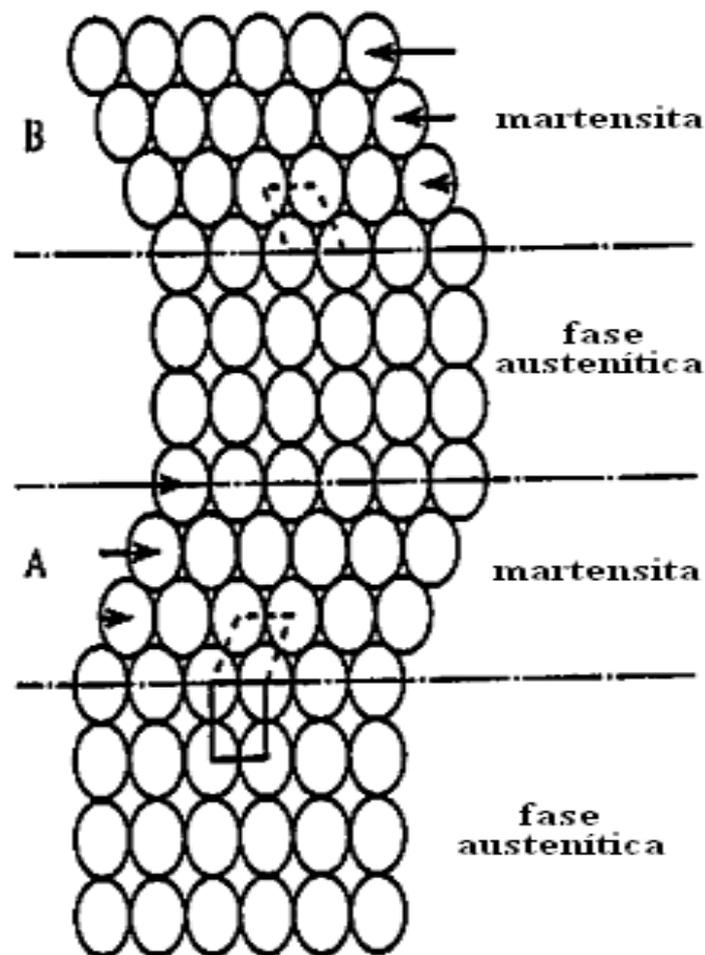
Ligas com memória de forma unidirecional podem ser condicionadas ou treinadas para possuírem memória de forma reversível. A alteração de forma ocorre tanto na transformação austenita-martensita (resfriamento) assim como na transformação reversa martensita-austenita (aquecimento), repetindo o processo a cada ciclo. Esse comportamento bidirecional aparece pela geração de um padrão de campo de tensões ou defeitos, decorrentes dos ciclos termomecânicos ou de treinamento, que favorece o crescimento e a reversão da variante preferencial da martensita durante os ciclos posteriores de aquecimento e resfriamento. Isto pode ser alcançado deformando-se a amostra entre as temperaturas  $M_i$  e  $M_d$  (temperatura máxima na qual a martensita pode ser induzida mecanicamente) e em seguida aliviando a carga. Com a repetição desse processo ocorre o treinamento da liga. Diz-se que estas ligas possuem memória de forma bidirecional ou *two way shape memory* [4,19].

### 2.3 Transformações Martensíticas

O termo martensita ou transformações martensíticas vem sendo utilizado para designar a transformação de fase no estado sólido que ocorre não somente em aços carbonos, mas também em ligas não ferrosas, metais puros, compostos inorgânicos, cerâmicos, minerais, gases solidificados e polímeros [21].

A transformação martensítica é uma transformação de fase no estado sólido, sem difusão, em que os átomos se movem cooperativamente muitas vezes por mecanismo de

cisalhamento. Normalmente, a fase austenítica (fase de alta temperatura) é cúbica e a fase martensítica (fase de baixa temperatura) possui baixa simetria. Quando a temperatura é abaixo de  $M_i$ , a transformação martensítica é iniciada pelo mecanismo de cisalhamento, conforme apresentado na Figura 2.2. A martensita na região A e na região B tem a mesma estrutura, mas possui orientações diferentes, chamados de variantes da martensita. Quando a temperatura aumenta, a martensita torna-se instável e a transformação martensítica reversa ocorre. Como a cristalografia é reversível, a martensita reverte para a fase austenítica na orientação original [18, 22].



**Figura 2.2** Modelo simplificado da transformação martensítica. Adaptado de [22].

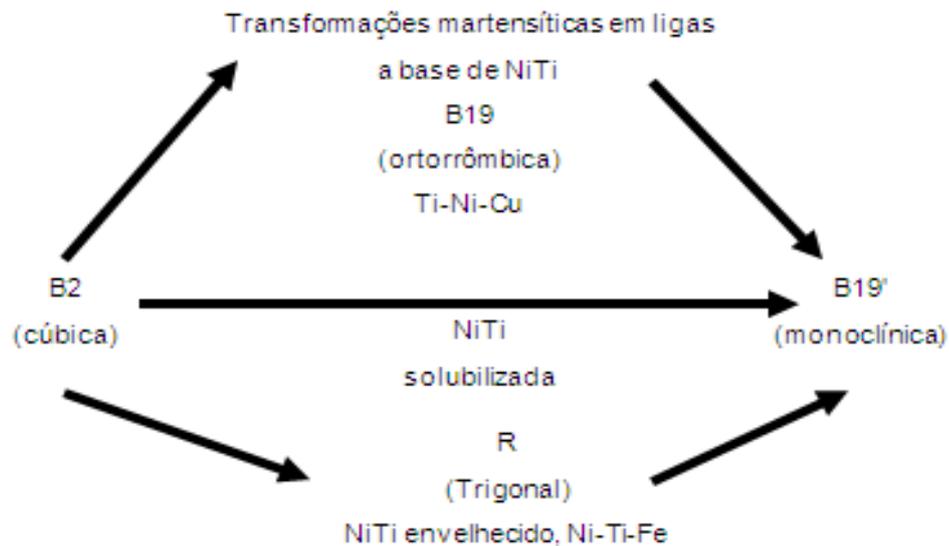
### 2.3.1 Transformação Martensítica na Liga Ni-Ti

Nas ligas Ni-Ti existem três tipos de transformações termoelásticas: a fase mãe ( $\beta$ ) com estrutura ordenada B2 (cúbica de corpo centrado – CCC) para a fase com estrutura monoclinica B19', ou em associação com transformação em duas etapas da fase  $\beta$  para uma fase trigonal (chamada também de fase R) e, então, para a fase B19'. Fatores como concentração de níquel, envelhecimento, tratamento termomecânico e adição de elementos de liga afetam a estrutura e são importantes para o controle do comportamento de efeito de memória de forma [20].

A transformação para a fase R nessas ligas já foi considerada como um comportamento pré martensítico, anterior à transformação martensítica subsequente, mas agora é estabelecido como a própria transformação martensítica, que compete com a transformação seguinte. A segunda transformação representa a mudança da fase R para a fase B19'.

Outro tipo de transformação é obtido quando o níquel é substituído pelo cobre em uma liga binária Ni-Ti, por exemplo, Ti-40Ni-10Cu. Neste caso, a transformação ocorre em dois passos: a martensita sobre a primeira transformação é chamada B19 (ortorrômbica) e a segunda transformação representa a de B19 para B19'.

Desta forma, podem-se classificar os três tipos de transformação conforme apresentado na Figura 2.3. Nota-se que todas as ligas têm a tendência em transformar da fase B2 para martensita B19'. Para a liga binária Ni-Ti solubilizada a transformação de B2 para B19' ocorre diretamente. Para os outros casos, duas transformações sucessivas ocorrem sobre resfriamento. Porém, dependendo da composição e do tratamento térmico apenas a primeira transformação poderá ocorrer e a segunda poderá ser perdida, porque as possíveis temperaturas de transformação até B19' tornam-se baixas (abaixo de 0K) [23].



**Figura 2.3** Transformações em ligas a base de Ni-Ti. Adaptado de [23].

Enquanto as ligas equiatômicas completamente recozidas transformam-se da fase B2 diretamente para a fase monoclínica B19' martensiticamente, ligas Ni-Ti equiatômicas tratadas termomecanicamente ou cicladas termicamente transformam-se em dois passos; da fase B2 para a fase R e então para a fase monoclínica B19'.

## 2.4 A Liga Ni-Ti

Ligas de Ni-Ti são das mais importantes dentre as ligas com efeito de memória de forma por apresentarem maior percentual de deformação, resistência a corrosão e a fluência, ductilidade, entre outras [1, 3,5].

A primeira liga equiatômica de níquel-titânio (Ni-Ti) foi desenvolvida por Buehler e colaboradores em 1963, no Naval Ordnance Laboratory (NOL) em Silver Springs, EUA, razão pela qual recebeu o nome de NiTiNOL.

As ligas Ni-Ti apresentam duas fases cristalinas: austenita e martensita. A fase austenítica possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC ou B<sub>2</sub>). A martensita possui estrutura monoclínica e pode ter a sua formação induzida tanto por tensão quanto por

resfriamento. A liga em estado martensítico é facilmente deformável, atingindo consideráveis percentuais de deformação em tensões relativamente baixas. Quando a martensita é induzida através da temperatura ela é conhecida como martensita maclada ou martensita auto-acomodável. Esta martensita, ao se formar, pode escolher 24 orientações (variantes) cristalográficas diferentes em relação a um sistema de referência posicionado na fase original. Quando a martensita é induzida por um carregamento mecânico, as 24 variantes da martensita maclada dão lugar a apenas uma variante. Neste caso, existe apenas uma orientação cristalográfica alinhada com a orientação do carregamento. Esta é a martensita não maclada [24].

#### **2.4.1 Características Fundamentais da Liga Ni-Ti**

A liga Ni-Ti com efeito de memória de forma é conhecida pelas seguintes propriedades [1, 19,25]:

- Percentual de deformação recuperável;
- Resistência à corrosão e a fluência;
- Alta resistência à fadiga;
- Alta ductilidade.

Estas propriedades têm possibilitado aplicações na indústria médica e odontológica, principalmente em próteses temporárias e componentes médicos.

Uma barreira para utilização mais generalizada de produtos a base de Ni-Ti é o seu custo elevado. Isto tem motivado o desenvolvimento nacional da liga via dois processos “Vacuum Induction Melting” (VIM) e “Electron Beam Melting” (EBM), dominado pelo grupo do ITA [26-30].

### 2.4.2 Diagrama de Equilíbrio de Fases do Sistema Ni-Ti

O diagrama de equilíbrio de fases, apresentado na Figura 2.4, é considerado o mais realístico do sistema Ni-Ti. Os limites de composição das ligas Ni-Ti que apresentam o efeito de memória de forma variam entre 48 a 52 at.% de Ni. As temperaturas de transformação são fortemente dependentes da razão Ni/Ti e diminuem até cerca de 10°C com o aumento de 0,1% na concentração de níquel [31].

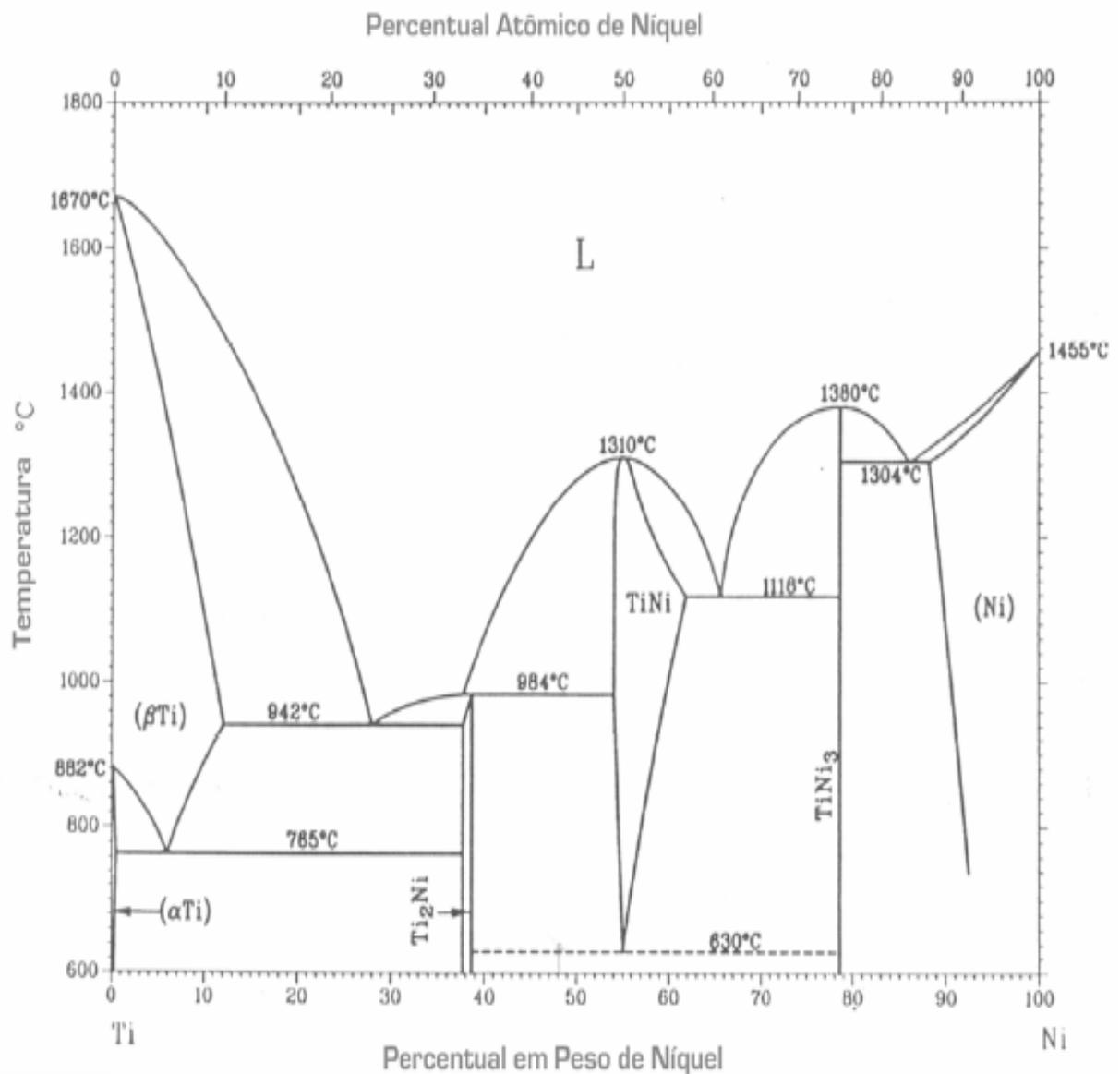


Figura 2.4. Diagrama de equilíbrio de fases da liga Ni-Ti [23].

Para qualquer método de obtenção da liga, sempre se observa a presença de pequenas quantidades de precipitados de  $Ti_2Ni$  ou  $Ti_4Ni_2(O, N)_x$ , prejudicando a ductilidade da liga e influenciando o equilíbrio estequiométrico, por ocorrer diminuição na concentração do titânio. A solubilidade do oxigênio no material é estimada em 0,045 at.%. O nitrogênio freqüentemente interage com o titânio formando inclusões de nitreto de titânio (TiN). O nível de contaminação típica de carbono nas ligas Ni-Ti é menor que 0,5 at.%.

Teores de níquel acima de 50,5 at.% são caracterizados pela formação de precipitados ricos em níquel, como fases metaestáveis, durante o tratamento térmico em temperaturas entre 300 e 800°C. Fases metaestáveis podem se formar nas ligas ricas em níquel e a sequência de precipitação é detectado por:  $TiNi \rightarrow Ti_{11}Ni_{14} \rightarrow Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow Ti_2Ni_3$ . A diminuição da concentração de níquel na matriz aumenta as temperaturas de transformação. Os precipitados coerentes de  $Ti_{11}Ni_{14}$  e  $Ti_3Ni_4$  aumentam a resistência da liga, ao passo que a formação de  $Ni_3Ti$  a enfraquece [23].

## **2.5 Tratamento de Superfície Assistidos por Plasma**

### **2.5.1 Definição de Plasma**

Plasma pode ser definido como gás ionizado constituído de elétrons livres, íons e átomos neutros, em proporções variadas, de carga total quase nula e que apresenta um comportamento coletivo.

O plasma também é chamado de quarto estado da matéria, porque via de regra, ao se fornecer energia suficiente a um sólido (1º estado), este se torna líquido (2º estado). Continuando o fornecimento de energia, o líquido se torna gás (3º estado), e este passa a ser ionizado, dando origem a um plasma (4º estado) [11].

### **2.5.2 Processos assistidos a Plasma**

Nos últimos anos, a tecnologia do tratamento de materiais assistidos por plasma tornou-se vital para muitas indústrias de manufatura, tais como aeroespacial, automotiva, siderúrgica e biomédica [32].

O processamento a plasma possui duas características principais que são de grande interesse industrial: (i) plasmas podem ter temperaturas e densidades de energia bem maiores do que aqueles obtidos por meio químico ou por outros meios e (ii) plasmas produzem espécies ativas altamente energéticas que iniciam reações químicas e mudanças físicas que dificilmente seriam conseguidas através de outros tipos de processamento de materiais [11].

Outros motivos para a grande aplicação industrial do processamento a plasma são:

- Produção com gasto mínimo de materiais;
- Produção com mínima geração de poluentes e resíduos tóxicos;
- Baixos custos de produção e consumo de energia, comparado com outros processos.

Atualmente, tratamentos a plasma são muito utilizados para modificar as propriedades superficiais de materiais metálicos e cerâmicos. Este tipo de tratamento pode ser realizado de muitas maneiras: por polimerização a plasma, por exposição a um plasma de um gás inerte ou reativo, por implantação iônica por imersão em plasma (IIIP), dentre outros [13,14].

### **2.5.3 Implantação iônica por imersão em plasma (IIIP)**

A implantação de íons consiste no bombardeamento de um material sólido com átomos ionizados de média e alta energia. Esta técnica oferece a possibilidade de se implantar ou ligar elementos nas regiões próximas da superfície do material sem necessidade de reações

químicas. Com este processo, a região implantada próxima a superfície pode ser modificada independentemente de variáveis termodinâmicas, tais como solubilidade e difusividade [32].

A implantação iônica por imersão em plasma (IIP) é uma técnica relativamente nova, criada e desenvolvida na Universidade de Wisconsin (EUA) na década de 80 [11].

O sistema de implantação iônica por imersão em plasma (IIP) consiste de uma câmara de vácuo com fonte de plasma e modulador de alta voltagem.

No processo IIP, a peça é imersa em plasma e pulsada com alta voltagem negativa em relação ao potencial de plasma. A voltagem aplicada acelera os elétrons para a parede da câmara, enquanto que os íons positivos da fonte de plasma são direcionados ao porta-amostra e sendo neles implantados [33]. O plasma pode ser gerado por diferentes tipos de fontes, incluindo filamento quente, rádio-freqüência, magnetron e descarga “glow”. Do ponto de vista físico, a tensão próxima aplicada na peça é limitada pela possibilidade de formação de arcos, principalmente em peças com pontas e sujeiras ou de grandes dimensões e, portanto próximas das paredes da câmara do vácuo.

Um sistema de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio, representado pelas siglas IIP-N, não apresenta diferenças conceituais em comparação ao sistema de nitretação a plasma. Mas os processos na superfície são completamente diferentes. Na nitretação, ocorrem reações químicas envolvendo Fe e N. Os átomos ou íons de nitrogênio são capturados na superfície difundindo para o interior da peça graças à alta temperatura. No caso do IIP-N, não há necessidade de reação química na superfície, pois os íons de nitrogênio são implantados.

A nitretação a plasma é realizada em baixa voltagem (1kV), alta corrente e alta potência média que pode elevar a temperatura da peça acima de 500°C. A alta temperatura permite a difusão do nitrogênio para o interior da peça atingindo profundidades bem maiores comparadas a de IIP-N.

No tratamento IIIP, é utilizado um gerador de pulso de alta voltagem. Embora o pico de tensão nesse processo possa ser maior, a unidade de corrente contínua exigida no modulador de pulso limita a corrente média no tempo e, conseqüentemente, a densidade média da corrente na peça. Portanto, se o aumento da temperatura da peça é relativamente pequeno os íons de nitrogênio vão ser acumulados logo abaixo da superfície, promovendo a formação de novas fases, tais como nitretos, que geralmente beneficiam as propriedades tribológicas do material [11,32].

#### **2.5.4 Modificação de Superfície na liga Ni-Ti**

As ligas Ni-Ti são materiais utilizados em diversas áreas por possuir propriedades mecânicas apreciáveis. Atualmente, este material vem sendo utilizado na área odontológica, em aplicações em fios de correção ortodôntica, e em dispositivos médicos.

Suas características de efeito de memória de forma e superelasticidade permitem que a ligas Ni-Ti sejam utilizadas em forma de implantes permanentes; porém, alguns estudos apontam que este material apresenta a possibilidade de liberação do níquel, um elemento cancerígeno, que causa ao corpo humano rejeições e possíveis reações alérgicas [34].

Uma possibilidade de redução ou até de eliminação da liberação do níquel é a modificação superficial, que pode ser realizada por diversos métodos como: tratamento a plasma e a laser, implantação iônica por imersão em plasma, deposição de hidroxiapatita entre outras [35]. Essas técnicas inovadoras de tratamento (por plasma) na superfície dos metais resultam em melhores propriedades comparadas com as técnicas convencionais [36].

Em processos assistidos a plasma é possível tratar materiais de baixo ponto de fusão, como polímeros, o que não é possível em processos convencionais. Os tempos de tratamento neste caso são reduzidos, enquanto que os processos convencionais requerem longos tempos, além de alta temperatura [37].

A técnica implantação iônica por imersão em plasma é um método bastante recente para modificação da superfície em ligas Ni-Ti. Atualmente, sabe-se que a implantação iônica pode ser realizada de diferentes maneiras como IIP de nitrogênio formando a camada TiN (nitreto de titânio) na superfície ou de oxigênio formando TiO (óxido de titânio).

Mandl e colaboradores [38] utilizam-se do processo IIP de oxigênio para a formação da camada de óxido de titânio, justificando que por este método há a facilidade de difusão tanto do titânio para a superfície quanto do níquel para o interior do material, ambos contribuindo para o aumento da resistência ao desgaste e biocompatibilidade.

Para Chu e colaboradores [39] as ligas de Ni-Ti apresentam melhores resultados tribológicos se implantadas por IIP-N afirmando que após a formação de TiN na superfície houve melhora na dureza e no desgaste e redução da liberação do níquel (melhora da biocompatibilidade). Em seu estudo, os melhores resultados foram identificados em implantações iônicas realizadas em alta tensão (de 10 a 40 kV), em temperatura próxima 200 °C, com duração de 120 minutos. Nos ensaios de desgaste em pino-sobre-disco o melhor resultado é apontado na implantação realizada com tensão de 40 kV, com coeficiente de atrito próximo a 0,8.

Nota-se que em todos os estudos relacionados à modificação de superfície através de IIP na liga Ni-Ti houve a melhora das propriedades tribológicas. Por não se tratar de camada depositada, ocorre boa adesão entre a superfície modificada e o substrato, não havendo alterações consideráveis nas dimensões finais, além do fato que a superfície não necessita de acabamento após o tratamento, devido a sua ótima qualidade na aparência [13].

## 2.6 Ensaio de Desgaste

### 2.6.1 Fator de atrito

Atrito é uma força natural que atua apenas quando um objeto está em contato mecânico com outro. Para existir a força de atrito deve haver movimentos relativos entre os corpos em contato, ou pelo menos a tendência de um se movimentar em relação ao outro devido à ação de forças externas a ele aplicadas. A força de atrito é sempre paralela as superfícies em interação e é causada pela oposição que a superfície de um dos corpos opõe ao movimento relativo do outro [32].

Duas superfícies são pressionadas por uma carga  $l$  (força normal) e um deslizamento é induzido por uma força de atrito  $F$ . Temos então que o coeficiente de atrito é dado pela equação [14]:

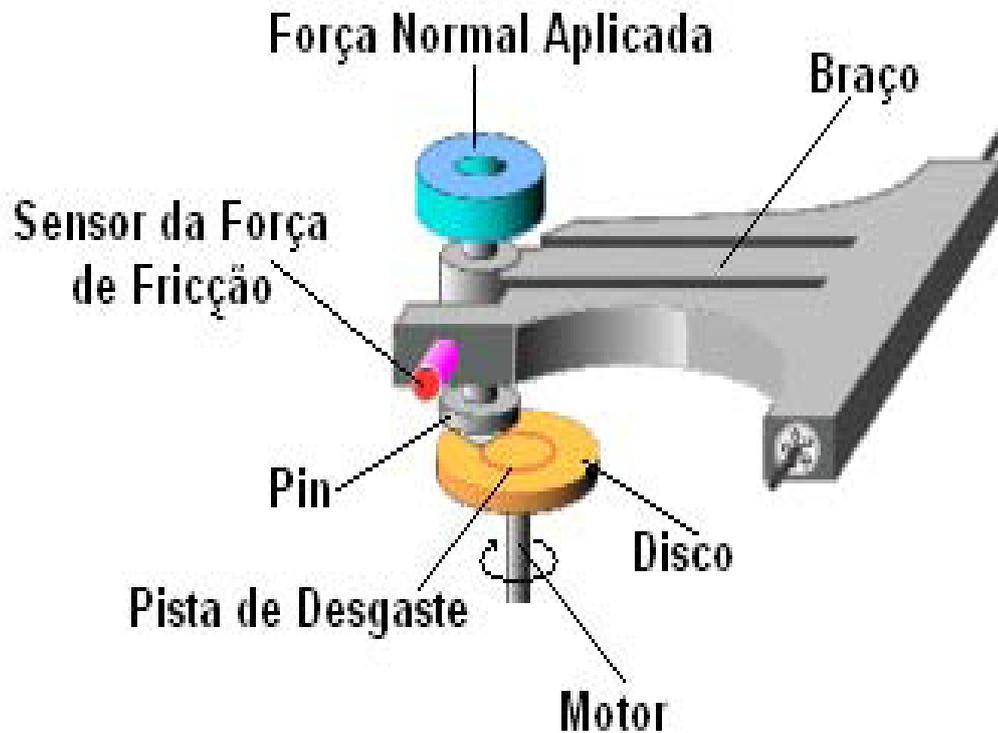
$$u = \frac{F}{l} \quad (2.1)$$

O atrito não é uma propriedade do material, é uma resposta do sistema. O coeficiente de atrito é uma propriedade das superfícies em contato e do meio ambiente. Em condições experimentais distintas, o mesmo par tribológico em iguais condições de preparo das amostras e com o mesmo equipamento de medida (tribômetro), pode apresentar coeficientes de atrito diferentes [32].

### 2.6.2 Ensaio pino-sobre-disco (*pin-on-disk*)

Existem diversos equipamentos e técnicas utilizadas no estudo do desgaste. A mais utilizada é a técnica do *pin-on-disk*. Consta de um pequeno cilindro que apóia sua seção transversal sobre um disco que gira a uma velocidade controlada. As cargas são menores que

50 N [32]. Pode-se variar a carga normal e medir a força de atrito. O esquema simplificado do sistema *pin-on-disk* é apresentado na Figura 2.5.



**Figura 2.5** Esquema simplificado do sistema *pin-on-disk* [14, 32].

Os materiais são testados aos pares: um pino (cujo formato da ponta pode variar) e um disco plano. O material a ser analisado pode compor tanto o pino como o disco e a máquina de ensaio podem fazer girar um ou outro. Nos dois casos, a trilha de desgaste é um círculo na superfície do disco. O pino é pressionado contra o disco com uma carga específica, normalmente por um braço ou alavanca ligado aos pesos.

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Utilizaram-se neste trabalho duas ligas Ni-Ti com EMF variando-se o teor de níquel, produzidos pelo processo de fusão por indução a vácuo (Vacuum Induction Melting - VIM). A IIIP-N foi realizada em diferentes condições experimentais variando-se a frequência, a voltagem, o tempo e a temperatura de implantação. As amostras foram analisadas, após implantação, por espectroscopia por dispersão de energia (EDX), difração de raios X (XRD), espectroscopia Auger (AES), espectroscopia óptica de descarga luminescente (GDOS), calorimetria diferencial de varredura (CDV) e ensaio pino-sobre-disco.

#### 3.1 Material de Partida

A primeira liga utilizada, denominada de VIM 47, foi uma barra cilíndrica com 16 mm de diâmetro por 76 mm de comprimento extraída de um lingote produzido em forno de indução a vácuo (marca Leybold-Heraus com potência de 50kW no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN – BH, MG). Uma segunda liga foi utilizada, denominada de VIM 40, em forma de barra de 9 mm de diâmetro oriundo de um lingote também elaborado em forno de indução a vácuo. A Tabela 3.1 apresenta a composição das ligas e as temperaturas de transformação martensítica.

**Tabela 3.1 Composição química das ligas VIM 47 e 40 e as respectivas temperaturas de transformação (Comunicação pessoal, J. Otubo).**

	Ni	C	O	M <sub>I</sub>	M <sub>P</sub>	M <sub>F</sub>	A <sub>I</sub>	A <sub>P</sub>	A <sub>F</sub>
	(%at.)	(%p)	(%p)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
VIM 47	49,93	0,028	0,0486	49,7	43,6	34,9	58,0	73,3	77,9
VIM 40	49,42	0,066	0,1113	62,5	51,2	38,0	65,3	81,9	91,0

### 3.1.1 Preparação dos corpos de prova

A partir da barra de 16 mm de diâmetro do material VIM 47, foram retiradas 45 amostras de 3 mm de espessura. Algumas dessas amostras (aproximadamente 15) foram solubilizadas durante 30 minutos a 900°C para homogeneização da liga. Para a liga VIM 40, forjada até o diâmetro de 9 mm, foram retidas 50 amostras de 3 mm de espessura.

As amostras a serem tratadas por IIP-N necessitam de uma superfície plana e polida, por isso a preparação das amostras foi dividida em duas etapas: lixamento e polimento. Os equipamentos utilizados na preparação podem ser vistos na Figura 3.1.



**Figura 3.1 (a) lixadeira manual e (b) politriz. Pertencentes ao Laboratório de Metalografia do ITA.**

Inicialmente, as amostras foram embutidas em baquelite em molde de 1” de diâmetro, a uma temperatura aproximada de 160°C e pressão de 100 kgf/cm<sup>2</sup>. Posteriormente, foram lixadas com lixas d’água, granas 220, 400, 600, 800, 1000 e 1200. O polimento inicial foi realizado em pano com pasta de diamante de 9 µm e o polimento final em solução abrasiva OP-S. Uma vez polidas, as amostras foram desmoldadas da baquelite, com a superfície

protegida para evitar danos. Antes da implantação iônica foi realizada limpeza superficial das amostras em um banho ultra-sônico com acetona e em seguida seca com auxílio de ar quente.

### 3.2 Tratamento superficial por IIP-N

A implantação iônica por imersão em plasma foi realizado no LAP (Laboratório Associado de Plasma) no INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

Nas ligas Ni-Ti foram realizados dois tipos de ensaios:

1. Tratamento por IIP-N a baixas temperaturas (neste trabalho foram utilizadas as temperaturas  $< 250^{\circ}\text{C}$ ,  $290^{\circ}\text{C}$  e  $320^{\circ}\text{C}$ ), com aquecimento proporcionado apenas pelo bombardeio dos íons no alvo;
2. Tratamento por IIP-N a alta temperatura ( $560^{\circ}\text{C}$ ), com aquecimento proporcionado por filamento de tungstênio embutido no porta-amostra.

O diagrama esquemático geral do sistema está apresentado na Figura 3.2. Este sistema foi utilizado no primeiro ensaio, com aquecimento proporcionado apenas pelo bombardeio dos íons no alvo.

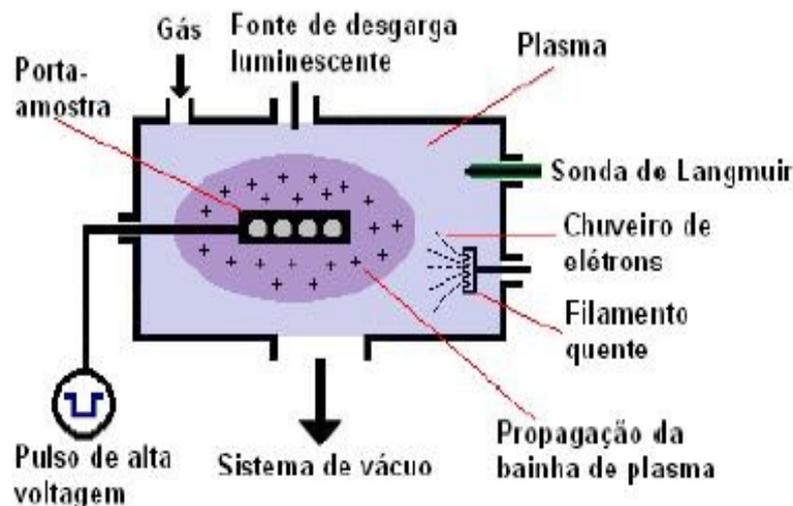
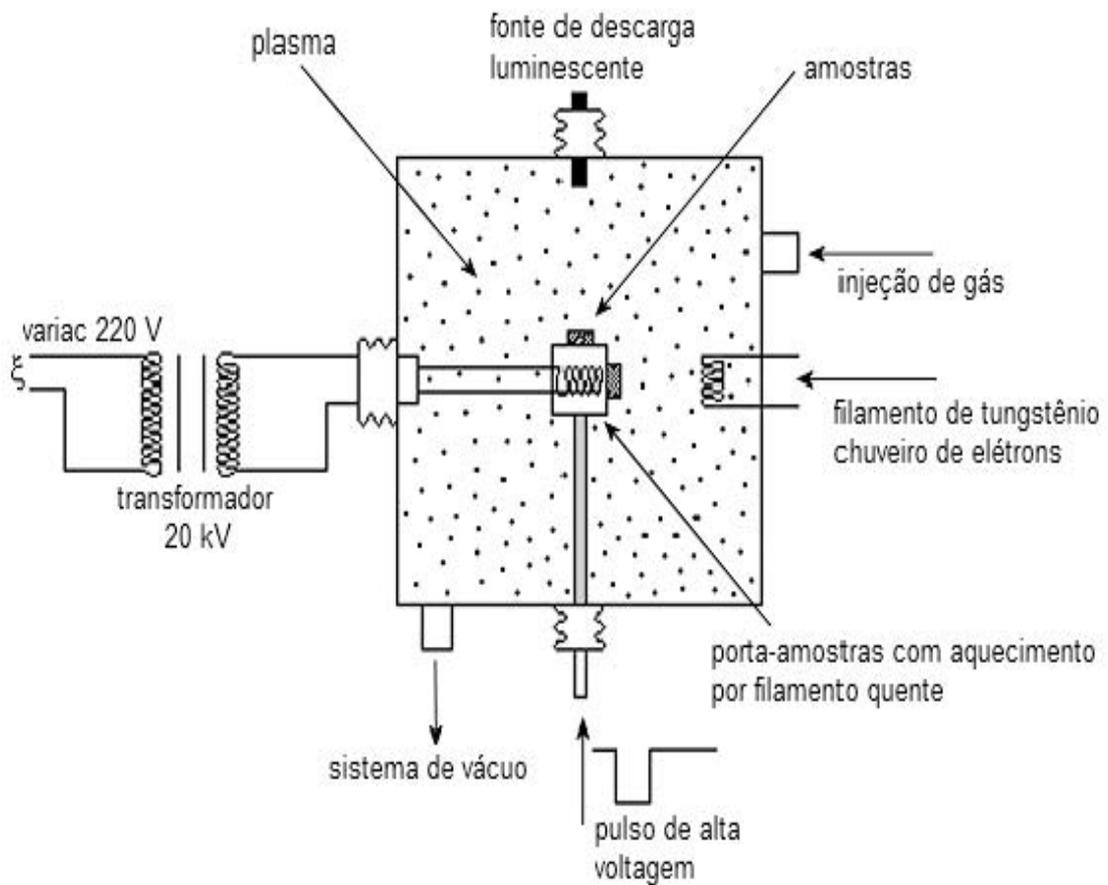


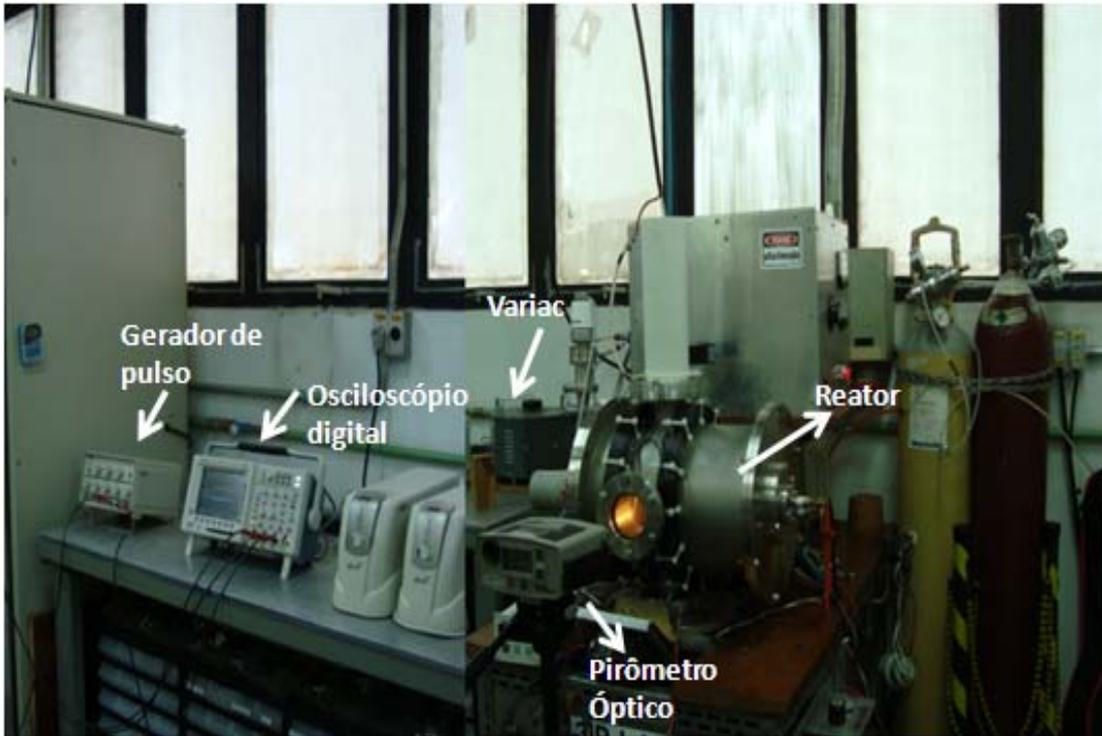
Figura 3.2 Diagrama esquemático do IIP [13,14].

Na realização do segundo ensaio, em alta temperatura, foi necessária a adição de um filamento de tungstênio juntamente com o sistema de aquecimento como é mostrado na Figura 3.3.



**Figura 3.3 Diagrama esquemático do sistema IIP-N com sistema de aquecimento com filamento [14].**

O conjunto de equipamentos e dispositivos que compõem o dispositivo IIP pode ser visto na Figura 3.4. O dispositivo IIP é alimentado por um pulsador de alta tensão, modelo RUP-4 (Figura 3.5), com tensão máxima de saída de 30 kV e pulso com duração entre 1  $\mu$ s e 1 ms, com frequência máxima de 1 kHz. O sistema trabalha com um conjunto de bombas de vácuo, uma mecânica e difusora para região de mais alto vácuo, atingindo pressão de base na faixa de  $3 \times 10^{-3}$  Pa.



**Figura 3.4 Ilustração dos equipamentos que constituem o IIP (Cortesia INPE/LAP).**



**Figura 3.5 Foto do pulsador de alta tensão RUP-4 (Cortesia INPE/LAP).**

### 3.2.1 Preparação do sistema IIP para execução do ensaio

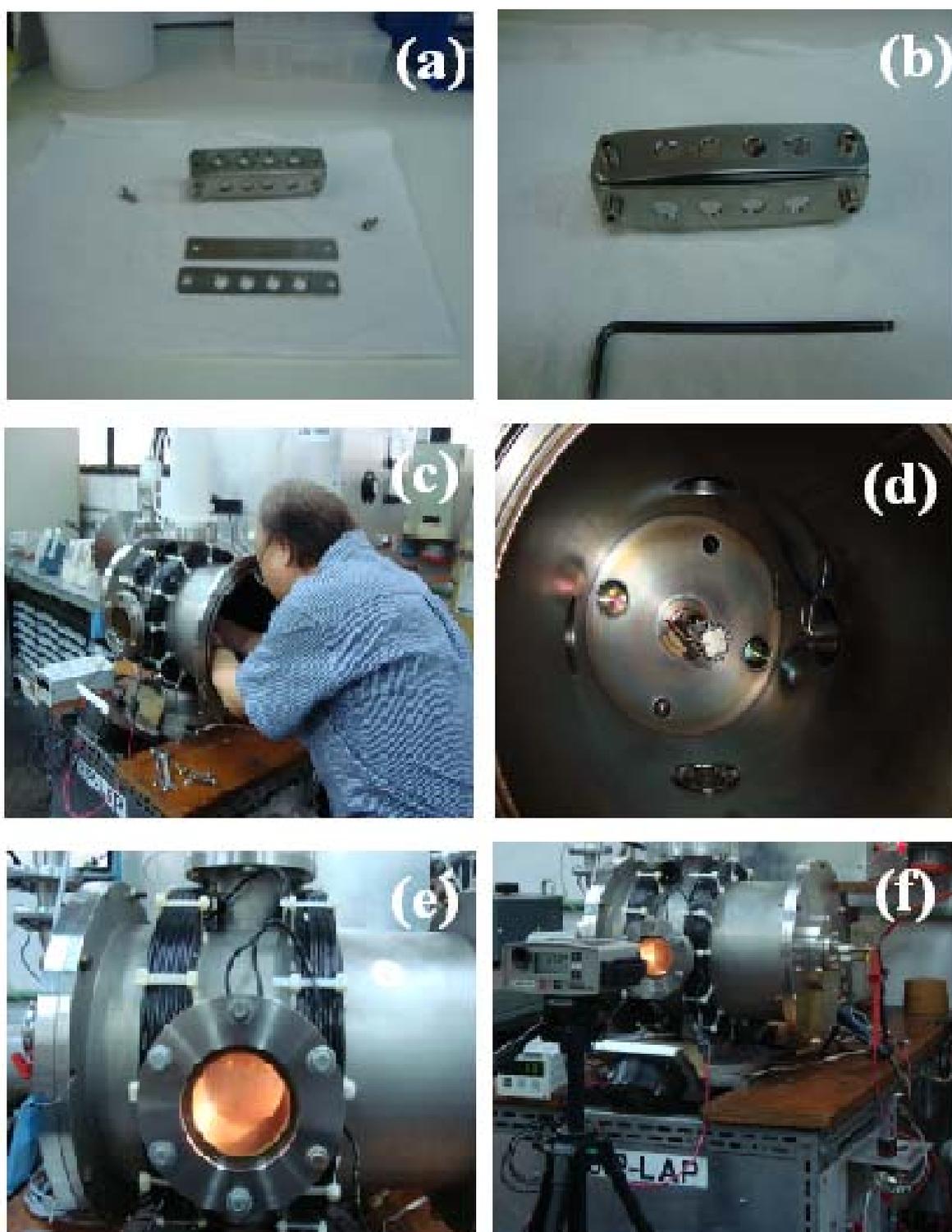
As amostras polidas e limpas são acopladas no porta-amostra, conforme apresentado na Figura 3.6 (a) e (b). Uma vez montadas, [Figura 3.6 (c) e (d)], a câmara é fechada e as bombas de vácuo são acionadas até se atingir uma pressão base próxima de  $7,6 \times 10^{-3}$  Pa para o início da implantação iônica nas amostras.

O passo seguinte é a produção do plasma, através de aplicação de tensão próxima de 0,4 kV entre o anodo e a câmara, que permanecerá atuante durante todo o tratamento.

Após a estabilização do plasma, são aplicados pulsos de alta voltagem negativa no porta-amostra, com duração de dezenas de microsegundos e frequência de 400 Hz.

Um Variac (0-200 V) é ligado ao sistema. Após a câmara atingir a pressão necessária ( $\sim 4 \times 10^{-3}$  Pa), Figura 3.6 (e), o sistema de aquecimento é ajustado até a temperatura desejada para cada tratamento.

A temperatura é medida por pirômetro óptico (MIKRON, modelo M90-Q), apresentado na Figura 3.6 (f); posicionado em frente à janela do dispositivo IIP. Só então é injetado o gás, neste caso nitrogênio, para obter o plasma, ajustando assim a pressão de trabalho para  $6 \times 10^{-2}$  Pa, sendo aplicados então pulsos de alta tensão com tempo controlado.



**Figura 3.6 (a) porta-amostra, (b) porta-amostra preparado com as amostras, (c) fixação do porta amostra no interior da câmara, (d) câmara com o porta amostra fixado, (e) IIP-N em funcionamento e (f) IIP-N sendo monitorado através do pirômetro óptico (Cortesia INPE/LAP).**

Antes da implantação iônica, todas as amostras são limpas através de *sputtering* com plasma de argônio durante 15 minutos a 5 kV, favorecendo a implantação por nitrogênio. Em seguida, é feita a troca de gás para o nitrogênio, dando início ao tratamento de implantação. A Figura 3.7 ilustra a câmara durante o processo IIP onde se pode ver o plasma e o porta-amostra dentro dele.



**Figura 3.7** Câmara durante o processo IIP na primeira etapa de tratamento (Cortesia INPE/LAP).

Após o término do tratamento, o Variac é desligado e as amostras resfriadas na própria câmara de vácuo e posteriormente recolhidas.

Para este trabalho foram utilizadas as ligas VIM 47 e VIM 40 variando-se as condições operacionais de implantação iônica.

Para o tratamento IIP na liga VIM 47 foram utilizadas amostras fundidas (indicadas pela sigla BF) e solubilizadas (indicado pela sigla TT) conforme relatados anteriormente. Na liga VIM 40 o tratamento foi realizado em amostras forjadas indicadas através das siglas A, B, C.

As condições de ensaio para o VIM 47 estão indicadas na Tabela 3.2. Foram realizadas implantações em temperaturas  $< 250^{\circ}\text{C}$  (amostras BF1 e TT1) e  $320^{\circ}\text{C}$  (amostras BF2 e TT2), ambas durante 120 minutos.

**Tabela 3.2 Condições experimentais durante o processo IIP para a liga VIM 47.**

	<b>1º Condição</b>	<b>2º Condição</b>
Grupo de Amostras	BF1, TT1	BF2, TT2
Pressão	600 Pa	650 Pa
Pulso	40 $\mu\text{s}$	40 $\mu\text{s}$
Frequência	400 Hz	400 Hz
Voltagem	10 kV	16 kV
Tempo	120 minutos	120 minutos
Temperatura	$< 250^{\circ}\text{C}$	$320^{\circ}\text{C}$

As condições operacionais do tratamento IIP-N para o VIM 40 estão mostradas na Tabela 3.3 Para esta etapa foram utilizadas as temperaturas de:  $<250^{\circ}\text{C}$  (amostra A),  $290^{\circ}\text{C}$  (amostra B) com tempo de exposição de 120 minutos. A amostra C foi implantada com temperatura de  $560^{\circ}\text{C}$  e temperatura menor de exposição, 60 minutos. A tensão de aceleração também foi menor, 5,0 kV, comparados a 10 e 11 kV, das amostras A e B, respectivamente.

Para implantação iônica em alta temperatura foram necessárias algumas modificações no sistema de suporte de amostra com a introdução de um variac e um transformador de isolamento, além da resistência de tungstênio embutido no suporte, como apresentado no diagrama esquemático da Figura 3.3.

Com a introdução destes equipamentos, aumenta-se a possibilidade de formação de arco na câmara durante a implantação. Para que esse efeito não ocorresse, foi aplicada uma tensão máxima de 5,0 kV para ser ter um tratamento IIP-N mais estável e eficiente. Além disso, foi utilizado um tempo de exposição menor. A Figura 3.8 ilustra a câmara durante o tratamento IIP com aquecimento adicional.

**Tabela 3.3 Condições experimentais durante o processo IIP para a liga VIM 40.**

	<b>1º Condição</b>	<b>2º Condição</b>	<b>3º Condição</b>
Grupo de amostra	A	B	C
Pressão	560 Pa	610 Pa	630 Pa
Pulso	40 $\mu$ s	40 $\mu$ s	40 $\mu$ s
Frequência	300 Hz	400 Hz	400 Hz
Voltagem	11 kV	10 kV	5 kV
Tempo	120 minutos	120 minutos	60 minutos
Temperatura	< 250 °C	290 °C	560 °C

A experiência de IIP em temperatura elevada foi realizada para se obter camada tratada mais espessa e deste modo possivelmente proporcionaria condições de uma menor liberação de níquel (do que no material de partida), resultando na melhora significativa da biocompatibilidade das ligas tratadas [43-44].



**Figura 3.8 (a) câmara com a parte externa do filamento de tungstênio e (b) IIP em funcionamento.**

### **3.3 Técnicas de Caracterização das Superfícies Tratadas**

#### **3.3.1 Análise por Espectroscopia de Elétrons Auger**

A determinação da concentração atômica em função da profundidade foi estudada através da técnica de espectroscopia de elétrons Auger, utilizando o espectrômetro FISIONS Instrument Surface Science, modelo MICROLAB 310-F do Institute of Ion Beam Physics and Material Research – Alemanha, onde foi realizado *sputtering* localizado das superfícies da amostras com feixe de argônio. O fator de conversão utilizado para transformar os dados de tempo de *sputtering* para profundidade de alcance dos íons foi de 0,9 nm/s.

### **3.3.2 Espectroscopia Óptica por Descarga Glow**

A análise por GDOS foi realizada no Laboratoire de Métallurgie Physique, Université de Poitiers – France, pelo Prof. Dr. Luc Pichon.

### **3.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva**

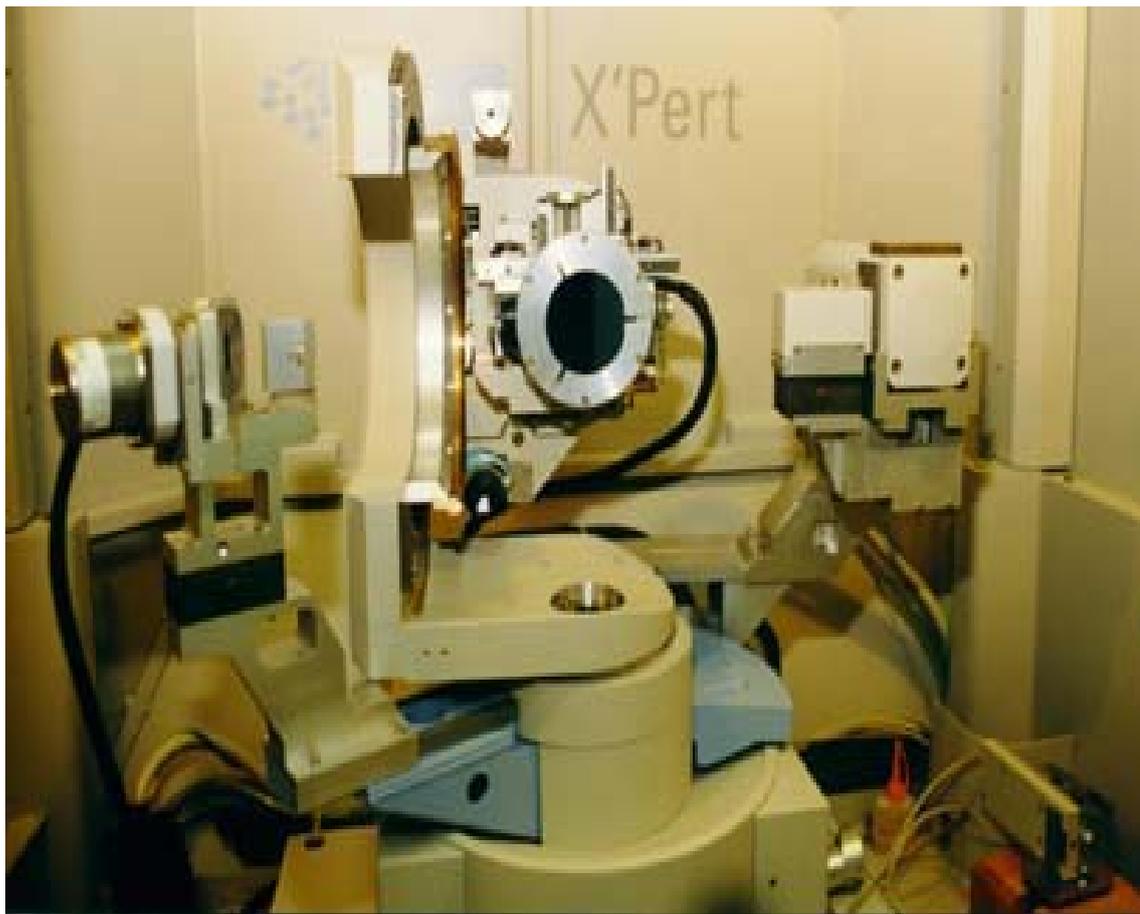
As análises das composições química quantitativa e semi-quantitativa foram avaliadas por espectroscopia por energia dispersiva (EDS). O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode-se variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise como tempo de contagem [45].

A análise foi realizada no Laboratório de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. Esse aparelho normalmente está acoplado com microscópio eletrônico de varredura.

As amostras sem implantação e as tratadas por IIP foram analisadas por EDS, com energia entre 1,8 a 10 keV, para determinar quais elementos químicos estão presentes no material antes e após o processo de implantação iônica.

### **3.3.4 Difração de raios X**

Os espectros de difração de raios X foram obtidos utilizando-se a radiação do Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), variando-se a varredura  $2\theta$  entre 20 e 90°. As análises por difração de raios X para identificação dos compostos foram realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE, Figura 3.9. Para as identificações dos picos do difratogramas foram utilizadas as fichas padrões ICDD (International Centre for Diffraction Data).



**Figura 3.9** Difratorômetro de raios-X de Alta Resolução Philips X'Pert MRD do LAS/INPE.

Somente as amostras da liga VIM 47 foram analisadas por difração de raios X tendo sido possível estudar as fases existentes antes e após o processo de implantação.

### **3.3.5 Microscopia Óptica – MO**

A microscopia óptica foi utilizada neste trabalho para analisar a trilha de desgaste das amostras submetidas ao ensaio pino-sobre-disco.

A análise foi realizada no microscópio óptico de marca Carl – Zeiss no Laboratório de Metalografia do ITA, Figura 3.10.



**Figura 3.10** Microscópio Óptico da Marca Carl Zeiss com aquisição de imagens do Laboratório de Microscopia do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

### **3.3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura – CDV**

As temperaturas de transformação martensítica e austenítica foram determinadas pela técnica de análise térmica via CVD realizada no Laboratório de Análises Térmicas do ITA, utilizando o equipamento DSC-404C de marca NETZSCH.

As amostras implantadas foram analisadas em duas condições diferenciando-se apenas na espessura da camada analisada. As amostras analisadas possuíam dimensões de 2 mm de largura e comprimento e espessura de 3 mm. A Tabela 3.4 apresenta a massa de cada amostra submetida à análise CVD.

**Tabela 3.4 Massas das amostras em análise por CVD.**

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura IIP (°C)</b>	<b>Massa (mg)</b>
Referência	Sem implantação	25,8
B	290	30,9
C	560	25,1

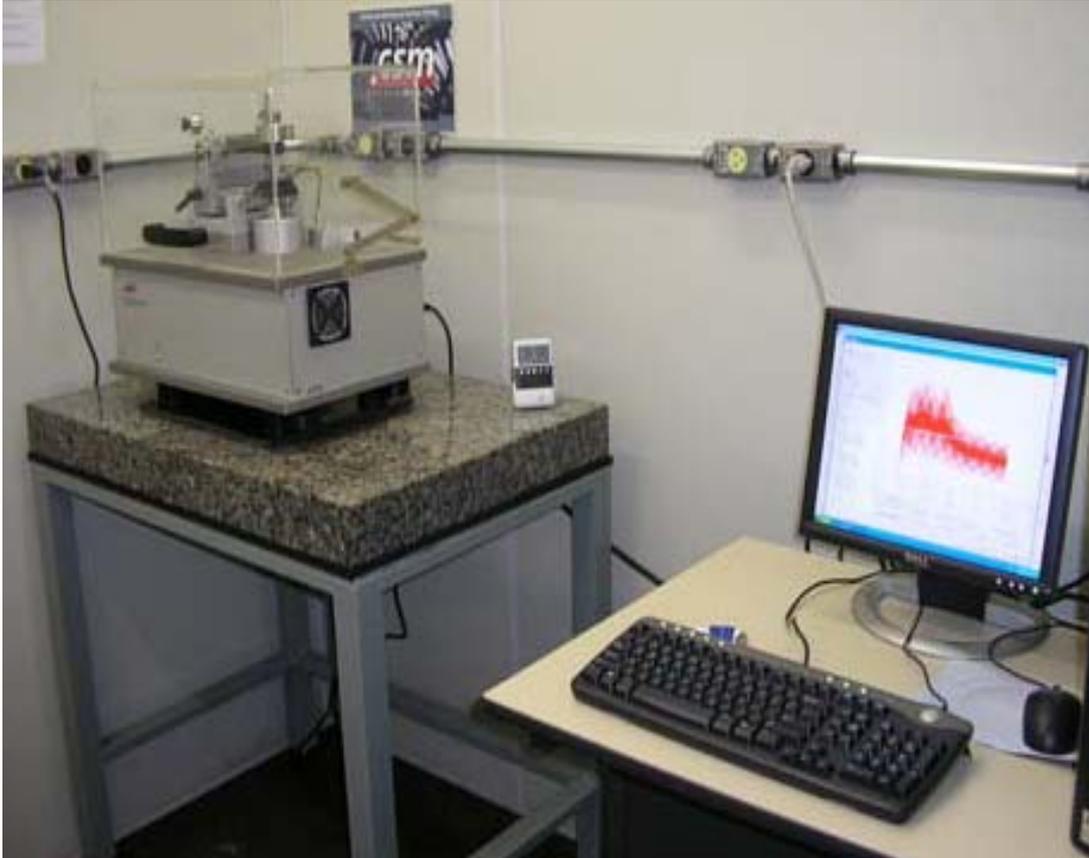
Para se ter uma atmosfera inerte, a câmara foi evacuada e gás argônio injetado por duas vezes. A câmara foi evacuada pela terceira vez, desta feita com injeção de gás hélio e realizado em seguida o seguinte ciclo de aquecimento e resfriamento:

- i. aquecimento inicial de 24°C a 150°C a uma taxa de 5°C/ minuto;
- ii. patamar de temperatura a 150°C por 10 minuto;
- iii. resfriamento de 150°C a - 10°C a uma taxa de 5°C/minuto;
- iv. patamar de temperatura a - 10°C por 10 minuto;
- v. aquecimento de - 10°C a 150°C a uma taxa de 5°C/minuto; e
- vi. resfriamento final de 150°C a 24°C a uma taxa de 10°C/minutos.

A metodologia empregada na determinação das temperaturas de início e término das transformações foi aquela da intersecção de retas tangentes à linha base e aos flancos dos picos característicos.

### **3.3.7 Ensaio pino-sobre-disco**

A análise do desgaste foi realizada pelo método pino-sobre-disco (“pin-on-disk”). O equipamento utilizado foi CSM-Instruments Pin-on-disc-Tribometer, SN18-313, Figura 3.11, pertencente ao LAP (Laboratório Associado ao Plasma), do INPE. Seguindo as normas ASTM G99-95 [41], que descrevem os procedimentos laboratoriais para determinar o desgaste do material durante o teste em pino-sobre-disco.



**Figura 3.11 Tribômetro CSM-Instruments *Pin-on-disk* existente no LAP/INPE [32].**

O desgaste foi determinado pela medida da largura da trilha de desgaste, que pode ser convertida para volume de desgaste em milímetros cúbicos. O volume de desgaste pode ser calculado pela seguinte expressão [41]:

$$v_p = 2\pi R \left[ r^2 \operatorname{sen}^{-1} \left( \frac{d}{2r} \right) - \left( \frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.1)$$

onde:  $v_p$  = volume perdido;

$R$  = raio da trilha de desgaste;

$d$  = largura da trilha de desgaste;

$r$  = raio do pino.

O coeficiente de desgaste  $K$  pode ser calculado pela expressão (3.2):

$$K = \frac{v_p}{PL} \quad (3.2)$$

onde:  $v_p$  = volume perdido;

$P$  = carga aplicada em Newton;

$L$  = distância percorrida em metros.

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições:

- Limpeza das amostras e do pino: acetona
- Ambiente:
  - Ar;
  - Temperatura ambiente; e
  - Umidade relativa do ar: entre 50 e 70%.

Nas amostras da liga VIM47, os ensaios foram realizados utilizando-se carga de 2 N, velocidade escalar de 11 cm/s, raio da pista de desgaste de 5 mm e distância total de 2.000 voltas. Nas amostras da liga VIM 40, foram utilizadas as cargas de 2 e 4N, velocidade escalar de 3 cm/s, raio da pista de desgaste de 1 mm e distância total de 2.500 voltas.

Para ambos os ensaios, foram utilizadas esferas de carbeto de tungstênio de 6 mm e 3 mm, respectivamente. A análise de perfis foi feita por perfilômetro, utilizando o perfilômetro Alpha-step500 da Tencor, mostrada na Figura 3.12.



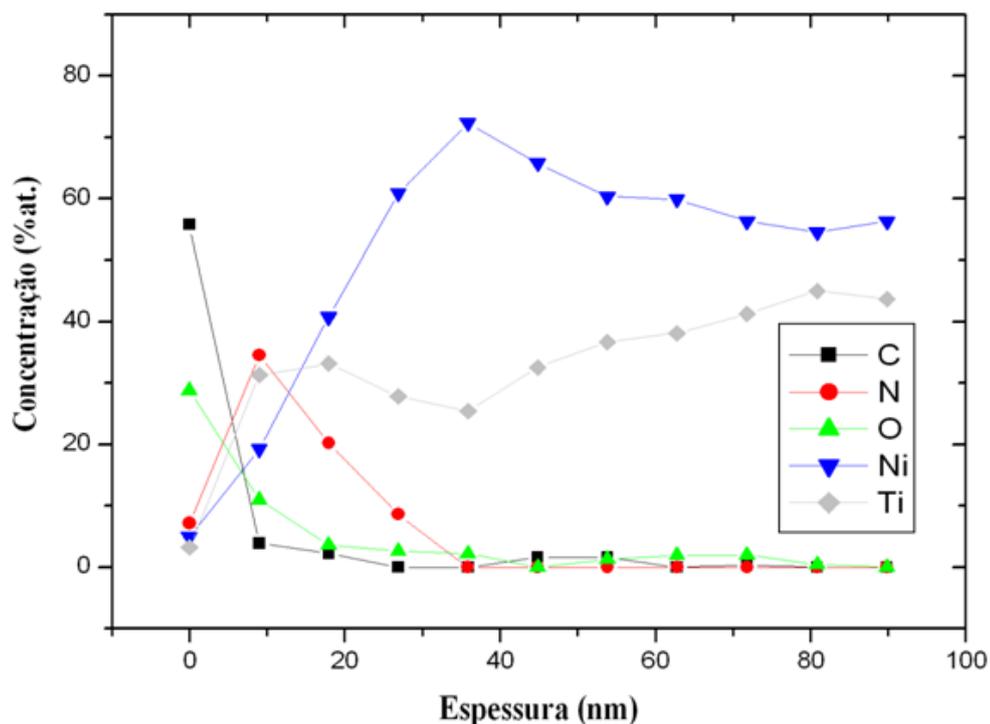
**Figura 3.12** Perfilômetro Alpha-Step 500 da Tencor [32].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estão apresentados neste capítulo os resultados e discussões referentes às caracterizações realizadas nas amostras após os tratamentos por IIP, de acordo com as descrições detalhadas no capítulo 3.

### 4.1 Análise da Camada Implantada

Os resultados das concentrações (%at.) dos elementos C, N, O, Ti e Ni da liga VIM 47 na amostra BF1 (no estado fundido implantado em temperatura  $<250^{\circ}\text{C}$ ) em função da espessura são apresentados na Figura 4.1.

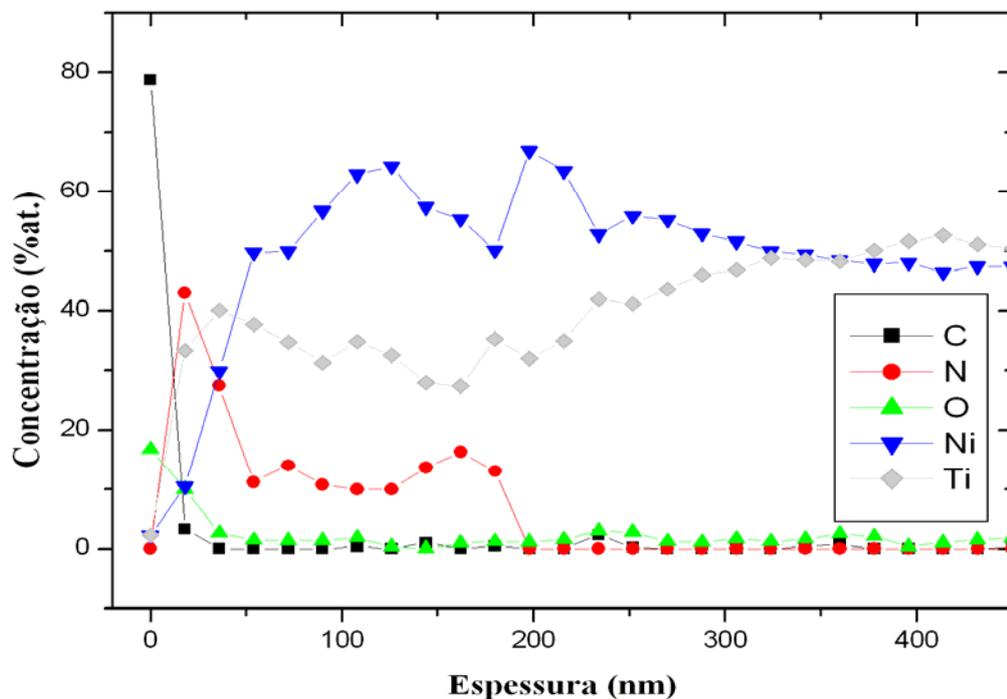


**Figura 4.1** Análise por AES da amostra BF1 tratada por IIP a temperatura  $< 250^{\circ}\text{C}$ , tensão 10 kV, durante 120 minutos.

Observa-se uma concentração inicial de nitrogênio de até 35 at.% a 10 nm da superfície decrescendo para níveis residuais a 35 nm de profundidade. Nota-se um aumento

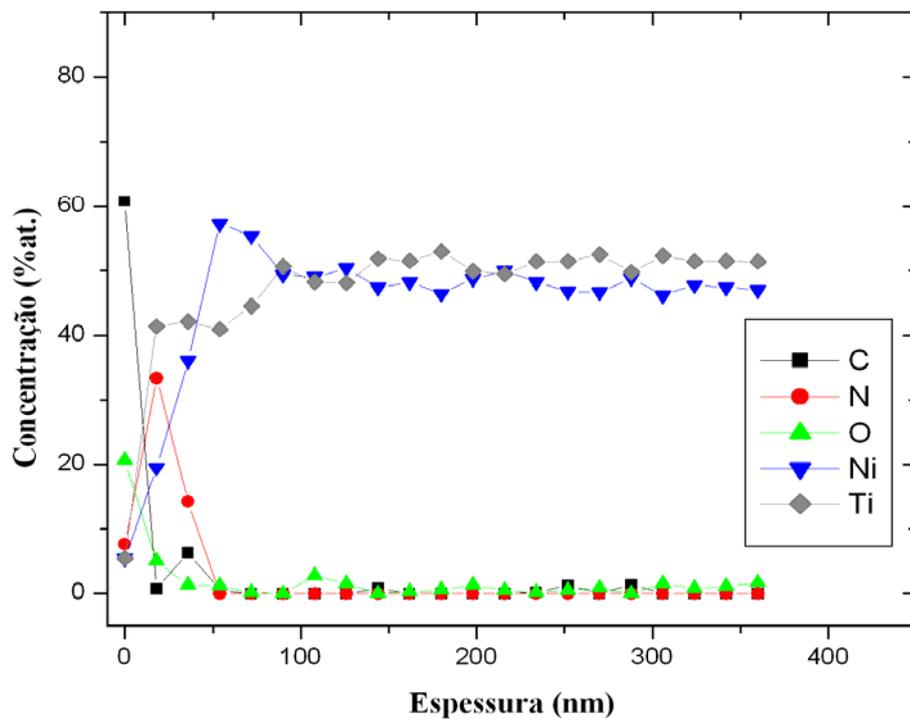
na concentração do oxigênio e do carbono na superfície da amostra e um decréscimo para níveis residuais a 10 nm de profundidade. Este aumento na concentração de carbono e oxigênio na superfície ocorreu em todas as amostras tratadas como se verá adiante.

A amostra BF2, em estado fundido implantado a 320°C por 120 minutos, está apresentada na Figura 4.2. Verifica-se que, para esta condição, a concentração atômica de nitrogênio chega a 42at. % na espessura de 25 nm. Em 50 nm a concentração reduz para 11at.% e, em 160 nm, a concentração aumenta para 18at.%. A espessura da camada implantada na amostra BF2 é aproximadamente 200 nm, espessura sete vezes superior à condição anterior. A razão para o aumento da espessura da camada pode ser atribuído a temperatura de implantação ser superior na amostra BF2. De maneira análoga à amostra anterior, esta amostra também apresenta aumento da concentração de oxigênio e carbono na superfície.



**Figura 4.2** Análise por AES da amostra BF2 tratada por IIP a 320°C, tensão 16 kV, durante 120 minutos.

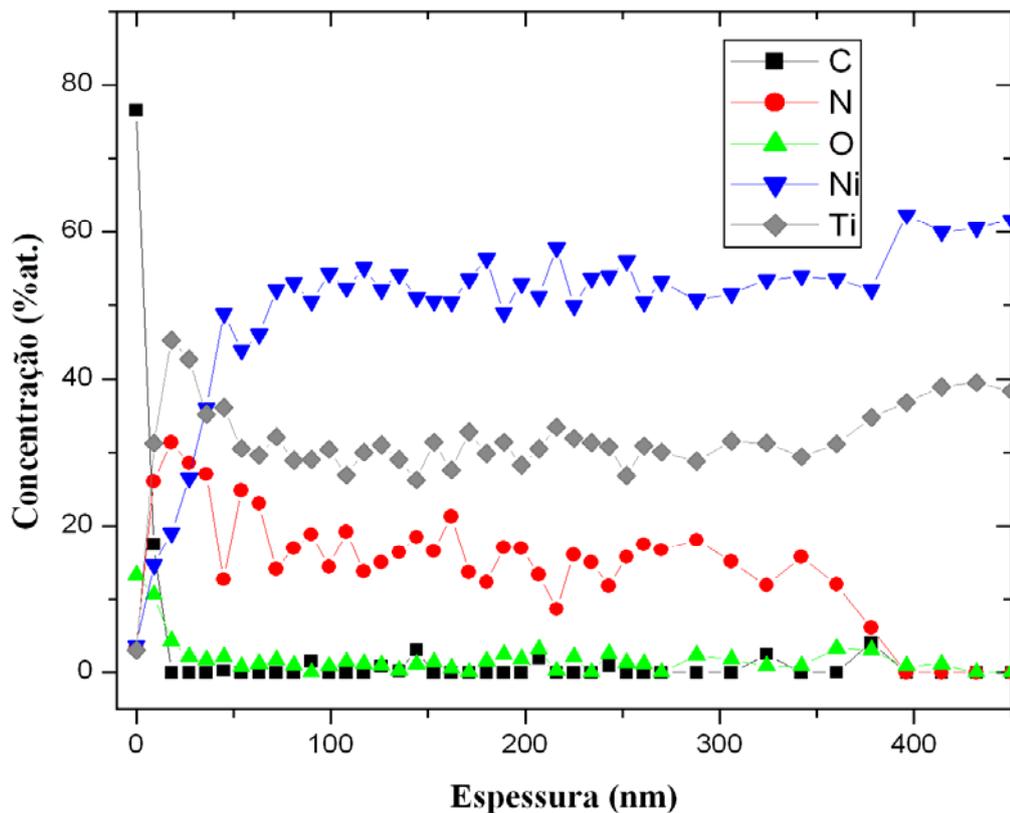
A Figura 4.3 apresenta os perfis de concentração dos elementos da amostra TT1, solubilizada a 900°C por 30 minutos e com implantação iônica a uma temperatura menor que 250°C. Observa-se que os resultados são semelhantes àqueles apresentados pela amostra BF1, isto é, concentração máxima de nitrogênio em torno de 35 at.% caindo posteriormente para níveis residuais a 50 nm. Também se observa o aumento dos teores de carbono e oxigênio na superfície da amostra.



**Figura 4.3** Análise por AES da amostra TT1 tratada por IIP a < 250°C, tensão 10 kV, durante 120 minutos.

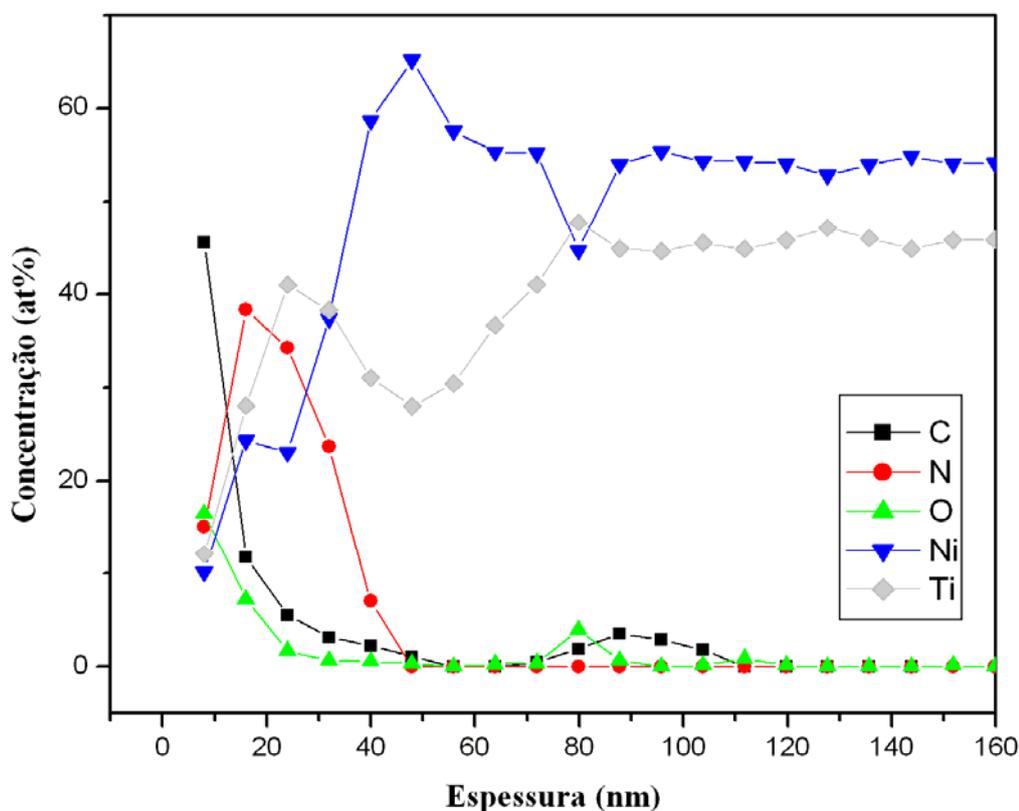
Os resultados dos perfis de concentração dos elementos em função da profundidade da amostra TT2, solubilizada a 900°C por 30 minutos e com implantação a 320°C estão apresentados na Figura 4.4. A concentração de nitrogênio aproxima-se de 32at.% a 20 nm, decrescendo para 15at.% quando a espessura atinge 100 nm e oscilando neste valor até a profundidade próxima a 400 nm. Esta amostra deve ser comparada à amostra BF2 com

condições de implantação semelhante. A profundidade da camada implantada da amostra solubilizada é o dobro da de bruto de fusão, mostrando a eficiência do tratamento térmico. O perfil de concentração dos demais elementos, carbono e oxigênio, são similares a outras amostras já apresentadas.



**Figura 4.4** Análise por AES da amostra TT2 tratada por IIP a 320°C, tensão 16 kV, durante 120 minutos.

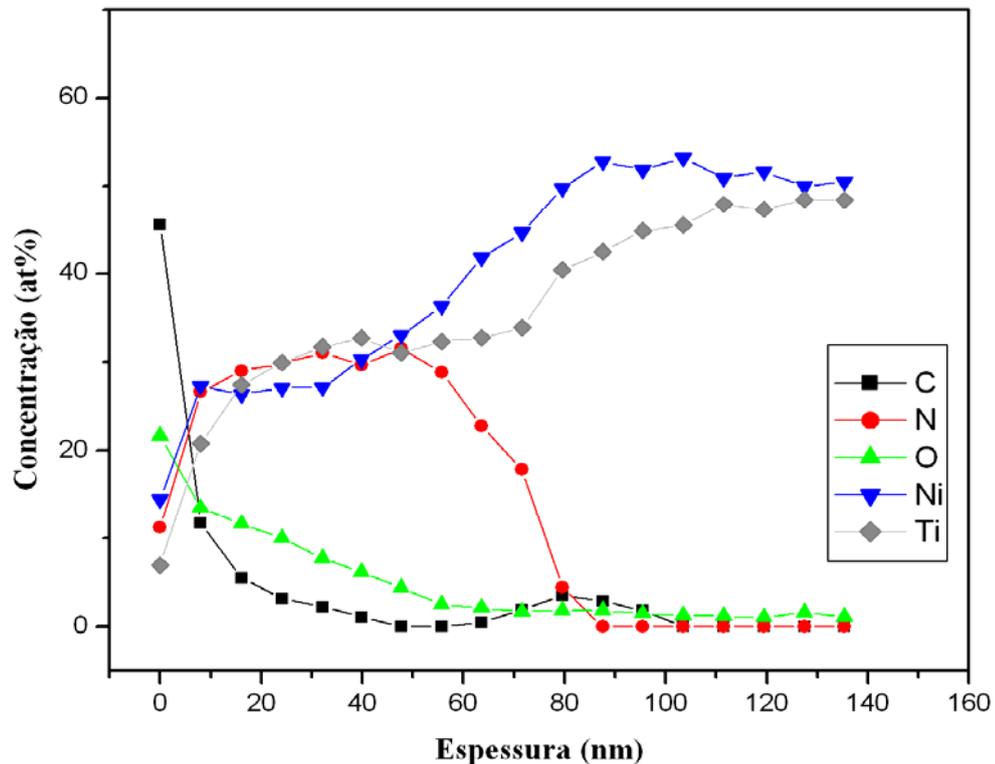
Para a liga VIM 40, foram analisadas por AES após implantação iônica as amostras A (temperatura de implantação < 250°C) e B (temperatura de implantação de 290°C). Para a amostra C implantada a 560°C, a análise dos elementos em função da profundidade foi feito por GDOS. Os parâmetros experimentais do processo foram apresentados na Tabela 3.1. A Figura 4.5 apresenta os perfis dos elementos da amostra A.



**Figura 4.5** Análise por AES da amostra A tratada por IHP a  $<250^{\circ}\text{C}$ , tensão 11 kV, durante 120 minutos.

O perfil de concentração do nitrogênio é semelhante ao da amostra VIM 47 (BF1 e TT1) implantadas na mesma temperatura ( $< 250^{\circ}\text{C}$ ), isto é, a concentração máxima foi em torno de 38 at.% na espessura 20 nm, e tendendo a zero em torno de 50 nm. Verifica-se também, como nas amostras anteriores, um aumento da concentração do carbono e do oxigênio próximo a superfície.

A Figura 4.6 apresenta a amostra B, implantada a temperatura de  $290^{\circ}\text{C}$ . Nesta amostra, a concentração máxima de nitrogênio está pouco acima de 30 at.%, valor menor que na amostra anterior, mas a profundidade da camada implantada é praticamente o dobro, isto é, em torno de 80 nm. No entanto, o aumento na concentração do oxigênio para essa amostra é mais pronunciada atingindo profundidade acima de 50 nm.

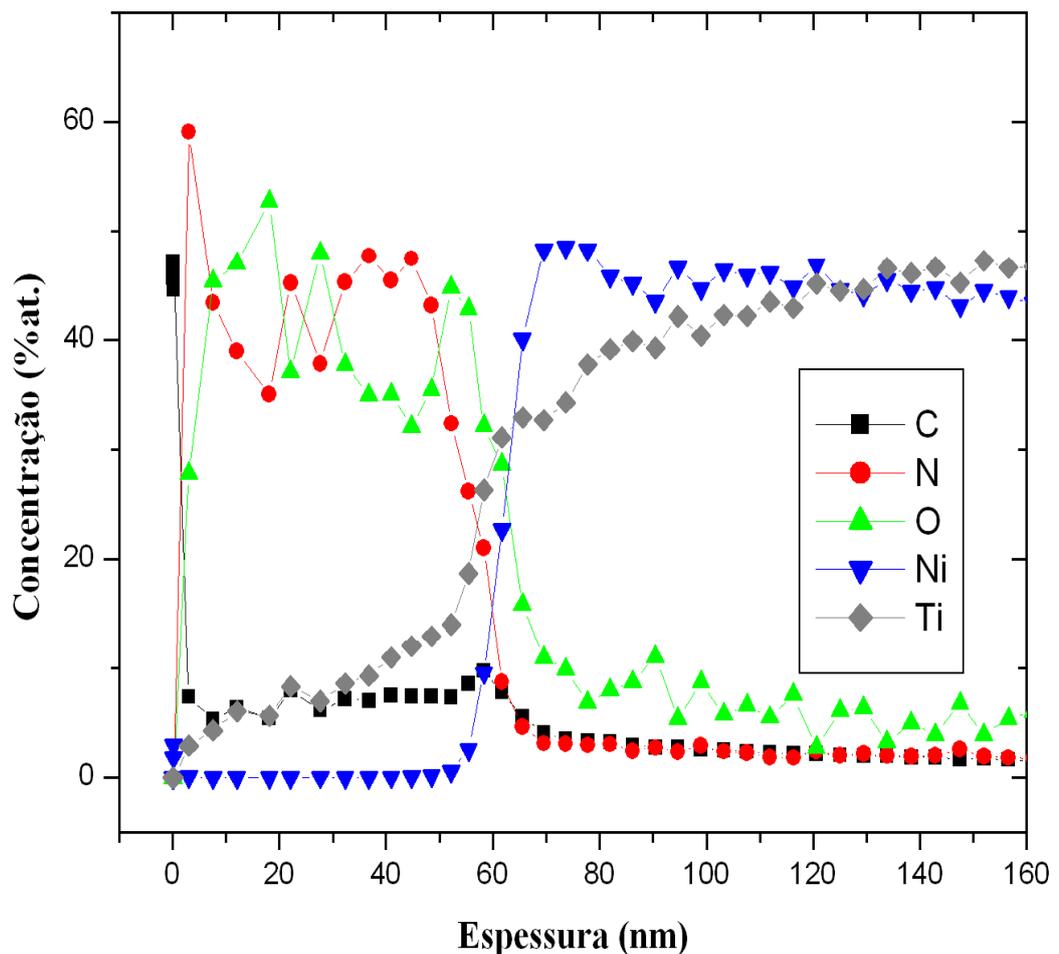


**Figura 4.6** Análise por AES da amostra B tratada por IIP a 290°C, tensão 11 kV, durante 120 minutos.

Como discutido anteriormente, para a análise da espessura da camada implantada nas amostras até aqui analisadas, foi utilizada a técnica AES que estuda profundidades relativamente baixas (até ~1000 nm no máximo).

A amostra C, implantada a 560°C/ 5kV/ 60 minutos, foi analisada por GDOS que permite analisar perfis de concentração em profundidades maiores. A Figura 4.7 mostra os perfis dos elementos em função da profundidade de penetração. Comparadas a outras amostras, tanto do VIM 47 (BF1, TT1, BF2 e TT2) bem como do VIM 40 (A e B), esta amostra foi a que apresentou a maior concentração de nitrogênio implantada chegando a valores acima de 50% e mantendo valores acima de 40 at.% até profundidade próxima a 50 nm. Como todas as amostras foram implantadas na mesma atmosfera, ou nas mesmas

condições, exceto a temperatura que foi mais elevada na amostra C, 560°C, explica a alta concentração do nitrogênio uma vez que a difusividade aumenta exponencialmente com a temperatura [46]. Compare-se a concentração de 50 at.% na amostra C com 42 at.% na amostra A, implantada a menor que 250 °C e 30 at.% na amostra B, 290°C.



**Figura 4.7** Análise por GDOS da amostra tratada a 560°C, 5kV, 60 minutos.

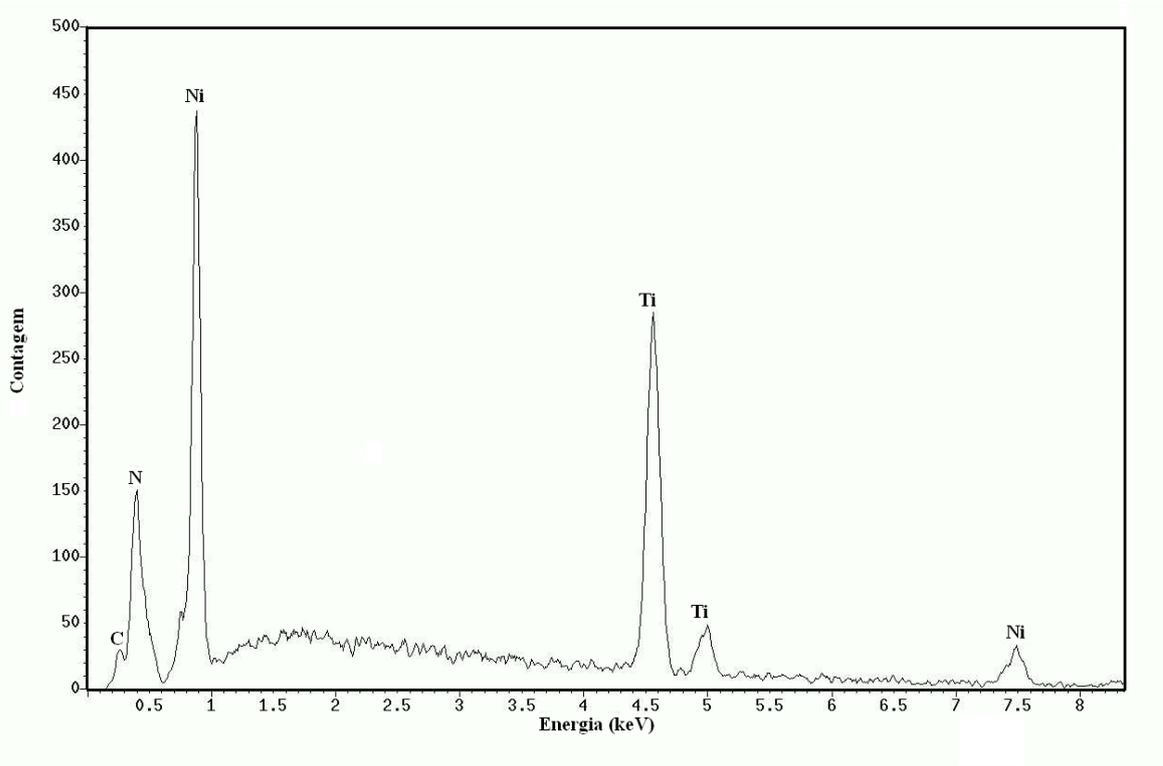
Um fato interessante na amostra C é a difusão do oxigênio que acompanha praticamente o perfil de concentração do nitrogênio. A concentração de oxigênio chegou a superar os 50 at.% e com profundidade de penetração acima de 60 nm. A presença do

oxigênio e carbono, em concentrações consideráveis, é vista em todos os gráficos. As ligas implantadas apresentam em sua composição, pequenas porcentagens desses elementos, conforme apresentado na Tabela 3.1, porém, nota-se que as concentrações exibidas nos gráficos são superiores. Os átomos de oxigênio tendem a entrar na estrutura da liga juntamente com o nitrogênio. Este fenômeno pode ser benéfico ao material por favorecer a obtenção da camada óxida protetora  $TiO_2$ , que auxilia no aumento da resistência à corrosão. No entanto, neste caso supõe-se que a alta concentração do oxigênio deve-se a fatores operacionais do sistema de vácuo.

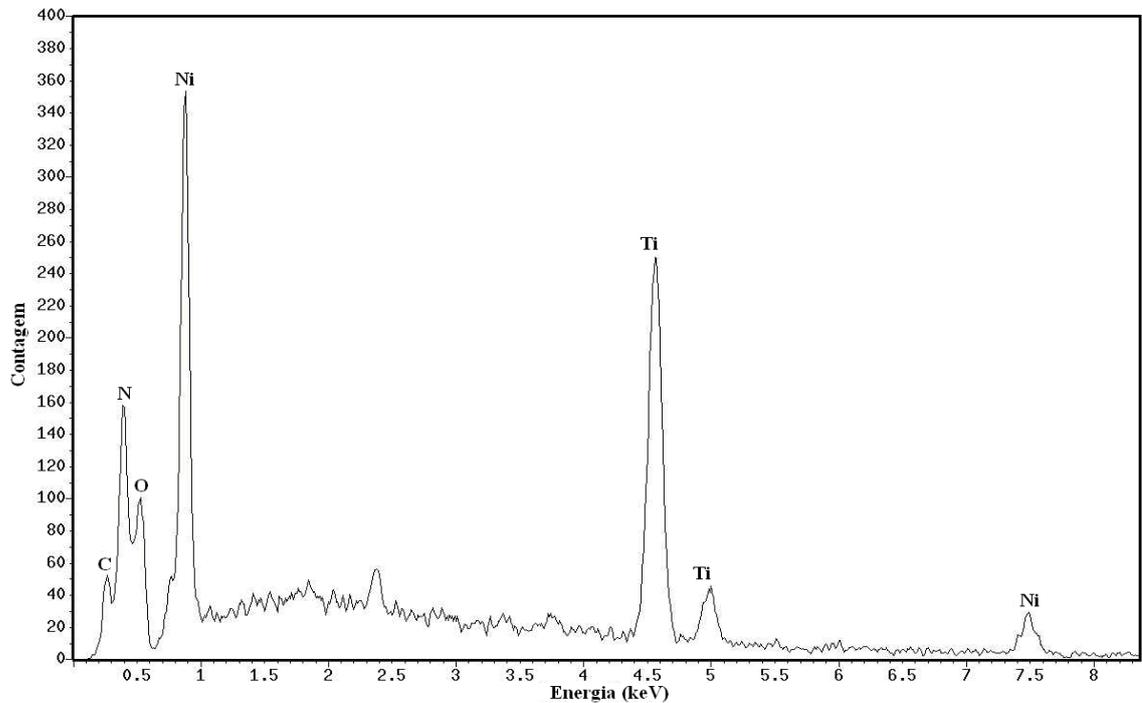
Os elementos níquel e titânio estão presentes em todos os ensaios por serem elementos constituintes do material de partida. O titânio apresenta-se sempre abaixo da porcentagem da liga padrão. Na implantação, o material é modificado através da camada de nitreto de titânio (TiN), ou seja, átomos de titânio são retirados da matriz NiTi para que ocorra a formação da camada. Já o níquel aproxima-se da porcentagem da liga de referência. Possivelmente após o processo IIP-N, a camada TiN pode tornar-se uma barreira que contribui para a estabilização do níquel, podendo ocorrendo a redução na liberação desse elemento.

#### **4.2 Análise dos elementos existentes na superfície após IIP-N**

As amostras em diferentes condições de implantação iônica foram analisadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva. Os resultados da amostra BF2 (liga VIM 47) estão apresentados na Figura 4.8. Percebe-se a presença de um pico de carbono próximo a 0,3 keV, e um pico de nitrogênio em aproximadamente 0,4 keV, corroborando os dados da Espectroscopia Auger. Para a amostra TT2, Figura 4.9, além do carbono e nitrogênio, observa-se também a presença do oxigênio em 0,6 keV.

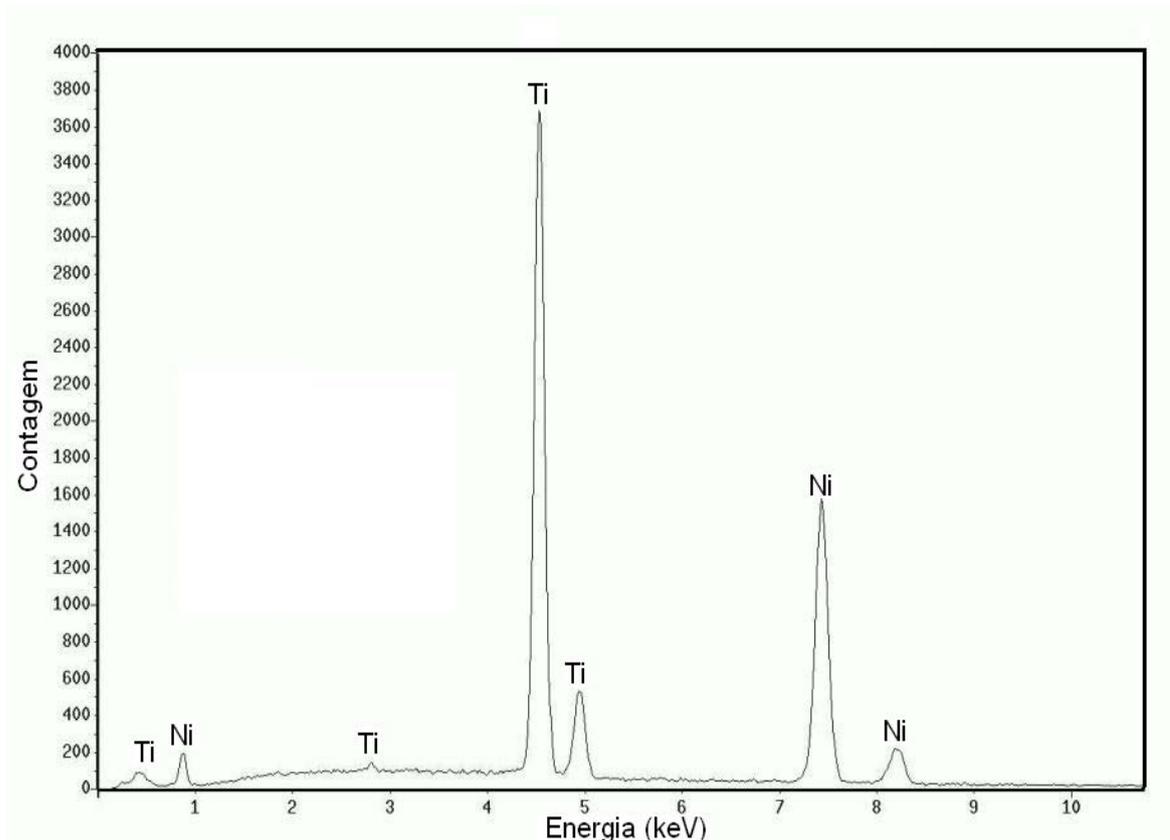


**Figura 4.8** Análise por EDS da amostra BF2, implantação em temperatura: 320°C, tensão: 16 kV, tempo: 120 minutos.



**Figura 4.9** Análise por EDS da amostra TT2, implantação em temperatura: 320°C, tensão: 16 kV, tempo: 120 minutos.

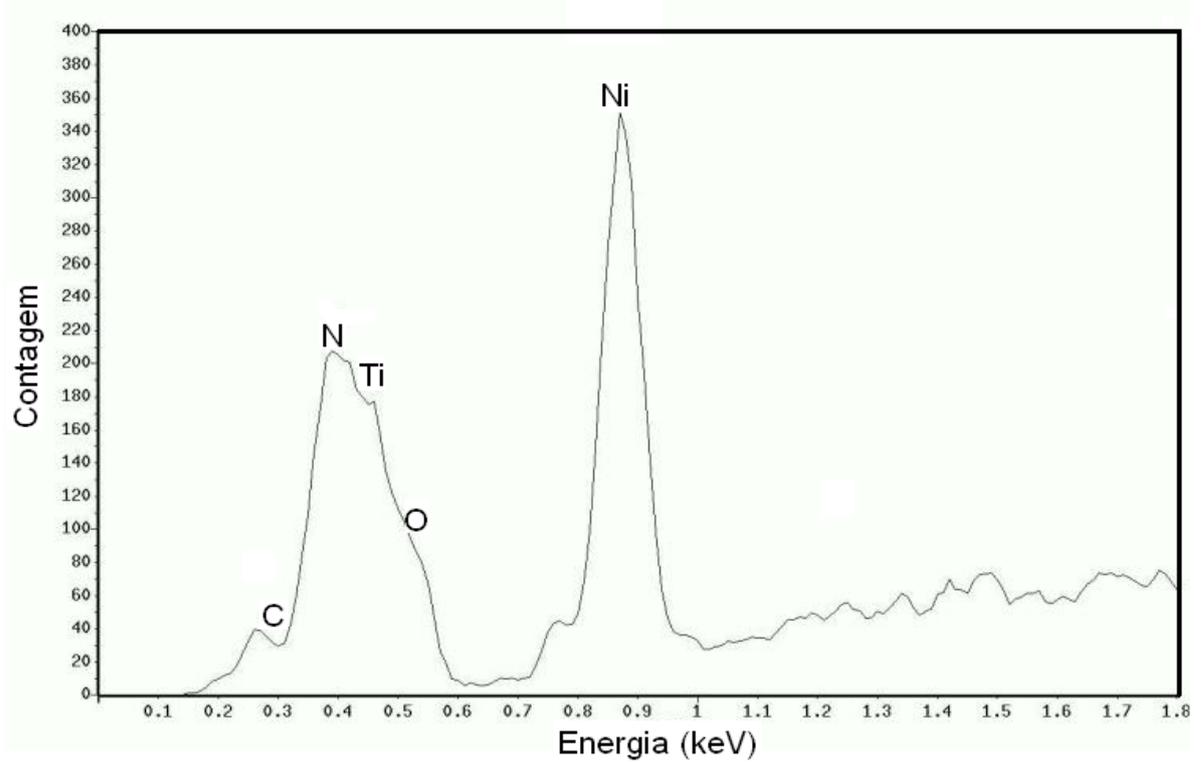
A seguir, são apresentados os resultados de análise para a liga VIM 40 com implantação iônica de nitrogênio em três condições. Como referência, a Figura 4.10 apresenta resultados de EDS em amostra sem a implantação iônica. Nos níveis de detecção, não se observa a presença de nitrogênio, oxigênio e carbono, como era de se esperar.



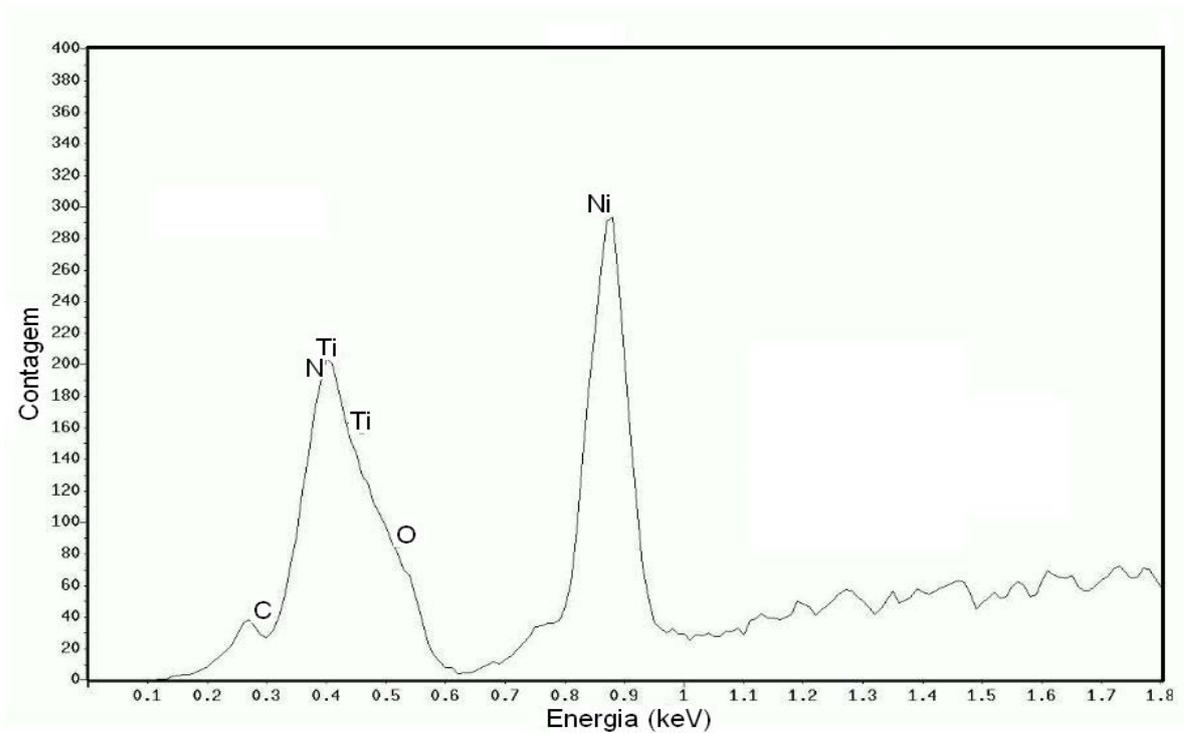
**Figura 4.10** Análise por EDS da amostra de referência da liga VIM 40.

Nas demais amostras observam-se a presença de nitrogênio, oxigênio e carbono como podem ser visto nas Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13. Uma atenção especial deve ser dada à última figura, na qual se observa altíssimos teores de oxigênio e nitrogênio, o que era de se esperar conforme detectado na análise por GDOS, Figura 4.7.

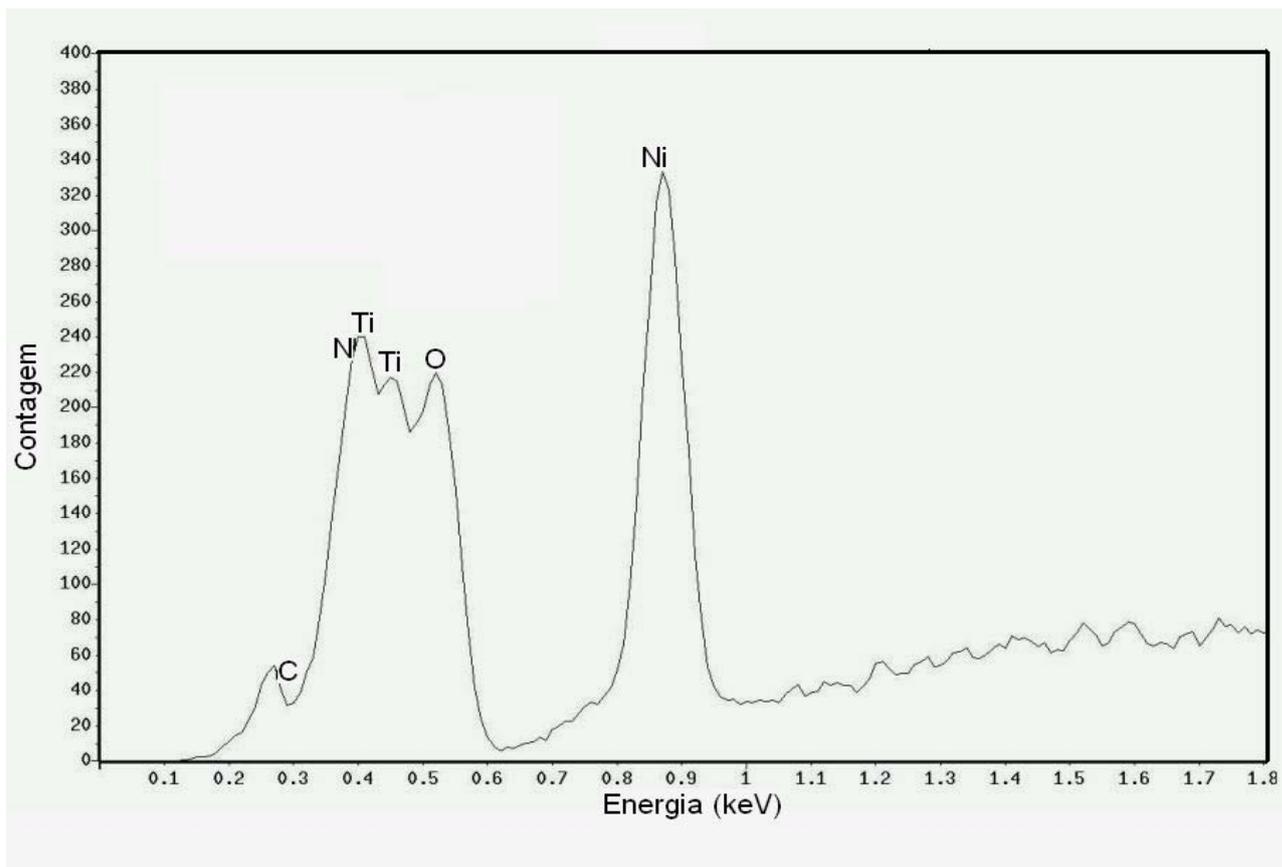
Como pode ser observado, os picos de carbono aparecem somente em amostras que foram tratadas por IIP-N, ou seja, o surgimento é decorrente da contaminação e o processo de implantação iônica.



**Figura 4.11** Análise por EDS da amostra A, implantação em temperatura: <math><250^{\circ}\text{C}</math>, tensão: 11 kV, tempo: 120 minutos.



**Figura 4.12** Análise por EDS da amostra B, implantação em temperatura:  $290^{\circ}\text{C}$ , tensão: 10 kV, tempo: 120 minutos.

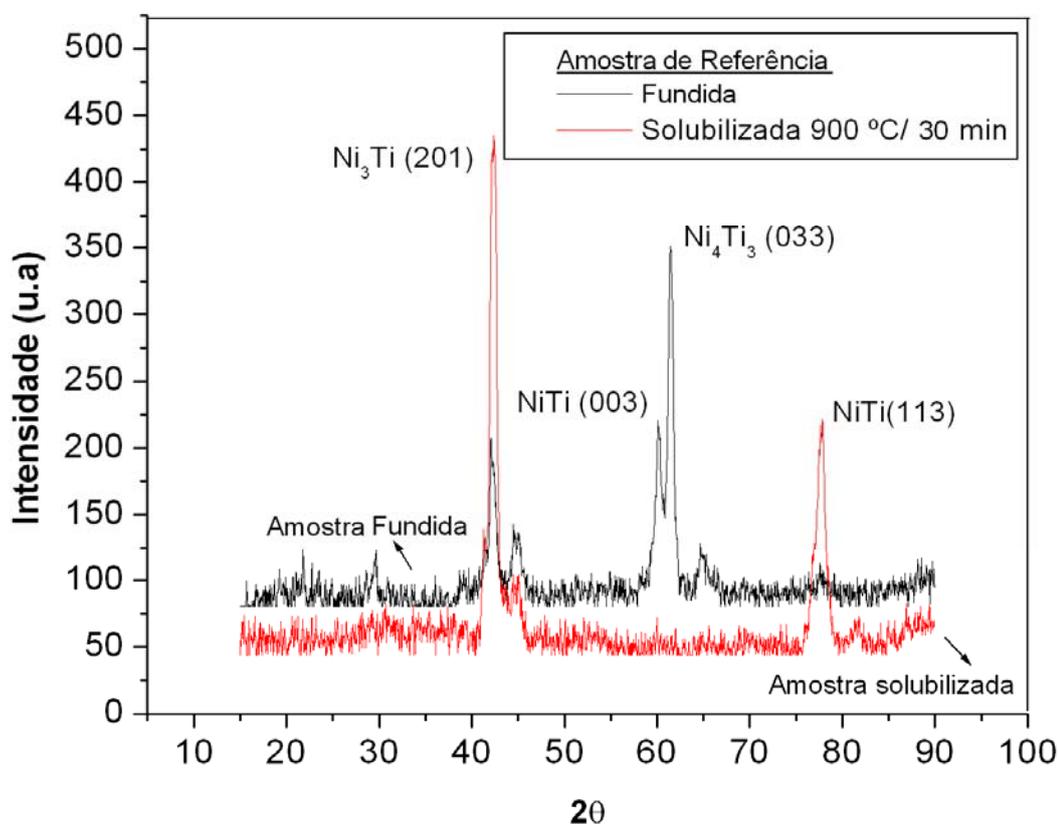


**Figura 4.13** Análise por EDS da amostra C, implantação em temperatura: 560°C, tensão: 5 kV, tempo: 60 minutos.

### 4.3 Análise dos Compostos Formados após IIP-N

Análise por difração de raios X foi realizada apenas na liga VIM 47. Estudos nas demais amostras não foram realizados devido à indisponibilidade do equipamento durante a realização deste trabalho.

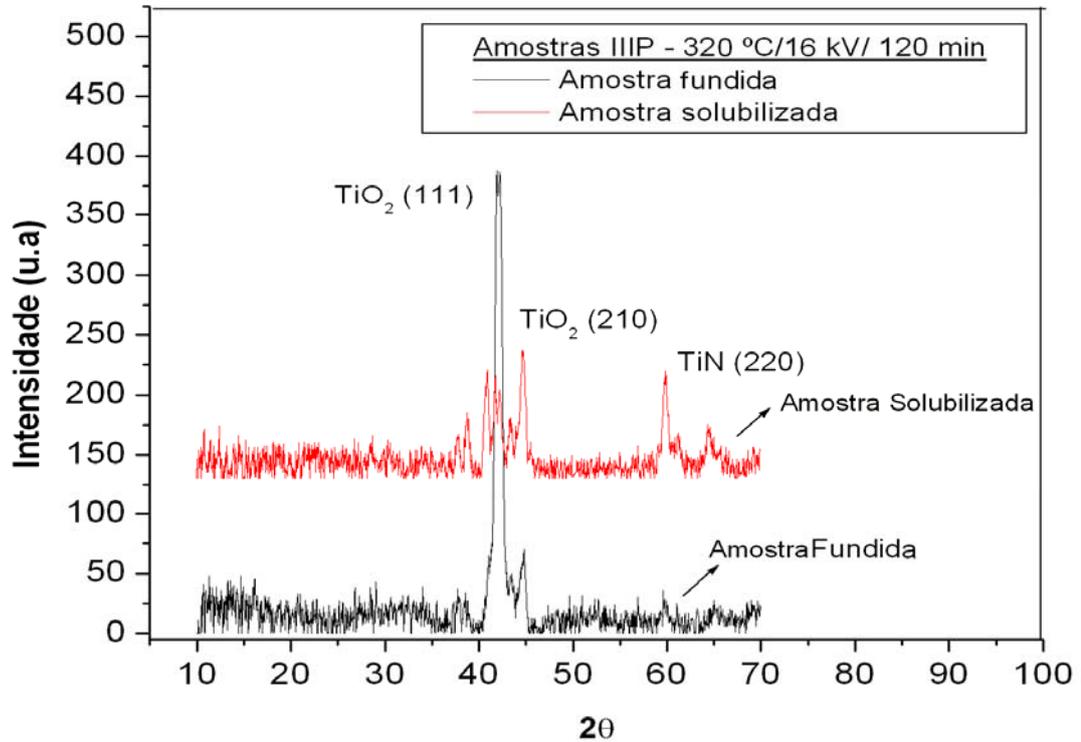
O difratograma das amostras de referência é apresentado na Figura 4.14. A fase metaestável  $Ni_4Ti_3$  está presente na amostra fundida enquanto que a fase estável  $Ti_3Ni$  aparece na amostra solubilizada padrão. Em ambas há a presença dos picos da fase  $NiTi$ .



**Figura 4.14 Difratomogramas (XRD) das amostras fundida e solubilizada sem implantação iônica.**

Os difratogramas XRD das amostras tratadas por IIP estão apresentados na Figura 4.15. Foram analisadas apenas as amostras com melhores resultados, ou seja, as que apresentaram maiores espessuras de camada modificada, amostras BF2 e TT2, na segunda condição experimental, como podem ser visto nas Figura 4.2 e Figura 4.4.

No difratograma da amostra BF2 (com espessura de 200 nm), nota-se somente o pico de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), que até poderia beneficiar no aumento da resistência à corrosão, enquanto que para a amostra TT2 (espessura de 400 nm) ocorre o surgimento do pico de nitreto de titânio ( $\text{TiN}$ ), esperado em nosso trabalho. Nota-se que as fases estáveis e metaestáveis apresentadas nas amostras de referência (TT e BF) desaparecem após a implantação iônica.



**Figura 4.15** Difractogramas (XRD) das amostra fundida (BF2) e solubilizada (TT2) implantadas a temperatura de 320°C, com voltagem de 16 kV durante 120 minutos.

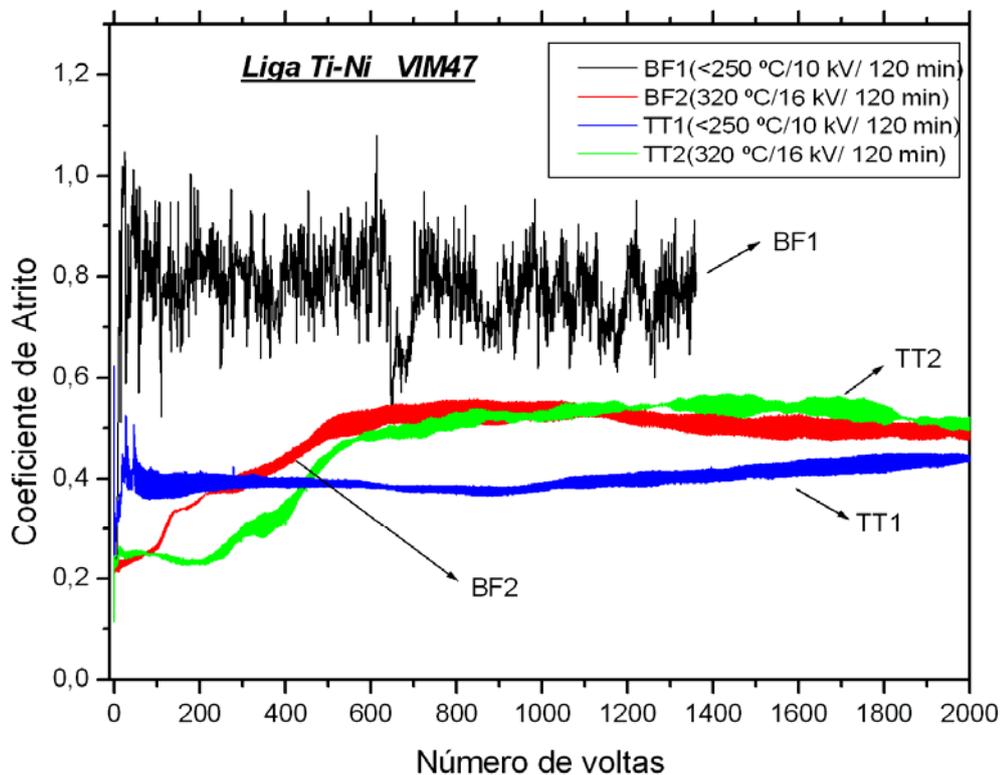
#### 4.4 Ensaio de Desgaste

Conforme apresentado no capítulo 3, todas as amostras foram submetidas ao ensaio de desgaste pino-sobre-disco. A análise foi realizada primeiramente na liga VIM 47, a partir de amostras implantadas nas duas condições experimentais de implantação, tanto para amostra fundida, BF1 e BF2, quanto para solubilizada, TT1 e TT2, nas duas condições experimentais de implantação, que foram apresentadas na Tabela 3.2. Os resultados do ensaio de desgaste são apresentados na Figura 4.16, que dá o coeficiente de atrito em função do número de voltas.

A amostra BF1 apresenta um coeficiente de atrito médio de 0,8 desde o início do ensaio, mostrando a ineficiência da camada implantada de 30 nm e concentração máxima de

35at.% de nitrogênio, Figura 4.1. Para a amostra TT1, tratada na mesma condição experimental, mas solubilizada, o coeficiente de atrito é de 0,4, 50% menor que o valor obtido para a amostra anterior.

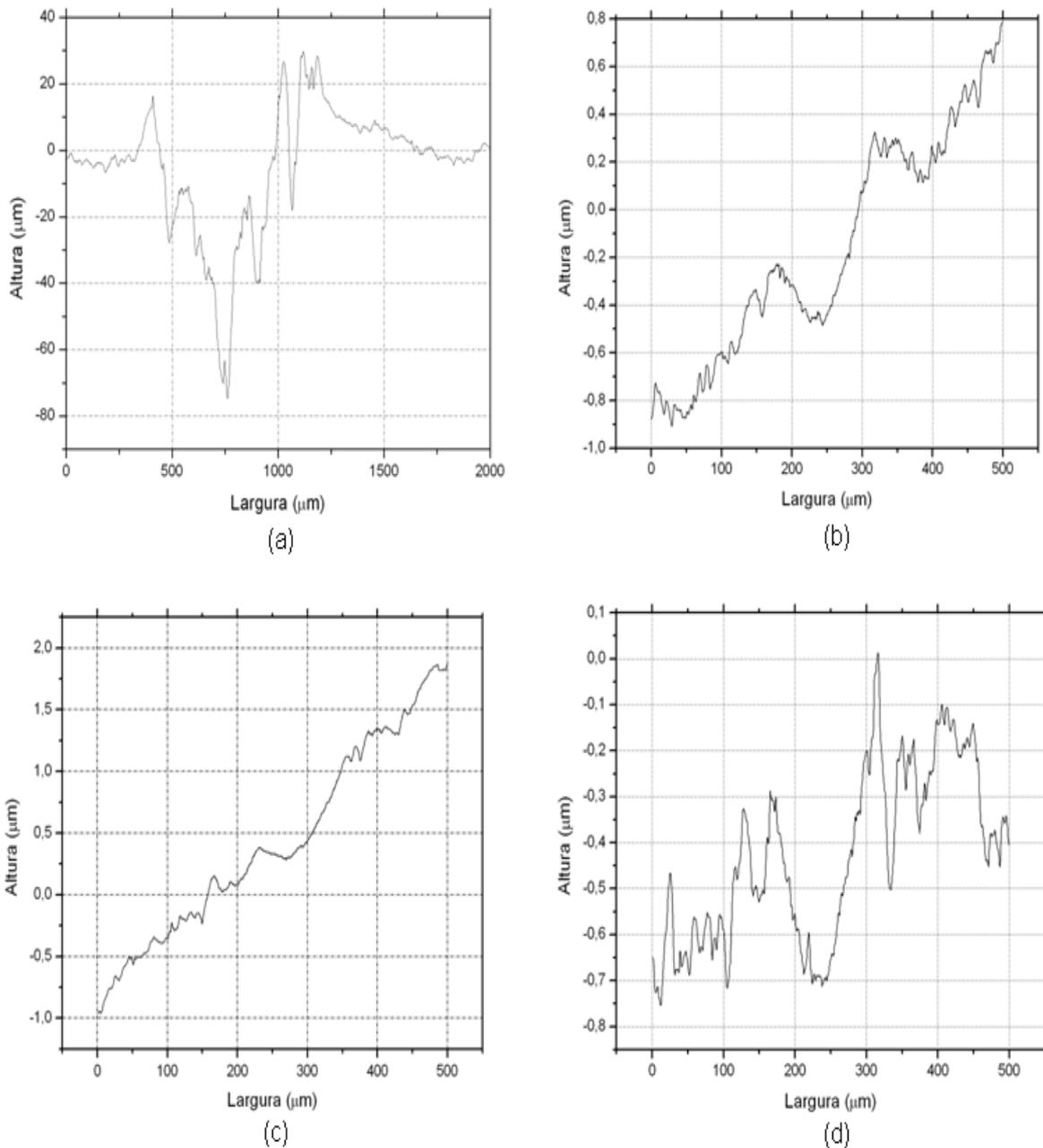
As amostras BF2 e TT2, implantadas nas mesmas condições, (320°C, 15 kV, 120 minutos), apresentam comportamento semelhante. Inicialmente ocorre um aumento de 0,3 até um máximo de 0,5, para 500 ciclos, mantendo neste patamar até o final dos ensaios a 2.000 ciclos.



**Figura 4.16 Resultados de coeficiente de atrito versus número de voltas na liga VIM47 em amostras fundidas e solubilizadas em ambas as condições experimentais IIP-N.**

Analisando o perfil da trilha de desgaste após ensaio, a amostra BF1, Figura 4.17 (a), apresenta profundidade próxima a 62  $\mu\text{m}$  e largura de 500  $\mu\text{m}$ . Já a amostra BF2, Figura 4.17 (b), apresenta profundidade de 0,7  $\mu\text{m}$  e largura de 150  $\mu\text{m}$ . As amostras TT1 e TT2

apresentam profundidades de 0,75 e 1,0  $\mu\text{m}$  e largura de 130 e 150  $\mu\text{m}$ , conforme evidenciado pela Figura 4.17 (c) e (d), respectivamente, corroborando com dados de coeficiente de atrito e dados de profundidade de camada vista por AES.



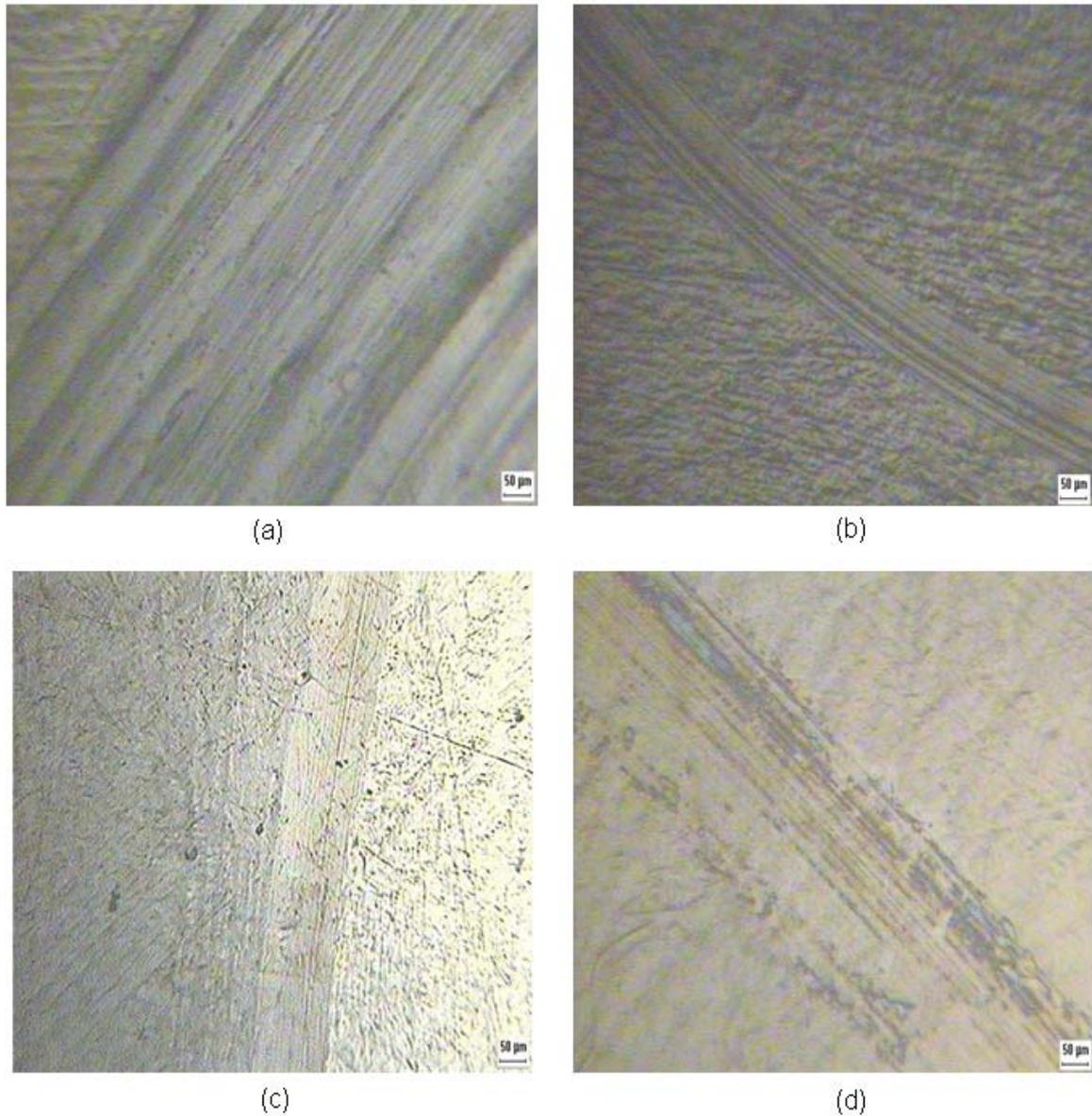
**Figura 4.17 Perfis da trilha de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco. (a) amostra BF1 (temperatura:  $<250^{\circ}\text{C}$ , voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (b) amostra BF2 (temperatura:  $320^{\circ}\text{C}$ , voltagem: 16 kV, tempo: 120 minutos), (c) TT1 (temperatura:  $<250^{\circ}\text{C}$ , voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra TT2 (temperatura:  $320^{\circ}\text{C}$ , voltagem: 16 kV, tempo: 120 minutos).**

A partir dos resultados de perfil do desgaste, foram realizados os cálculos de volume perdido e taxa de desgaste após o ensaio, cujos valores estão apresentados na Tabela 4.1. A amostra BF1 apresenta  $615,5 \text{ mm}^3$  de volume perdido enquanto a amostra BF2,  $371,5 \text{ mm}^3$ . As amostras solubilizadas, TT1 e TT2, em ambas as condições experimentais, apresentam valores de volume perdido de  $331,7$  e  $366,2 \text{ mm}^3$ . Verifica-se que a taxa de desgaste decresce à medida que se têm condições favoráveis de camada implantada variando se entre um máximo de  $4,9 \text{ mm}^3/\text{N.m}$  (BF1) até um mínimo de  $2,6 \text{ mm}^3/\text{N.m}$  (TT1). Deve-se observar que a amostra TT1 é a que apresentou o menor coeficiente de atrito, praticamente constante ao longo do ensaio de 2.000 ciclos.

**Tabela 4.1 Resultados de volume perdido e taxa de desgaste das amostras da liga VIM 47 submetidas à tese pino-sobre-disco.**

<b>Amostra</b>	<b>Volume Perdido (<math>\text{mm}^3</math>)</b>	<b>Taxa de desgaste (<math>10^{-3} \text{mm}^3/\text{N.m}</math>)</b>
BF1	615,5	4,9
BF2	371,5	3,0
TT1	331,7	2,6
TT2	366,2	2,9

Os resultados na tabela 4.1 podem ser comprovados analisando-se as morfologias das amostras após ensaio de desgaste apresentadas na Figura 4.18. A amostra BF1 (a) apresenta trilha de risco maior e mais profunda se comparada com os demais corpos de prova. A amostra BF2 (b) apresenta trilha de desgaste mais fina e com poucos riscos evidenciando menor volume perdido comparado a BF1.



**Figura 4.18** Micrografia das trilhas de desgaste das amostras submetidas a ensaio pino-sobre-disco. (a) amostra BF 1 (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (b) amostra BF2 (temperatura: 320 °C, voltagem: 16 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra TT1 (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra TT2 (temperatura: 320 °C, voltagem: 15 kV, tempo: 120 minutos).

As amostras solubilizadas TT1(c) e TT2 (d), em ambas as condições experimentais, apresentam trilhas de desgaste pequenas e com poucos riscos. Na amostra TT1 quase não é possível visualizar a trilha de desgaste. A amostra TT2, implantado na segunda condição experimental, apresenta manchas dentro da trilha de desgaste, que são pequenos vestígios demonstrando que, durante o ensaio, a camada implantada sofreu pequenos danos.

As camadas implantadas nas amostras BF2, TT1 e TT2 ao longo de dois meses notou-se que a trilha de desgaste deixada após o ensaio começou a desaparecer. Aponta-se o efeito de memória de forma como uma possível justificativa para o desaparecimento da trilha.

Na segunda etapa, foram realizados ensaio pino-sobre-disco nas amostras da liga VIM 40. Os ensaios foram realizados com cargas aplicadas de 2 e 4N, para ser possível a comparação dos resultados com a literatura. A Figura 4.19 apresenta a curva de coeficiente de atrito em função do número de ciclos realizado durante o ensaio. A amostra de referência apresenta coeficiente de atrito próximo a 0,8. A amostra A, implantada em temperatura menor que 250°C, apresenta coeficiente de atrito de 0,2 até 600 ciclos e em seguida o valor do coeficiente se aproxima da amostra de referência. As amostras B (implantada a 290°C) e C (implantada a 560°C) possuem coeficientes próximos a 0,4 até o final do ensaio

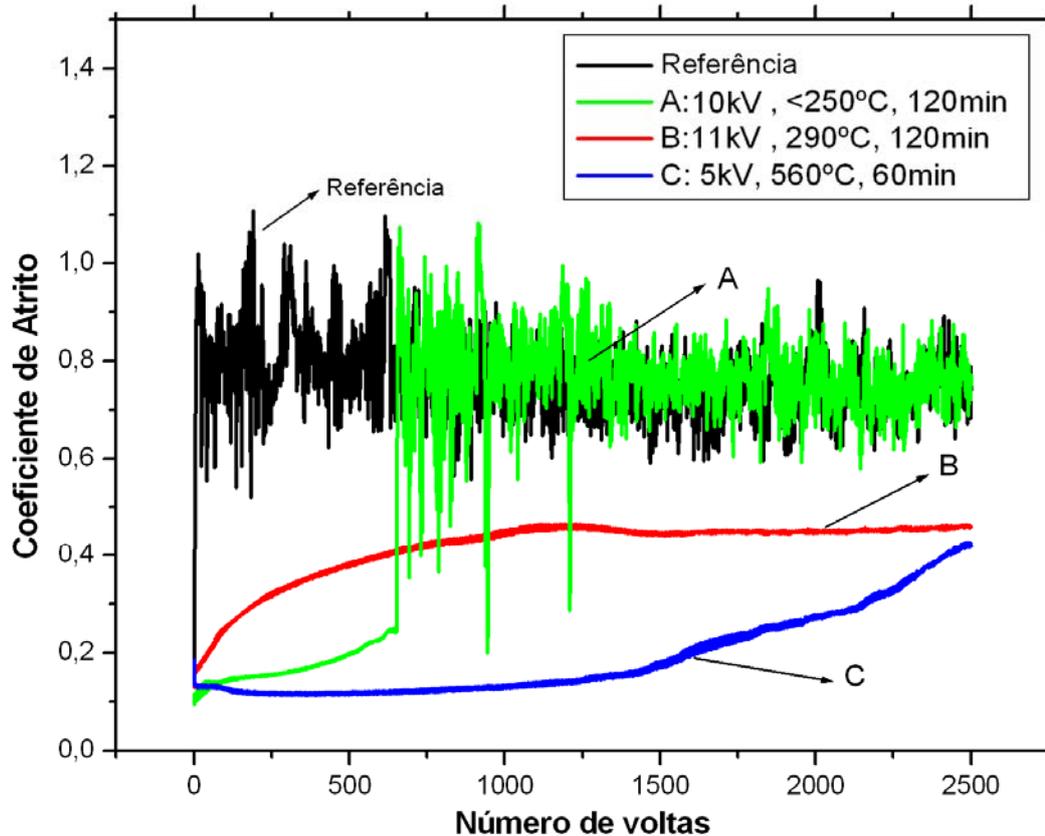


Figura 4.19 Ensaio pino-sobre-disco da liga VIM 40 com carga de 2 N.

A Figura 4.20 apresenta os resultados do ensaio de desgaste pino-sobre-disco realizado com carga de 4 N. A amostra de referência apresenta coeficiente de atrito próximo a 0,8, similar ao ensaio com carga aplicada de 2 N. A amostra A apresenta um aumento no coeficiente de atrito até próximo 0,4 a 600 ciclos. Posteriormente, o seu comportamento é similar a amostra sem implantação com coeficiente de atrito oscilando em torno de 0,8. Comparando-se ao caso da carga de 2 N, verifica-se que o coeficiente de atrito dobrou de 0,2 para 0,4 com a carga de 4 N. A amostra B apresenta coeficiente de atrito em torno de 0,1 até 400 ciclos, e posteriormente um comportamento semelhante da amostra de referência. A amostra C possui coeficiente muito próximo de 0,1 e permanece estável durante todo o ensaio de 2.500 ciclos. É o melhor resultado entre todas as amostras ensaiadas.

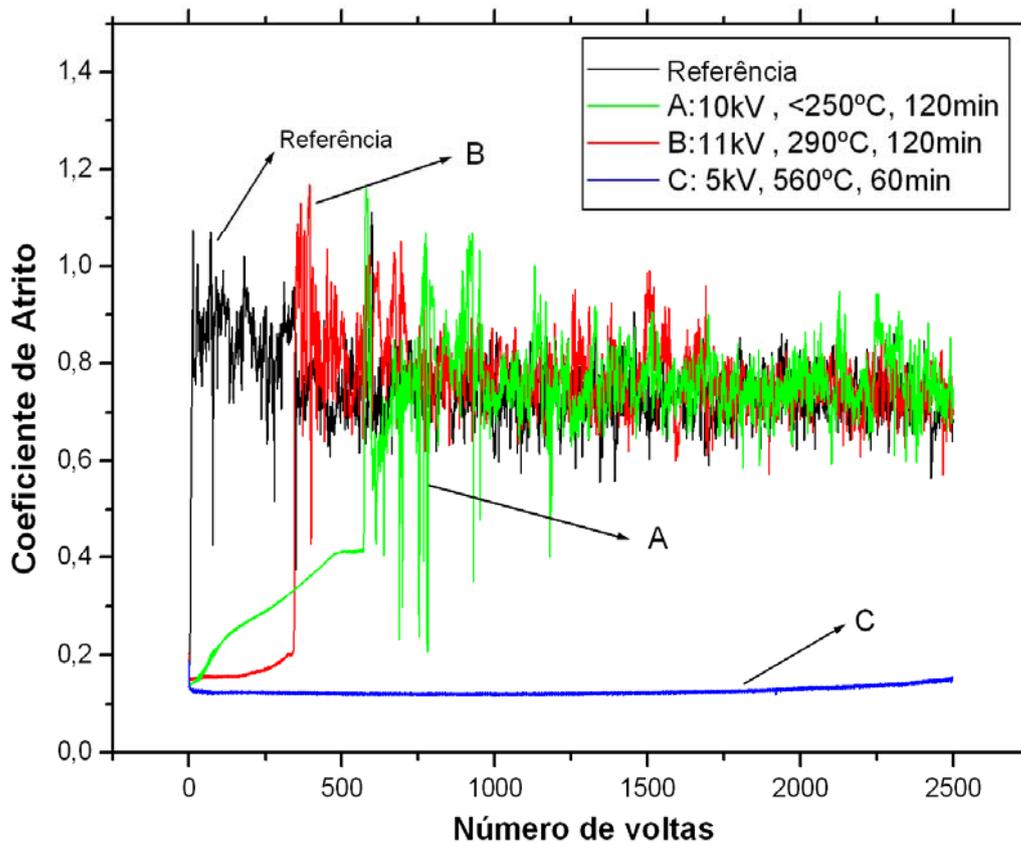
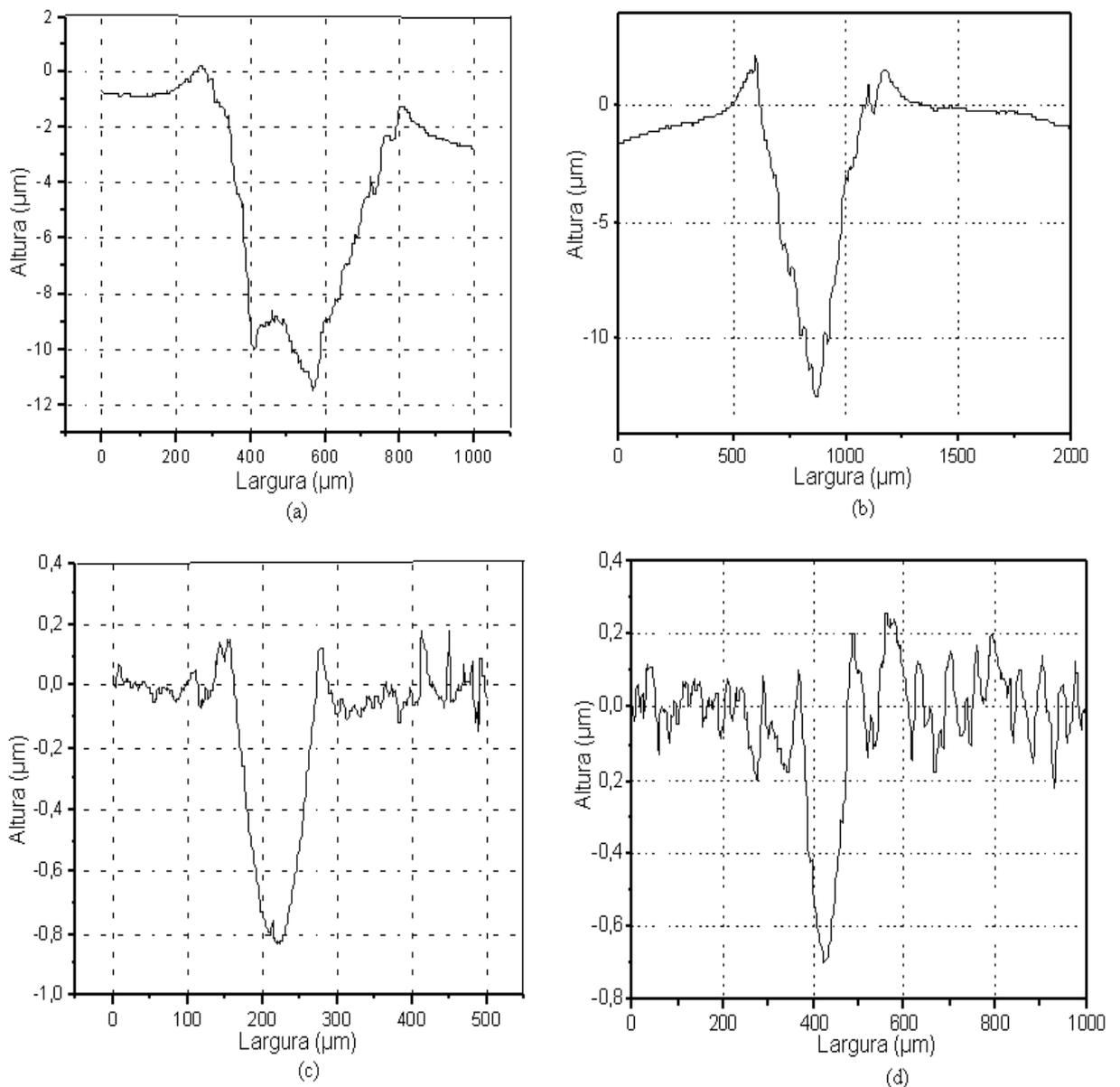


Figura 4.20 Ensaio pino-sobre-disco da liga VIM 40 com sobre carga de 4 N.

Após o ensaio, foram analisados os perfis de desgaste de todas as amostras nas duas condições de carga. A Figura 4.21 apresenta os perfis de desgaste das amostras submetidas à carga de 2 N. Os perfis da amostra de referência e A apresentam profundidades próximas a 11  $\mu\text{m}$  e larguras de 460  $\mu\text{m}$  e 420  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As amostras B e C, exibem perfis com baixos valores de profundidade e larguras de 0,5  $\mu\text{m}$  e 90  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 4.21** Perfis da trilha de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco sobre carga de 2 N: (a) amostra de referência, (b) amostra A (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra B (temperatura: 290 °C, voltagem: 11 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra C (temperatura: 560 °C, voltagem: 5 kV, tempo: 60 minutos).

Os resultados de volume perdido e taxa de desgaste das amostras submetidas aos ensaios com carga de 2 N são apresentados na Tabela 4.2. Nota-se que a amostra de referência apresenta perda de volume de 245,4 mm<sup>3</sup>. A amostra A 225,2 mm<sup>3</sup> e as amostras B e C apresentam perda de volume de 47,5 e 49,7 mm<sup>3</sup>, respectivamente, corroborando com dados de coeficiente de atrito.

**Tabela 4.2 Resultados de volume perdido e taxa de desgaste das amostras submetidas a teste em pino-sobre-disco com carga de 2 N.**

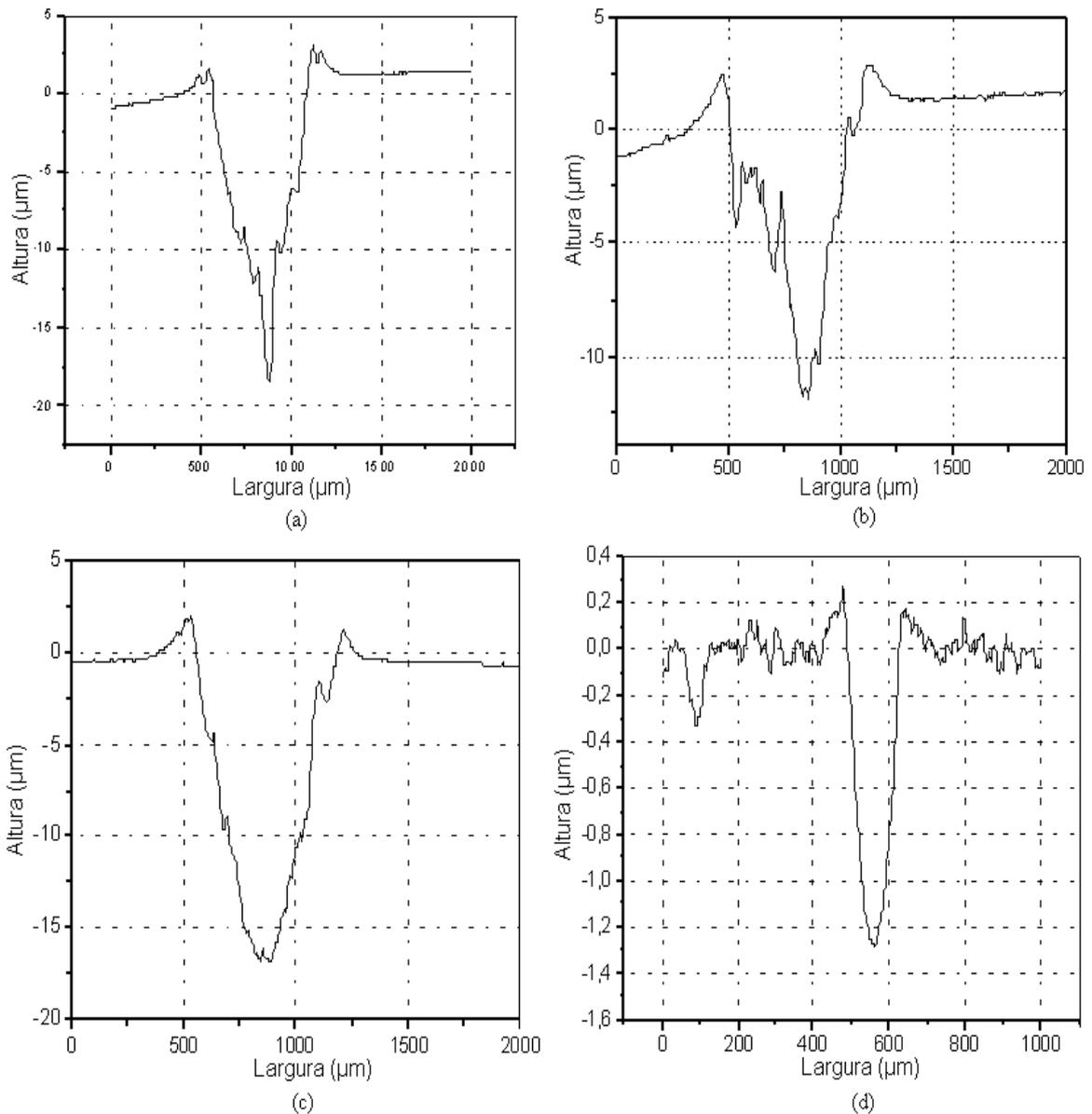
<b>Amostra</b>	<b>Volume Perdido (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Taxa de desgaste (10<sup>-3</sup>mm<sup>3</sup>/N.mm)</b>
Referência	245,4	4,8
A	225,2	7,1
B	47,5	1,5
C	49,7	1,6

Os perfis das amostras desgastadas sob carga de 4 N são apresentadas na Figura 4.22. A amostra de referência e as demais A e B apresentam perfis de desgaste profundos, profundidade próxima a 11 µm e larguras de 520 µm. Para a amostra C apresentou o menor coeficiente de atrito se comparados as demais amostras na mesma condição de ensaio, com profundidade de 1 µm e largura de 125 µm.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados das amostras submetidas à carga de 4 N durante o ensaio de desgaste. A amostra de referência apresenta 278,6 mm<sup>3</sup> de volume perdido, enquanto que as amostras A, B e C apresentam 306,3, 325,6 e 66,5 mm<sup>3</sup>, respectivamente.

**Tabela 4.3 Resultados de volume perdido e taxa de desgaste das amostras submetidas a teste em pino-sobre-disco sobre carga de 4 N.**

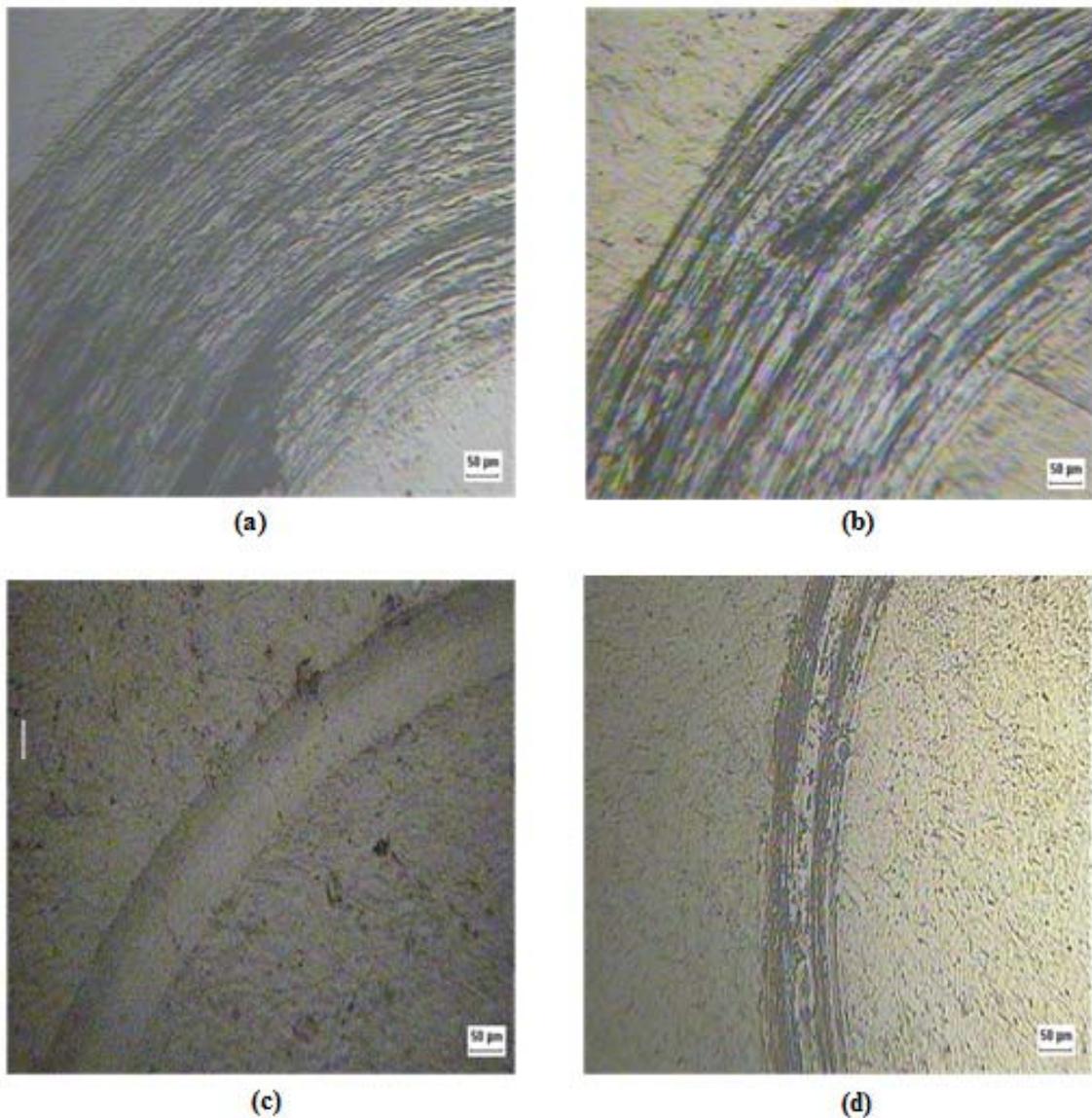
<b>Amostra</b>	<b>Volume Perdido (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Taxa de desgaste (10<sup>-3</sup>mm<sup>3</sup>/N.mm)</b>
Referência	278,6	4,4
A	306,3	4,9
B	325,6	5,2
C	66,5	1,1



**Figura 4.22** Perfis da trilha de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco sobre carga de 4 N. (a) amostra de referência, (b) amostra A (temperatura: < 250 °C, voltagem: 11 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra B (temperatura: 290 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra C (temperatura: 560 °C, voltagem: 5 kV, tempo: 60 minutos).

As morfologias apresentadas são claramente compatíveis com os resultados descritos. Quando aplicada a carga de 2 N, os riscos da trilha na amostra de referência [4.23 a] e amostra A [4.23 b] são grandes e grossos se comparados com a amostras B [4.23 c] e C [4.23 d]. Na amostra B é notado pequeno desgaste da superfície com poucos riscos dentro da trilha

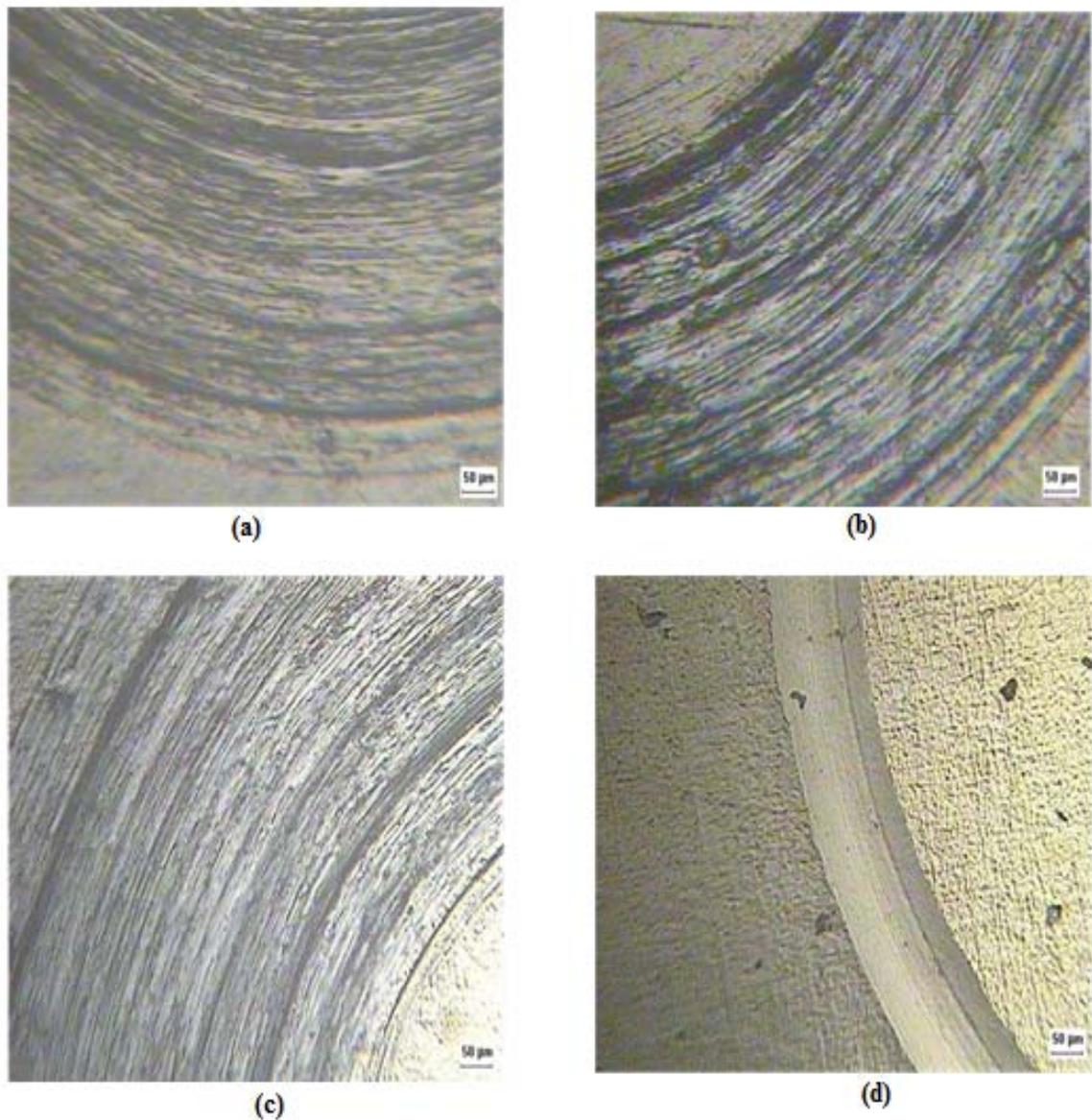
de desgaste, demonstrando que a camada implantada sofreu poucos danos. A amostra na condição C apresenta pequenas manchas dentro da trilha de desgaste, mostrando que a camada implantada é mais resistente e que sofreu pequenos danos após o ensaio, as manchas são identificadas como vestígios da camada implantada.



**Figura 4.23** Micrografia das trilhas de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco sobre carga de 2 N. (a) amostra de referência, (b) amostra A (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra B (temperatura: 290 °C, voltagem: 11 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra C (temperatura: 560 °C, voltagem: 5 kV, tempo: 60 minutos).

Similarmente, quando submetidas à carga de 4 N, as amostras de referência [4.24 a], A [4.24 b] e B [4.24 c] apresentam trilha de desgaste profunda e riscos. Já a amostra C [4.24 d]

apresenta trilha de desgaste rasa, com poucos riscos e os que surgem após o ensaio são finos e leves, demonstrando que o material sofreu pouco desgaste.



**Figura 4.24** Micrografia das trilhas de desgaste das amostras submetidas a ensaio em pino-sobre-disco sobre carga de 4 N. (a) amostra de referência, (b) amostra A (temperatura: < 250 °C, voltagem: 10 kV, tempo: 120 minutos), (c) amostra B (temperatura: 290 °C, voltagem: 11 kV, tempo: 120 minutos) e (d) amostra C (temperatura: 560 °C, voltagem: 5 kV, tempo: 60 minutos).

No ensaio realizado nas amostras da liga VIM 47, a amostra BF1 apresenta os maiores valores de taxa de desgaste e volume perdido, conforme visto na Tabela 4.1. Este resultado deve-se à amostra apresentar menor espessura de camada implantada, próxima a 36 nm. A

amostra TT1, que possui espessura de 50 nm, apresenta coeficiente de atrito próximo a 0,4. A amostra TT2, com espessura de 400 nm, coeficiente de 0,5.

As amostras solubilizadas, implantadas em ambas as condições experimentais, apresentaram diminuição significativa na taxa de desgaste, duas vezes menor se comparada a BF1. Em amostras da liga VIM 40, com ambas as cargas aplicadas, a amostra C (560 °C/ 5 kV/ 60 minutos) é a que apresentou melhor coeficiente de atrito, principalmente no ensaio com carga de 4 N, quando o coeficiente ficou estabilizado em 0,1 durante todo o teste.

Na literatura, a maioria dos estudos que abordam modificação da superfície através do processo IIIP, em liga Ni-Ti com EMF, fixam alguns parâmetros, como a temperatura de implantação e variam outros, como a frequência e tempo de implantação. Estudos apontam que taxa de desgaste diminui com o aumento da tensão aplicada no ensaio de desgaste [39]. Neste estudo, o objetivo foi de mudar a temperatura e obter diversas condições experimentais com temperaturas variadas. Os resultados mais atuais em ligas Ni-Ti apresentam como melhor resultado obtido, em amostras implantadas em 40 kV, coeficiente de atrito próximo a 0,8 [39]. Em comparação com este resultado, os melhores resultados do trabalho são as amostras TT1 e C, que foram realizadas em condições diferentes e possuem coeficientes próximos a 0,4 e 0,1, respectivamente. Isto evidencia que os resultados aqui apresentados são significativamente menores, comparados com a literatura.

Nas metalografias das trilhas, algumas amostras possuem trilhas de desgaste finas e dentro delas riscos suaves. Ao longo do tempo, esses riscos tendem a desaparecer. Pode-se dizer que para essas amostras, as cargas aplicadas durante o ensaio de pino-sobre-disco não são suficientes para que ocorra deformação plástica. Isto demonstra, possivelmente após os ensaios, as amostras sofreram deformação elástica, permitindo o retorno total do material após determinado tempo após o ensaio. O melhor resultado obtido para amostras liga Ni-Ti com implantação em várias condições experimentais, com temperaturas entre 250 a 560 °C é para a

amostra C, com um aumento da resistência ao desgaste próximo a 78% comparado à amostra de referência.

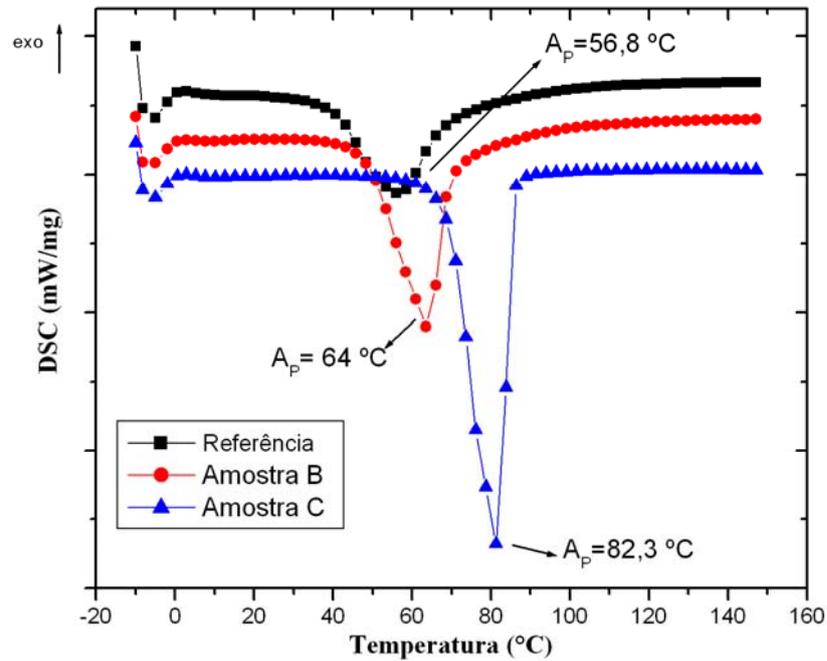
#### 4.5 Análise dos Picos de Transformação Martensítica

A análise por DSC foi realizada nas amostras que apresentaram maiores espessuras de camada, como discutido no item 4.1. Para as amostras da liga VIM 47 não foi necessária esta análise, pois o material estudado não sofreu nenhum processo termomecânico e por isso não teoricamente não deveria apresentar variação dos picos de transformação martensítica em relação à lingote de partida. Para a liga VIM 40 foram analisadas as amostras de referência (forjada), B (implantada a 290 °C) e C (implantada a 560 °C), apresentadas na Figura 4.25. Verifica-se que as três amostras apresentam somente um pico de aquecimento correspondente à transformação reversa B19' para B2, observando-se que as temperaturas  $A_p$  foram crescentes: 56,8 °C para a amostra de referência, 64,0 °C para a amostra B e 82,3 °C para a amostra C implantada em temperatura mais elevada. Deve-se observar que este valor se aproxima do valor apresentado pelo lingote de partida conforme mostrado na Tabela 3.1 cujo valor é de 81,9 °C. No resfriamento, para a reação martensítica direta, as amostras de referência e B (implantada a 290 °C) apresentam dois picos, ou transformação martensítica em dois estágios. O primeiro pico se refere à transformação B2-R e a segunda, a transformação R-B19'. A amostra C, implantada a 560 °C apresenta transformação martensítica em um único estágio de B2 para B19' com temperatura  $M_p$  de 48,3 °C. O aparecimento da fase R pode estar relacionado à presença de defeitos, principalmente discordâncias, oriundos da conformação mecânica como é o caso da amostra de referência e a temperatura  $M_p$  é tanto menor quanto maior a densidade de defeitos o que pode ser comprovado comparando-se os dados apresentados pelas amostras de referência, 13,4 °C e B (implantada a 290°C), 23,9 °C, isto é, a amostra implantada a 290 °C teoricamente apresenta uma densidade de defeitos menor. Outro

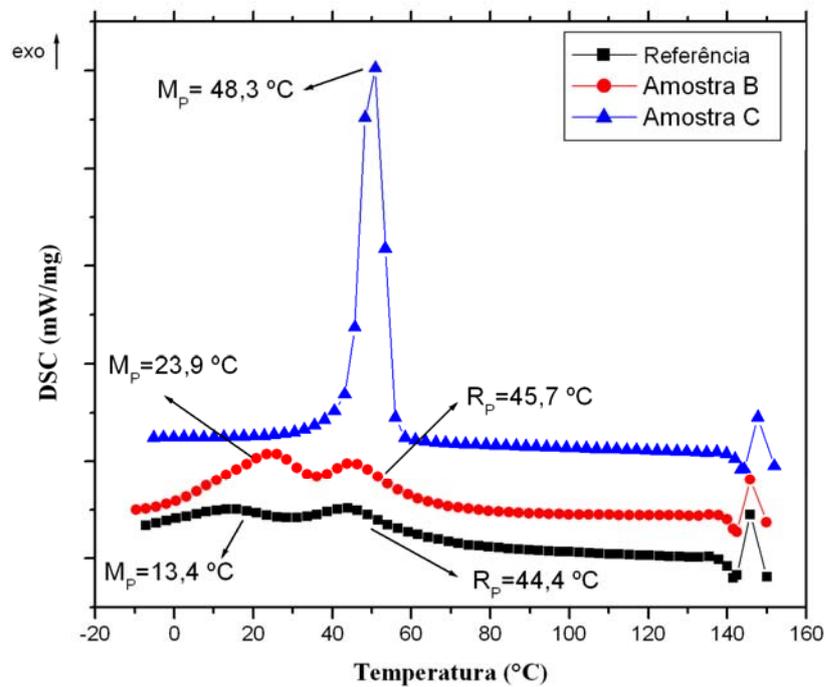
fato que deve ser observado é que a temperatura de pico  $R_p$  da fase R, que aparece, praticamente não muda. O efeito da temperatura de implantação é bastante visível na amostra C, implantada a 560 °C por 60 minutos. Dados da literatura e trabalhos do grupo indicam que a temperatura de recristalização para esta liga está em torno de 500 °C, portanto a temperatura utilizada foi suficiente para tal fato acontecer. A comprovação é a transformação direta em um único estágio [47].

A temperatura de implantação iônica é um parâmetro importante por dois motivos: primeiro o processo de difusão do nitrogênio na superfície é incrementada (aumenta exponencialmente com a temperatura) com o aumento da temperatura, o que pode ser comprovado pela concentração de nitrogênio apresentada, que foi a mais alta para a amostra C dentre as várias amostras ensaiadas. Um segundo aspecto que deve ser considerado é o aparecimento de uma segunda fase e a mudança de temperatura de transformação martensítica, o que acarreta consequências quando se pensa em aplicações, podendo inclusive inviabilizar um determinado projeto.

Resumindo, o trabalho mostrou que o processo IIP-N em ligas de Ni-Ti com efeito de memória de forma é um processo viável e os dados apresentados neste trabalho superam os dados da literatura tanto em termos de camada implantada como em termos de resistência ao desgaste. Sendo o processo IIP-N um processo tridimensional, isto é, com possibilidade de implantação em peças de geometria complexa, aumenta em muito a possibilidade de futuras aplicações deste tipo de tratamento superficial, principalmente como biomaterial. Neste aspecto, foi apresentado um trabalho no último congresso do SMST 2010 [48] e que será publicado no Journal of Materials Engineering and Performance, explorando a possibilidade de eletrodeposição da hidroxiapatita na superfície da liga Ni-Ti com ótimos resultados. A hidroxiapatita funciona como interface entre a base metálica e o tecido ósseo.



(a)



(b)

Figura 4.25 Curva DSC da amostras de referência amostra de referência, amostra B (290°C, 11 kV, 120 minutos) e amostra C (560 °C, 5 kV, 60 minutos) da liga VIM 40. Em (a) temperatura de transformação austenítica no aquecimento e em (b) temperatura da transformação martensítica no resfriamento.

## 5 CONCLUSÕES

A técnica de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio, em temperaturas, tempos e tensões variadas, mostra-se um processo eficiente na proteção da superfície nas ligas Ni-Ti contra o desgaste. O melhoramento da resistência ao desgaste deve-se à modificação superficial através da formação da camada de nitreto de titânio (TiN), confirmado na superfícies da liga aplicando-se as técnicas de AES, GDOS, EDX e XRD.

O melhor resultado de resistência ao desgaste para a liga VIM 47 foi apresentada pela amostra TT1 (coeficiente de atrito próximo a 0,4) na implantação com temperatura menor que 250 °C durante 120 minutos, no qual o nitrogênio alcançou uma profundidade em torno de 50 nm. Esta camada, mesmo sendo de pequena espessura, é capaz de proteger a superfície da liga contra o desgaste. A camada implantada mais espessa (400 nm) apresentada pela amostra TT2 implantada a 320 °C com tensão de 16 kV em 120 minutos. A análise por AES mostra que as amostras, tanto bruta de fundição quanto solubilizada implantadas a 320 °C, apresentam maiores espessuras de camada, demonstrando que tratamento com maiores temperaturas facilita a difusão do nitrogênio durante a implantação.

Na liga VIM 40, o melhor resultado tribológico obtido foi na amostra C (coeficiente de atrito de 0,1), implantada em alta temperatura (560 °C) durante 60 minutos, com espessura de camada próxima a 150 nm e com maior concentração de nitrogênio.

Verifica-se também a presença de carbono e oxigênio na superfície do material decrescendo para níveis residuais em profundidades maiores.

Nota-se que temperatura de implantação iônica altera as características do material principalmente no que se refere às temperaturas de transformação martensítica.

Acredita-se que a camada de TiN é uma barreira eficaz para a diminuição da liberação de níquel, porém somente com análise específica isto poderá ser confirmado.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugeridos os seguintes tópicos para prosseguimento desta pesquisa:

- Realizar solubilização em algumas amostras e repetir os mesmos procedimentos e condições experimentais do material VIM 40 para que avaliar o efeito do tratamento térmico antes da técnica IIIP-N;
- Avaliar a resistência à corrosão de amostras processadas por IIIP-N;
- Avaliar a influência do processamento IIIP-N quanto a liberação do níquel;
- Realizar análises “in vivo” e “in vitro” das ligas Ni-Ti processadas por IIIP-N e relacionar quanto à liberação de níquel.

### 6.1.1 Participações em Congressos

CAMARGO, E.N. et al. Modificação da Superfície da Liga Ni-Ti pela Implantação Iônica por Imersão em Plasma. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASIELIRA DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO, 64., 2009 Belo Horizonte, MG. **Anais do 64º Congresso da ABM**, 1CD.

CAMARGO, E.N et al. Wear resistance of Ni-Ti SMA surface modified by nitrogen plasma immersion ion implantation. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON PLASMA BASED ION IMPLANTATION & DEPOSITION, 10., 2009. São José dos Campos, SP. **Proceeding of 10<sup>th</sup> International Workshop on Plasma Based Ion Implantation & Deposition**, 1v., p. 138.

CAMARGO, E.N. et al. Surface Modification of Ni-Ti SMA by Plasma Immersion Ion Implantation – Preliminary Results. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 30., 2009. Campos do Jordão, SP. **Anais XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**, 1 CD.

CAMARGO, E. N. Determination of Ni Release in NiTi SMA with Surface Modification by Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation. In: SHAPE MEMORY AND SUPERELASTIC TECHNOLOGIES, 2009. **Book of abstract Shape Memory and Superelastic Technologies**. Pacific Grove, CA – USA. A ser publicado no Journal of Materials Engineering and Performance.

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HUMBEECK, J.V. From a seed to a need: The growth of the shape memory application in Europe. *Material Research Society Proceedings*, v.246, p.377-387, dec. 1992.
- [2] MIURA, F.; MOGI, M.; OHURA, Y.; HAMANAKA, H. The super-elastic property of the Japanese NiTi alloy wire for use in orthodontics. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, v. 90, p.1-10, dec. 1986.
- [3] MELTON, K.; DUERIG, T. Shape memory alloys for connectors and couplings. *Advanced Materials Technology International*, p. 165-166, dec. 1990.
- [4] OTUBO, J., MEI, P.R, KOSHIMIZU,S. Materiais com Efeito de Memória de Forma, Características Principais e Aplicações. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA (COBEM 97), 14., 1997 Bauru,SP. **Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica**, 1CD.
- [5] CAMARGO, E.N.; SILVA, M.M.; BALDISSERA, S.; UEDA, M.; REUTHER, H.; OTUBO, J. Modificação da Superfície da Liga Ni-Ti pela Implantação Iônica por Imersão em Plasma. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO, 64., 2009 Belo Horizonte,MG. **Anais do 64º Congresso da ABM**, 1CD.
- [6] DUTTA, R.S.; MADANGOPAL, K.G.; GADIYAR, H.S. Biocompatibility of NiTi shape memory alloy. *British Corrosion Journal*, v. 28, p. 217-221, dec. 1993.
- [7] OSHIDA, Y.; MIYAZAKI, S. Corrosion and biocompatibility of shape memory alloys. *Corrosion Engineering*, v. 40, p. 1009-1025, dec.1995.
- [8] ROCHER, P.; MEDAWAR, E.L.; HORNEZ, J. C.; TRAISNELT, M.; BREME, J.; HILDEBRAND, H. F. Biocorrosion and Cytocompatibility Assessment of NiTi Shape Memory Alloys. *Scripta Materialia*, v. 50, p. 255-260, dec. 2004.
- [9] POON, W.Y.R.; CHU, P.K.; YEUNGY, W.K.K.; CHUNG, C.Y.J.; TJONG, S.C.; CHU, C.L.; LU, W.W.; CHEUNG, K.M.C.; LUC, K.D.K. Effects of pulsing frequency on shape recovery and investigation of nickel out-diffusion after mechanical bending of nitrogen plasma implanted NiTi shape memory alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 8286-8290, dec. 2007.
- [10] YEUNG, K.W.K.; CHAN, R.Y.L.; LAM, K.O.; WU, S.L.; LIU, X.M.; CHUNG, C.Y.; CHU, P.K.; LU, W.W.; CHAN, D.; LUC, K.D.K; CHEUNG, K.M.C. In vitro and in vivo characterization of novel plasma treated nickel titanium shape memory alloy for orthopedic implantation. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 1247-1251, 2007.
- [11] ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. 1. ed, New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.

- [12] SILVA, M.M.; UEDA, M.; PICHON, L.; HEUTER, H.; LEPIENSKI, C. M. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by PIII at high temperatures: Effects of plasma potential. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 257, p. 722-726, dec. 2007.
- [13] SILVA, M.M. **Modificação de propriedades superficiais da liga Ti-6AL-4V pelo processo Implantação Iônica por Imersão em Plasma**. 2001.79 f. Tese (Mestrado em Física de Plasma) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [14] SILVA, M.M. **Modificação de propriedades superficial da liga Ti-6AL-4V por processos assistidos a plasma, em baixas e altas temperaturas**. 2007. 213 f. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [15] LIANG, C.; ROGERS, C.A. One-dimensional thermomechanical constitutive relations of shape memory materials. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 1, n. 2, p. 207-234, dec. 1990.
- [16] WADA, B.K.; FANSON, J.L.; CRAWLEY, E.F. Adaptive structures. *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, v. 1, n. 2, p. 157-174, dec. 1990.
- [17] SHAW, J.A.; KYRIAKIDES, S. Thermomechanical aspects of NiTi. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, v. 43, n. 8, p. 1243-1281, dec. 1995.
- [18] OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. Mechanism of shape memory effect and superelasticity. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge University Press, 1998.
- [19] FUNAKUBO, H. **Shape memory alloys**. Translated from the Japanese by Kennedy, J. B., Stanford University. Tokyo: University of Tokyo, 1987.
- [20] OTSUKA, K; REN, X. Recent developments in the research of shape memory alloys. **Intermetallics**, v. 7, p. 511-528, dec. 1999.
- [21] OTUBO, J. **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização**. 212 p., 1996 (Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais) Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – Campinas.
- [22] NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. New York: Academic Press Inc., 1978.
- [23] OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*. v. 50, p. 511-678, dec. 2005.
- [24] FILIP, P. Titanium-Nickel Shape Memory Alloys in Medical Applications. In: BRUNETTE, DM; TENGVALL, P; TEXTOR, M; THOMSEN, P; Titanium in Medicine, Material Science, Surface Science, Engineering, *Biological Responses and Medical Applications*, p. 53-86, dec. 2001.
- [25] DUERIG, T.; PELTON, A.; STÖCKEL, D. An overview of nitinol medical applications. *Material Science and Engineering A*, v. 273-275, p. 149-160, dec. 1999.

- [26] OTUBO, J.; RIGO, O.D.; MOURA NETO, C.; MEI, P.R. The effects of VIM and EBM processing techniques on the purity of NiTi SMA, *Material Science and Engineering A*, v. 438-440, p. 679-682, dec. 2006.
- [27] OTUBO, J.; MEI, P.R.; KOSHIMIZU, S.; MARTINEZ, L.G. NiTi shape memory alloys produced by electron beam melting: preliminary results. *The Minerals Metals And Materials Society Tms*, v. 1, p. 1063-1068, dec. 1998.
- [28] OTUBO, J.; RIGO, D.O.; MOURA NETO, C.; KAUFMAN, M.J.; MEI, P.R. Scale up of NiTi shape memory alloy production by EBM. *Journal de Physique IV*, v. 112, p. 873-876, dec. 2003.
- [29] OTUBO, J.; RIGO, O.D.; MOURA NETO, C.; KAUFMAN, M.J.; MEI, P.R. Low Carbon Content NiTi Shape Memory Alloy Produced by Electron Beam Melting. *Materials Research*, v. 7, p. 263-267, dec. 2004.
- [30] OTUBO, J.; RIGO, O.D.; MEI, P.R. The effects of vacuum induction melting and electron beam melting techniques on the purity of NiTi shape memory alloys. *Materials Science & Engineering A*, v. 438, p. 679-682, dec. 2006.
- [31] OTUBO, J.; RIGO, O.D.; COELHO, A.A.; MOURA NETO, C. ; MEI, P.R. The influence of carbon and oxygen content on the martensitic transformation temperatures and enthalpies of NiTi Shape Memory Alloy. *Materials Science & Engineering. A*, v. 481, p. 639-642, dec. 2007.
- [32] MELLO, C.B. **Modificação das propriedades superficiais de materiais através da implantação de cromo por recoil por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio.** 166p., 2007 Tese (Doutorado em Física de Plasma) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.
- [33] SILVA, G., UEDA, M., ROSSI, O.J, MELLO, C.B. Influência da Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio nas Propriedades Superficiais do Aço Inoxidável 304. *Revista Brasileira de Aplicações a Vácuo*, v. 25, n. 4, 223-225, dec. 2006.
- [34] CHENG, Y.; ZENG, Y.F. Deposition of TiN coating of shape memory NiTi alloy by plasma immersion ion implantation and deposition. *Thin solid Films*, v. 505, p. 1358-1363, dec. 2006.
- [35] PELLETTIER, H.; MULLER, D.; MILLER, P.; GROB, J.J. Structural and mechanical characterization of boron and nitrogen implanted NiTi shape memory alloy. *Surf Coat Technologies*, v. 158 –159, p. 309 –317, dec. 2002.
- [36] MALISKA, A.M et al. Influence of oxygen in a plasma nitrited process. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 6375-6382, dec. 1997.
- [37] MUSTER, D. et al. Plasma coating and ion implantation to improve metallic implants and prostheses. *MRS Bulletin*, p. 25-32, dec. 1997.
- [38] MANDL, S.; FLEISCHER, A.; MANOVA, D.; RAUSCHENBACH, B. Wear behavior of NiTi shape memory alloy after oxygen-PIII treatment. *Surface & Coatings Technology*, p. 6225–6229, dec. 2006.

- [39] LIU, X., WU, S., CHAN, Y. L., CHU, P. K., CHUNG, Y. C., CHU, C. L., YEUNG, K. W. K., LU, W. W., CHEUNG, K. M. C., LUK, K. D. K. Structure and wear properties of NiTi modified by nitrogen plasma immersion ion implantation. *Materials Science and Engineering A*, v. 444, p. 192-197, dec. 2007.
- [40] HOSTYNEK, J. J.; MAIBACHM, H. I. **Nickel and the Skin: Absorption, Immunology, Epidemiology and Metallurgy**. 1. Ed. Boca Raton: CRC Press, 2002, 272 p.
- [41] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM, G 99-95**: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. Annual Book of Standards, Philadelphia, 1990.
- [42] THE ESPECTROSCOPY Net: **Glow discharge**. Disponível em < [Http://www.glow-discharge.com/glowDischarges.html](http://www.glow-discharge.com/glowDischarges.html)>. Acesso em: 20 jan. 2010.
- [43] MANDL, S.; GERLACH, J. W.; RAUSCHENBACH, B. Surface Modification of NiTi for Orthopedic braces by Plasma Immersion Ion Implantation, *Surface & Coatings Technology*, v. 196, p. 293-297, 2005.
- [44] CHENG, Y.; ZENG, F. Y. Deposition of TiN coatings on Shape Memory NiTi alloy by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, *Thin Solid Films*, v. 414, p. 1358-1363, dec. 2006.
- [45] TEIXEIRA, A. V. **Espectroscopia por raios X**. Universidade Federal de Viçosa. Disponível em < [Http://www.ufv.br/dpf/320/RaiosX.pdf](http://www.ufv.br/dpf/320/RaiosX.pdf)>. Acesso em: 29 jan. 2010.
- [46] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 515p.
- [47] KABAYAMA, L.; DONÁ, O. R.; OTUBO, J. Influence of Thermomechanical processing on the martensitic transformation temperatures of NiTi SMA wire. *Material Science Forum*, v. 603, p. 43-48, dec. 2010.
- [48] LOBO, A. O.; OTUBO, J.; MATSUSHIMA, J. T.; CORAT, E. J. Rapid obtaining of nano-hydroxiapatite bioactive films on NiTi shape memory alloy by electrodeposition process. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SHAPE MEMORY AND SUPERELASTIC TECHNOLOGIES (SMST 2010), **SMST Extended Abstracts 2010**, v. 1. p. 106-107, dec. 2010.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO			
1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 10 de setembro de 2010	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-054/2010	4. N° DE PÁGINAS 87
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Modificação da superfície da liga Ni-Ti com efeito de memória de forma por implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio			
6. AUTOR(ES): <b>Eliene Nogueira de Camargo</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Liga Ni-Ti, modificação de superfície, implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Ligas nitinol; Ligas de memória de forma; Implantação de íons; Revestimento por simples imersão; Plasmas (Física); Nitrogênio; Tratamento de superfícies; Engenharia de materiais; Metalurgia.			
10. APRESENTAÇÃO: <b>X Nacional</b> <b>Internacional</b> ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais. Orientador: Prof. Dr. Jorge Otubo; co-orientadora: Profª. Dra. Maria Margareth da Silva. Defesa em 06/08/2010. Publicada em 2010.			
11. RESUMO: As ligas Ti-Ni com efeito de memória de forma possuem aplicações em diversas áreas por apresentarem alta ductilidade e boa resistência à fadiga e a corrosão. É um material promissor na área biomédica devido às propriedades de efeito de memória de forma e superelasticidade. Uma possibilidade para melhorar as propriedades tribológicas e a biocompatibilidade desse material é modificação superficial através do processo de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio (IIIP-N). Os materiais utilizados neste trabalho são as ligas Ti-49,93 at.% Ni, denominado VIM 47, e Ti-49,42 at.% Ni, denominado VIM 40. O processo IIIP-N foi realizado em baixa e alta temperatura. Para o material VIM 47, foram realizadas implantação em duas condições: no material fundido e em amostras solubilizadas a 900°C durante 30 minutos. A implantação foi realizada em temperaturas menores que 250°C e 320°C. Para o material VIM 40, trabalhou-se apenas com amostras forjadas, sendo realizada IIIP-N em temperaturas menor que 250°C, 290°C e 560°C. A técnica de espectroscopia Auger confirma a presença de nitreto de titânio nas superfícies das amostras, apresentando como melhor resultado na liga VIM 47 a amostra implantada a 320°C com espessura próxima a 400 nm, duas vezes superior à camada da amostra fundida implantada na mesma condição experimental. A liga VIM 40, apresenta como melhor resultado a camada com espessura de 150 nm medida por GDOS (“Glow Discharge Optical Spectroscopy”) na amostra implantada a 560°C, três vezes superior à amostra implantada na temperatura menor que 250°C. Nas análises de desgaste pino-sobre-disco, o coeficiente de atrito diminuiu significativamente através do processo IIIP-N. O melhor resultado obtido foi para amostra do material VIM 40, implantada a 560°C, com coeficiente de atrito em torno de 0,1, resultado oito vezes menor comparado com a amostra de referência.			
12. GRAU DE SIGILO: <b>(X) OSTENSIVO</b> ( ) RESERVADO      ( ) CONFIDENCIAL      ( ) SECRETO			

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)