

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA Ni-Ti PELA IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA¹

Eliene Nogueira de Camargo²

Maria Margareth da Silva³

Silmara Baldissera⁴

Mario Ueda⁵

Jorge Otubo⁶

Helfried Reuther⁷

Resumo

Nesse trabalho, a liga NiTi foi tratada pelo método de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) de nitrogênio, em energias baixas (5 – 15 keV). Por espectroscopia Auger pôde-se detectar camada de até 400nm comprovadas por difração de raios X o aparecimento de TiN.

Palavras-chave: Liga NiTi; Efeito de memória de forma; Implantação iônica por imersão em plasma.

SURFACE MODIFICATION OF Ni-Ti ALLOY BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION

Abstract

In this work, the NiTi alloy was treated by the method of ion implantation by immersion in plasma (3IP) of nitrogen in low energy (5 - 15 keV). By Auger spectroscopy we could detect up to 400nm layer evidenced by X-ray diffraction the appearance of TiN.

Key words: NiTi alloy; Shape memory effect; Plasma immersion ion implantation.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheira Mecânica, Divisão de Engenharia Mecânica, ITA, São José dos Campos, SP.*

³ *Doutora em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Professora Adjunta da Divisão de Engenharia Mecânica, ITA, São José dos Campos, SP.*

⁴ *Doutora em Engenharia de Materiais, Laboratório Associado ao Plasma, INPE, São José dos Campos, SP.*

⁵ *Doutor em Applied And Engineering Physics, Laboratório Associado ao Plasma, INPE, São José dos Campos, SP.*

⁶ *Doutor em Engenharia Mecânica, Professor Adjunto II da Divisão de Engenharia Mecânica, ITA, São José dos Campos, SP.*

⁷ *Doutor, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, FZD, Germany.*

1 INTRODUÇÃO

A liga NiTi além de possuir ótimas propriedades mecânicas, como alta resistência à corrosão e à fadiga, tem como característica principal a capacidade de recuperar a forma quando deformada além do seu limite elástico, seja por aquecimento (Efeito de Memória de Forma - EMF) ou por alívio de carga aplicada (Efeito Pseudoelástico – EPE).⁽¹⁾

Este tipo de material vem sendo produzido pelo grupo utilizando-se de dois processos: “Vacuum Induction Melting” (VIM) e (EBM – Electron Beam Melting. Detalhes do processamento podem ser encontrados em Humbeeck⁽²⁾ e Otubo et al.⁽³⁾ A liga NiTi apresenta várias aplicações na área medica tais como: implantes, fios ortodônticos, limas endodônticas, sistema de correção de escoliose, guia fio para cateteres etc.

Contudo, alguns estudos mostram que existe a probabilidade da liberação de níquel no corpo humano acima de quantidade permitida podendo ocasionar rejeições em pacientes e principalmente inflamações decorrentes deste tipo de contaminação. Uma possibilidade para minimizar este efeito é a modificação de superfície pelo processo de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) de nitrogênio. É uma alternativa a nitretação convencional, tendo como algumas vantagens: implantação tridimensional em peças complexas, um tempo reduzido de operação, inexistência de mudanças dimensionais significativas e inexistência de formação de filme. Além disso, o último aspecto, devido a inexistência de interface, não ocorre a delaminação da superfície tratada além de ser um processo limpo sem a geração resíduo tóxico.^(4,5)

2 MATERIAL E MÉTODOS

O material de partida foi uma liga de Ti-49,93at%Ni em forma de barra cilíndrica com 16 mm de diâmetro por 76 mm de comprimento, produzido em forno de indução a vácuo de marca Leybold-Heraus com potência de 50kW pertencente ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN – BH, MG. As amostras foram analisadas em duas condições: estado bruto de fusão e solubilizadas a 900°C por 60 minutos. As barras foram seccionadas em forma de discos de 16 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Posteriormente foram lixadas com lixas de granulometria 150, 250, 400, 600 e 1.200 e polidas com pasta de diamante de 1 µm.

O tratamento 3IP foi realizado no LAP (Laboratório Associado a Plasma) do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). Antes da implantação iônica, todas as amostras foram limpas através de *sputtering* com plasma de argônio durante 15 min a 5kV, favorecendo a implantação por nitrogênio. Tanto nas amostras bruta de fusão bem como nas solubilizada, dois experimentos de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio foram realizadas cujas condições experimentais estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições Experimentais do 3IP

Condição	Tensão (kV)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	10	< 250	120
2	15	326	120

Após o processo 3IP, foram analisadas as espessuras das camadas implantadas através da análise de espectroscopia por elétrons Auger no equipamento Fisons Instruments Surface Science, Microlab 310-F, para quantificar a profundidade alcançada pelas espécies implantadas. Para observação das fases presentes foram feitas difrações de raios X de amostras brutas de fusão e solubilizadas antes e após o processo 3IP de nitrogênio, variando 2θ de 30° a 90° no difratômetro PHILIPS PW 1830 generator.

3 RESULTADOS

A análise da espessura da camada implantada de nitrogênio através de espectroscopia Auger, realizado pela Universidade Forschungszentrum Rossendorf, apresentou resultados substancialmente diferentes para as duas condições experimentais do processo 3IP.

A condição 1, tensão de 10 kV e temperatura menor que 250°C , apresentou para amostra bruta de fusão, uma espessura de camada implantada de 36nm enquanto que para a amostra solubilizada, uma espessura de 40nm, conforme apresentados nas Figura 1 e Figura 2, respectivamente. Na condição 2, tensão menor de 15 kV e temperatura maior, de 326°C , a amostra bruta de fusão apresentou uma espessura de camada de 200nm enquanto a solubilizada a 900°C por 60 minutos, uma espessura de camada implantada de 400 nm, conforme apresentados nas Figura 3 e Figura 4. Ou seja, uma espessura duas vezes maior.

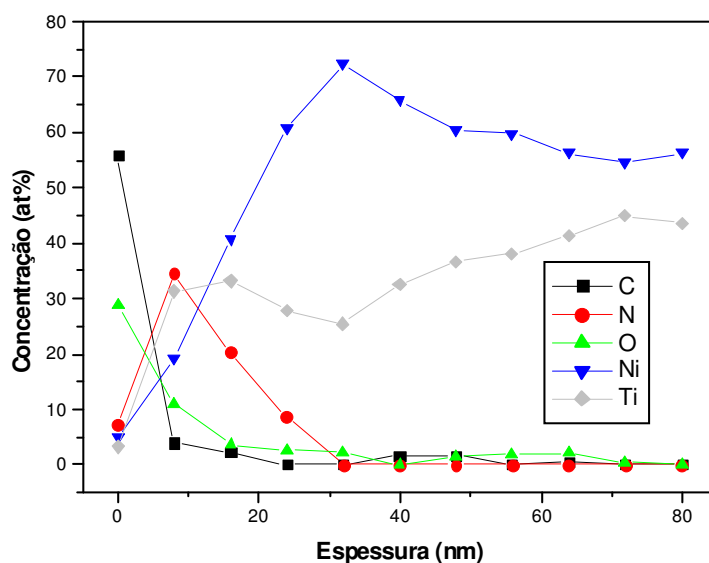


Figura 1. Análise Auger na condição 1 experimental de 3IP em amostra bruta de fusão.

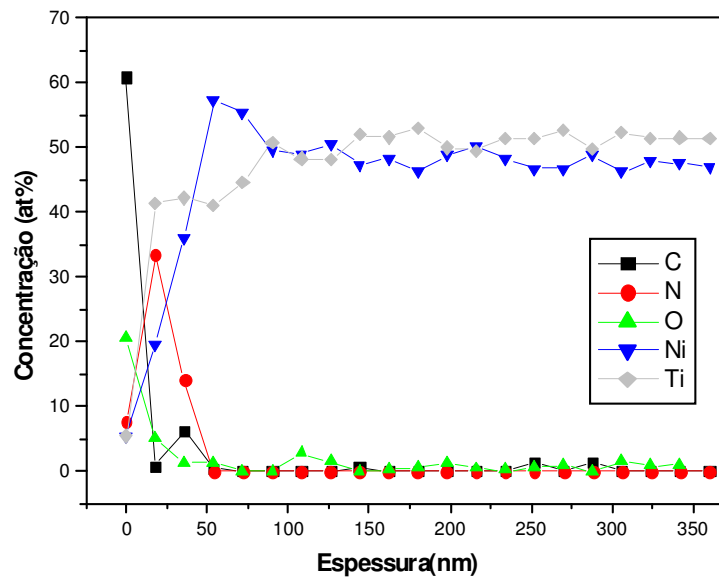


Figura 2. Análise Auger na condição 1 experimental de 3IP em amostra bruta de fusão.

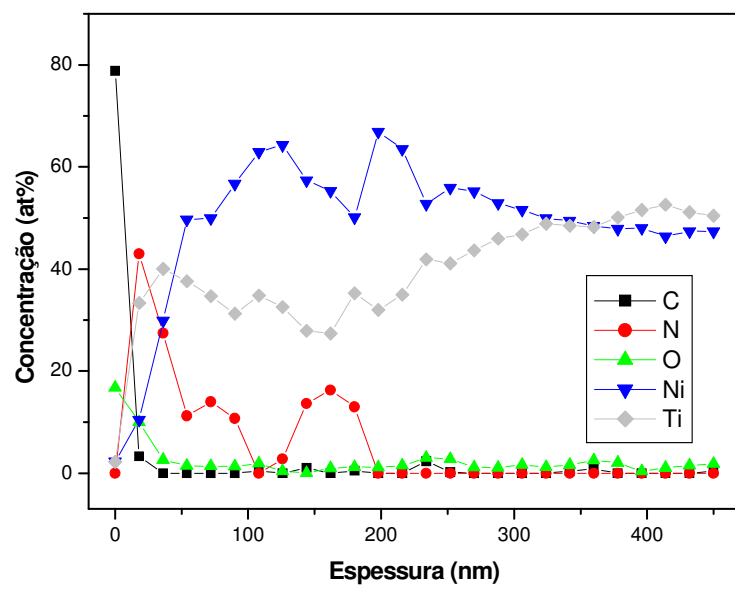


Figura 3. Análise Auger na condição 2 experimental de 3IP em amostra bruta de fusão.

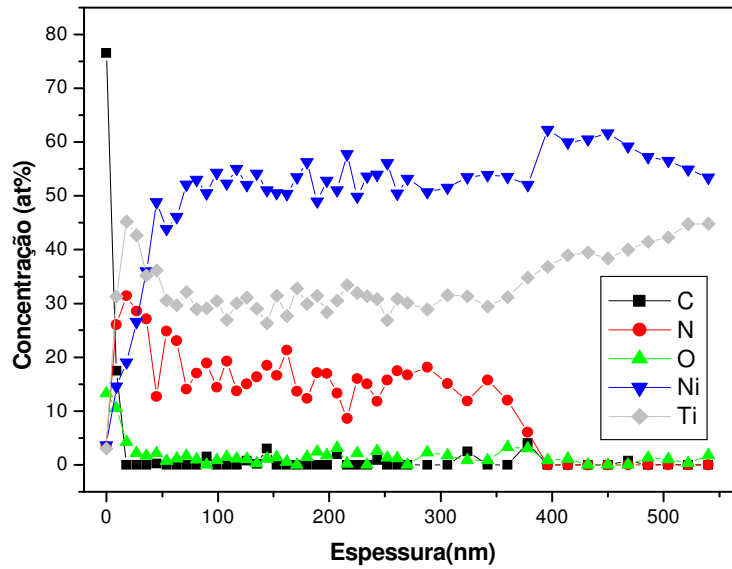


Figura 4. Análise de Auger na condição 2 experimental de 3IP em amostra solubilizada.

A análise por difração de raios X mostra que a amostra bruta de fusão apresenta a fase metaestável Ni_4Ti_3 enquanto a solubilizada apresentou a fase estável Ni_3Ti antes da implantação iônica (Figura 5). Após a implantação iônica, a difração de raios X mostrou a presença de óxido de titânio (TiO_2) e nitreto de titânio (TiN) (Figura 6). Esta última somente na solubilizada na condição 2. Este dado corrobora com dados de espectroscopia Auger que apresentou profundidade de camada de aproximadamente 400 nm.

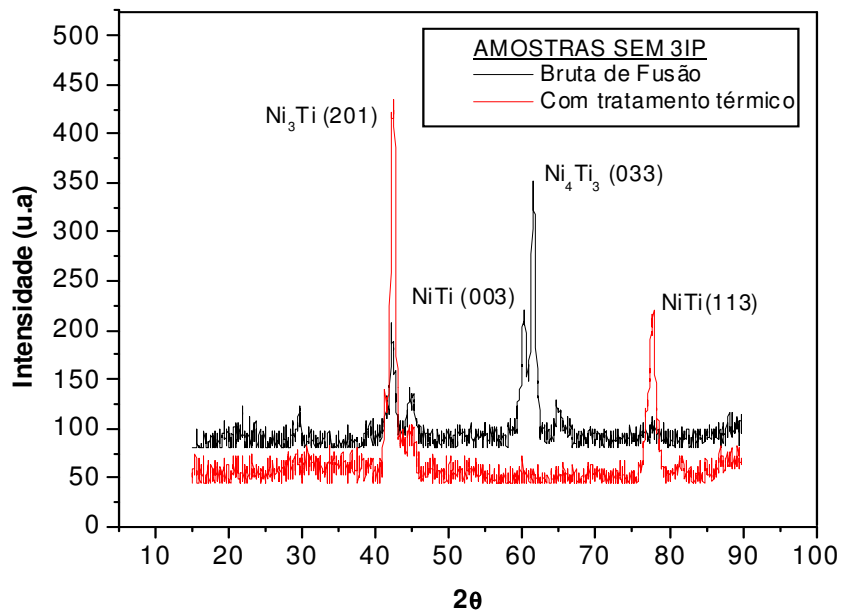


Figura 5. Difratogramas das amostras não tratadas.

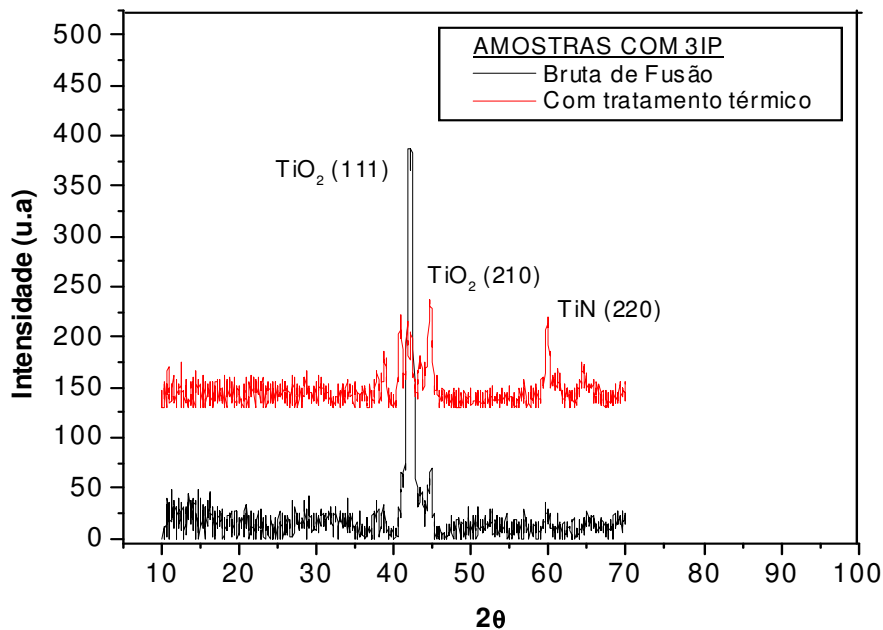


Figura 6. Difratomogramas das amostras tratadas.

4 DISCUSSÃO

Por espectroscopia Auger foi possível verificar que a condição 2 do processo 3IP apresentou um melhor resultado tanto na amostra bruta de fusão como na solubilizada quando comparada a condição 1. O melhor resultado de 400nm de profundidade de camada foi apresentada pela amostra solubilizada e implantada na condição 2 enquanto a bruta de fusão apresentou uma camada de 200nm na mesma condição. Uma análise preliminar leva a concluir que de alguma forma, a condição 2 na amostra solubilizada propicia caminho de difusão favorável para o nitrogênio. Estudos mais detalhados estão em andamento para uma conclusão mais definitiva. Conforme pode se observar nas Figura 4, que há um empobrecimento de níquel na camada externa o que pode resultar em uma menor liberação deste elemento, característica importante em aplicações como biomaterial. No entanto, a confirmação será possível através de ensaios químicos que detectem a liberação ou não deste elemento através de ataques específicos para cada aplicação.

Através da difração de raios X foi verificado que antes da implantação iônica, a amostra apresentou a presença de Ni_3Ti e Ni_4Ti_3 , este último metaestável, conforme mostrado na Figura 5. Estes precipitados tendem a desaparecer após a implantação iônica⁽⁶⁾ e o aparecimento das fases TiO_2 e TiN conforme observados na Figura 6. A presença de TiN é bastante pronunciada na amostra solubilizada e implantada na condição 2, corroborando com dados de espectroscopia Auger. O aparecimento de TiO_2 deve-se a presença de oxigênio durante a fase de implantação iônica.

5 CONCLUSÃO

A técnica de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio realizado na liga Ti-49,93at%Ni apresentou-se satisfatória. Os melhores resultados, tanto para amostras brutas de fusão como para as solubilizadas, foram na condição experimental 2, com tensão de 15 kV, tempo de 120 minutos em temperatura de 326°C.

As razões exatas de uma espessura de camada maior na amostra solubilizada e implantada na condição experimental 2 ainda não são conhecidas. No entanto, tudo leva a crer que a situação é tal que de alguma maneira, o resultado deve-se ao aparecimento de uma condição favorável de caminho de difusão para o nitrogênio.

O empobrecimento do níquel na camada externa de amostras implantadas pode favorecer a não liberação de níquel, importante em aplicações médicas.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de pós-graduação e também ao apoio recebido do INPE e ITA.

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

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

REFERÊNCIAS

- 1 OTUBO, J., MEI, P.R, KOSHIMIZU, S. Materiais com Efeito de Memória de Forma, Características Principais e Aplicações, XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, COBEM' 97, dezembro de 2007, Bauru,SP.
- 2 HUMBEECK, J. From a Seed to a Need: The Growth of the Shape Memory Application in Europe, Material Research Society Proceedings, v. 246, p. 377-387, 1992.
- 3 OTUBO, J., RIGO, O.D, NETO, M.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, 2006.
- 4 MOLLER, W. et al. Plasma -immersion Ion Implantation for Diffusive Treatment, Surface and Coatings Technology, v. 116-119, p. 1-10, 1999.
- 5 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, 2006.
- 6 MANDL, S., GERLACH, J.W., RAUSCHENBACH, B. Surface Modification of NiTi for Orthopaedic braces by Plasma Immersion Ion Implantation, Surface & Coatings Technology, v. 196, p. 293-297, 2005.