

INFLUÊNCIA DA TEXTURA DA LIGA NiTi SUPERELÁSTICA NA CRISTALIZAÇÃO DE UM REVESTIMENTO SOL-GEL DE TiO₂*

Diego Pinheiro Aun¹

Manuel Houmar²

Grégory Berthomé³

Vicente Tadeu Lopes Bueno⁴

Resumo

Neste trabalho, foi investigada a influência da textura de fitas de NiTi superelástico no início do processo de cristalização de um revestimento de TiO₂ flexível. Foram utilizadas a calorimetria diferencial, cartografia Raman e difração de raios X para o estudo. Foi mostrado que existe uma influência significativa da textura do substrato no crescimento de grãos de anatase e rutila no filme de TiO₂. Amostras com menor rugosidade apresentaram grãos mais desenvolvidos para todas as temperaturas de cristalização. Mostrou-se também que o substrato de NiTi promoveu a formação de TiO₂ rutila em temperaturas abaixo daquelas observadas para a cristalização de pós.

Palavras-chave: NiTi; TiO₂; Sol-gel; Rutila

INFLUENCE OF THE SUPERELASTIC NiTi ALLOY TEXTURE ON THE CRISTALISATION OF A TiO₂ SOL-GEL COATING

Abstract

In this work, the influence of the texture of a NiTi superelastic strip on the beginning of the crystallization process of a flexible TiO₂ sol-gel coating was investigated. Differential scanning calorimetry, Raman spectroscopy and X-ray diffraction were used for the study. It was shown that there is a significant influence of the substrate roughness on grain growth of anatase and rutile TiO₂. Smoother surfaces generated coarser grains for all crystallization temperatures. It was also shown that the NiTi substrate promoted a rutile phase transformation at lower temperatures than observed for powder crystallization.

Keywords: NiTi; TiO₂; Sol-gel; Rutile.

¹ Físico, MSc, Bolsista CNPq, Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Engenheiro de Materiais, Msc, Dr., Professor Adjunto, Departamento de Engenharia de Materiais e Construção, Escola de Engenharia da UFMG, MG, Brasil.

³ Engenheiro Mecânico, PhD, Engenheiro Pesquisador do Laboratório SIMaP, Grenoble, França.

⁴ Físico, MSc, Dr., Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O NiTi é a liga metálica que apresenta o efeito memória de forma e a superelasticidade com a maior deformação recuperável (cerca de 8% no estado policristalino) [1]. A liga descoberta por Bhüller em 1963 [2] foi inicialmente utilizada para fabricação de conectores para tubulações sem solda e posteriormente em uma série de outras aplicações em engenharia como armações para óculos, antenas de aparelhos telefônicos e bases de amortecimento de vibrações em pontes e prédios para proteção contra abalos sísmicos [3].

A diferença na entalpia de formação causa uma oxidação preferencial do Ti na liga NiTi, gerando um filme de TiO₂ passivador com cerca de 20 nm de espessura [4]. Esta camada protetora confere ao material uma elevada estabilidade química, tornando-o biocompatível e a sua utilização possível também em uma série de aplicações em medicina [5-6] e odontologia [7-11].

Entretanto, a possibilidade de ocorrer liberação de níquel através da superfície do NiTi constitui um impedimento a uma maior utilização da liga como biomaterial. O Ni é um elemento carcinogênico e pode causar reações alérgicas em pacientes [12]. Por essa razão, uma série de trabalhos tem sido desenvolvidos para a modificação da superfície do NiTi com o objetivo de diminuir ou evitar a liberação deste elemento [13]. Muitos destes trabalhos obtiveram sucesso através do aumento da camada natural de TiO₂ presente na superfície [14-18], mas sem considerar as propriedades mecânicas do recobrimento.

Baseados na rota de deposição sol-gel por imersão desenvolvida por Burgos e Langlet [19,20], o grupo de pesquisa em ligas com memória de forma do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Demet/EE.UFMG), em parceria com o laboratório SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés, Grenoble – França), vem desenvolvendo uma técnica para o revestimento de NiTi com um filme flexível de TiO₂, com o objetivo de aumentar a biocompatibilidade da liga mesmo após a aplicação de deformações no regime superelástico do material. A otimização entre as propriedades mecânicas (flexibilidade) e biocompatibilidade é obtida com um revestimento nanocompósito (parte cristalino e parte amorfo), sendo de fundamental importância o conhecimento do início de processo de cristalização do óxido de titânio, especialmente na interface NiTi/TiO₂.

Este trabalho teve por objetivo a investigação do início do processo de cristalização do TiO₂ e da influência do substrato no crescimento dos grãos de anatase e rutila do revestimento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Fitas superelásticas de NiTi com seção de 0,64 x 3,56 mm² e com composição nominal de 50,8at.% Ni foram adquiridas da empresa Nitinol Devices and Components e utilizadas como substrato em todos os experimentos. As amostras cortadas em comprimentos de 50 mm foram divididas em dois grupos. O primeiro grupo foi polido mecanicamente com lixas de SiC de granulometria 300, 600, 1200 e 2400, seguido por polimento com pasta de diamante de 1 µm e 0,25 µm. O segundo grupo passou por um processo de decapagem ácida em solução 50% em peso de H₃PO₄ e 30% de H₂O₂ a 80°C durante 20 minutos [21]. O tempo de 20 minutos foi selecionado após a inspeção de imagens de elétrons secundários em um microscópio eletrônico de varredura de amostras mergulhadas na solução por 5, 10, 20, 30 e 40 minutos.

A solução para deposição sol-gel foi preparada de acordo com o procedimento desenvolvido por Burgos e Langlet [19,20], gerando uma dispersão livre de precipitados por um período superior a 4 meses. Parte desta solução foi seca em estufa a 60°C por 48 horas, gerando um material particulado esbranquiçado no fundo do frasco de vidro. O sólido foi retirado e moído com almofariz e pistilo, gerando um fino pó branco. Este material foi caracterizado por difração de raios X (DRX) após a secagem, e após tratamentos térmicos a temperaturas que variaram de 100 a 800°C por 1 hora em atmosfera ambiente. O material foi também analisado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento Shimadzu DSC 60 no intervalo de temperatura de 35 a 600°C, com rampa de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, com o objetivo de encontrar as temperaturas de transformação de fase do TiO₂.

A deposição foi realizada por imersão (dip-coating) em uma máquina desenvolvida no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Demet/EE.UFMG. Cada amostra foi mergulhada por um minuto e retirada com uma velocidade constante de 7,5 mm/s. Velocidades superiores geraram filmes mais espessos e instáveis, que trincaram durante o processo de secagem. Um tratamento térmico a 100°C por 1 hora em atmosfera úmida garantiu que o filme se solidificasse lentamente ao mesmo tempo em que o substrato sofria dilatação térmica. Tal procedimento é necessário para a formação de um filme no estado compressivo, prevenindo a formação de trincas. Este tratamento foi seguido por uma secagem em estufa a 110°C por 2 horas. A cristalização do filme foi realizada em tratamentos a temperaturas na faixa de 350 a 650°C em fornos pré-aquecidos, por tempos entre 5 e 120 minutos.

Após os tratamentos de cristalização, os filmes foram submetidas à difração de raios X em configuração rasante (GIXRD). O equipamento utilizado foi o Panalytical X'Pert Pro MPD, com radiação Cu-K α , ângulo de incidência menor do que 1,5°, ângulo de detecção variando de 20 a 90° com passo de 0,05°. Os picos (101) e (110) da anatase e rutila, respectivamente, foram utilizados para o cálculo de tamanho mínimo de grão através da equação de Scherrer [22], após a subtração da contribuição K α_2 da fonte de radiação. O alargamento de pico experimental foi medido no difratômetro utilizando um padrão de Si.

Foram realizadas cartografias Raman em um espectrômetro Renishaw RM1000, equipado com câmera CCD, lente objetiva de 50x (Na = 0,75) e laser de Ar+ (γ = 514 nm) de 10 mW. O tempo de aquisição de espectro para cada ponto da cartografia foi de 20s. Testes realizados previamente à cartografia mostraram que esta configuração experimental (potência e tempo de aquisição) não foi suficiente para induzir quaisquer transformações de fase no filme tratado a 500°C. O mapeamento foi realizado em uma amostra cristalizada nessa temperatura por 10 minutos, utilizando um substrato decapado, e em uma área de 30 x 50 μm^2 .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas do pó de TiO₂ apresentados na Figura 1a mostram que nenhuma fase cristalina do óxido é identificada para tratamentos térmicos de uma hora a temperaturas inferiores a 300°C (ausência de picos de difração), caracterizando o material como sendo amorfo. Na faixa de 300 a 600°C, os picos indicados confirmam a transformação do óxido para a sua fase cristalina de anatase. A partir de 700°C, picos característicos da rutila são visíveis, substituindo completamente os picos de anatase quando a temperatura de tratamento chega em 800°C.

A curva do primeiro ciclo de aquecimento no DSC mostrada na Figura 2 apresenta um pico exotérmico em 370°C da transição para a fase anatase. O segundo pico exotérmico e menos intenso da transformação anatase-rutila [23] não pôde ser observado no ensaio até 600°C. A curva do segundo ciclo de aquecimento no DSC realizado na mesma amostra, também mostrado na Figura 2, não revelou picos de transição, indicando que a titânia já havia sido completamente transformada em anatase no primeiro ciclo térmico e que um acréscimo no tempo de exposição a altas temperaturas não modificou a estrutura cristalina da amostra.

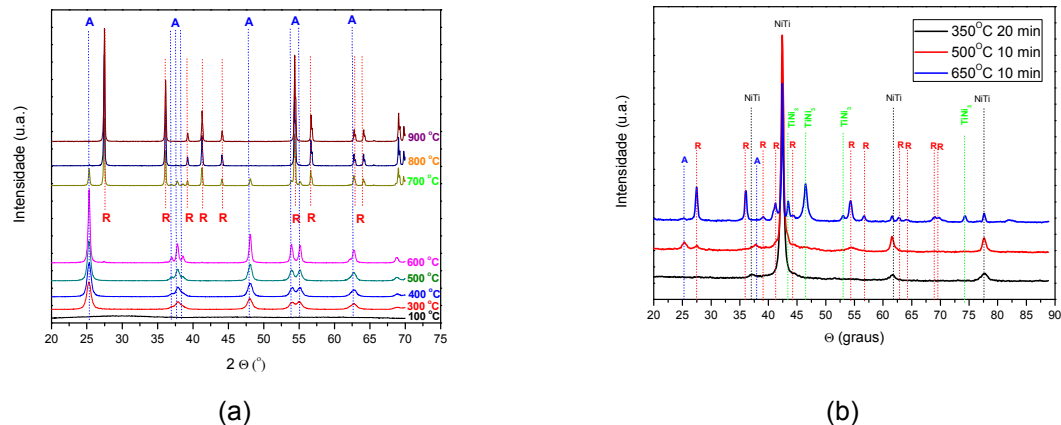


Figura 1. a) Difratogramas do pó de TiO_2 após tratamentos térmicos por uma hora; b) difratogramas em ângulo rasante (GIXRD) de filmes de TiO_2 depositados sobre fitas superelásticas de NiTi previamente decapadas (A - anatase; R - rutila).

A Figura 1b apresenta uma comparação dos resultados das difrações de raios X em configuração rasante (GIXRD) dos filmes de óxido de titânio depositados sobre fitas de NiTi superelástica decapadas, tratadas em temperaturas de 350°C a 650°C por um curto período de tempo (indicado na figura). É possível observar que a 350°C, nenhum pico relacionado à uma fase cristalina está presente. Entretanto, a 500°C, mesmo em um curto intervalo de tempo (10 minutos de exposição), os picos (101) e (103) da anatase e (110) da rutila são discerníveis. A 650°C não são mais discerníveis os picos de difração da anatase, tendo sido eles completamente substituídos pelo padrão de difração do TiO_2 rutila. Para confirmar a presença das duas fases cristalinas na superfície da fita de NiTi tratado a 500°C por 10 minutos, foi realizada uma cartografia Raman em uma região de $30 \times 50 \mu\text{m}^2$ (Figura 3). Cada ponto da cartografia foi calculado como uma combinação linear normalizada dos espectros de referência do TiO_2 amorfo, anatase e rutila retirados em pontos específicos da própria amostra. As imagens confirmam a presença das três fases em quase toda a superfície. Uma segunda imagem coletada em outra região gerou um resultado similar. A mudança na posição do pico de anatase para números de ondas mais elevados, bem como o aumento da largura à meia altura mostrados na Figura 3 podem ser explicados por efeitos de confinamento de grãos nanométricos ou tensões residuais na rede [24]. Uma terceira imagem realizada com a amostra tracionada gerou um resultado similar, descartando a hipótese das tensões residuais. O resultado está consistente com a presença de nanocristais de TiO_2 no recobrimento.

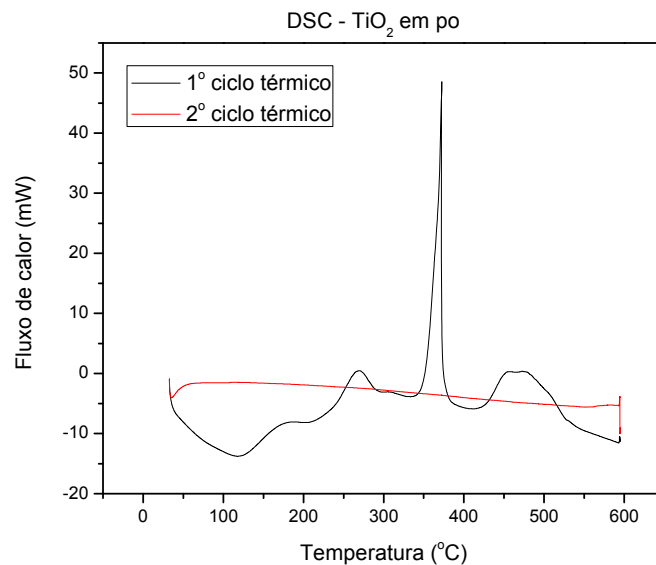


Figura 2. Calorimetria diferencial do pó de TiO_2 obtido pela secagem do sol de TiO_2 utilizado nas deposições.

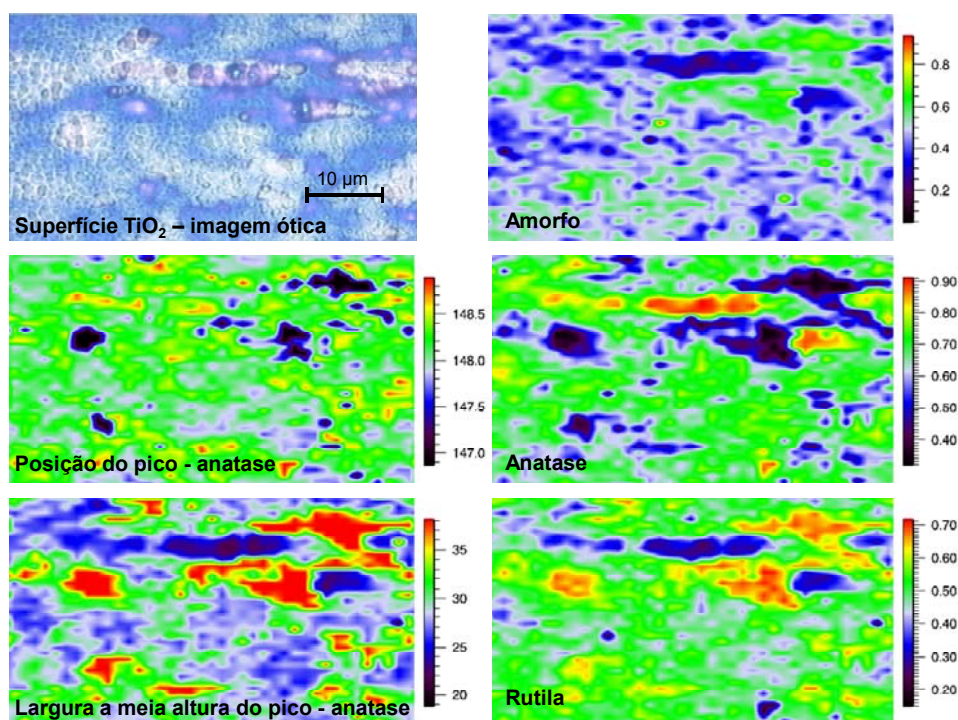


Figura 3. Cartografia Raman da superfície da fita de NiTi recoberta com um filme de TiO_2 tratado a 500°C por 10 minutos.

Os resultados apresentados acima indicam que a superfície de NiTi catalisou a transformação para a fase rutila, uma vez que esta teve seu início em temperaturas inferiores quando comparadas às temperaturas de transição do pó. Uma possível explicação para o fenômeno baseia-se no fato da menor diferença entre os parâmetros de rede do NiTi e do TiO_2 na fase rutila. Um efeito epitaxial estaria favorecendo a formação desta fase cristalina na interface NiTi/óxido.

Dando continuidade ao estudo do início do processo de cristalização do óxido de titânio sobre o NiTi, os filmes foram depositados em fitas que foram previamente decapadas ou polidas mecanicamente. Em seguida, tratamentos térmicos na temperatura de 500°C foram realizados por tempos variando entre 5 e 120 minutos. As amostras foram então encaminhadas para a difração de raios X em configuração rasante (GIXRD). As amplitudes dos picos (“integral breadth”) de anatase (101) e rutila (110) dos difratogramas foram utilizadas para ao cálculo dos tamanhos de grão de acordo com a equação de Scherrer [22]. Os resultados são mostrados na Tabela 1. Nenhum pico de fase cristalina pôde ser observado após o tratamento térmico a 500°C por 5 minutos.

Tabela 1. Tamanho de grãos de anatase e rutila para filmes de TiO₂ depositados sobre NiTi e tratados a 500°C

Tempo de tratamento (min)	NiTi decapado		NiTi Polido	
	Anatase (110) (nm)	Rutila (101) (nm)	Anatase (110) (nm)	Rutila (101) (nm)
5	A*	A*	A*	A*
10	10,9	10,8	NA*	NA*
30	8,6	13,9	19,8	11,9
60	9,7	18,7	34,7	27,9
120	16,0	19,9	87,8	41,5

A* - filme completamente amorfo (sem picos de difração)

NA* - não se aplica (não houve contagem de fótons do feixe difratado)

Os valores de tamanho de grão dos constituintes do filme mostrados na Tabela 1 indicam que, nas mesmas condições de tratamento, ocorreu um maior crescimento de grão nos substratos polidos mecanicamente. Medidas de rugosidades feitas por microscopia de força atômica nos dois substratos em uma área de 40 x 40 μm², que podem ajudar a entender as variações de tamanho de grão no filme, são mostradas nas imagens de MEV da Figura 4.

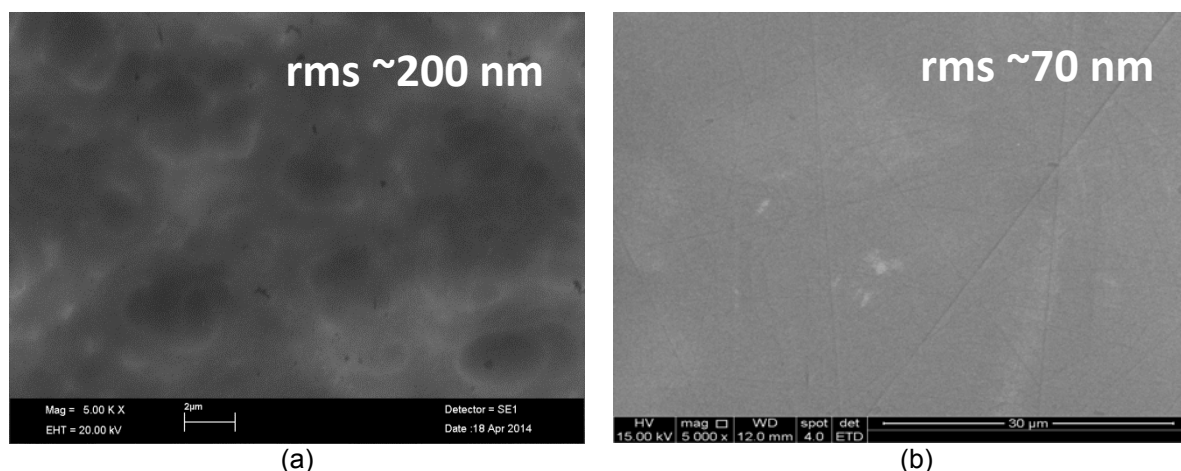


Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários) da superfície da fita NiTi decapada (a) e polida (b). Valores de rugosidade rms medidos por AFM em uma área de 40 x 40 μm.

O crescimento mais acelerado dos grãos de TiO₂ no substrato polido está associado à rugosidade superficial dos dois substratos, pois uma superfície mais lisa (rms ≈ 70 nm) apresenta menos sítios para a nucleação heterogênea dos grãos de anatase e

rutila, resultando em uma estrutura final composta de grãos mais desenvolvidos, enquanto que a alta rugosidade do substrato decapado quimicamente ($rms \approx 200nm$) oferece um elevado número de sítios para a nucleação heterogênea e dá origem a um filme com menor tamanho de grão. Este efeito é mais pronunciado quanto maiores são os tempos de tratamento térmico.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigada a influência da rugosidade de um substrato de NiTi superelástico no crescimento de grãos de um filme de TiO_2 depositado por sol-gel. A diferença na rugosidade superficial do NiTi influenciou o início do processo de cristalização do filme. O maior número de sítios de nucleação em superfícies de maior rugosidade induziu a formação de um maior número de núcleos, consequentemente cristalizando o TiO_2 em grãos nanométricos de anatase e rutila. Além disso, um efeito epitaxial diminuiu a temperatura de transformação da rutila na interface NiTi/ TiO_2 .

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Wander Luiz Vasconcelos pela disponibilização das instalações do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Demet/EE.UFMG para recobrimento das amostras. Ao professor Michel Mermoux (Grenoble, França) pela disponibilização do laboratório de espectroscopia Raman. À CAPES/PROEX, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro em diferentes etapas.

REFERÊNCIAS

1. Otsuka K, REN X. Physical metallurgy of Ni-Ti-based shape memory alloys. *Progress in Material Sciences*. 2005;50:511-678.
2. Buehler WJ, Gilfrich JW, Wiley RC. Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *Journal of Applied Physics*. 1963;34:1473-1477.
3. Van Humbeeck J. Non-medical applications of shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*. 1999;A273-275:134-148.
4. Wever DJ et al. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials*. 1998;19:761-769.
5. Duerig P, Pelton A, Stöckel P. An overview of Nitinol medical applications. *Material Science & Engineering A* 273-275 (1999) 149-160.
6. Bansiddhi A, et al. Porous NiTi for bone implants: A review. *Acta Biomaterialia* 2008; 4; 773-782.
7. Pandis N, Bourauel CP. Nickel-Titanium (NiTi) Arch Wires: The Clinical Significance of Super Elasticity. *Seminars in Orthodontics*. 2010; 16; 249-257
8. Santos LA, et al. Mechanical behavior of three nickel-titanium rotary files: A comparison of numerical simulation with bending and torsion tests. *Materials Science and Engineering C*. 2014; 37; 258-263
9. Nakagawa RKL, et al. Flexibility and torsional behaviour of rotary nickel-titanium PathFile, RaCe ISO 10, Scout RaCe and stainless steel K-File hand instruments. *International Endodontic Journal*. 2014; 47; 290-297.
10. Viana ACD, et al. The influence of simulated clinical use on the flexibility of rotary ProTaper Universal, K3 and EndoSequence nickel-titanium instruments. *International Endodontic Journal*. 2013; 46; 855-862.

11. Pereira ESJ, et al. Mechanical behavior of M-Wire and conventional NiTi wire used to manufacture rotary endodontic Instruments. *Dental Materials*. 2013; 29; e318–e324.
12. Berger-Gorbet M, et al. Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants. *J. Biomed. Mater. Res.* 1996; 32; 243-248
13. Shabalovksaya S. On the nature of biocompatibility and medical applications of NiTi shape memory alloys. *Biomedical Materials and Engineering*. 1996; 6; 267 – 290.
14. Huang J, et al. Biocompatibility of TiO₂ and TiO₂/heparin coatings on NiTi alloy. *Applied Surface Science*. 2014; 313; 172–182.
15. Bayat N, Sanjabi S, Barber ZH. Improvement of corrosion resistance of NiTi sputtered thin films by anodization. *Applied Surface Sciences*. 2011; 257; 8493-8499.
16. Pohl M, et al. Formation of titanium oxide coatings on NiTi shape memory alloys by selective oxidation. *Materials Science and Engineering A*. 2008; 481-482; 123–126
17. Cheng FP, Shi P, Man HC. A preliminary study of TiO₂ deposition on NiTi by a hydrothermal method. *Surface & Coating Technology*. 2004; 187; 26-32
18. Liu JX, et al. Sol-gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement. *Thin Solid Films*. 2003; 429; 225-230
19. Burgos M, Langlet M. Condensation and Densification Mechanisms of Sol-Gel TiO₂ Layers at Low Temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1999; 16; 267 – 276.
20. Burgos M, Langlet M. The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study. *Thin Solid Films*. 1999; 349; 19 – 23.
21. Okazaki S, et al. Wet Etching of Amorphous TiO₂ Thin Films Using H₃PO₄-H₂O₂ Aqueous Solution. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2013; 52; 098002.
22. Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. Mathematisch-Physicalische Klasse*. 1918; 2; 98-100.
23. Marinescu C, et al. DSC investigation of nanocrystalline TiO₂ powder. *J. Therm. Anal. Calorim*. 2011; 103; 49 - 57
24. Georgescu D, et al. Experimental assessment of the phonon confinement in TiO₂ anatase nanocrystallites by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2012; 43; 876–883.