

# AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE DE UMA LIGA NiTi APÓS O TRATAMENTO SUPERFICIAL A LASER Nd:YAG \*

Rayander Martins Pimenta<sup>1</sup>  
Rafael Humberto Mota de Siqueira<sup>2</sup>  
Gláucia Domingues<sup>3</sup>  
Luiz Alberto dos Santos<sup>4</sup>

## Resumo

Neste trabalho, amostras de NiTi com a composição de 50,9% at. Ni passaram por um tratamento superficial a laser Nd:YAG. O objetivo deste trabalho foi de modificar a superfície das amostras para comparar o parâmetro de rugosidade média ( $R_a$ ) entre as amostras que sofreram interação do pulso do laser e a amostra que não passou pelo tratamento superficial a laser, já que para algumas aplicações biomédicas a superfície do material precisa ser rugosa. Para tanto, o laser foi utilizado em condições de velocidades de avanço diferentes. A amostra tratada com a menor velocidade de avanço laser, de  $12,5 \text{ cm.s}^{-1}$ , apresentou uma maior rugosidade ( $R_a$  de 210 nm) devido ao maior tempo de contato do feixe com a superfície da amostra e, além disso, observou-se a formação de óxidos na superfície da amostra.

**Palavras-chave:** NiTi, Tratamento Superficial a Laser, Rugosidade.

## EVALUATION OF THE ROUGHNESS OF A NiTi ALLOY AFTER THE LASER Nd:YAG SURFACE TREATMENT

### Abstract

In this work, samples of NiTi alloy with composition of 50,9% at Ni underwent by a superficial laser treatment Nd:YAG. The objective of this work was to modify the surface of the samples to compare the mean roughness parameter ( $R_a$ ) between the samples that underwent laser pulse interaction and the sample that did not undergo by the superficial laser treatment, since for some biomedical applications the surface of the material needs to be rough. For this purpose, the laser was used in conditions of different feed speeds. The sample treated with the lowest speed of laser feed, of  $12.5 \text{ cm.s}^{-1}$ , presented a higher roughness ( $R_a$  of 210 nm) due to the longer contact time of the beam with the surface of the sample and, moreover, formation of oxides on the surface of the sample.

**Keywords:** NiTi, Superficial Laser Treatment, Roughness.

- <sup>1</sup> Graduando em Eng. Metalúrgica, Seção de Engenharia Metalúrgica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil.
- <sup>2</sup> Engenheiro de Materiais, Ph.D., Colaborador Técnico Científico, Subdivisão de Fotônica, Instituto de Estudos Avançados, São José dos Campos, São Paulo, Brasil.
- <sup>3</sup> Engenheira Metalurgista, M.Sc., Doutorando em Ciência dos Materiais, Professora de Engenharia Metalúrgica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil.
- <sup>4</sup> Engenheiro de Materiais, D.Sc, Professor de Engenharia Metalúrgica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Em 1932, Arne Ölander descobriu ligas com memória de forma (*Shape Memory Alloy – SMA*) ou ligas inteligentes [1], e o primeiro a usar o termo “memória de forma” foi Vernon em 1941 para o seu material dentário [2]. Porém, a importância dessas ligas não era muito reconhecida até que William Buehler e Frederick Wang revelou o efeito de memória de forma (EMF) no sistema Níquel-Titânio em 1962. Esse sistema, também, é conhecido como nitinol, nome derivado da sua composição química e o lugar que foi descoberto (combinação de NiTi e *Naval Ordnance Laboratory*) [3-4]. Depois da descoberta do nitinol surgiram diversas aplicações, devido a liga NiTi possuir baixo custo em comparação com as outras ligas com memória de forma, pois essas outras ligas eram compostas por metais nobres [5].

O fato que distingue as ligas com efeito de memória de forma das outras ligas é a capacidade que essas ligas inteligentes apresentam, de se deformar e, posteriormente, com aquecimento retornarem a sua forma original. Esse fenômeno é chamado de deformação pseudoplástica [6]. Além dessas características, as SMA's possuem alta eficácia no amortecimento de vibrações mecânicas e grande recuperação elástica não-linear (superelasticidade) [7]. Devido às propriedades do nitinol e sua excelente biocompatibilidade, sendo mais compatível que o aço inoxidável, a liga também pode ser usada como biomateriais, tais como, arcos ortodônticos, *stents*, fios-guia, cateteres, grampos ortopédicos, cliques de aneurisma, entre outros [8-10].

Os *stents*, por exemplo, precisam possuir uma certa rugosidade para a superfície se tornar hidrofóbica, com intuito do mesmo adquirir estabilidade em meios fisiológicos e evitar que reações biológicas aconteçam em sua superfície [11]. Estas reações são as proliferações celulares e formação de tecido fibroso no local do *stent* devido as proteínas presentes no meio fisiológico. Assim, essa formação de tecido fibroso acarreta no estreitamento do vaso sanguíneo, impedindo que o *stent* mantenha o fluxo sanguíneo em artérias obstruídas [12-14].

Pesquisas e estudos de modificação de superfície por vários tipos de feixes, incluindo feixe de laser, possuem uma importância fundamental na área tecnológica e médica. A interação do laser com o titânio tem sido extensivamente estudada. Porém, há poucos estudos referente a interação do pulso do laser Nd:YAG com as ligas NiTi [15]. Portanto, a principal intenção deste estudo foi realizar experimentos utilizando feixe de laser Nd:YAG na superfície da liga de NiTi para avaliar a rugosidade utilizando a microscopia de força atômica e os componentes presentes através da técnica de difração de raios X e comparar os resultados obtidos entre as ligas que foram tratadas pelo processo de radiação a laser e a liga que não sofreu a interação do pulso.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas 5 amostras de NiTi, com diâmetro de aproximadamente 9,5 mm e a espessura por volta de 2 mm, produzidas pelo processo chamado de fusão por indução a vácuo (VIM - *Vacuum Induction Melting*). No qual, a composição final da liga é de 50,9% at Ni.

## 2.2 Tratamento Térmico

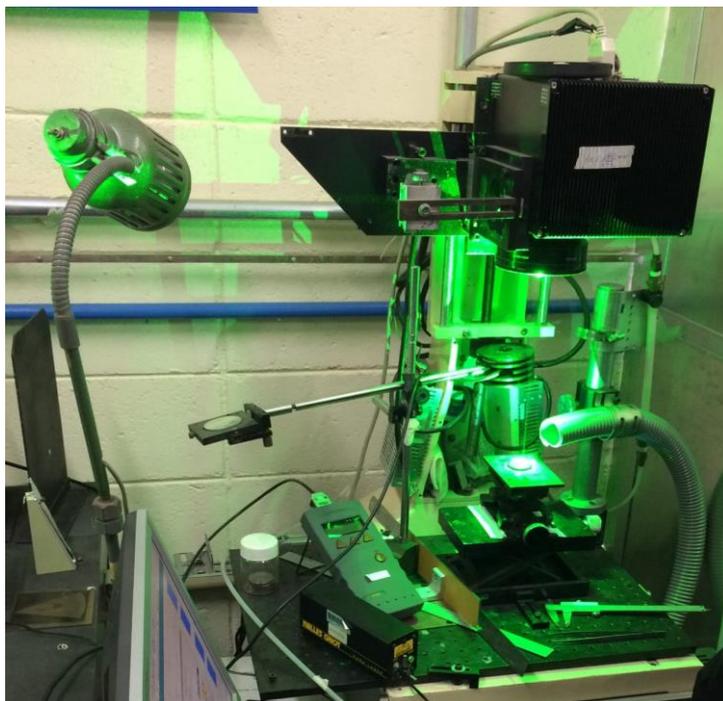
As amostras foram cortadas no equipamento com controle de velocidade e resfriamento por água. Em seguida, o material foi encaminhado para tratamento térmico em ambiente controlado (vácuo), para que não haja interferência do oxigênio, porque o material tem uma afinidade muito grande por este elemento. As amostras foram tratadas na temperatura de 850 °C durante 1h com intuito de aliviar as tensões internas.

## 2.3 Tratamento Superficial a Laser

Quatro amostras foram destinadas para o tratamento da superfície utilizando um laser de Nd:YAG, variando a velocidade de processo (Tabela 1). O laser utilizado nesse estudo trata-se de um laser de Nd:YAG, da Corona (Coherent), Figura 1, com potência média de 75 W, bombeado opticamente por diodos e operando em regime de Q-Switched. O comprimento de onda principal gerado é 1064 nm, e usando um cristal LBO (*Lithium Triborate*) intra-cavidade obtém-se o dobramento de frequência, com emissão de radiação na saída do laser com comprimento de onda de 532 nm. Os parâmetros de processo, mantidos fixos, foram: tensão de 32 V, corrente de 23 A e distância focal de 277 mm, com abertura do foco de 600 µm. A frequência de pulso utilizada foi de 5 kHz e o raio de cintura do feixe (*“beam waist”*) foi de 300 µm.

**Tabela 1.** Velocidade de processo, para cada amostra de NiTi

Amostras	Velocidade de processo (cm.s <sup>-1</sup> )
1	100
2	50
3	25
4	12,5



**Figura 1.** Imagem do laser de Nd:YAG, Corona (Coherent), utilizado. Laser Modelo YLR-2000

## 2.4 Microscopia de Força Atômica

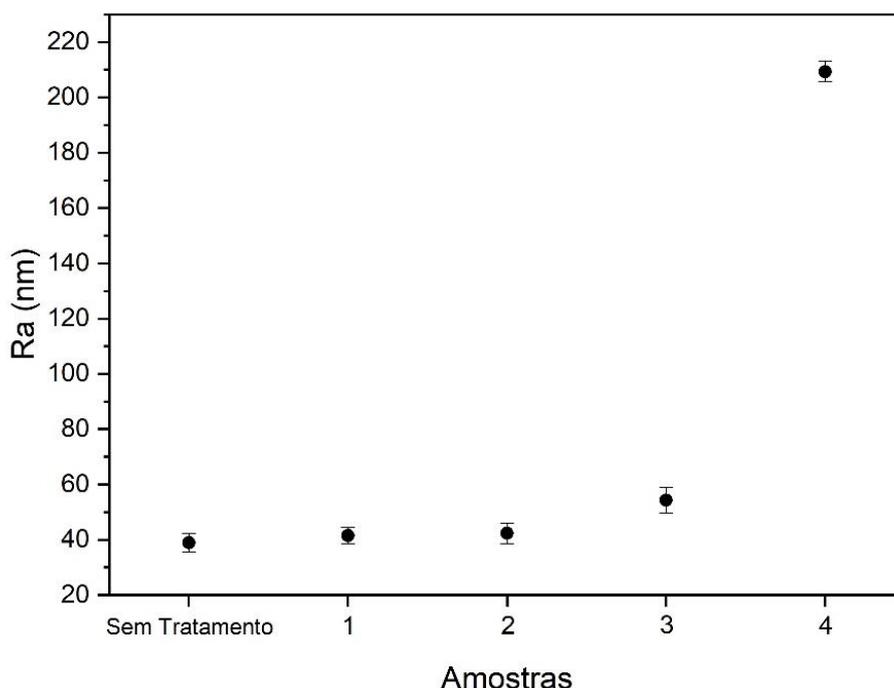
As amostras foram analisadas por microscopia de força atômica (AFM) em três pontos distintos, em uma área de  $5 \mu\text{m}^2$ , para obter imagens topográficas da superfície e o parâmetro da rugosidade média ( $R_a$ ).

## 2.5 Difração de Raios X

As amostras foram caracterizadas por meio da difração de raios X (DRX) com ângulo de varredura entre  $35^\circ$  e  $90^\circ$ , com passo angular de  $0,08^\circ$ , a fim de identificar os componentes presentes nas ligas.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

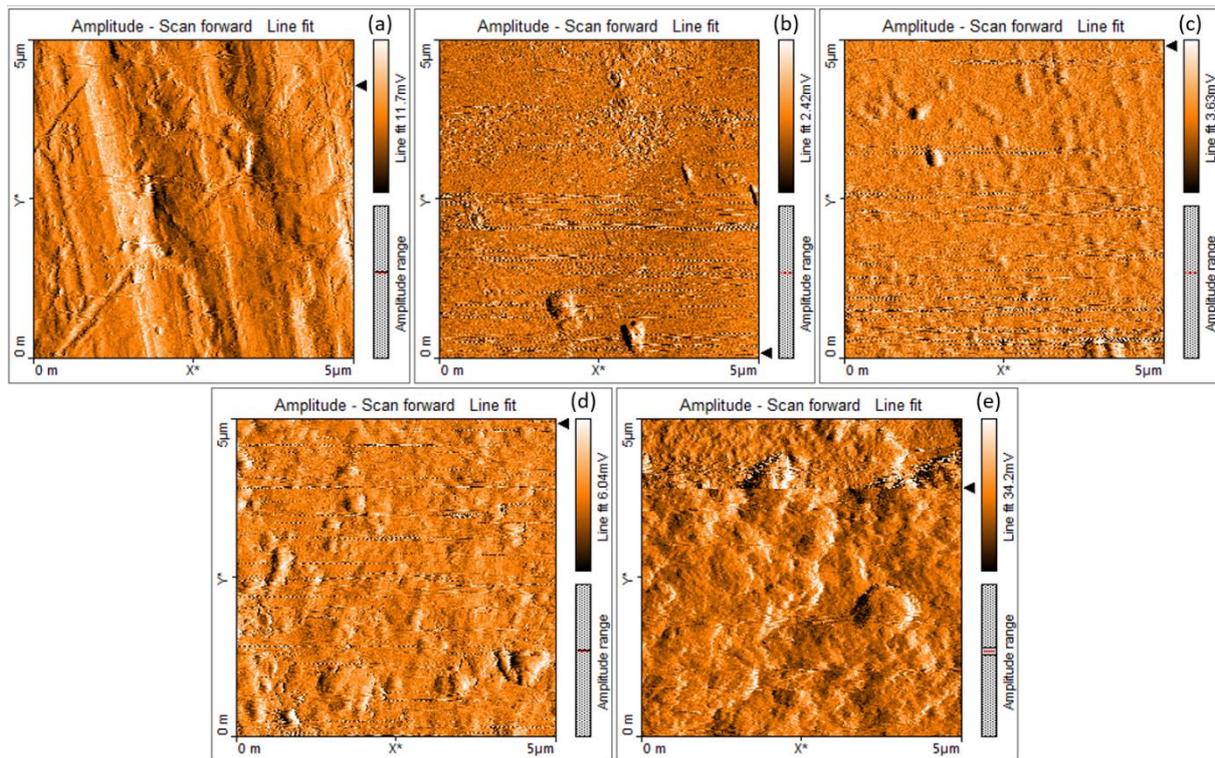
A avaliação da rugosidade nas ligas de NiTi foram realizados de modo a comparar os valores de  $R_a$  entre as amostras tratadas superficialmente a laser e comparar os resultados com uma amostra sem tratamento. A Figura 2 apresenta o valor de  $R_a$  em nanômetros de cada amostra. Pode-se observar que houve um aumento significativo da rugosidade na amostra 4, com o  $R_a$  de aproximadamente 210 nm. Observa-se que houve um pequeno aumento da rugosidade média entre a amostra sem tratamento e das três primeiras amostras (1, 2 e 3) tratadas superficialmente, conforme se observa na Figura 2, com valores respectivos de aproximadamente 40 nm, 41 nm, 42 nm e 54 nm.



**Figura 2.** Valores da rugosidade média ( $R_a$ ) para cada amostra

Então, percebe-se que ao diminuir a velocidade de processo há uma tendência no crescimento do valor de  $R_a$ , pois é maior o tempo de interação entre o feixe do laser com a superfície da amostra. Vale ressaltar que o resultado do erro foi abaixo de 5% em cada análise das amostras. Os valores da Figura 2, foram obtidos

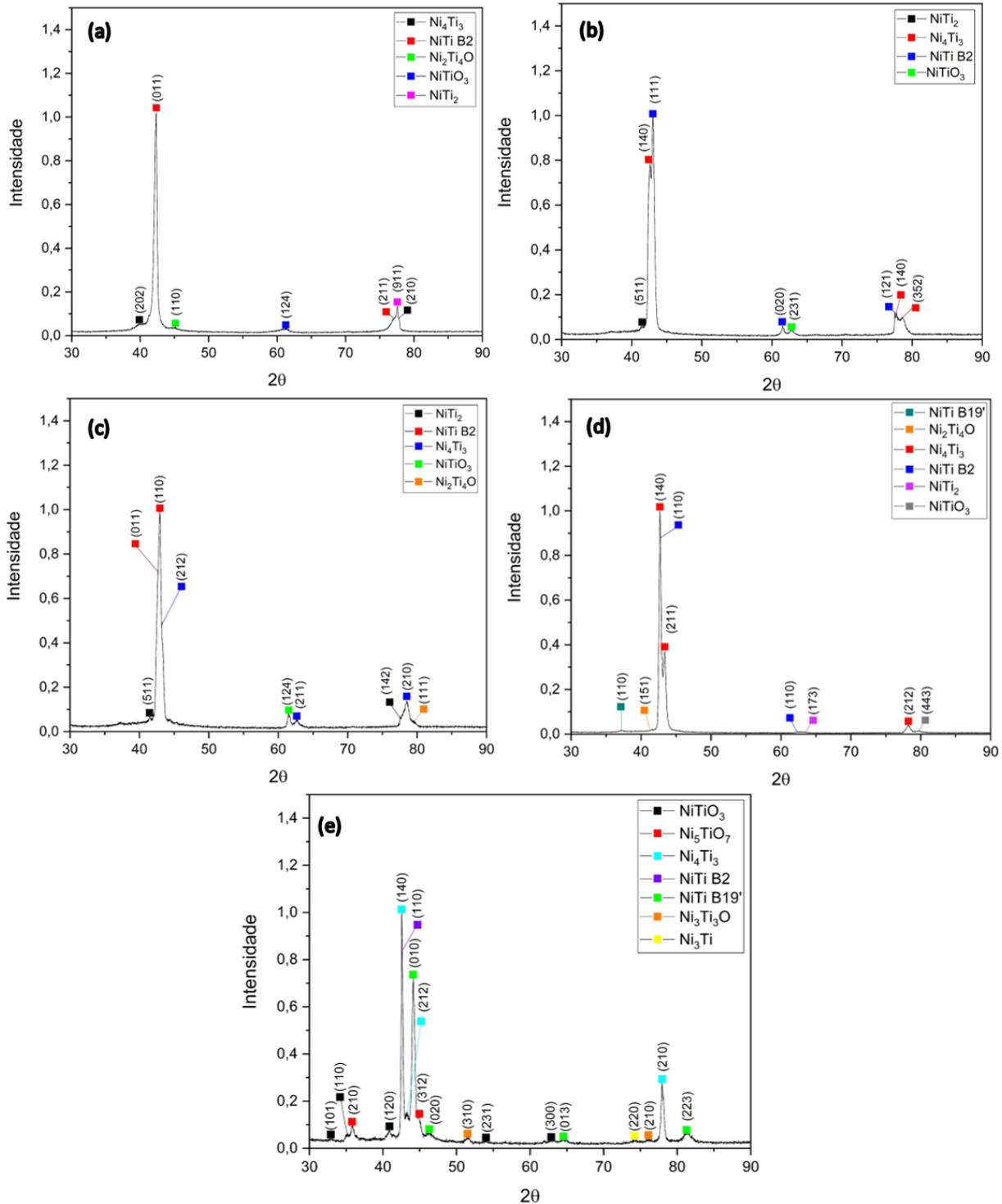
no ensaio de AFM que também apresentou imagens da topografia da superfície (Figura 3).



**Figura 3.** Topografia obtida pela técnica de AFM da amostra sem tratamento (a), amostra 1 (b), amostra 2 (c), amostra 3 (d), amostra 4 (e).

De acordo com Liana (2015) [16] ao se aplicar pulsos de laser de Nd:YAG em uma liga de NiTi há uma formação de óxidos na superfície. Com isso, ao observar a Figura 3, pode-se confirmar que as topografias referentes as amostras com a velocidade de processo de 100, 50 e 25  $\text{cm.s}^{-1}$  apresentaram baixas rugosidades em comparação com a amostra 4, Figura 3 (e), que foi submetida a uma velocidade de processo de 12,5  $\text{cm.s}^{-1}$ . Dessa forma, conforme se diminuiu a velocidade de processo, há conseqüentemente uma diminuição da distância de incidência do feixe de laser na superfície da amostra (*Hatch Spacing*), ocasionando uma maior rugosidade nas amostras.

Assim, fez-se necessário a caracterização por DRX para verificar as fases presentes na superfície da liga NiTi. Na Figura 4 estão apresentados os espectros de difração de raios X da amostra sem tratamento e das demais amostras tratadas superficialmente por laser.



**Figura 4.** Espectro de difração de raios x da superfície sem tratamento superficial a laser (a), com a velocidade do pulso do laser de 100  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (b), 50  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (c), 25  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (d), 12,5  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (e).

Ao observar a Figura 4, percebe-se nas amostras 1, 2 e 3 há a presença dos óxidos  $\text{NiTiO}_3$  e  $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ , exceto na amostra 1, apresentando somente o óxido de  $\text{NiTiO}_3$ . Sendo que, o óxido  $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$  apresenta a mesma estrutura cristalina que  $\text{NiTi}_2$ , o que se torna a difícil distinção das fases somente pelo DRX [17]. Também, pode-se notar a presença do precipitado  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  em todas as amostras, na qual a Figura 4 mostra uma variação da intensidade do pico desta fase que pode estar relacionada com a fração volumétrica da mesma. Nas figuras 4 (d) e 4 (e) nota-se a

presença da fase NiTi B19', que não foi observada na amostra sem tratamento e nas amostras que passaram pelo tratamento superficial com velocidades superiores a amostra da Figura 4 (d). Ainda, a amostra da Figura 4 (e) apresenta mais picos de óxidos comparada as demais amostras, sendo que em sua superfície foram observadas a presença dos óxidos NiTiO<sub>3</sub>, Ni<sub>5</sub>TiO<sub>7</sub> e Ni<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O. Desta forma, os dados foram condizentes com a literatura [16], que indica o aumento e a formação de óxidos ao realizar o tratamento da superfície por laser.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados mostram que houve uma modificação na rugosidade das amostras NiTi após o tratamento superficial por laser, pois em velocidades de processo mais elevadas há um menor tempo de interação do pulso com a superfície da amostra acarretando em um maior espaçamento de incidência do laser na amostra. A amostra sem tratamento superficial e as amostras que passaram pelo tratamento nas velocidades de processo de 100, 50 e 25 cm.s<sup>-1</sup> não apresentaram variações significativas nos valores da rugosidade média. Diferentemente da amostra que passou pelo tratamento na velocidade de avanço de 12,5 cm.s<sup>-1</sup>, que apresentou a rugosidade quatro vezes maior que as demais amostras devido ao maior tempo de incidência do laser em sua superfície.

As análises de difração de raios x mostraram que a amostra 4 apresentou uma grande quantidade de picos de óxidos, bem como o aparecimento de outros óxidos que não continham nas outras amostras. Também, pode-se concluir que a amostra 4 possui picos com intensidades mais elevadas de Ni<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>.

#### Agradecimentos

Ao CEFET-RJ (Angra dos Reis), IEAv/DCTA, EEL-USP, VILLARES METALS AS e MULTIALLOYS METAIS ESPECIAIS LTDA pelo suporte no desenvolvimento das ligas utilizadas neste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Ölander A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. Am Chem Soc 1932;54(38):19–33.
- [2] Vernon LB, Vernon HM. Process of manufacturing articles of thermoplastic synthetic resins. In: US Patent 2234993; 1941.
- [3] Buehler WJ, Gilfrich JV, Wiley RC. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. Appl Phys 1963;34:1475–7.
- [4] Kauffman G, Mayo I. The story of Nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications. Chem Educator 1997;2:1–21.
- [5] Otsuka, K.; WAYMAN, C. M. Shape Memory Alloys. 1998.

- [6] Cahn, R. W.; Haasen, P. *Physical Metallurgy*. Vol. 2 ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996.
- [7] Liu, Y.; Calvin, S. P. Criteria for pseudoelasticity in near-equiatomic NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*. 1997; 45(11):4431-4439.
- [8] Park, J. B.; Kim, Y. K. *Biomaterials: Principles and Applications*; Park, J. B.; Bronzino, J. D., eds.; CRC Press: Boca Raton, 2002.
- [9] Hanawa, T. Materials for metallic stents. *Journal of Artificial Organs*. 2009; 12(2):73-79.
- [10] Armitage DA, Parker TL, Grant DM. Biocompatibility and hemocompatibility of surfacemodified NiTi alloys. *J Biomed Mater Res A*. 2003;66(1):29-37.
- [11] Meng, X.; Leslie, P.; Zhang, Y.; Dong, J.; *SpringerPlus* 2014;3:80.
- [12] T. Duerig, A. Pelton, D. Stockel, *Mater. Sci. Eng.* 1999; 149–160.
- [13] D.G. Castner, B.D. Ratner, *Biomed. Surf. Sci.: Found. Front. Surf. Sci.* 2002;500:28–60.
- [14] N. Vandencastele, B. Nisol, P. Viville, R. Lazzaroni, D.G. Castner, F. Reniers, *Plasma Process. Polym.* 2008;5(7):661–671.
- [15] F. Guillemot, F. Prima, V.N. Tokarev, C. Belin, M.C. Porte-Durrieu, T. Gloriant, C. Baquey and S. Lazare: *Appl. Phys.* 2004;79:811.
- [16] Liana, M. Corrosion Protective Coatings for Ti and Ti Alloys Used for Biomedical Implants. *Intelligent Coatings for Corrosion Control*. Chapter 17; 2015; 585-602.
- [17] Niinomi, M.; Narushima, T.; Nakai, M. *Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications*. Springer. 2015; 1; 169.