

CARACTERIZAÇÃO ELIPSOMÉTRICA DE Ti-Nb E SEUS ÓXIDOS*

Ramona Rodrigues Santos¹

Raísa Siqueira Alves²

Caroline da Silva Terra³

Nayara Ferreira Nunes⁴

Monica Aline Magalhães Gurgel⁵

Carlos Nelson Elias⁶

Ladário da Silva⁷

Resumo

O emprego das ligas de Ti-Nb ganha cada vez mais destaque, devido a sua elevada biocompatibilidade, relação resistência mecânica/peso, e excepcional resistência à corrosão quando comparada a outros materiais metálicos. Neste trabalho é aplicada a técnica de elipsometria para se caracterizar as propriedades ópticas de um sistema binário Ti-Nb, sendo também possível medir a espessura da camada de óxido. A partir das medidas de parâmetros elipsométricos e a correta modelagem dos dados foi possível obter as curvas de dispersão do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda. Além disso foi obtida a espessura da camada do óxido sobre o substrato da liga.

Palavras-chave: Liga de Ti-Nb; óxidos de Ti e Nb; Rugosidade; Elipsometria.

ELLIPSOMETRIC CHARACTERIZATION OF ALLOY OF TI-NB AND YOUR OXIDES

Abstract

The use of Ti-Nb alloys has been increased due to its high biocompatibility, ration mechanical strength and weight, and exceptional corrosion resistance when compared to other metallic materials. In this work the ellipsometry technique is applied in order to characterize the optical properties of binary system Ti-Nb. It is also possible to measure the thickness of the oxide layer. Thus, through the ellipsometric parameters measure, it is possible to access the dispersion curves of the refractive index (n) and the extinction coefficient (k) as functions of the wavelength. In addition, the thickness the oxide layer on the substrate of the alloy was also obtained.

Keywords: Ti-Nb alloy, Ti-Nb oxides, Roughness, Ellipsometry.

¹ Engenheira de Produção, Mestranda em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ - Brasil.

² Química, Mestranda em Química, Instituto de Química UNICAMP, Campinas, SP – Brasil.

³ Engenheira Mecânica, Mestranda em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC), Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ - Brasil.

⁴ Engenheira Metalúrgica, Mestranda em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ - Brasil.

⁵ Engenheira Metalúrgica, Mestre em Engenharia Metalúrgica, Doutoranda em Ciências dos Materiais, IME, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

⁶ Engenheiro Metalúrgico, Mestre em Ciências de Materiais, Doutor em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

⁷ Físico, Doutor em Física, Professor, ICEx, UFF, Volta Redonda, RJ – Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As ligas de titânio são amplamente aplicadas como materiais estruturais desde a década de 1950. Diversas composições com várias microestruturas das ligas estão disponíveis e podem ser empregadas nas mais diversas áreas, dentre elas a indústria química, aeroespacial, geração de energia, petroquímica, automotiva e principalmente na indústria médica e odontológica [1-3].

A liga Ti-Nb vem se destacando cada vez mais pela comunidade científica devido suas propriedades e características, tais como, elevada biocompatibilidade, boa relação resistência mecânica/peso e excepcional resistência à corrosão [1,2]. Em relação a sua microestrutura, as ligas de titânio podem ser classificadas como do tipo α , β , $\alpha + \beta$, quase α e quase β [1]. A liga de Ti-Nb é do tipo β , e essa ligas têm se mostrado promissoras para a produção de implantes médicos e odontológicos [4]. O papel do nióbio nesta liga é contribuir com suas propriedades, dentre as quais se destacam sua alta biocompatibilidade e propriedades elásticas compatíveis com o corpo humano. Sua presença na liga não apenas contribui para a melhoria do desempenho das propriedades mecânicas da mesma, mas também melhora as propriedades eletroquímicas, como a resistência a corrosão [2,4-6].

Estudos apontam que a liga Ti-6Al-4V desenvolvida pela indústria aeroespacial e aeronáutica, pode ser tóxica ao corpo humano devido a presença de alumínio e vanádio. Com os avanços tecnológicos, essa liga está sendo trocada pelas ligas de Ti-Nb [2]. A liga Ti-Nb possui um alto valor agregado, devido aos seus custos de produção [2].

A motivação do estudo desta liga é devido ao cenário atual, que impulsiona a realização de pesquisas mais detalhadas em relação as suas propriedades físicas. Sendo assim, a elipsometria é uma técnica que promove a caracterização das propriedades ópticas de um determinado material. É uma ferramenta baseada no estado de polarização da luz que incide sobre a superfície do corpo de prova. Dispõem-se de uma técnica não destrutiva e de precisão, que através dos ângulos Ψ (razão de amplitudes) e Δ (mudança de fase) em função do comprimento de onda, é capaz de medir a espessura das camadas finas, índice de refração, coeficiente de extinção, dentre outras propriedades [7-9].

Sendo E_{i_p} e E_{i_s} as componentes do campo elétrico incidente e E_{r_p} e E_{r_s} são componentes da luz refletida, respectivamente nas direções p e s. A partir da razão entre essas componentes, obtém-se os coeficientes complexos de Fresnel (r_p e r_s), descritos nas Equações 1 e 2. A Equação 3 é denominada Equação Fundamental da Elipsometria, pois relaciona os ângulos Ψ e Δ com a razão ρ , obtida das Equações 1 e 2 [8,10].

$$r_p = \frac{E_{r_p}}{E_{i_p}} \quad (1)$$

$$r_s = \frac{E_{r_s}}{E_{i_s}} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (3)$$

Segundo Fujiwara [8], é possível quantificar o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k), os quais são chamados de constantes ópticas, usando a técnica de elipsometria. Os parâmetros n e k representam a capacidade de o material conseguir refletir a luz incidente e atenuar a mesma, respectivamente. O índice de refração é usualmente definido pela Equação 4, onde c representa a velocidade da luz no vácuo e v no material estudado. Porém o índice de refração complexo (Equação 5) reflete melhor o comportamento óptico de vários materiais que

apresentam grande absorção de luz e conseqüentemente não podem ser expressos apenas com n [8,11].

$$n = \frac{c}{v} \quad (4)$$

$$N = n - ik \quad (5)$$

Sendo a elipsometria uma técnica indireta, é necessário a modelagem dos dados. Essa modelagem pode necessitar de modelos que descrevam o efeito da rugosidade da superfície ou ainda o comportamento óptico e/ou dielétrico (Lorentz, Cauchy, Drude, etc.) [11] de uma camada ou das camadas em estudo. Essas modelos assim como a confiabilidade dos dados ajustados com base em algoritmos estatísticos como R^2 e RMSE, estão disponíveis no programa “Spectroscopic Ellipsometer Analyzer” (SEA) [11], que acompanha o elipsômetro usado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foi analisada uma liga pertencente ao sistema binário Ti-Nb. Esta liga foi produzida por fundição em arco voltaico. A liga Ti-30Nb possui 70% (em peso) de titânio e 30% de Nb. Para as análises foram cortadas amostras de uma barra com comprimento de 300 mm e diâmetro de 6 mm (Figura 1).



Figura 1. Amostra de Ti-30Nb.

A técnica de Elipsometria é muito sensível a pequenas variações das propriedades superficiais do material, logo foi determinado um padrão de preparação metalográfica de maneira que as amostras apresentassem um bom acabamento superficial, sendo posteriormente analisada no microscópio confocal de maneira a verificar sua topografia e rugosidade garantindo assim sua planicidade.

A preparação metalográfica teve início com o corte de 11 amostras em uma máquina de corte de precisão de amostras com pequenas dimensões, Minitom do Fabricante Struers (laboratório de Metalografia do Instituto Militar de Engenharia – IME). Cada amostra possui 6 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Após o corte as amostras foram embutidas em baquelite, devido ao pequeno diâmetro (Figura 2). Em seguida, lixadas em uma sequência granulométrica de 120, 360, 400, 600, 800 e 1500 com finalidade de se obter uma superfície plana. Posteriormente foi realizado o polimento metalográfico com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm para alcançar uma superfície espelhada e livre de riscos. Logo depois, as amostras foram limpas em água ultrapura de filtro MILLI-Q, banhadas com álcool isopropílico recebendo imediatamente um jato de ar quente, de maneira a proteger a superfície da amostra. O preparo metalográfico foi realizado no Laboratório de Metalografia da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (UFF - EEIMVR).

Para avaliar a planicidade da liga, foi utilizado o Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM3D, com lente de aumento 10X e LED azul do Instituto de Ciências Exatas (ICEX) da UFF de Volta Redonda (Figura 3).

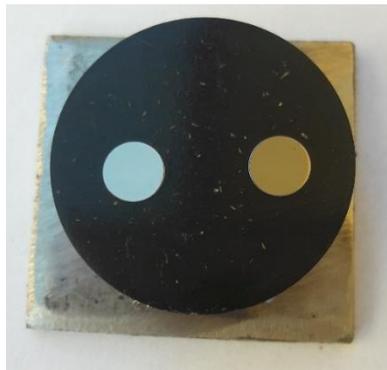


Figura 2. Amostra de Ti-30Nb em uma baquelite.



Figura 3. Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM3D.

Para a coleta dos dados experimentais foi empregado um elipsômetro espectrométrico modelo GES 5S da SEMILAB (Figura 4), de polarizador rotativo com microspot. Esse equipamento é instrumento do Laboratório de Microscopia Óptica, no Instituto de Ciências Exatas (ICEX) da UFF de Volta Redonda. Este equipamento permite extrair medidas fotométricas, tanto de reflectância como de transmitância, e por meio da elipsometria conhecer as propriedades dielétricas, ópticas e a espessura de filmes finos porventura presentes [7].

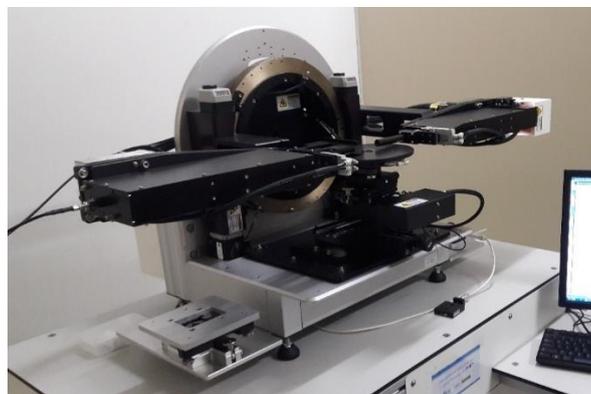


Figura 4. Elipsômetro Espectrométrico modelo GES 5S da SEMILAB.

O Elipsômetro permite realizar medidas para diferentes ângulos de incidência, entretanto para a nossa pesquisa os parâmetros Ψ e Δ são obtidos com um único

ângulo de incidência [7], 75°. Para a verificação do substrato de Ti-30Nb e os possíveis óxidos de titânio (TiO_2) e nióbio (Nb_2O_5) foi empregada a modelagem computacional com base em dados de nk files [7,11]. O modelo EMA (Effective Medium Approximation) [11] foi aplicado na modelagem computacional.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 5 é apresentada a morfologia da amostra. Na morfologia 3D em tons de cores mostrada na Figura 6 é possível observar os picos e vales. A rugosidade da superfície foi com base na Norma DIN 4768/ISO 4288. A seguir é apresentada a rugosidade média de cada amostra ao longo da linha central (Tabela 1).

Tabela 1. Rugosidade Média através do Microscópio Confocal (Norma DIN 4768/ISO 4288).

Amostra	Ra (μm)
1	0,406
2	0,282
3	0,273
4	0,233
5	0,290
6	0,397
7	0,336
8	0,317
9	0,379
10	0,213
11	0,230

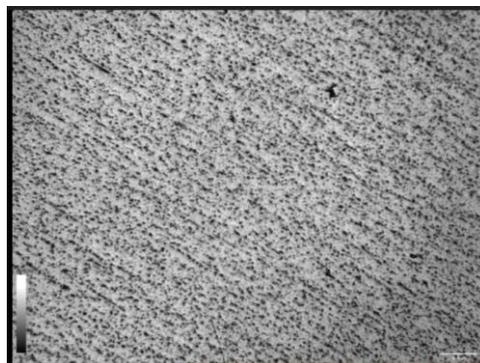


Figura 5. Morfologia da superfície da amostra em 2D em escala de altura em tons de cinza.

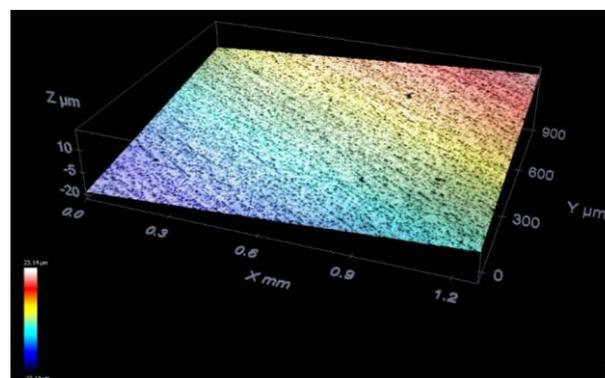


Figura 6. Topografia em 3D com escala de altura em tons de cores.

Após a realização das medidas de rugosidade, as amostras foram usadas para a obtenção dos parâmetros Ψ e Δ , via elipsometria. A partir da modelagem [7,12] foi possível obter as propriedades ópticas como o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k), exibidos nas Figuras 7 e 8, respectivamente para a amostra 1. O ajuste entre os dados medidos e os modelados exibiram ótima concordância, uma vez que apresentaram valor de R^2 igual a 0,9789 na faixa de onda aplicada, para a amostra 1.

Nessa técnica foi medido a espessura do óxido formado em cima do substrato, resultando em uma camada fina de 0,9 nm (Figura 9).

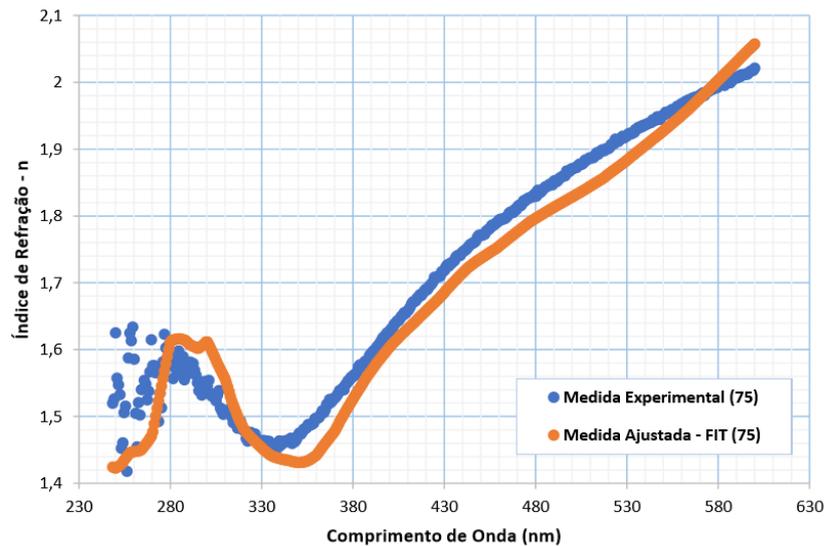


Figura 7. Comparação das curvas das medidas experimentais com relação as medidas teóricas (n) para a amostra 1.

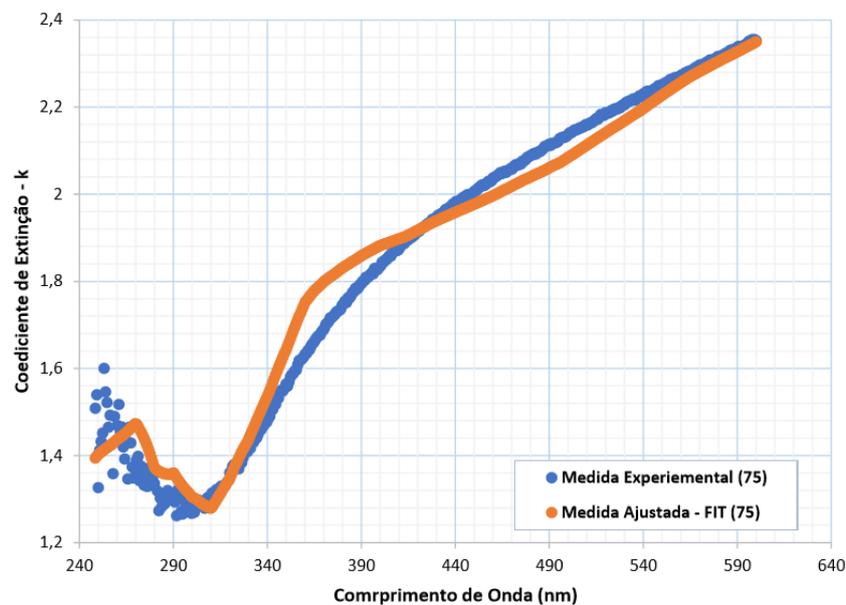


Figura 8. Comparação das curvas das medidas experimentais com relação as medidas teóricas (k) para a amostra 1.

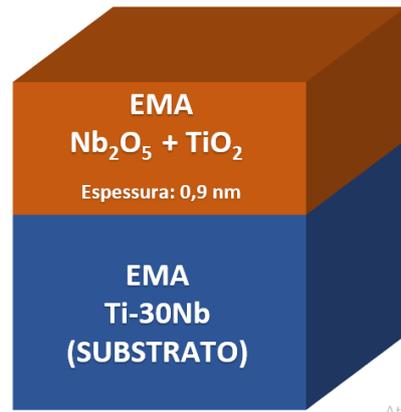


Figura 9. Estrutura da camada de óxido formado pelo substrato da amostra 1.

Os resultados preliminares sugerem que a metodologia é adequada para as medidas de propriedades ópticas desta liga. Nos próximos trabalhos serão quantificadas as propriedades das demais amostras e em seguida as amostras serão submetidas a tratamentos para crescimento da camada de óxido.

4 CONCLUSÃO

A técnica de elipsometria é adequada para caracterizar as propriedades ópticas da liga Ti-30Nb e para avaliar a espessura da camada de óxido sobre a superfície do substrato.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPPi) da Universidade Federal Fluminense (UFF) – Projeto 23069.004676/2014-97 pelo apoio financeiro, à FINEP pela compra do Elipsômetro Espectrométrico SEMILAB GES 5S.

REFERÊNCIAS

- 1 Resende YF. Caracterização das Ligas Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr [dissertação de mestrado] Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia; 2016.
- 2 Aleixo GT. Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas de TI-Nb [dissertação de mestrado] Campinas-SP: Universidade Estadual de Campinas; 2006.
- 3 Oliveira V, Chaves RR, Bertazzolandi R, Caram R. Preparation and characterization of Ti-Al-Nb alloys for orthopedic implants. Braz J. Chem. Eng. 1998; vol. 15 n. 4; São Paulo.
- 4 Andrade PN, Contieri RJ, Coelho AA, Afonso CRM, Ferrandini PL, Caram R. Microstrutura de Ti-Cu and Ti-Nb cast alloys for medical and dental implants. Anais 18º Congresso Internacional de Engenharia Mecânica; 2005; Ouro Preto; Brasil; Minas Gerais; 2005. p. 6-11.
- 5 Oliveira HS. Efeito do Teor de Nióbio e da Taxa de Resfriamento sobre a Microestrutura e Resistência à Corrosão de Ligas Ti-Nb [dissertação de mestrado] Campinas-SP: Universidade Estadual de Campinas; 2007.

- 6 Bleckwegner P, Mardare CC, Cobet C, Kollender IP, Hassel AW, *et al.* Compositionally dependent non-linear optical bandgap behavior of mixed anodic in niobium-titanium system. ACS Combinatorial Science. 2017; 19:121-129.
- 7 Nunes NF, Garcia MTD, Alves EF, Ribeiro MC, Souza ML, Paula AS, da Silva L. Caracterização Elipsométrica de Nióbio Metálico. Anais do 71º Congresso Anual ABM- Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração; 2016.
- 8 Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. Japanese Edition, Tokyo: John Wiley & Sons Ltd; 2003.
- 9 Tompkins HG. A User's Guide to Ellipsometry. New York: Academic Press; 1993.
- 10 Kreling A. Estudo do efeito da espessura e da temperatura de recozimento nas propriedades ópticas e morfológicas de filmes finos de nitreto de silício [dissertação de mestrado] Volta Redonda-RJ: Universidade Federal Fluminense ;2015.
- 11 Garcia MTD, Couto JCM, Huguenin JAO, Silva L. Caracterização de óleo em folha-de-flandres por elipsometria. Anais do 70º Congresso Anual ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração; 2015.
- 12 Csermely Z, Horvath Z, Hanyecz I, Lugosi L. Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA User's Reference Manual. Semilab Co, Budapest, Hungary; 2012.