

EFEITOS DA DENSIDADE DE CORRENTE NA MORFOLOGIA DE REVESTIMENTOS DE ZIRCÔNIA ELETRODEPOSITADOS EM NITI*

Barbara Moreno Pagotto¹
Natália Isabel de Azevedo Lopes²
Lais Ávila de Oliveira Silva³
Pedro Damas Resende⁴
Caio Martins dos Santos⁵
Maria Luiza Andrade Almeida⁶
Vicente Tadeu Lopes Buono⁷

Resumo

Revestimentos de zircônia possuem boa resistência à corrosão e ao desgaste, além de biocompatibilidade. Desse modo, se apresentam como boa alternativa para a proteção contra a corrosão e a degradação de ligas NiTi utilizadas como biomateriais, com o potencial de evitar os efeitos alergênicos causados pela liberação de íons níquel no organismo e de diminuir os riscos de falhas durante seu uso. Neste estudo, a influência da densidade de corrente na morfologia dos revestimentos obtidos por eletrodeposição em uma liga NiTi superelástica foi avaliada. A eletrodeposição foi feita usando dois eletrólitos aquosos de sais distintos: $Zr(NO_3)_2$ e $ZrOCl_2$, nas condições encontradas na literatura e variando os valores de densidade de corrente aplicados. Para caracterização foram realizadas análises por MEV, EDX e DRX. Usando o eletrólito de $Zr(NO_3)_2$ e corrente de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o revestimento obtido mostrou-se heterogêneo e, para todos os valores de corrente, o teor de Zr detectado foi muito baixo. Quando o eletrólito de $ZrOCl_2$ foi utilizado, os teores de Zr detectados foram mais altos e as diferenças entre os revestimentos obtidos foram mais sutis. Melhor aspecto superficial e maior teor de Zr foram obtidos usando corrente de $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e o eletrólito de $ZrOCl_2$.

Palavras-chave: Níquel-Titânio; Revestimentos; Eletrodeposição; Biomateriais.

EFFECTS OF CURRENT DENSITY ON THE MORPHOLOGY OF ZIRCONIA COATINGS ELECTRODEPOSITED ON NITI

Abstract

Zirconia coatings possess good corrosion and wear resistances and biocompatibility. Therefore, they can be considered as a good alternative for protection against corrosion and degradation of NiTi alloys used as biomaterials. They also have the potential to avoid the allergenic effects caused by the nickel ions releasing into the human body and to reduce the risk of failure during its use. In this study, the influence of current density on the morphology of the zirconia coatings obtained by electrodeposition in a superelastic NiTi alloy was evaluated. The electrodeposition was performed using two aqueous electrolytes of different salts: $Zr(NO_3)_2$ and $ZrOCl_2$, under the conditions used in literature, and varying the values of current density applied. For the characterization, SEM, EDX and XRD analyzes were performed. Using the $Zr(NO_3)_2$ electrolyte and current of $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the coating

obtained is heterogeneous and, for all the current values applied, the detected Zr content is very low. When the $ZrOCl_2$ electrolyte is used, the Zr levels detected are higher and the differences between the coatings are subtle. The best surface appearance and highest Zr content is obtained using the $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current and the $ZrOCl_2$ electrolyte.

Keywords: Nickel-Titanium; Coatings; Electrodeposition; Biomaterials.

- ¹ *Graduanda do curso de Engenharia Metalúrgica, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
- ² *Engenheira Química, Doutora, Pós-doutoranda, PPGEM - UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
- ³ *Graduanda do curso de Engenharia Metalúrgica, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
- ⁴ *Engenheiro Metalurgista, Mestrando, PPGEM - UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
- ⁵ *Graduando do curso de Engenharia Metalúrgica, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
- ⁶ *Graduanda do curso de Engenharia Metalúrgica, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
- ⁷ *Físico, Doutor, Professor Titular no DEMET- UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Ligas NiTi têm sido amplamente utilizadas em aplicações biomédicas, devido às suas propriedades atrativas de superelasticidade e efeito memória de forma. Tais ligas são usadas, por exemplo, na confecção de *stents*, fios ortodônticos e limas endodônticas, aplicações atualmente de uso corriqueiro em medicina e odontologia. A produção desses dispositivos apresenta dificuldade considerável, devido às suas complexas formas geométricas e à baixa usinabilidade das ligas NiTi. Dessa forma, diversos defeitos superficiais tendem a se originar durante o processo de produção. A presença de defeitos na superfície favorece a nucleação de trincas e a formação de pontos de corrosão. A zircônia (ZrO_2) possui excelentes resistência à corrosão e ao desgaste, além de boa biocompatibilidade. Desse modo, revestimentos de zircônia podem ser considerados como uma boa alternativa para a proteção contra a corrosão e a degradação de ligas NiTi utilizadas como biomateriais, e podem, potencialmente, evitar os efeitos alergênicos causados pela liberação de íons níquel no organismo, além de diminuir os riscos de falhas durante seu uso [1,2].

A eletrodeposição catódica é um processo bastante difundido, que permite a obtenção de revestimentos com boa uniformidade e pureza elevada, além de oferecer bom controle sobre a espessura do depósito, taxas elevadas de deposição e baixo custo. É, ainda, especialmente atrativa por fornecer a possibilidade de aplicação em substratos com formas complexas, com boa aderência ao substrato. Desse modo, a eletrodeposição tem sido bastante utilizada para a obtenção de revestimentos de ZrO_2 em substratos metálicos diversos. Entretanto, as publicações sobre a eletrodeposição de ZrO_2 ainda são restritas e existem poucas informações sobre a influência da densidade de corrente aplicada nas características do revestimento obtido [3-7].

Neste contexto, o objetivo desse estudo foi estudar a influência dos valores de densidade de corrente, aplicados na eletrodeposição, na morfologia dos revestimentos obtidos em uma liga NiTi superelástica. Para a eletrodeposição, foram escolhidos dois eletrólitos aquosos de $Zr(NO_3)_2$ e de $ZrOCl_2$, nas condições encontradas na literatura [3,5]. Fios superelásticos de NiTi previamente decapados e polidos eletroliticamente foram utilizados como substrato. A eletrodeposição foi, então, feita usando três valores de densidade de corrente distintos. A caracterização das amostras antes e após a eletrodeposição do revestimento de ZrO_2 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX). As temperaturas de transformação do material foram determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e as fases presentes por difratometria de raios X (DRX).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados fios de NiTi produzidos pela Stanford Advanced Materials (Lake Forest, CA, EUA), com diâmetro nominal de 1,0 mm e A_f nominal de $20^\circ C \pm 5^\circ C$. A preparação superficial inicial dos fios foi feita por decapagem ácida com solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido fosfórico (H_3PO_4) em água, a $80^\circ C$ [8], até completa remoção do óxido. Os fios foram, em seguida, limpos em ultrassom durante 15 minutos em acetona, seguido por 15 minutos em água deionizada.

O polimento eletrolítico foi realizado utilizando uma célula eletroquímica padrão, com um contraeletrodo de platina e um eletrodo de referência Ag|AgCl, ligados a um potenciostato (VersaSTAT 3, Princeton Applied Research, Berwyn, EUA). O eletrólito utilizado é constituído por uma solução 21% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em metanol (CH_3OH), que apresentou bons resultados no polimento de ligas NiTi em estudo anterior [9,10]. O potencial aplicado de 7 V, durante o tempo de 240 segundos. Após polimento, os fios foram novamente lavados em ultrassom.

Para a eletrodeposição de ZrO_2 , utilizou-se novamente o potenciostato e uma célula eletroquímica padrão. Como eletrólitos, foram selecionadas duas soluções de sais de $ZrO(NO_3)_2$ e $ZrOCl_2$ mostradas na Tabela 1, em condições próximas àquelas mais comumente encontradas na literatura [3,5]. Como as referências são pouco claras sobre a influência da densidade de corrente na morfologia do revestimento, foram escolhidos três valores distintos de densidade de corrente para cada solução, buscando avaliar qual corrente produziria filmes de ZrO_2 com melhor aspecto superficial.

Tabela 1. Condições para eletrodeposição de ZrO_2

Eletrólito	Densidade de corrente (mA·cm ⁻²)	Tempo (s)
14,45 g·L ⁻¹ $ZrO(NO_3)_2$ [3]	1	500
	3	
	5	
0,89 g·L ⁻¹ $ZrOCl_2$ [5]	1	705
	3	
	5	

O aspecto superficial das amostras foi analisado por MEV (Inspect S50, FEI, Hillsboro, EUA) e a composição química semiquantitativa foi determinada por EDX (Genesis, EDAX Inc., Mahwah, EUA). Para identificação das fases cristalográficas presentes no material, foram realizadas análises por DRX (PW 1710, Philips-PANalytical, Almelo, Holanda). Os ensaios foram feitos usando radiação Cu-K α , cristal monocromador de grafita, ângulo de varredura 2θ variando de 20° a 80°, passo de 0,02° e tempo por passo de um segundo. Os picos do difratograma foram indexados com base nas fichas de referência do ICDD – *International Committee for Diffraction Data*. As temperaturas de transformação da liga foram determinadas por ensaios por DSC (DSC 60, Shimadzu, Kyoto, Japão). Amostras com cerca de 20 mg, em triplicata, foram analisadas no intervalo de temperatura de -100°C a 100°C, com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C.min⁻¹. As temperaturas de início e fim das transformações martensítica e austenítica foram determinadas a partir do desvio da curva de DSC de suas linhas base, indicando a liberação ou a absorção de calor associada a essas transformações.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização inicial e preparação superficial

Os resultados das análises de superfície por MEV/EDX das amostras de fios de NiTi antes e após decapagem são mostrados na Figura 1 e os resultados de difração de raios X são vistos na Figura 2. Observa-se que a camada de óxido superficial do fio apresentava aspecto grosseiro e com muitas trincas. Mesmo após limpeza em ultrassom, foi detectada por EDX a presença de carbono, alumínio e silício como contaminantes. Além das fases esperadas (NiTi na forma austenítica e TiO_2), a análise por DRX mostrou também a ocorrência, em quantidades significativas, de Ni_3Ti e de níquel metálico. O surgimento de tais fases ocorre quando a formação do óxido de titânio não se processa de maneira uniforme e fases ricas em níquel ficam expostas na superfície, prejudicando a biocompatibilidade da liga [1]. Também se observou a presença de traços de carbono (grafita), provavelmente originada por contaminação durante o processamento do material. Na amostra após decapagem, nota-se que a maior parte dos óxidos e dos contaminantes foi removida. Entretanto, resíduos da camada grosseira de óxido e diversas irregularidades superficiais ainda estão presentes. Como esperado para uma liga NiTi superelástica, apenas a fase austenita foi detectada por DRX.

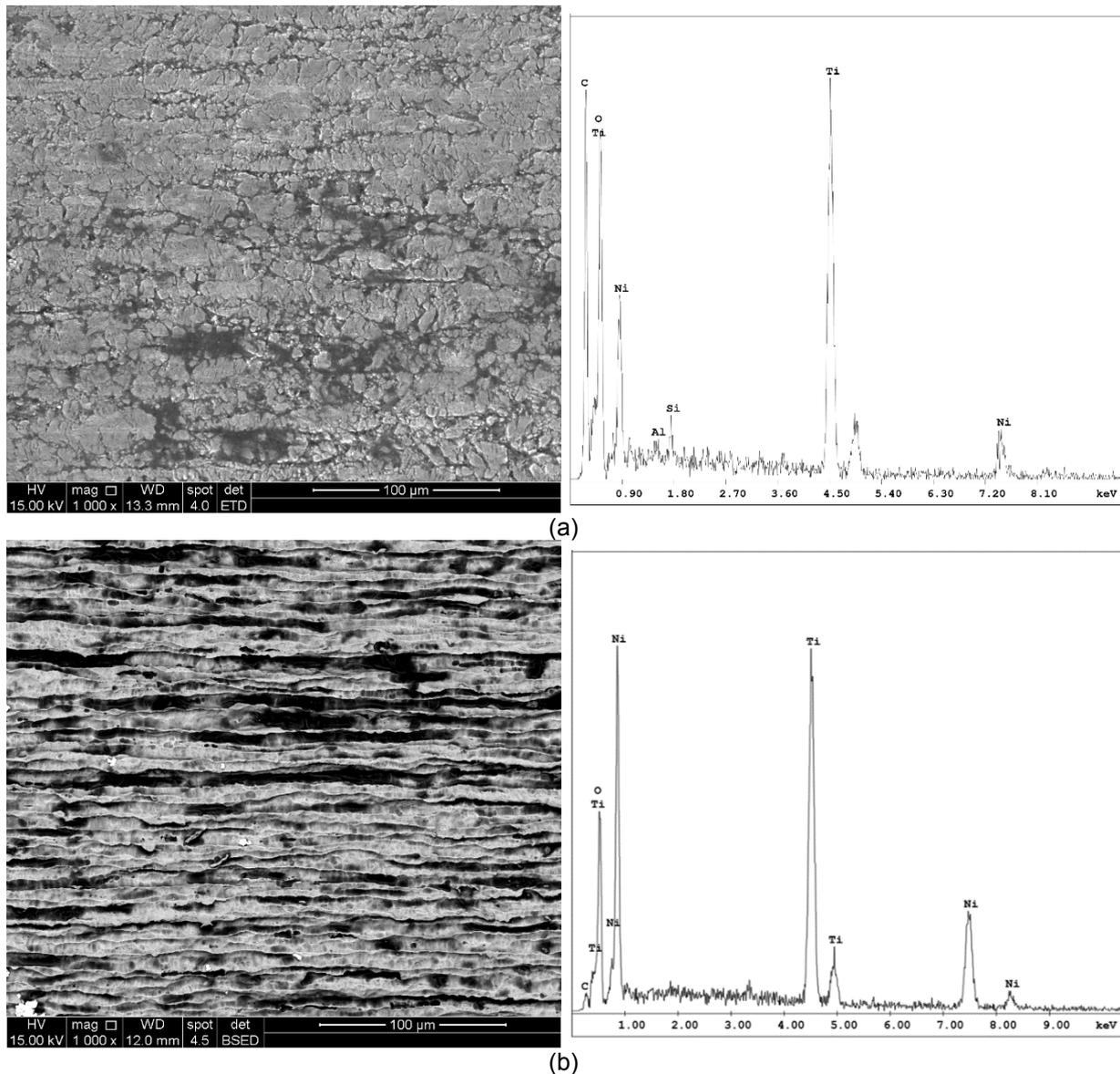


Figura 1. Resultados de análises de superfície por MEV/EDX de amostras do fio de NiTi: (a) conforme recebida; (b) após decapagem.

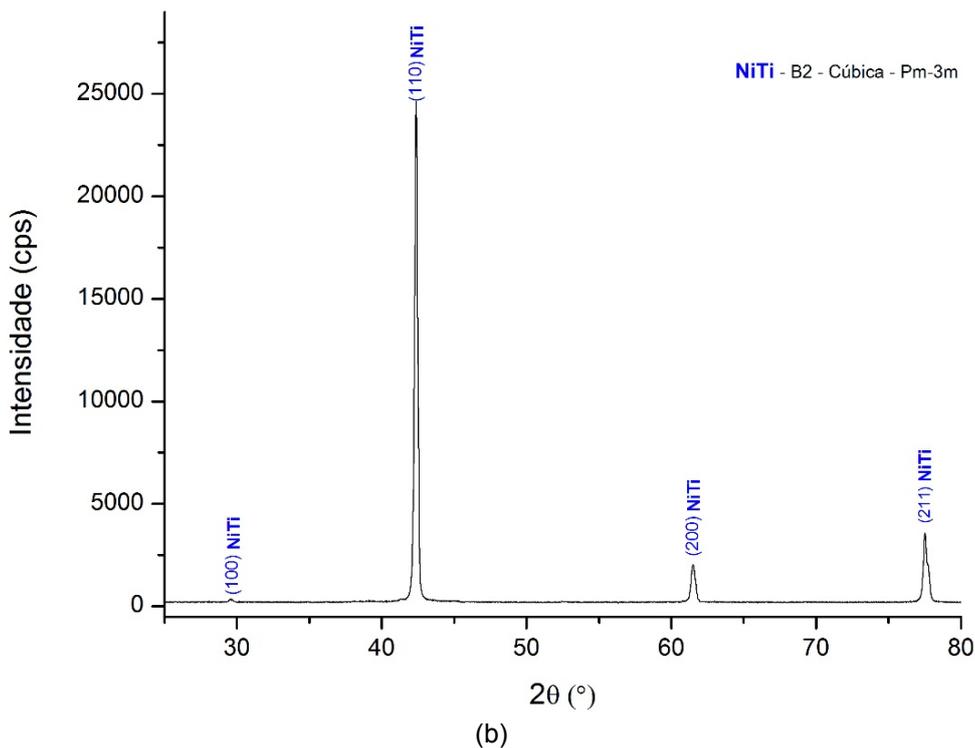
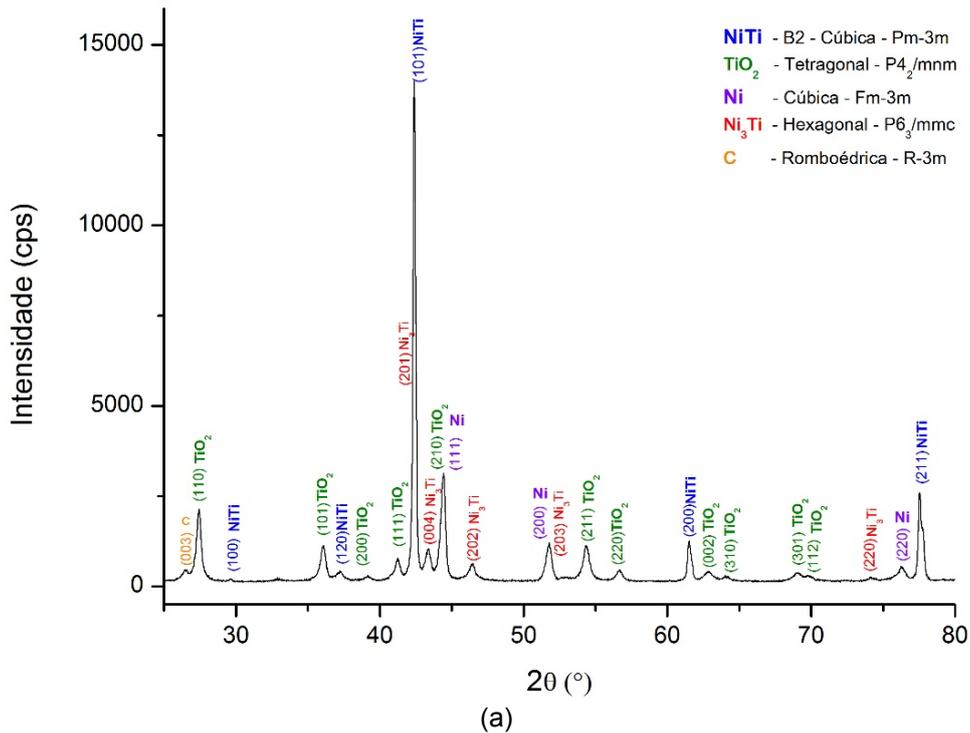


Figura 2. Difratogramas de amostras do fio de NiTi na condição: (a) conforme recebida; (b) após decapagem.

As temperaturas de transformação dos fios de NiTi após decapagem, obtidas por DSC, são mostradas na Tabela 2. Observa-se que a temperatura de transformação final da austenita (Af) encontra-se abaixo da temperatura ambiente de 25°C, o que justifica a detecção apenas da austenita na análise por DRX da amostra após decapagem e confirma o estado superelástico da liga NiTi.

Tabela 2. Temperaturas de transformação dos fios de NiTi após decapagem obtidas por DSC

Temperatura de transformação (°C)			
M_s	M_f	A_s	A_f
$-9,7 \pm 1,9$	$-19,9 \pm 2,3$	$9,5 \pm 1,6$	$21,6 \pm 1,8$

Conforme mostrado na Figura 3, uma redução significativa das irregularidades superficiais é observada após o polimento eletrolítico. Pela análise por EDX, nota-se que o teor de oxigênio detectado foi muito baixo, evidenciando que ocorreu a remoção da camada de óxido grosseira. Além disso, são observados precipitados de carboneto de titânio distribuídas na matriz de NiTi, que se formam usualmente durante a fundição das ligas NiTi [11]. A observação dos precipitados ocorre porque o processo de polimento não ataca os carbonetos, apenas dissolvem a matriz de NiTi e revelam os precipitados.

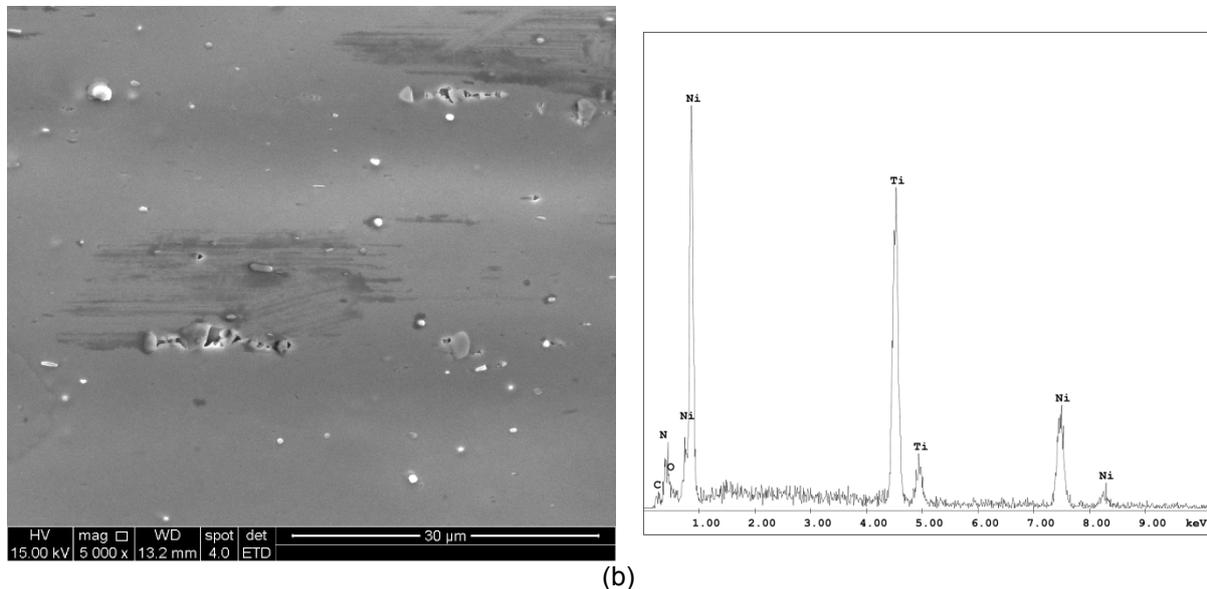
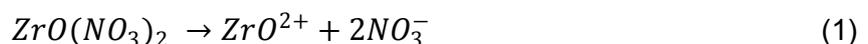
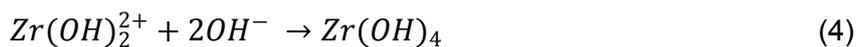


Figura 3. Resultados de análises de superfície por MEV/EDX de amostras do fio de NiTi após polimento eletrolítico.

3.2 Eletrodeposição e caracterização do revestimento de ZrO_2

O mecanismo geralmente proposto para a eletrodeposição de ZrO_2 consiste na dissolução do sal (Equações 1 ou 2), seguida pela hidrólise do íon zirconila (Equação 3) e pela precipitação do hidróxido de zircônio na superfície do catodo, ao reagir com íons OH^- (Equação 4). Em uma etapa subsequente, o hidróxido se desidrata naturalmente ao ar, formando o revestimento de ZrO_2 (Equação 5) [3,4].





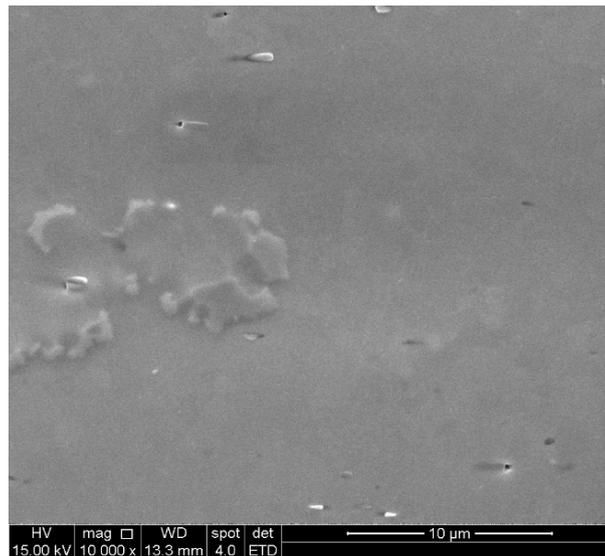
As três fontes possíveis de OH^- no catodo são as reações de redução do oxigênio dissolvido em solução (Equação 6) e da água (Equação 7).



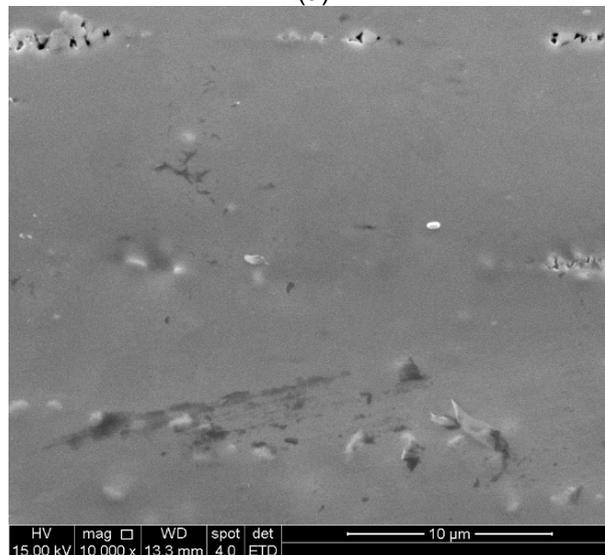
Os resultados das análises por MEV/EDX dos fios de NiTi após eletrodeposição, usando eletrólito de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, por 500 segundos, e variando a densidade de corrente aplicada, são vistos na Figura 4 e na Tabela 3. Foi observado que para todos os valores de corrente aplicados usando esse eletrólito, o teor de Zr detectado por EDX foi muito baixo. Para o valor de corrente mais alto, de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o revestimento obtido foi bastante heterogêneo (Figura 4c). Na Figura 5 e na Tabela 3 são vistos os resultados das análises após eletrodeposição com eletrólito de ZrOCl_2 , por 705 segundos. Quando o eletrólito de ZrOCl_2 foi utilizado, os teores de Zr detectados foram mais altos do que os obtidos usando o eletrólito de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ e as diferenças no aspecto superficial entre os revestimentos obtidos variando a densidade de corrente aplicada foram mais sutis. O aspecto superficial levemente melhor e o maior teor de Zr foram obtidos quando a corrente de $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foi utilizada. Nas análises por DRX novamente apenas a fase austenita foi detectada após eletrodeposição usando os eletrólitos $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ou ZrOCl_2 para todos os valores de densidade de corrente aplicados. Isso indica uma espessura muito baixa do revestimento de ZrO_2 ou que ele se encontra em um estado amorfo, como sugerido em outros estudos [6,12].

Tabela 3. Resultados de análises semiquantitativas de teor de Zr por EDX das amostras de fios de NiTi após eletrodeposição usando as soluções de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ e de ZrOCl_2

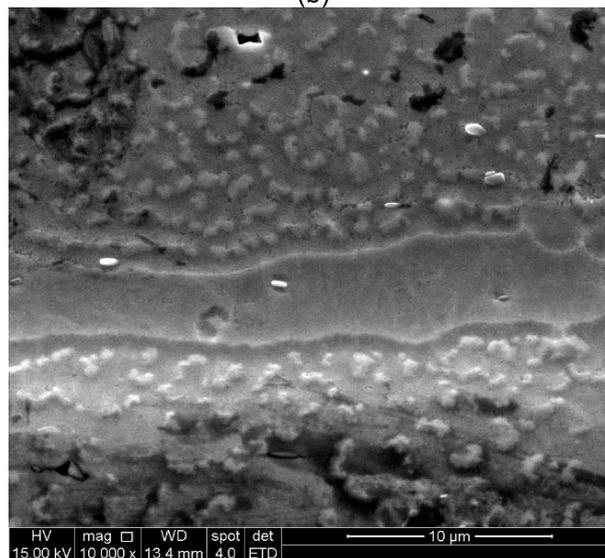
Eletrólito	Zr (% peso)		
	Densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)		
	1	3	5
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	$0,52 \pm 0,6$	$0,41 \pm 0,3$	$0,52 \pm 0,5$
ZrOCl_2	$1,03 \pm 1,5$	$1,29 \pm 1,4$	$0,77 \pm 0,9$



(a)

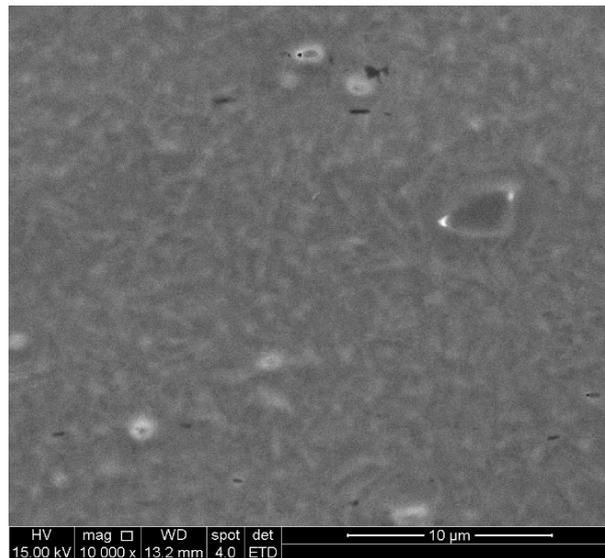


(b)

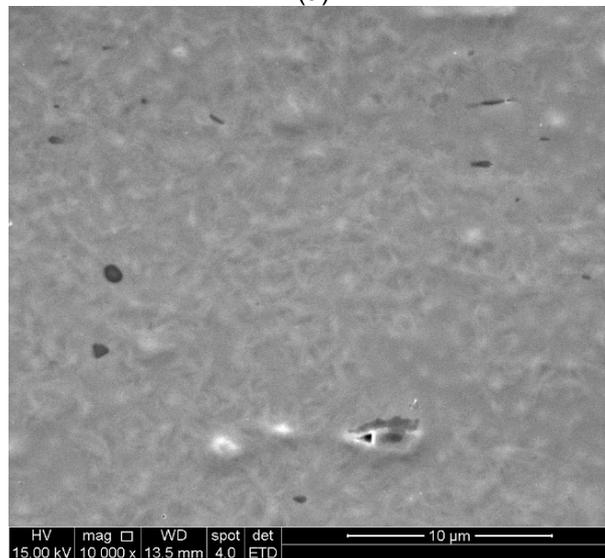


(c)

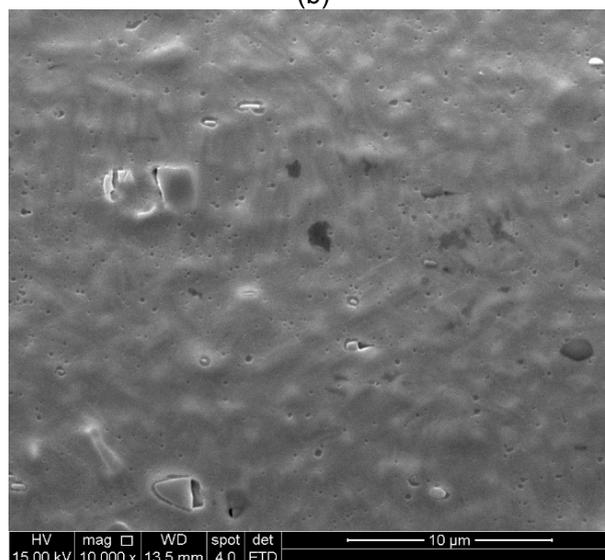
Figura 4. Resultados de análises de superfície por MEV de amostras de fios de NiTi após eletrodeposição usando o eletrólito de $ZrO(NO_3)_2$, com densidades de corrente diferentes: (a) $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Resultados de análises de superfície por MEV de amostras de fios de NiTi após eletrodeposição usando o eletrólito de $ZrOCl_2$, com densidades de corrente diferentes: (a) $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Os efeitos da densidade de corrente na eletrodeposição usando a solução de $ZrO(NO_3)_2$ estão relacionados provavelmente com a redução de íons H^+ na superfície do catodo, o fio de NiTi. Segundo Yen [13], a presença de íons NO_3^- acelera a redução do H^+ , prejudicando a deposição e a aderência do hidróxido de zircônio na superfície do fio (Equação 4). Além disso, Lopes et al. [14] observaram um maior potencial para redução de H^+ na presença de cloreto do que na presença de nitrato, o que justifica o melhor aspecto superficial obtido usando a solução de $ZrOCl_2$. Até o momento, existem poucos estudos na literatura sobre a influência da densidade de corrente aplicada na eletrodeposição de ZrO_2 em substratos metálicos, especialmente em ligas NiTi. Setare et al. [5], usando um eletrólito de $ZrOCl_2$, tempo de deposição de 705 segundos e densidade de corrente $1,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtiveram um revestimento de ZrO_2 em um substrato de aço inox altamente trincado e com baixa aderência. Giacomelli et al. [6] também usaram uma solução de $ZrOCl_2$, variando o tempo de deposição e o potencial aplicado para eletrodeposição em uma liga NiTi e os revestimentos obtidos também apresentaram diversas trincas. No presente estudo, não foram observadas trincas na superfície do revestimento, quando o eletrólito de $ZrOCl_2$ foi utilizado, provavelmente devido à baixa espessura do revestimento obtido e pela etapa de desidratação da zircônia se passar naturalmente ao ar e não por recozimento (Equação 5). Em geral, quando a eletrodeposição é feita usando corrente pulsada, e não corrente contínua, um revestimento mais uniforme e sem trincas pode ser obtido [5,14].

3 CONCLUSÃO

No presente estudo, a influência da densidade de corrente aplicada durante a eletrodeposição na morfologia dos revestimentos de zircônia obtidos em uma liga NiTi superelástica foi avaliada. Os fios de NiTi utilizados nesse estudo apresentaram, na condição como recebidos, uma camada de óxido superficial de aspecto grosseiro, com a presença de diversos contaminantes. Essa camada foi removida por decaapagem, seguida por um polimento eletrolítico. A eletrodeposição foi feita usando dois eletrólitos $Zr(NO_3)_2$ e $ZrOCl_2$ e três valores de densidade de corrente distintos. A partir dos resultados, foi possível observar que, ao utilizar-se o eletrólito de $ZrOCl_2$, os teores de Zr detectados foram mais altos e as diferenças entre os revestimentos obtidos foram mais sutis. Além disso, um aspecto superficial levemente melhor e um maior teor de Zr foram obtidos usando a corrente de $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e o eletrólito de $ZrOCl_2$.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG, ao CNPq e à CAPES/PROEX pelo apoio financeiro na realização deste projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 Shabalovskaya S, Anderegg J, Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. Acta Biomaterialia 2008;4:447–67. doi:[10.1016/j.actbio.2008.01.013](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.01.013).
- 2 Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? Biomaterials 2006;27:535–43. doi:[10.1016/j.biomaterials.2005.07.034](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.034).

- 3 Yen SK, Huang TY. Characterization of the electrolytic ZrO₂ coating on Ti-6Al-4V. *Materials Chemistry and Physics* 1998;56:214–21. doi:[10.1016/S0254-0584\(98\)00178-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00178-3).
- 4 Zhitomirsky I, Petric A. Electrolytic deposition of zirconia and zirconia organoceramic composites. *Materials Letters* 2000;46:1–6.
- 5 Setare E, Raeissi K, Golozar MA, Fathi MH. The structure and corrosion barrier performance of nanocrystalline zirconia electrodeposited coating. *Corrosion Science* 2009;51:1802–8. doi:[10.1016/j.corsci.2009.05.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.004).
- 6 Giacomelli FC, Giacomelli C, De Oliveira AG, Spinelli A. Effect of electrolytic ZrO₂ coatings on the breakdown potential of NiTi wires used as endovascular implants. *Materials Letters* 2005;59:754–8. doi:[10.1016/j.matlet.2004.11.015](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.015).
- 7 Stefanov P, Stoychev D, Valov I, Kakanakova-Georgieva A, Marinova T. Electrochemical deposition of thin zirconia films on stainless steel 316 L. *Materials Chemistry and Physics* 2000;65:222–5. doi:[10.1016/S0254-0584\(00\)00251-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00251-0).
- 8 Okazaki S, Ohhashi T, Nakao S, Hirose Y, Hitosugi T, Hasegawa T. Wet etching of amorphous TiO₂ thin films using H₃PO₄-H₂O₂ aqueous solution. *Japanese Journal of Applied Physics* 2013;52:98002. doi:[10.7567/JJAP.52.098002](https://doi.org/10.7567/JJAP.52.098002).
- 9 Silva LAO, Lopes NIA, Resende PD, Bueno VTL. Polimento Eletrolítico em Fios de NiTi. 71o Congresso Anual da ABM – Internacional, 2016. doi:[10.5151/1516-392X-28043](https://doi.org/10.5151/1516-392X-28043).
- 10 Lopes NIA, Silva LAO, Santos LA, Bueno VTL. Surface characterization of NiTi superelastic and shape memory alloys after electrolytic polishing. *Materials Research* 2017;1–8. doi:[10.1590/1980-5373-mr-2016-0933](https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0933).
- 11 Frenzel J, Zhang Z, Neuking K, Eggeler G. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles. *Journal of Alloys and Compounds* 2004;385:214–23. doi:[10.1016/j.jallcom.2004.05.002](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.002).
- 12 Pang X, Zhitomirsky I, Niewczas M. Cathodic electrolytic deposition of zirconia films. *Surface and Coatings Technology* 2005;195:138–46. doi:[10.1016/j.surfcoat.2004.08.216](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.216).
- 13 Yen S. Mechanism of electrolytic ZrO₂ coating on commercial pure titanium. *Materials Chemistry and Physics* 2000;63:256–62. doi:[10.1016/S0254-0584\(99\)00232-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00232-1).
- 14 Lopes NIA, Henrique Jardim Freire N, Resende PD, Santos LA, Bueno VTL. Electrochemical deposition and characterization of ZrO₂ ceramic nanocoatings on superelastic NiTi alloy. *Applied Surface Science* 2018;450. doi:[10.1016/j.apsusc.2018.04.154](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.154).