

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Análise comparativa da anodização
eletroquímica para obtenção de nanotubos de
titânia em substratos α -Ti e β -TiNi**

Pedro Damas Resende

Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono

Belo Horizonte

2020

Pedro Damas Resende

**Análise comparativa da anodização eletroquímica para
obtenção de nanotubos de titânia em substratos α -Ti e
 β -TiNi**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono

Belo Horizonte

2020

R433a	<p>Resende, Pedro Damas. Análise comparativa da anodização eletroquímica para obtenção de nanotubos de titânia em substratos α-Ti e β-TiNi [recurso eletrônico] / Pedro Damas Resende. - 2020. 1 recurso online (xiv, 107 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Vicente Tadeu Lopes Bueno.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndices: f. 81-92.</p> <p>Bibliografia: f. 75-80. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Anodização - Teses. 4. Titânio - Metalurgia - Teses. I. Bueno, Vicente Tadeu Lopes. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p>
	CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Análise Comparativa da Anodização Eletroquímica para Obtenção de Nanotubos de Titânia em Substratos α -Ti e β -TiNi**", área de concentração: Ciência e Eng. Materiais, apresentada pelo candidato **Pedro Damas Resende**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Leandro de Arruda Santos
Dr. (UFMG)

Profª Dalila Chaves Sicupira
Dra (UFOP)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2020

*Este trabalho é dedicado a todos aqueles que lutam
e constroem uma universidade pública, gratuita e de qualidade.*

Agradecimentos

Agradeço ao grande mestre, pai e orientador, Vicente. Aquele que faz com que todos os momentos de conversa, desde o bom *rock'n'roll*, passando pelo trabalho, e chegando até os modelos que descrevem o mundo sejam grandes aulas. Cada uma dessas conversas estão neste trabalho de alguma maneira. Não tenho como agradecer de forma que seja justa a tudo que aprendi com você até aqui. Obrigado.

Agradeço também ao Leandro pela companhia em tantos cafés, pelas aulas, fossem dentro ou fora de sala, pela paciência, e pela amizade. À Naty por ser uma grande companhia para todos os momentos, inclusive nos menos prováveis e lógicos. À Paula por todos os trabalhos, metodologias esquisitas para resolver as coisas e situações inusitadas que me foram colocadas. À minha eterna π , Laís, por ser minha companheira de laboratório e aulas desde criancinha, por todas as risadas sem fim, pelas histórias malucas e por sempre me acolher, independente da situação. Sem vocês provavelmente eu não estaria aqui.

Agradeço aos meus tantos companheiros de laboratório que me suportaram ao longo destes anos: Jéssica, Suzanny, Athos, Gustavo, Eufemia, Nelson, Bárbara e Dalila. Às "minhas minina" que sempre me apoiaram quando eu estava parado coçando a cabeça sem ter a menor pista do motivo das coisas não estarem funcionando: Barbara, Malu, Lorena, Caio e João. À Ciça e à Bebel que me ensinaram muito mais do que eu imaginava que iria saber sobre a odontologia e outras coisas mais, além de terem contribuído fortemente para os níveis de glicose do grupo. À Rosa por ser idealizadora e por tornar este trabalho possível. Às minhas companheiras de mestrado Tairine e Fran.

Aos meus pais José Wilson e Cláudia e à minha irmã Laura por todo o apoio que me deram na vida.

A todos meus amigos da metal pela amizade e companheirismo desde os tempos mais remotos de universidade. Em especial à Débora que é a responsável por isso tudo. Aos meus amigos ainda mais antigos por entenderem o "porque o PDamas tá sumido". À Bel pela alegria do reencontro e pelas conversas diárias que por muitas vezes foram refúgio no meio do caos cotidiano.

Ao Professor Dagoberto pelo conhecimento dividido e pela disponibilidade. A todos do DEMET que sempre estiveram ali do meu lado tornando quase tudo possível, especialmente à Patrícia, Andreia e Samuel.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro. E ao Centro de Microscopia da UFMG pela infraestrutura e apoio técnico.

*"La vida no es la que uno vivió, sino la que uno recuerda
y como la recuerda para contarla."*

Gabriel García Márquez

Resumo

O titânio e suas ligas são materiais amplamente explorados devido às suas características de boa resistência mecânica e à corrosão, biocompatibilidade, propriedades catalíticas, entre outras. Parte destes campos de utilização se devem à camada de titânia formada em sua superfície, o que torna de primeira importância o controle da morfologia deste filme. Diversas técnicas de finalização de superfícies de titânio são propostas, desde métodos mecânicos e químicos até ópticos. Métodos eletroquímicos são formas eficazes de se funcionalizar uma superfície, pois são de fácil controle operacional, boa relação de custo-benefício, alta reprodutibilidade e fácil aplicação em peças de geometrias complicadas. A anodização eletroquímica para obtenção de estruturas nanotubulares de titânia é amplamente estudada em substratos de titânio comercialmente puro e ligas de baixa adição, que possuem em comum o fato de formarem majoritariamente a fase α -Ti. A compreensão de como estes processos podem ser utilizados com mesma finalidade em ligas de estrutura β é escassa. Um exemplo de liga exclusivamente β é o NiTi, que foi utilizado para entender a diferença entre processos aplicados em cada tipo de substrato. Foram utilizadas tiras de titânio puro e de NiTi obtidas comercialmente. Ambos materiais tiveram estrutura investigada e sua superfície foi caracterizada anteriormente aos processos de adequação superficial e após a finalização desta etapa. As amostras foram anodizadas em eletrólitos de composição 0,2% m. NH_4F , 1% v. H_2O em etilenoglicol. Os potenciais de anodização escolhidos foram 5, 15, 25, 45 e 60 V com duração total de 3 h. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e as características morfológicas foram observadas por programa de análise de imagens. No titânio puro foram obtidas superfícies de estrutura nanotubular em todas as condições de anodização estudadas, ao contrário do ocorrido para o substrato de NiTi. Neste, apenas a amostra de 5 V apresentou formação similar à amostra de titânio. Amostras obtidas sob potenciais de 15 e 25 V apresentaram formações de aspecto tubular, porém sobre uma matriz porosa e não organizada. As amostras de NiTi anodizadas a 45 e 60 V sofreram corrosão por pite. O mecanismo de crescimento dos filmes anódicos é semelhante, porém apresenta menor organização observada na interface metal/óxido. Foi possível concluir que a obtenção de nanotubos de titânia em substrato de NiTi é viável, assim como no titânio. Os potenciais de anodização eletroquímica do NiTi capazes de produzir esta morfologia devem ser escolhidos cuidadosamente, uma vez que este substrato é mais susceptível à degradação do filme anódico formado.

Palavras-chaves: anodização. ligas Ni-Ti. filme anódico. nanotubos de titânia. titânio.

Abstract

Titanium and its alloys are widely explored in science and technological applications due to its intrinsic characteristics of high mechanical and corrosion resistance, biocompatibility, catalytical properties, among others. Many of these applications are suitable due to the natural titania coat that forms on top of the base metal, which makes its morphology control a primary concern. Several surface finishing techniques have been proposed throughout the years to achieve this goal, since mechanical or chemical to optical processes. Electrochemical processes are efficient ways to functionalize the surface of a base metal once they have relatively easy operational control, are cost-effective, are reproducible and are easy to apply even in complex-shaped pieces. Nanotubular titania films obtained by electrochemical anodization are widely explored in the literature for commercially pure titanium or mostly α alloys. There is a lack of comprehension how these processes can be used to produce the same kind of nanostructures in pure β alloys. One example of exclusively β alloy is the TiNi phase, which was used to better understand the mechanisms involved in its electrochemical anodization. Commercially pure titanium and TiNi strips were used in this work. Both materials had its structure determined by X-Ray diffraction and were characterized prior to the electrochemical anodization as well as after the anodic process. The samples were anodized in a electrolyte with a composition of 0,2% m. NH_4F , 1% v. H_2O in ethyleneglycol. The chosen anodization potentials were 5, 15, 25, 45 and 60 V. The process was set to have 3 hours of duration. The samples were characterized by scanning electron microscopy and its morphological features were assessed by a digital image analyzer. All anodization conditions lead to the formation of nanotubular titania in commercially pure titanium. The same behavior was not observed for TiNi alloys, as the only condition that produced an uniform anodic film was at the anodization potential of 5 V. As the potential increased to 15 and 25 V the degree of organization of the nanostructures was lost and some tubular structures could be observed in a spongy-like oxide matrix. TiNi samples anodized at 45 and 60 V undergone severe corrosion damage and no nanotube formation could be observed. The growth mechanisms of the anodic films seem to be similar for both kinds of substrates, but the result of the TiNi metal/oxide interface has lower degree of organization. It can be concluded that the growth of titania nanotubes in TiNi substrates is feasible as it is in pure titanium substrate. But it is important to choose the anodization potential carefully because the anodic film produced on top of TiNi samples is more prone to suffer degradation from the anodic process due to its higher reactivity.

Key-words: anodization. ti-Ni alloy. anodic film. titania nanotubes. titanium

Lista de ilustrações

Figura 4.1 – Diagrama de fases do sistema Ni-Ti.	5
Figura 4.2 – Diagrama TTT da liga Ti52%at.Ni.	6
Figura 4.3 – Modelo simplificado de transformação martensítica.	8
Figura 4.4 – Mecanismos de deformação invariante de rede.	8
Figura 4.5 – Comportamento mecânico típico de uma liga Ni-Ti superelástica. . . .	10
Figura 4.6 – Comportamento mecânico típico de uma liga que apresenta efeito memória de forma.	11
Figura 4.7 – Exemplo de aplicação do NiTi: fio ortodôntico pré conformado.	12
Figura 4.8 – Lima endodôntica <i>Protaper Next X1</i> confeccionada em NiTi.	13
Figura 4.9 – Dispositivos fabricados de NiTi.4.9a Stent; 4.9b Fio guiado.	13
Figura 4.10–Nanotubos obtidos por anodização em solução aquosa	19
Figura 4.11–Formação de anéis laterais ao longo dos nanotubos.	20
Figura 4.12–Camada obtida por anodização em solução de glicerol e fluoreto de amônio.	22
Figura 4.13–Esquema de uma célula de anodização.	28
Figura 4.14–Curvas de densidade de corrente em função do tempo para anodização de óxido compacto e estruturas nanotubulares.	32
Figura 4.15–Estágios da formação de estruturas nanotubulares em titânio anodizado.	32
Figura 4.16–Modelo de escoamento assistido por campo elétrico	34
Figura 4.17–Interface metal/óxido de amostra anodizada em eletrólito misto.	36
Figura 4.18–Modelo de crescimento nanotubular por molde de bolha	37
Figura 5.1 – Superfície da amostra de titânio como recebida.	40
Figura 5.2 – Difratoograma de raios X do substrato de titânio como recebido.	40
Figura 5.3 – Superfície da amostra de NiTi como recebida.	41
Figura 5.4 – Difratoogramas do substrato de NiTi como recebido.	41
Figura 5.5 – Seção transversal da amostra como recebida.	42
Figura 5.6 – (a)Curvas de DSC do material como recebido. (b)Curva de carga e descarga até 6% em tração do material como recebido.	43
Figura 5.7 – Imagens de elétrons secundários da amostra decapada por 1200 s.	43
Figura 5.8 – Imagens de elétrons secundários da amostra decapada por 1800s.	44
Figura 5.9 – Difratoogramas de raios X das amostras de NiTi decapadas.	44
Figura A.1–Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 5 V para substratos de Ti e NiTi.	81
Figura A.2–Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 15 V para substratos de Ti e NiTi.	82

Figura A.3–Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 25 V para substratos de Ti e NiTi.	82
Figura A.4–Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 45 V para substratos de Ti e NiTi.	83
Figura A.5–Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 60 V para substratos de Ti e NiTi.	83
Figura A.6–Curvas de densidade de corrente em função do tempo de anodização de duração de 45 minutos do substrato de NiTi.	84
Figura B.1 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do titânio sob potencial de 5 V por 3h.	85
Figura B.2 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do titânio sob potencial de 15 V por 3h.	85
Figura B.3 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do titânio sob potencial de 25 V por 3h.	86
Figura B.4 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do titânio sob potencial de 45 V por 3h.	86
Figura B.5 – Superfície obtida por anodização eletroquímica de titânio sob potencial de 60 V por 3h.	87
Figura B.6 – Amostra de titânio anodizada a 25 V por 3h. (a) Vista da interface metal/óxido do filme anódico. (b) Vista lateral do filme anódico.	87
Figura C.1 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 5 V por 3h.	88
Figura C.2 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 15 V por 3h.	88
Figura C.3 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 25 V por 3h.	89
Figura C.4 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 45 V por 3h.	89
Figura C.5 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 60 V por 3h.	90
Figura C.6 – Amostra de NiTi anodizada a 25 V por 3h. (a) Vista da interface metal/óxido do filme anódico. (b) Vista lateral do filme anódico.	90
Figura C.7 – Aspecto geral das amostras de NiTi anodizadas por 3h a (a) 45 V e (b) 60 V.	91
Figura C.8 – Superfície do substrato de NiTi anodizado por 45 minutos sob potencial de 5 V.	91

Figura C.9–Nanotubos de titânia obtidos em amostras de NiTi anodizadas por 45 minutos sob potencial de 15 V. (a) Detalhes da nanoestrutura obtida. (b) Aspecto geral da superfície evidenciando partículas com nanotubos de titânia	92
Figura C.10–Nanotubos de titânia obtidos em amostras de NiTi anodizadas por 45 minutos sob potencial de 25 V. (a) Detalhes da nanoestrutura obtida. (b) Aspecto geral da superfície evidenciando partículas com nanotubos de titânia	92

Lista de tabelas

Tabela 4.1 – Condições de anodização em diferentes referências.	23
Tabela 4.2 – Continuação da tabela 4.1.	24

Lista de abreviaturas e siglas

SE	Superelasticidade
EMF	Efeito memória de forma
TM	Transformação martensítica
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
TMIT	Transformação martensítica induzida por tensão
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons
AFM	Microscopia de força atômica
DRX	Difração de raios X
ALD	Deposição de camada atômica
TDAC	Teoria da dissolução assistida por campo elétrico
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>

Lista de símbolos

M_s	Temperatura de início de transformação martensítica
M_f	Temperatura de final de transformação martensítica
A_s	Temperatura de início de transformação reversa
A_f	Temperatura de final de transformação reversa
σ_{pi}	Tensão de início de patamar de transformação martensítica
σ_{pf}	Tensão de final de patamar de transformação martensítica
R_a	Rugosidade média
E	Campo elétrico
κ_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
n	Densidade iônica planar na interface metal/óxido
z	Valência do elemento
a	Distância entre a posição de equilíbrio e ponto de máxima energia para salto iônico
e	Carga de um elétron
i	Densidade de corrente
σ_{EE}	Tensão de compressão devido à eletroestricção
ν	Frequência de vibração iônica/ Coeficiente de Poisson
ϵ_0	Permeabilidade elétrica do vácuo
D	Tamanho de partícula calculado pela equação de Scherrer
k	Fator de forma da partícula na equação de Scherrer
λ	Comprimento de onda
B	Amplitude angular à meia altura do pico de difração
θ_B	Posição do pico de difração

E_g Energia associada à transição da banda de valência para banda de condução

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivo geral	3
2.2	Objetivos específicos	3
3	Organização da dissertação	4
4	Revisão bibliográfica	5
4.1	Ligas Ni-Ti	5
4.1.1	Superelasticidade e efeito memória de forma	7
4.1.2	Aplicações das ligas Ni-Ti	11
4.1.3	Preparo superficial de ligas Ni-Ti	14
4.2	Anodização para obtenção de nanotubos em titânio e suas ligas	18
4.2.1	Produção de nanotubos em Ni-Ti	25
4.2.2	Teoria do crescimento de camada anódica	27
4.2.2.1	Um caso especial: estruturas nanotubulares de titânia	31
5	Caracterização dos substratos	38
5.1	Metodologia	38
5.1.1	Caracterização inicial	38
5.1.2	Preparo superficial para anodização	39
5.2	Resultados	39
5.2.1	Caracterização inicial dos substratos	39
5.2.2	Caracterização mecânica e térmica do substrato de NiTi	42
5.2.3	Preparação da superfície para anodização	43
6	Artigo científico	45
7	Considerações finais	72
	Referências	75
	APÊNDICE A Curvas densidade de corrente em função do tempo de anodização	81
	APÊNDICE B Filmes anódicos obtidos no substrato de Ti	85
	APÊNDICE C Filmes anódicos obtidos nos substratos de NiTi	88

1 Introdução

As ligas aproximadamente equiatômicas de níquel-titânio são aplicadas em diversos setores do conhecimento devido às suas propriedades excepcionais. Estes materiais se destacam pela existência dos fenômenos de superelasticidade e memória de forma que permitem que deformações apreciáveis sejam totalmente recuperadas mediante cessação dos esforços e/ou aquecimento moderado. Tais fenômenos são possíveis devido à existência de transformações martensíticas de natureza termoelástica. Quando submetida a tensões suficientemente altas a fase inicial de alta temperatura, dita austenítica, se transforma martensiticamente para uma fase de menor simetria e acomoda deformações da ordem de até 10%.

Assim como outras ligas de alto teor de titânio, as ligas Ni-Ti se apresentam como fortes candidatas à confecção de implantes permanentes ou temporários. Diversos fatores compõem a lista de vantagens apresentadas por esta classe de materiais que a leva ao destaque na área de aplicação. O seu baixo módulo de elasticidade e excelente biocompatibilidade garantem que a interação dos implantes com a região que os circundam não produza efeitos adversos, tais como rejeição da peça implantada.

Além das características citadas, a superelasticidade e o efeito memória de forma são de crucial importância para o sucesso das ligas Ni-Ti em aplicações biomédicas. A capacidade da liga de ser deformada sem perda de suas propriedades funcionais traz consigo a possibilidade de implantação por métodos pouco invasivos, como sondas e cateteres. O elemento funcional é carregado por uma sonda até o local de implantação que o conduz em sua forma deformada e ao ser liberado o dispositivo retorna à sua forma original que desempenhará a função desejada.

Materiais ricos em titânio formam uma camada de titânia densa e aderente que os tornam resistentes à corrosão e naturalmente biocompatíveis. Há, contudo, uma preocupação em relação à liberação de íons níquel de biomateriais confeccionados de NiTi. Existem relatos de que uma parcela da população que apresenta reações alérgicas a este elemento e

que ele pode possuir efeitos carcinogênicos. Embora a camada de óxidos formados naturalmente apresente boa biocompatibilidade e resistência à corrosão, pode haver delaminação da camada decorrente de carregamentos cíclicos inerentes à maioria das aplicações do NiTi. Desta forma, esforços têm sido despendidos no sentido de evitar a liberação deste elemento nos tecidos que circundam dispositivos de NiTi.

As estratégias para preparação das superfícies do NiTi variam desde as mais simples até as mais sofisticadas, dependendo da sua finalidade. Há casos que o polimento da superfície, seja ele mecânico ou eletroquímico, é suficiente para homogeneizar a superfície da peça acabada e suas propriedades em uso. Existem casos que necessita-se de uma superfície rugosa para promover aderência e proliferação celular e técnicas como *shot-peening* e jateamento de areia são utilizadas. Dentre as técnicas mais sofisticadas de preparação superficial do NiTi estão as deposições de filmes finos que são capazes de aliar boas propriedades mecânicas com a biocompatibilidade e resistência à corrosão. A deposição pode ser realizada por diferentes meios, por exemplo, sol-gel e eletrodeposição.

Existe uma tendência nas pesquisas de biomateriais metálicos a base de titânio de funcionalização das superfícies obtidas. Desta forma procura-se aliar objetivos secundários à função principal dos dispositivos. Um exemplo é a obtenção de superfícies nanoporosas para fins de administração local de fármacos, obtenção de superfícies auto limpantes e deposição de camadas de hidroxiapatita para promoção de boa osteointegração.

Uma forma relativamente simples de se obter superfícies nanoporosas em materiais ricos em titânio é a anodização, vastamente utilizada com o intuito de produzir superfícies que aliam boa resistência à corrosão e biocompatibilidade melhorada em relação às camadas de óxido compacto. A anodização apresenta como principal vantagem a facilidade de aplicação em peças e relativa simplicidade operacional se comparada a outras técnicas de fabricação de superfícies ordenadas. Contudo, há uma falta de esclarecimento de como os processos anódicos conhecidos para titânio puro podem ser expandidos para ligas NiTi. Sabe-se que é possível obter nanotubos de titânia por anodização, embora não estejam bem estabelecidas as diferenças dos resultados obtidos devido à alteração dos substratos.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral analisar de maneira comparativa os resultados da anodização eletroquímica para obtenção de nanotubos de titânia em substratos de α -Ti e β -NiTi.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a morfologia da camada anódica formada durante os processos de anodização;
- Relacionar os parâmetros do processo de anodização com as características da camada anódica formada;
- Avaliar a morfologia da interface metal/óxido dos filmes anódicos obtidos em ambos os substratos;
- Avaliar as curvas características de densidade de corrente em função do tempo de anodização eletroquímica.

3 Organização da dissertação

O presente trabalho é apresentado por um breve capítulo de introdução em que se faz uma contextualização do problema abordado. O segundo capítulo apresenta os objetivos gerais e específicos do trabalho. O capítulo 3 deste trabalho apresenta uma revisão bibliográfica que serve de embasamento para o entendimento do tema. O capítulo 4 do trabalho apresenta a caracterização dos substratos utilizados para elaboração do trabalho principal que terá metodologia, resultados e discussão apresentados na forma de artigo científico contido no capítulo 5 desta dissertação. O último capítulo apresenta as considerações finais do trabalho. Nos apêndices, as imagens apresentadas de forma condensada no artigo científico serão expostas individualmente para permitir ao leitor uma análise aprofundada. As figuras estarão dispostas em três apêndices, o apêndice A apresenta as curvas características dos processos anódicos realizados. Os apêndices B e C apresentam as imagens de microscopia das superfícies obtidas por anodização eletroquímica nos substratos de titânio e NiTi, respectivamente.

4 Revisão bibliográfica

4.1 Ligas Ni-Ti

As ligas Ni-Ti aproximadamente equiatômicas apresentam grande número de aplicações tecnológicas devido às suas propriedades excepcionais. Entre as áreas de aplicação destacam-se as bioaplicações tais como para materiais de implante⁽¹⁾, fios ortodônticos⁽²⁾, instrumentos endodônticos^(3, 4) e outros.

O sistema composto por Ni e Ti, apresentado na figura 4.1⁽⁵⁾, tem em sua porção aproximadamente equiatômica a formação da fase NiTi a altas temperaturas. Abaixo de temperaturas da ordem de 650 °C a existência desta fase é prevista em um intervalo de composição muito pequeno, similar a um composto intermetálico. No resfriamento a partir de uma fase NiTi cuja composição difere de 50 %at.Ni haverá a partição da fase original nas fases que possuem campos de estabilidade adjacentes ao NiTi no diagrama de fases.

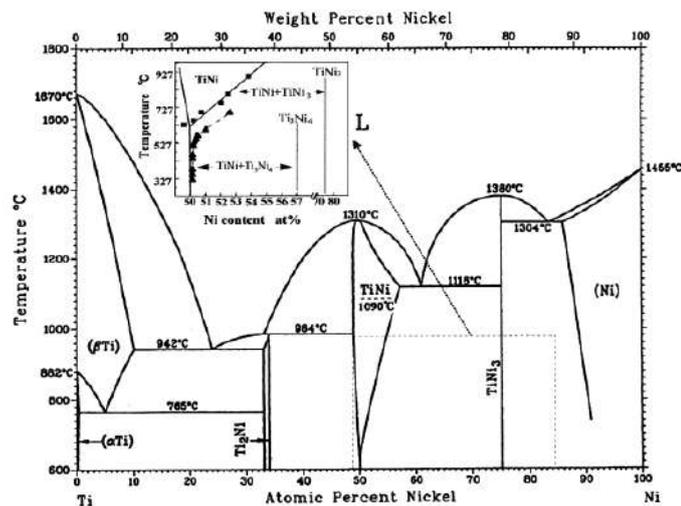


Figura 4.1 – Diagrama de fases do sistema Ni-Ti.

A fase NiTi possui estrutura do tipo B2 (CsCl) ordenada com parâmetro de rede $a_o = 0,3015$ nm à temperatura ambiente. A transformação da fase desordenada para a ordenada acontece à temperatura de 1090 °C. Esta fase se mantém até baixas temperaturas no

resfriamento brusco ou em resfriamentos lentos e é essencial à ocorrência dos fenômenos de superelasticidade e memória de forma⁽⁵⁾.

A fase Ti_2Ni é aquela que faz fronteira com o campo de estabilidade da fase NiTi do lado rico em titânio do diagrama e possui estrutura cúbica com parâmetro de rede igual a 1,132 nm. A fase $TiNi_3$, por sua vez, possui estrutura hexagonal ordenada cujas constantes são $a = 0,51010$ nm, $c = 0,83067$ nm e $\frac{c}{a} = 1,6284$. $TiNi_3$ é a fase que faz fronteira com a porção rica em Ni da fase NiTi no diagrama de fases e, ao contrário da fronteira do lado rico em titânio, possui um limite de solubilidade de Ni na fase NiTi que varia suavemente com a temperatura, fazendo com que esta porção do diagrama seja de grande relevância aos tratamentos térmicos em ligas Ni-Ti aproximadamente equiatômicas.

Nishida, Wayman e Honma⁽⁶⁾ avaliaram a decomposição de ligas ricas em níquel de composição Ti52%at.Ni a diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento por microscopia óptica e microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, nas duas últimas com auxílio espectroscopia de energia dispersiva em raios X (EDS). Os resultados deste trabalho permitiram a obtenção do diagrama tempo-temperatura-transformação para esta liga, mostrado na figura 4.2.

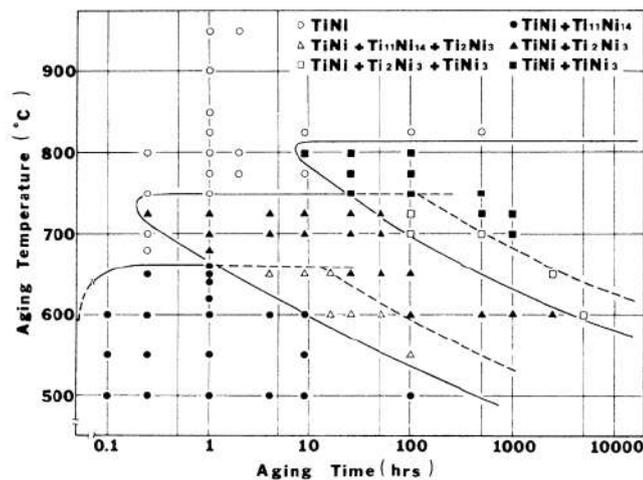


Figura 4.2 – Diagrama tempo-temperatura-transformação para uma liga Ti52%at.Ni.

Desta forma, foi determinado que a decomposição de ligas NiTi ricas em Ni acontece com formação de fases intermediárias metaestáveis até que se atinja a fase de equilíbrio de acordo com a sequência de transformações:



A figura 4.1 apresenta um *inset* com o diagrama de equilíbrio metaestável com as fases intermediárias decorrentes da decomposição da fase NiTi rica em Ni.

A fase Ti_2Ni_3 apresenta duas fases possíveis em função de sua da temperatura e uma fase se transforma martensiticamente para a outra. A fase de alta temperatura possui estrutura tetragonal, enquanto a fase de baixa temperatura apresenta estrutura ortorrômbica⁽⁷⁾.

A fase Ti_3Ni_4 é, sem dúvida, uma das mais importantes para as ligas Ni-Ti com efeito memória de forma e/ou superelasticidade. Esta inicialmente foi determinada como $Ti_{11}Ni_{14}$ pelos estudos de EDS de Nishida *et al*⁽⁶⁾, mas posteriormente foi aceita a nova relação estequiométrica e o erro inicial fora atribuído à incerteza da técnica utilizada. A estrutura do Ti_3Ni_4 é romboédrica com parâmetros $a = 0,670$ nm e $\alpha = 113,8^\circ$.⁽⁵⁾

4.1.1 Superelasticidade e efeito memória de forma

Tanto superelasticidade (SE) quanto efeito memória de forma (EMF) são fenômenos intimamente ligados à transformações de fase no estado sólido que acontecem por mecanismo adifusional. Tais transformações são chamadas transformações martensíticas (TM). Nestas transformações uma fase de alta temperatura ao ser resfriada se transforma por um movimento atômico cisalhante coordenado a curtas distâncias que promove a mudança da estrutura inicial, como esquematizado na figura 4.3.

A fase formada pelo cisalhamento, chamada martensita, possui diferente estrutura cristalina da fase inicial, chamada austenita. A interface entre essas fases é chamada plano de hábito. A transformação da austenita de uma mesma orientação pode resultar em variantes de martensita com diferentes orientações, cada qual com seu respectivo plano de hábito, e este plano guarda relação de orientação constante com ambas as fases. A formação da fase de baixa temperatura envolve uma deformação de rede que pode ser acomodada de algumas formas, exemplificadas na figura 4.4, adaptada de Otsuka e Ren⁽⁵⁾.

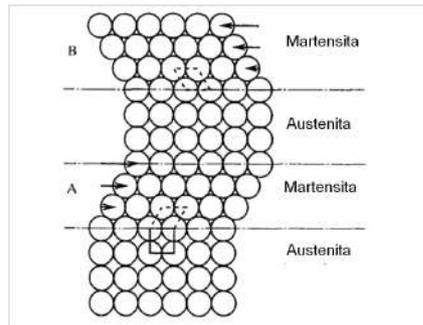


Figura 4.3 – Modelo simplificado de transformação martensítica. Figura adaptada de Otsuka e Ren⁽⁵⁾.

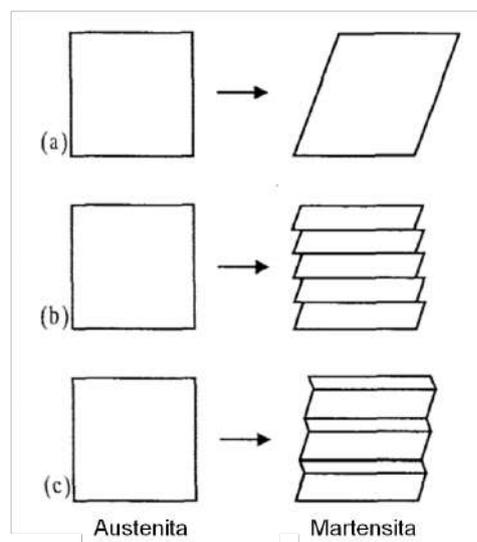


Figura 4.4 – Mecanismos de deformação invariante da rede: (a) Mudança de forma; (b) Deformação plástica; (c) Maclação. Figura adaptada de Otsuka e Ren⁽⁵⁾.

O caso mais simples de deformação invariante de rede é a mudança de forma devido à transformação de fase, apresentado na figura 4.4(a). Existe a possibilidade de ocorrência de escorregamento entre variantes de martensita que leva à acomodação da deformação de rede com manutenção da forma inicial, como evidenciado na figura 4.4(b). Este mecanismo de acomodação pode ser detectado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) pelo aumento da densidade de deslocações nas regiões entre duas variantes de martensita. O mecanismo de acomodação da deformação invariante de rede apresentado na figura 4.4(c) é a maclação, em que a matriz martensítica formada apresenta maclas que compatibilizam a deformação relativa à transformação sem mudança de forma apreciável.⁽⁵⁾

A transformação da austenita para martensita se inicia quando se atinge uma temperatura crítica em que a fase inicial se torna termodinamicamente instável, esta é a

temperatura M_s . A transformação cessa quando se atinge uma temperatura em que toda austenita tenha se convertido em martensita, define-se, então, a temperatura final de transformação martensítica, M_f . A principal característica que diferencia a transformação do sistema Ni-Ti das demais é a mobilidade de interfaces austenita/martensita, o que faz com que essa transformação seja reversível sob aquecimento moderado. Contudo, as temperaturas de transformação reversa não são coincidentes com as temperaturas observadas no resfriamento. A temperatura de início de transformação reversa é chamada A_s . Ao final da transformação reversa determina-se a temperatura A_f , acima da qual o material é predominantemente austenítico.⁽⁵⁾

Além da transformação induzida pela variação de temperatura, o NiTi é capaz de ser transformado devido à variação de tensão. A transformação martensítica induzida por tensão (TMIT) é responsável pelos fenômenos de SE e EMF que fazem com que a liga Ni-Ti se sobressaia em um campo de aplicações para materiais inteligentes. A diferença entre SE e EMF está apenas na temperatura de aplicação do material. De maneira simplificada é possível que dizer que o material deformado acima de sua temperatura A_f é aplicado no regime de SE, desde que a temperatura não seja suficientemente alta para inibir a TMIT. O comportamento mecânico típico de um material superelástico é apresentada na figura 4.5.

O material inicialmente austenítico é deformado até que se atinge a tensão crítica σ_{pi} em que se inicia a transformação martensítica. Com a cessação dos esforços mecânicos há transformação reversa caracterizada por sua típica histerese mecânica observada no primeiro ciclo de deformação da figura 4.5. Como o material se encontra acima de A_f a deformação residual é pequena e explicada pela geração de defeitos causados pela mobilidade das interfaces austenita/martensita. Uma vez que se carregue o material novamente, σ_{pi} é atingida, o patamar de tensão é formado novamente e se mantém até que se atinja uma tensão em que o material seja totalmente martensítico σ_{pf} . Ao prosseguir o carregamento mecânico, existe uma porção linear referente à deformação elástica da martensita formada por deformação, até que se atinge o limite de escoamento desta fase. A deformação plástica apresentada é relativamente pequena se comparada à deformação

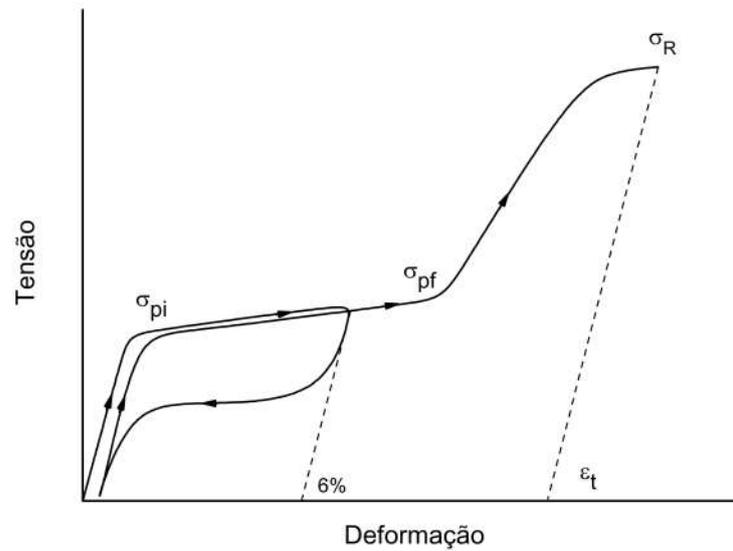


Figura 4.5 – Comportamento mecânico típico de uma liga Ni-Ti superelástica. Ciclo de carga e descarga e subseqüente carregamento até a ruptura.

anterior à sua ocorrência e o material se rompe.

O material que é deformado abaixo de A_s apresenta um comportamento totalmente relacionado à memória de forma. A figura 4.6 apresenta o esquema de deformação de uma liga completamente martensítica ao início da deformação do material. Inicialmente a martensita estável pela temperatura encontra-se no estado maclado, e quando se inicia o carregamento mecânico ocorre a deformação elástica da martensita estável. Ao se atingir uma tensão crítica, de forma semelhante à superelasticidade, nota-se a formação de um patamar de tensão em que a progressão da deformação leva a um mínimo acréscimo de tensão. Este patamar é referente à demaclação da martensita, como esquematizado no *inset* da figura 4.6. É importante salientar que os níveis de tensão associados à demaclação da martensita são consideravelmente mais baixos que os patamares de transformação da austenita para martensita. A martensita demaclada permanece nesta forma e retorna ao formato inicial se aplicado um aquecimento moderado.

O material utilizado em temperaturas intermediárias à A_s e A_f apresenta coexistência de superelasticidade e efeito memória de forma. Ao promover o carregamento mecânico o material irá se deformar de maneira similar à curva de superelasticidade, porém quando

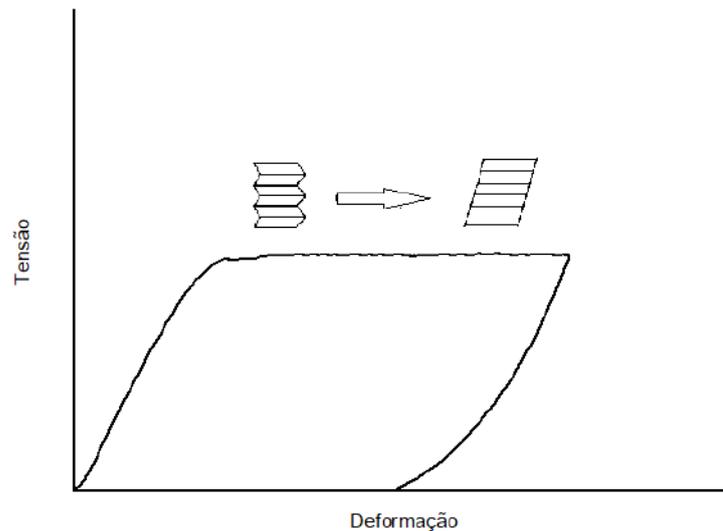


Figura 4.6 – Comportamento mecânico típico de uma liga que apresenta efeito memória de forma.

há o cessamento dos esforços, a recuperação de forma é parcial. Isto se deve ao fato de que a fração de fase estável é função apenas da temperatura quando da ausência de carregamento mecânico.⁽⁵⁾

4.1.2 Aplicações das ligas Ni-Ti

As propriedades das ligas Ni-Ti são fator determinante para suas aplicações. Diversas áreas do conhecimento se beneficiam das propriedades de superelasticidade e memória de forma. Petrini e Migliavacca⁽⁸⁾ realizaram uma extensa revisão bibliográfica acerca das aplicações de ligas com efeito memória de forma para aplicações biomédicas. Dentre as vantagens apresentadas pelas ligas NiTi destacam-se boa biocompatibilidade, boa resistência à corrosão e à fadiga, compatibilidade para técnicas de imagem. Quando comparada à outras ligas utilizadas para implantologia, como aço inoxidável ou liga Cr-Co, o NiTi apresenta uma melhor compatibilidade de comportamento mecânico com os tecidos que o recebem.

As ligas NiTi são utilizadas para confecção de arcos ortodônticos^(2, 8, 9), em que a superelasticidade é utilizada para promover movimentação dentária. Os arcos são conformados no formato ideal e tendem a retornar ao seu formato inicial promovendo a movimentação dentária. Devido ao patamar de descarregamento do NiTi (figura 4.5),

consegue-se a ação prolongada de forças de baixa intensidade. Desta forma é possível obter um tratamento eficiente, proporcionar maior conforto ao paciente e evitar danos aos tecidos de apoio. Santoro, Nicolay e Cangialosi⁽⁹⁾ discutem em seu trabalho a relação das temperaturas de transformação do material e a sua eficiência no tratamento. É necessário que o material apresente superelasticidade na temperatura da cavidade oral com temperatura A_f próxima à temperatura bucal para que a fixação do fio aos bráquetes seja possível.⁽⁹⁾

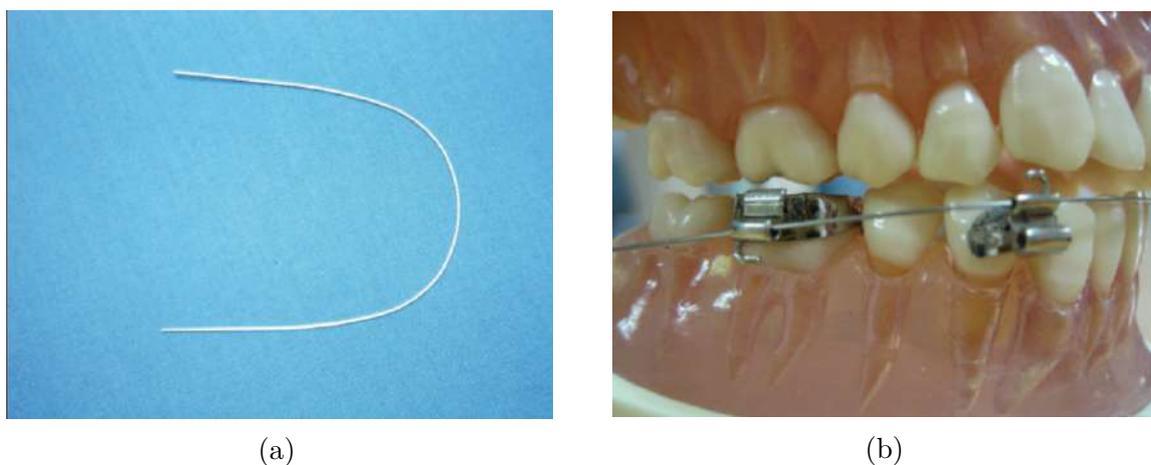


Figura 4.7 – Exemplos de aplicação do NiTi. 4.7a Fio ortodôntico pré-conformado. 4.7b Exemplo de colocação do fio ortodôntico de NiTi. Figura adaptada de Petrini e Migliavacca⁽⁸⁾.

Outra aplicação de sucesso do NiTi em odontologia são as limas endodônticas. Este dispositivo tem por objetivo a retirada de matéria orgânica do interior do canal dentário, bem como expansão deste canal para uma restauração adequada do dente. Pereira et al.⁽¹⁰⁾ estudaram as diferenças entre os materiais utilizados para confecção de limas endodônticas, o primeiro de NiTi superelástico e o segundo que passou por um tratamento termomecânico proprietário, chamado M-wire. O fio M-wire apresentou uma menor rigidez em ensaios de dobramento de três pontos e a presença de variantes de martensita à temperatura ambiente, além de maior resistência à fadiga. Nakagawa et al.⁽¹¹⁾ compararam limas de exploração inicial dos canais, dentre os grupos comparados haviam limas confeccionadas em NiTi e em aço inoxidável. Os resultados do trabalho mostraram maior flexibilidade e resistência à torção para os instrumentos fabricados em NiTi. Estes resultados apresentam fortes evidências de que os instrumentos de NiTi são mais adequados

ao tratamento endodôntico.⁽¹¹⁾

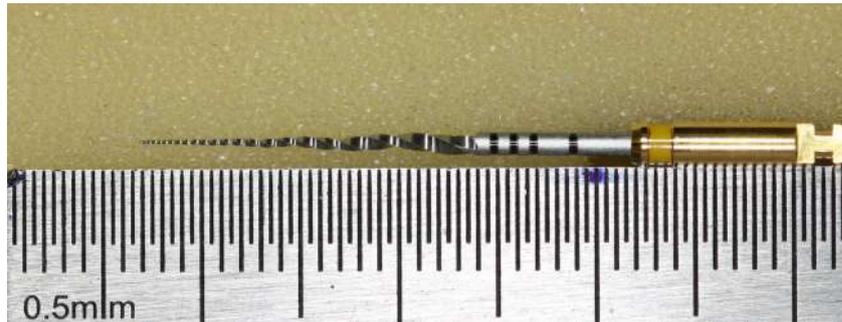
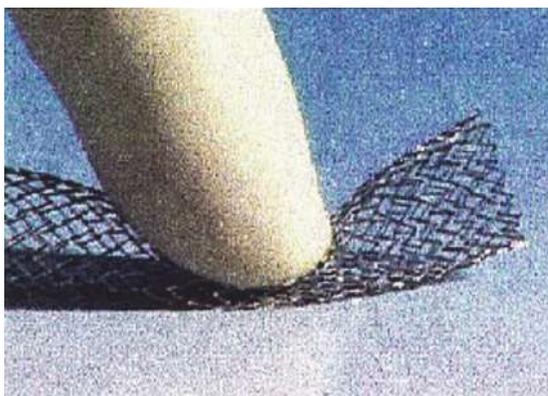


Figura 4.8 – Lima endodôntica *Protaper Next X1* confeccionada em NiTi.

Outras áreas além da odontologia se beneficiam das propriedades excepcionais do NiTi. Petrini e Migliavacca⁽⁸⁾ fazem uma extensa revisão bibliográfica acerca dos usos de materiais com efeito memória de forma para usos biomédicos e apresentam diversas aplicações do NiTi. Os autores apresentam aplicações para áreas ortopédicas, com implantes vertebrais, grampos e chapas e dispositivos para correção de escoliose. Para a área de correções vasculares os autores apresentam filtros intra-venosos, *stents* auto-expansíveis e válvulas ventriculares. No campo da neurocirurgia dispositivos microguiados são fabricados com este material. A figura 4.9 apresenta os exemplos citados.



(a)



(b)

Figura 4.9 – Exemplos de aplicação do NiTi. 4.9a Stent auto-expansível, 4.9b Fio microguiado para realização de procedimentos pouco invasivos. Figura adaptada de Wadood⁽¹²⁾.

Embora os usos aqui apresentados sejam focados na área biomédica, o NiTi também se apresenta como solução para outras áreas, automotiva e aeronáutica⁽¹³⁾ e dissipação de energia⁽¹⁴⁾, entre outros.

4.1.3 Preparo superficial de ligas Ni-Ti

O que diferencia o NiTi em relação dos demais biomateriais são suas propriedades mecânicas, que o torna melhor opção de aplicação em alguns casos, como já apresentados. Contudo, o elevado teor de níquel do material, de até 56% em peso, é um ponto negativo deste material. O efeito da exposição humana ao níquel é ainda pouco entendido pela comunidade científica, porém há indícios de que o elemento seja tóxico e carcinogênico em altas doses.⁽¹⁵⁾ Estes fatos não excluem o NiTi da viabilidade de ser um biomaterial, uma vez que ocorre a formação de uma camada de dióxido de titânio natural na superfície da liga. A formação deste óxido é preferencial em relação aos demais compostos possíveis devido a um maior potencial termodinâmico para sua formação quando comparados às fases NiO e TiO.⁽¹⁶⁾ Rondelli e Vicentini⁽¹⁷⁾ analisaram a resistência à corrosão de materiais utilizados para fabricação de fios ortodônticos usando polarização potenciodinâmica e testes de tribo-corrosão. Os autores chegaram à conclusão que fios de NiTi, aço inoxidável e ligas Cr-Co apresentaram resistência à corrosão por pite similar, enquanto nos testes de tribo-corrosão o NiTi apresentou a menor capacidade de auto-reparação da camada passivadora.⁽¹⁷⁾

Shabalovskaya et al.⁽¹⁶⁾ compararam as influências de diferentes tratamentos superficiais no teor de níquel na superfície do NiTi, medido por espectroscopia de fotoelétrons (XPS), e na resistência à corrosão do material, usando ensaios de voltametria cíclica. Foram comparadas superfícies decapadas quimicamente, polidas mecanicamente, polidas eletroliticamente, aquecidas em banho de água a 100°C e tratadas termicamente a 520°C, além de combinações dos tratamentos. O máximo teor de níquel na superfície foi obtido para a combinação de polimento mecânico e tratamento térmico que apresentou 8,2%at. O mínimo teor foi obtido para as amostras decapadas e tratadas termicamente e para o grupo decapado, aquecidas em água e tratadas termicamente, que apresentaram 0,9 e 0,5%at, respectivamente. Todos grupos amostrais apresentaram boa resistência à corrosão, mas os grupos em que o tratamento primário foi o polimento mecânico há uma baixa reprodutibilidade dos resultados.⁽¹⁶⁾

Armitage e Grant⁽¹⁸⁾ avaliaram a biocompatibilidade e a hemocompatibilidade do

NiTi após diferentes tratamentos superficiais e compararam os resultados equivalentes para aço inoxidável 316L e titânio comercialmente puro. Os autores utilizaram XPS e AFM para caracterizar superfícies de NiTi que passaram por polimento mecânico, eletropolimento, *shot peening* e por tratamento térmico. A rugosidade das superfícies avaliadas variou entre as condições tratamento, em que o polimento mecânico apresentou menor rugosidade ($R_a = 4,3$ nm) e a amostra submetida ao *shot peening* apresentou a maior rugosidade, de ($R_a = 255$ nm). As demais condições de tratamento variaram de 30 a 40 nm. Os autores concluíram que não houve diferença entre as amostras para as avaliações de citocompatibilidade e citotoxicidade. Além disso, houve uma diminuição considerável da trombogenicidade das amostras tratadas termicamente em relação às amostras polidas mecânica e eletroliticamente.⁽¹⁸⁾

O tratamento térmico do NiTi é comum para ajustar as suas propriedades mecânicas ao uso pretendido.^(5, 19, 6) Desta forma, é essencial o entendimento tanto da cinética da oxidação superficial quanto dos produtos desta reação e das consequências para a aplicação desejada. Firstov et al.⁽²⁰⁾ analisaram a cinética de oxidação do NiTi em relação à temperatura. Em uma análise de termogravimetria até a temperatura de 900°C , utilizando taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o ganho de massa apresentado foi linear na faixa de 200 a 500°C e acima desta faixa o comportamento de ganho de massa pode ser aproximado por uma função exponencial. Posteriormente foram realizados tratamentos de oxidação isotérmicos para determinação dos produtos em cada uma das temperaturas analisadas. As superfícies foram analisadas por DRX com ângulo de incidência rasante para determinação das fases presentes na camada oxidada. Para temperaturas entre 300 e 500°C foram identificadas as fases TiO, NiTi(B2) e Ni(CFC e HC). Acima destas temperaturas foram identificadas as fases TiO₂ (rutilo), TiNi₃, Ni e NiTi (B2 e B19'), além de NiTiO₃.⁽²⁰⁾

Embora a camada naturalmente formada de TiO₂ apresente características que possibilitam o uso do NiTi, estratégias para preparar uma superfície funcionalizada para uma aplicação específica são adotadas em muitos casos. Uma das formas possíveis de tratamento é a formação de um revestimento formado a partir da adição de um terceiro

elemento na superfície do material com a finalidade de mudar a microestrutura da superfície e, portanto, seu desempenho. Um exemplo deste tipo de abordagem é descrito no trabalho de Czarnowska et al.⁽²¹⁾, que realizaram nitretação a plasma em baixa temperatura no NiTi. A difusão do nitrogênio no NiTi formou uma camada superficial de TiN nanocristalina que aumentou a resistência à corrosão do material, além de aumentar a proliferação de osteoblastos e a adesão e agregação de trombócitos. Estas características produzem um material com melhorias diretas para aplicação em implantes ósseos.⁽²¹⁾ De maneira semelhante, Man et al.⁽²²⁾ buscam a formação de uma camada de TiN sobre o substrato de NiTi, mas para isso recobrem a superfície do material com uma camada de pó de Ti utilizando um ligante e em etapa subsequente realizam a nitretação a plasma. A camada resultante dobrou a resistência ao desgaste se comparada ao substrato não modificado. Além disso, houve uma diminuição considerável do teor superficial de níquel das amostras.⁽²²⁾

O trabalho de Vokoun et al.⁽²³⁾ apresenta a técnica de deposição atômica (do inglês, *atomic layer deposition - ALD*) para formação de uma camada nanométrica de TiO₂ na superfície do NiTi. Para tal fim, os autores utilizaram como precursores do revestimento o TiCl₄ e água. Os precursores são vaporizados pela variação da pressão em uma câmara e ciclos alternados entre TiCl₄ e H₂O são aplicados para deposição da titânia na superfície do NiTi a uma temperatura de 100°C. Os autores obtiveram camadas com espessuras variando entre 3 e 60 nm e testaram as camadas depositadas em relação à resistência à corrosão e à corrosão sob tensão, com deformação *in situ*, ambas análises foram realizadas em solução de 0,9% NaCl a 37°C. Todas as condições se apresentaram resistentes à corrosão por pites. As camadas depositadas não foram capazes de suportar deformações acima de 1,5% sem que houvesse a formação de trincas perpendiculares à direção de carregamento.⁽²³⁾

Em uma linha de trabalho semelhante, Aun et al.⁽²⁴⁾ desenvolveram um recobrimento de titânia aplicado pelo método sol-gel. A camada de óxido natural foi removida por decapagem ácida em condições favoráveis para promover a menor rugosidade possível. Após essa etapa o NiTi foi recoberto utilizando um aparato em que o NiTi é mergulhado

em uma solução precursora do TiO_2 e retirado a uma velocidade constante. A camada de solução aderida é então tratada a 90°C em atmosfera úmida para criar condições ideais de formação do gel, pois desta forma, a taxa de evaporação do solvente é diminuída. O filme foi seco a 110°C por 2 horas e posteriormente passou por tratamentos de densificação em temperaturas na faixa de 350 a 500°C . Desta forma, foi possível formar um recobrimento sem trincas, cristalino na interface NiTi/TiO_2 e amorfo em camada mais externa. Dentre as condições analisadas, os autores foram capazes de produzir um filme de 100 nm de espessura após tratamento de densificação de 10 minutos a 500°C ; este filme foi capaz de resistir a deformações de até $6,4\%$ sem formação de trincas consideráveis.⁽²⁴⁾ Em trabalho posterior o mesmo recobrimento foi aplicado a um instrumento endodôntico⁽²⁵⁾ que foi testado em capacidade de corte, resistência à corrosão e resistência à fadiga. A capacidade de corte, medida pela energia utilizada para promover o preparo de um canal artificial, apresentou leve aumento após os recobrimento. A resistência à corrosão e à fadiga foram ambas aumentadas pela aplicação do recobrimento.⁽²⁵⁾

Lopes et al.⁽²⁶⁾ realizaram a deposição de uma camada de zircônia sobre substrato de NiTi . A zircônia proveniente de diferentes soluções de sais de zirconila foi depositada eletroquimicamente em uma montagem de três eletrodos em um potenciostato. Fios superelásticos de NiTi polidos eletroliticamente⁽²⁷⁾ passaram por deposição da camada de ZrO_2 utilizando corrente pulsada. Após a deposição o filme foi avaliado por MEV/EDS, DRX e AFM, além de terem sua resistência à corrosão avaliada por polarização catódica. A deposição da camada de zirconia promoveu uma diminuição da rugosidade do substrato em todos os casos analisados, embora as outras técnicas de caracterização não tenham sido capazes de detectar a presença do revestimento devido à sua espessura reduzida. A resistência à corrosão também foi melhorada, mesmo quando o recobrimento foi depositado sobre o material sem polimento eletrolítico inicial. O recobrimento de zircônia foi aplicado em fios ortodônticos superelásticos e em fios termoativados por um processo semelhante ao anteriormente descrito.⁽²⁸⁾ Os fios foram submetidos a ensaios mecânicos de dobramento de três pontos e foram capazes de suportar deformações de até 8% sem apresentar trincas ou delaminação.⁽²⁸⁾

4.2 Anodização para obtenção de nanotubos em titânio e suas ligas

A anodização do titânio comercialmente puro e de suas ligas é realizada por diversos motivos, seja como forma de produzir uma superfície adequada à utilização do metal substrato ou para obtenção da titânia com características nanotubulares para outras finalidades. Diversos trabalhos de revisão apontam o potencial dos nanotubos de titânia para liberação controlada de fármacos^(29, 30, 31), geração e armazenamento de energia^(32, 33), fabricação de sensores^(34, 35), superfícies foto-catalíticas para redução de espécies tóxicas⁽³⁶⁾ e outras.

A primeira referência à formação de titânia com morfologia nanotubular foi reportada por Gong et al.⁽³⁷⁾ em 2001. No trabalho apresentado os autores relataram a formação nanotubos de titânia após anodização de titânio puro em soluções aquosas de concentrações 0,5% e 3,5%*m* de HF. As anodizações foram conduzidas em modo potenciostático com potenciais de 3, 5, 10 e 20 V e duração de 20 minutos. Os autores relataram a mudança de uma estrutura porosa desordenada com poros entre 15 e 30 nm para uma estrutura de poros bem definidos, cilíndricos e vazios quando a voltagem foi aumentada de 3 para 10 V na solução de 0,5%*m*. Em posterior análise de DRX com ângulo de incidência rasante os autores determinaram que o filme formado é amorfo. A figura 4.10, adaptada de Gong et al.⁽³⁷⁾, apresenta a seção transversal dos nanotubos formados. A parte inferior dos nanotubos apresentaram uma superfície fechada, com formato de calotas esféricas. De forma geral foi possível concluir que nanotubos de titânia podem ser fabricados em uma faixa de potenciais entre 10 e 40 V com tendência da necessidade de aumento do potencial de anodização para soluções mais diluídas.⁽³⁷⁾

Diferente das técnicas de obtenção de padrões morfológicos assistidas por um modelo, a anodização apresenta seu principal diferencial para geração de nanotubos e outras configurações de materiais nanoestruturados: é um método auto-organizável.⁽³⁸⁾ A anodização é capaz de produzir uma camada nanotubular altamente organizada, orientada perpendicularmente à superfície da peça anodizada e com uma camada eletricamente ligada ao substrato, diferencial em algumas aplicações.

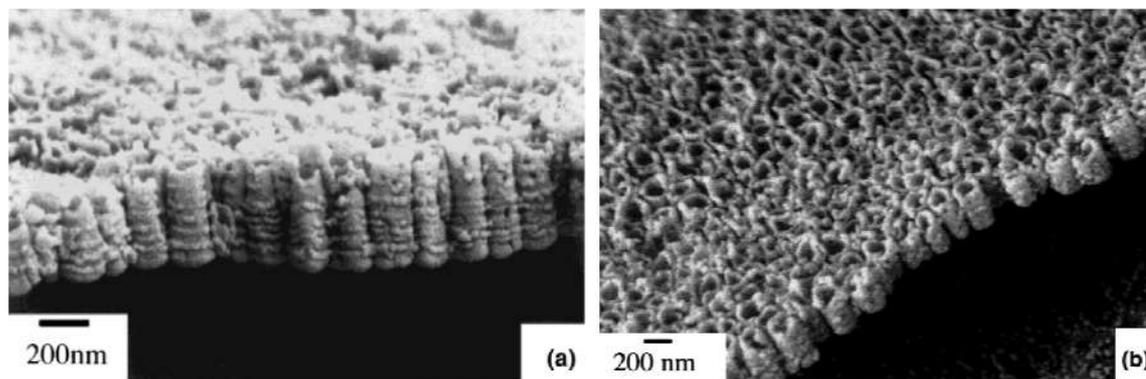


Figura 4.10 – Seção transversal dos nanotubos de titânia obtidos por anodização a 20 V em solução aquosa de 0,5 %m HF por 20 minutos.

Embora o trabalho de Gong et al.⁽³⁷⁾ tenha sido o primeiro a descrever a formação dos nanotubos e a apresentar a seção da camada formada, a primeira referência que apresenta uma superfície com estrutura porosa e auto-organizada é datada de 1999 no trabalho de Zwilling et al.⁽³⁹⁾. Os autores realizaram anodização de uma liga Ti-6Al-4V utilizando soluções de ácido crômico com e sem adição de fluoreto. Nas amostras anodizadas na presença de F^- os autores notaram a ausência de íons Cr^{6+} no óxido formado, presentes nas amostras anodizadas sem fluoreto na solução de anodização. As amostras anodizadas em meio exclusivamente crômico apresentaram uma camada compacta e fina devido à ação dos íons Cr^{6+} que agem como inibidores do processo de crescimento da camada anódica. A presença do fluoreto nas soluções de ácido crômico faz com que a ação inibidora dos íons Cr^{6+} não mais ocorra e haja formação de poros devido à competição entre a dissolução do filme e o crescimento do óxido.⁽³⁹⁾

Macak, Sirotna e Schmuki⁽⁴⁰⁾ estudaram a formação de camada anódica em amostras de titânio utilizando uma solução 1 M de Na_2SO_4 como eletrólito e variaram a composição de fluoreto utilizando NaF na faixa de 0,1 a 1% na solução. As superfícies obtidas pela anodização em soluções de concentração 0,1 e 0,3% NaF apresentaram um baixo grau de organização espacial dos nanotubos e regiões em que não há presença de nanotubos. Na faixa de composições de 0,5 a 1% NaF os autores obtiveram uma melhor auto-organização.⁽⁴⁰⁾ O monitoramento da espessura da camada anódica em função do tempo mostra uma variação considerável nas primeiras duas horas de anodização e a manutenção de uma espessura limite a partir deste ponto, para a solução de 0,5% NaF + 1M

Na_2SO_4 a espessura limite foi de aproximadamente $2,4 \mu\text{m}$. Esta observação sustenta o comportamento observado nas curvas de densidade de corrente da anodização em função do tempo em que para o tempo de 6h de anodização se atinge uma densidade de corrente constante. Ambas observações indicam um estado em que se atinge um equilíbrio entre a formação da camada anódica e a sua dissolução pelos íons fluoreto. A dissolução da camada anódica também foi avaliada no trabalho como função do pH do eletrólito e os autores concluíram que meios mais ácidos apresentam maior taxa de dissolução do óxido, portanto, justificando a substituição dos eletrólitos baseados em HF. A figura 4.11 apresenta artefatos nas laterais dos nanotubos cujas distâncias são diretamente relacionadas com a frequência de oscilações na densidade de corrente (1 min^{-1}).⁽⁴⁰⁾

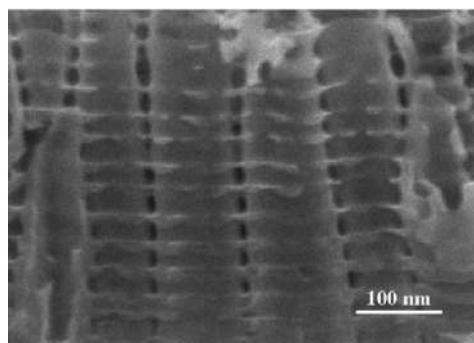


Figura 4.11 – Formação de anéis laterais ao longo do comprimento dos nanotubos. Figura adaptada de Macak, Sirotna e Schmuki⁽⁴⁰⁾.

Dado o fato de que durante o crescimento da camada anódica se atinge uma espessura limite devido à formação do equilíbrio entre a taxa de dissolução da titânia e a taxa de crescimento da camada anódica, diversos trabalhos foram realizados no sentido de alterar as condições de anodização para que a taxa de dissolução fosse diminuída e maiores espessuras de camada anódica fossem atingidas. A primeira tendência foi abandonar o uso do HF⁽³⁷⁾ pois a dissolução é fortemente afetada pelo pH da solução.⁽⁴⁰⁾ O uso de soluções aquosas menos ácidas, baseadas em eletrólitos de sais contendo íons F^- , promoveu o aumento das camadas anódicas de escalas nanométricas para micrométricas.⁽⁴⁰⁾ A necessidade de obter nanotubos com maior uniformidade, espessura e controle de processo levou à terceira grande mudança nos procedimentos para fabricação de nanotubos de titânia, em que se introduziu o uso de soluções orgânicas para anodização.^(32, 36, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47)

Macak e Schmuki⁽⁴¹⁾ estudaram o efeito da viscosidade dos eletrólitos utilizados para anodização de titânio comercialmente puro. Foram utilizadas soluções com mesmo teor de fluoreto, 0,5%*m* NH₄F, em diferentes meios, com objetivo de isolar a variável viscosidade e determinar precisamente suas influências no crescimento dos nanotubos de titânia.⁽⁴¹⁾ Foram utilizadas soluções a base de glicerol e soluções a base de etilenoglicol, além de uma solução aquosa de composição 1 M (NH)₄SO₄ + 0,5%*m* NH₄F para comparação. As soluções apresentavam viscosidade dinâmica variando entre 0,001 e 12 Pa.s, e foi utilizado potencial de 20 V por 3 horas. A principal diferença notada pelos autores foi que na ausência de água, ou seja, soluções mais viscosas, os nanotubos não apresentaram as irregularidades semelhantes à figura 4.11 e como consequência não foram observadas oscilações de densidade de corrente na curva em função do tempo de anodização.⁽⁴¹⁾ Nas amostras anodizadas por três horas a espessura da camada obtida fora consideravelmente menor para as amostras de eletrólito orgânico. Para melhor entender o efeito na cinética de crescimento da camada anódica os autores realizaram uma anodização com duração de 18h e a interromperam em diferentes estágios para aferição da espessura da camada. Na amostra anodizada em solução de 1 M (NH)₄SO₄ + 0,5%*m* NH₄F a espessura se estabilizou em torno de 2,5 μm entre 1 e 2 h de anodização, enquanto no eletrólito orgânico a camada continuou a crescer até o fim do processo e atingiu espessura próxima a 6 μm.⁽⁴¹⁾

A figura 4.12 apresenta o resultado da anodização por tempo prolongado em solução baseada em glicerol e fluoreto de amônio sem adição de água. Evidencia-se a regularidade dos nanotubos formados, com diâmetro de poro médio de 50 nm e espaçamento entre poros de 65 nm.⁽⁴¹⁾

As referências para anodização para obtenção de nanotubos de titânia em substrato de titânio e algumas ligas são vastas, as tabelas 4.1 e 4.2 sintetizam alguns trabalhos relevantes sobre o assunto. É notável a tendência atual da adoção de eletrólitos orgânicos que são capazes de produzir nanotubos homogêneos, em uma larga faixa de espessuras.

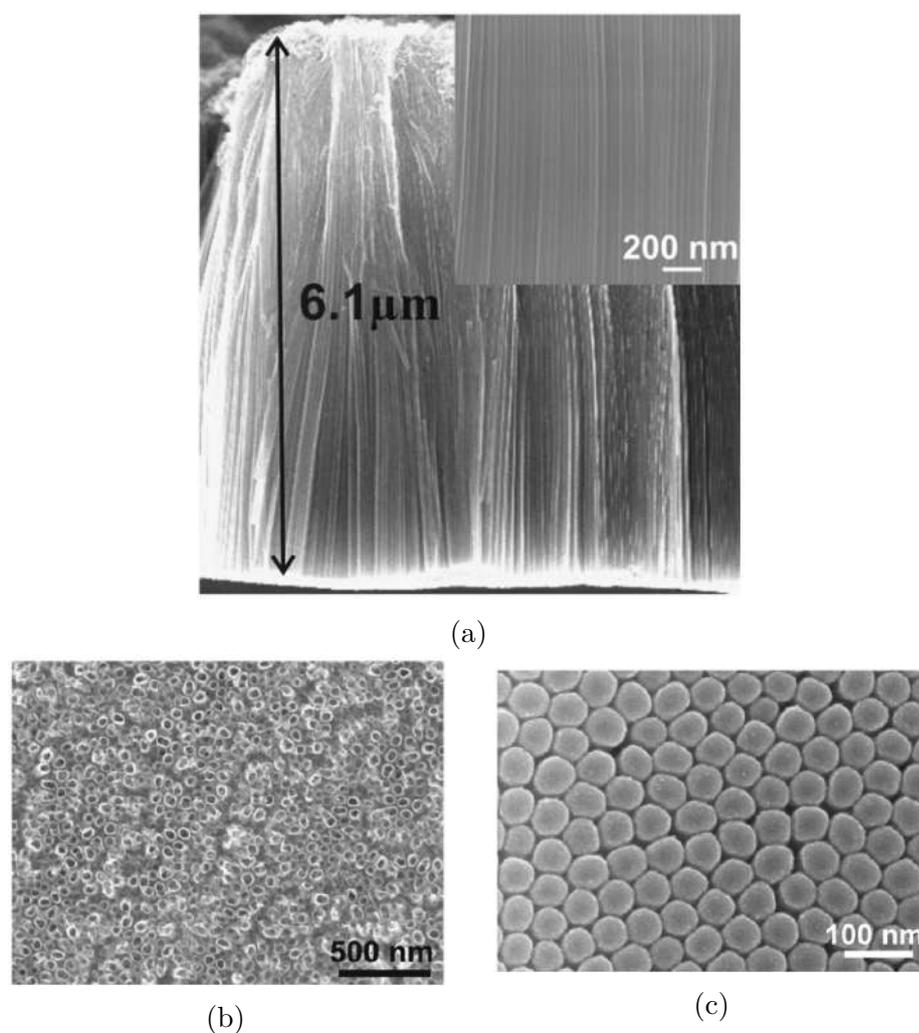


Figura 4.12 – Camada obtida por anodização em solução de glicerol + 0,5% m NH_4F por 18h. Figura 4.12a apresenta seção transversal da camada evidenciando a ausência de artefatos nas laterais dos nanotubos; A figura 4.12b apresenta a vista de topo da camada anódica e a figura 4.12c a vista da interface nanotubos/substrato em camada delaminada. Figura adaptada de Macak e Schmuki⁽⁴¹⁾.

Tabela 4.1 – Relação dos parâmetros de anodização utilizados para obtenção de nanotubos de titânia encontrados na literatura.

Ano	Substrato	Solução	Tempo (min)	Potencial (V)	Espessura (μm)	Referência
1999	Ti Ti6Al4V	0,5 M CrO ₃ 0,5 M CrO ₃ + 9,5x10 ⁻² M HF	6-20	05 a 10	0,095 - 0,155	(39)
2001	Ti	0,5-1,5 %m HF + H ₂ O	20	10 a 40	NR	(37)
2005	Ti	1 M NaSO ₄ + 0.1 - 1% _m NaF GC + 0,5% _m NH ₄ F	10 - 360	20	0,5 - 2,5	(40)
2006	Ti	EG + 0,5% _m NH ₄ F GC+H ₂ O+0,5% _m NH ₄ F 1M Na ₂ SO ₄ +0,5% _m NH ₄ F	20 - 1080	20	0,8 - 6	(41)
2009	Ti	GC + 0,175 M 0,35 M NH ₄ F	0-60	20	~1,150	(48)
2010	Ti	1:1 %vol H ₂ O:GC + 0,3% _m NH ₄ F	30-180	30	0,5 - 0,9	(49)
2012	Ti	EG + 3%H ₂ O+0,3% NH ₄ F	60	100	50	(50)
2012	Ti	EG + 0,2M HF + 2M H ₂ O	120	10	1	(32)
		EG + 0,2 M HF + 1M H ₂ O GC + H ₂ O 1:1v	1440	10 2020		
2013	Ti	EG + 0,5% _m NH ₄ F +1% _m H ₂ O 0,36M NH ₄ F	60 30	60 20	15 0,28	(51)
2014	Ti	10% (0,36M NH ₄ F):90%GC	90	-4 a 20 pulsado	0,56	(52)
		10% (0,36M NH ₄ F):90%poli-EG	150		0,92	

EG: etilenoglicol; GC: glicerol; NR: não relatado pelos autores.

Tabela 4.2 – Continuação da tabela 4.1-Relação dos parâmetros de anodização utilizados para obtenção de nanotubos de titânia encontrados na literatura. EG: etilenoglicol; GC: glicerol; NR: não relatado pelos autores.

Ano	Substrato	Solução	Tempo (min)	Potencial (V)	Espessura (μm)	Referência
2015	Ti	EG + 0,38% <i>m</i> NH ₄ F + 1,79% <i>m</i> H ₂ O	30	60	NR	(53)
2015	Ti	EG + 0,3% <i>m/v</i> NH ₄ F + 1-3% <i>v</i> H ₂ O	60	75	5	(45)
2015	Ti	EG + 88 <i>mM</i> NH ₄ F + 1,5% H ₂ O	360	60	26	(44)
2016	Ti6Al4V	1 M NaSO ₄ +0,5% <i>m</i> NH ₄ F	60	20	0,6	(54)
2016	Ti	98% EG + 2% <i>H₂O</i> +0,3% <i>m</i> NH ₄ F	180	20 - 60	2,5 - 22,5	(55)
2016	Ti	EG + 0,4% <i>m</i> NH ₄ F	15	50,6	2,8 - 4,9	(56)
2016	Ti	0,86% <i>m</i> NH ₄ F +47,14% <i>m</i> H ₂ O + GC 52% <i>m</i>	180	5 a 20	NR	(57)
2016	Ti	EG+1,5% <i>v</i> H ₂ O+88 <i>mM</i> NH ₄ F	360	60	50 - 65	(43)
2017	Ti	EG + 0,3% <i>m</i> NH ₄ F + 3% <i>v</i> H ₂ O	60	60	5,5 - 15	(58)
2018	Ti	EG+0,4% <i>m</i> NH ₄ F+3% <i>v</i> H ₂ O	10	40	NR	(59)
2018	Ti	EG + 0,5% <i>m</i> NH ₄ F + 3% <i>m</i> H ₂ O	120	30 a 60	NR	(60)
2018	Ti	EG + 0,7% <i>m</i> NH ₄ F + 5% <i>vol</i> H ₂ O	60	60	15,6	(36)
2019	Ti-1,5Cu	EG + 5% <i>m</i> H ₂ O + 0,1 <i>M</i> NH ₄ F	10	NR	3	(61)

EG: etilenoglicol; GC: glicerol; NR: não relatado pelos autores.

4.2.1 Produção de nanotubos em Ni-Ti

A anodização para obtenção de superfícies nanoestruturadas em Ni-Ti é um tema ainda pouco explorado na literatura. Liu, Ding e Ning⁽⁶²⁾ indicam as dificuldades de se obter superfícies nanotubulares em Ni-Ti, uma vez que os óxidos formados a base de Ti-Ni-O tendem a se dissolver com facilidade na maioria das soluções de anodização utilizadas para mesma finalidade em outras ligas. Em seu trabalho Liu, Ding e Ning⁽⁶²⁾ utilizaram uma solução de 5% EG/GC com adições de 0,3 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,40 M de NH_4F e observaram que para um potencial pulsado de 30 V a superfície do material apresentou nanotubos irregulares. Sob potencial de 40 V foram formados nanotubos de diâmetro reduzido e com alguns sinais de corrosão. Sob potencial de 50 V a superfície produzida estava totalmente corroída.⁽⁶²⁾ Em solução semelhante, mas com concentração de NH_4F de 0,2 M, a superfície obtida a 30 V apresentou superfície nanotubular uniforme. Sob potencial de 40 V foi obtida uma camada altamente uniforme em que os nanotubos apresentaram comprimento de 450 nm e diâmetro de poro de 55 nm. A 50 V ainda se produz uma superfície organizada, porém com danos devido à dissolução acelerada da camada. Os autores apresentam a alteração dos modos vibracionais medidos por espectroscopia Raman nos nanotubos quando comparados ao TiO_2 como evidência da incorporação de Ni na estrutura do óxido formado.⁽⁶²⁾

Huan et al.⁽⁶³⁾ estudaram o uso de um sistema híbrido de modificação superficial do Ni-Ti sob a premissa de tornar sua superfície bioativa. Inicialmente os autores utilizaram um polimento eletrolítico sob potencial constante de 5,5 V em solução composta por HNO_3 (65%) e CH_3OH em uma proporção de volume de 33:67.⁽⁶³⁾ Após o polimento eletrolítico as amostras passaram por um banho de passivação em solução 20% HNO_3 a 80°C por 20 minutos.⁽⁶³⁾ Após este procedimento para criação de uma superfície com micro-pites passou por anodização em solução de etilenoglicol 0,5%*m* NH_4F e 1,0%*m* H_2O .⁽⁶³⁾ A combinação dos tratamentos listados produziu estruturas nanotubulares dentro dos micro-pites formados pela etapa de passivação e como resultado foi medido um aumento da energia livre de superfície. A rugosidade do material foi aumentada pela etapa de passivação e gradualmente diminuída com o aumento da tensão de anodização.⁽⁶³⁾

Hang et al.⁽⁶⁴⁾ avaliaram a formação de nanotubos na superfície de Ni-Ti com polimento mecânico até pasta de diamante de 1 μm . A anodização foi realizada em solução de etilenoglicol com adição de 0,2 %m NH_4F e 0,5%v H_2O sob temperatura controlada de 30°C e potenciais de 5, 15, 25 e 35 V. Os autores determinaram por XPS que na camada anodizada há presença de TiO_2 e NiO, com menor teor de Ni devido à sua dissolução preferencial em meios contendo fluoreto.⁽⁶⁴⁾ A cristalinidade do filme formado foi avaliada após recozimento a 450°C, temperatura suficiente para cristalizar o TiO_2 de camadas anodizadas em titânio puro, e para o caso dos nanotubos de Ni-Ti-O não foi detectada cristalização em análises de DRX e MET. Este fato indica que o Ni incorporado à estrutura dos nanotubos eleva suas temperaturas de cristalização.⁽⁶⁴⁾ Em um trabalho posterior Hang et al.⁽³⁵⁾ os autores utilizaram a condição de anodização a 25 V por 1h em solução semelhante para estudar a viabilidade do uso dos nanotubos de Ni-Ti-O como eletrodos de detecção não enzimática de glicose. Os autores obtiveram resultados que indicam a viabilidade do uso dos nanotubos de Ni-Ti-O para esta finalidade com ajuste linear numa faixa considerável de concentrações de glicose.⁽³⁵⁾

A dificuldade de crescer nanotubos de espessura elevada, devido à dissolução à rápida dissolução da camada nanotubular Ni-Ti-O⁽⁶⁴⁾, é um fator limitante seu uso. Hang et al.⁽⁶⁵⁾ estudaram a viabilidade da substituição dos íons fluoreto nas soluções e assim aumentar a espessura da camada anódica produzida. Os autores utilizaram soluções em que a fonte de fluoreto é substituída por HCl, contudo o uso do ácido comprometeu a estrutura nanotubular e produziu uma camada porosa limite de 160 μm de espessura até que houvesse sua delaminação. Hang et al.⁽⁶⁵⁾ Em um trabalho posterior Hang et al.⁽⁶⁶⁾ avaliaram soluções similares, porém substituindo a fonte de íons Cl^- por NaCl e de maneira similar não foram produzidos nanotubos da anodização. A morfologia da camada formada é nanoporosa, similar à do trabalho anterior⁽⁶⁵⁾, e indica a importância da existência de íons F^- na solução de anodização para produção de nanotubos.

Liu et al.⁽⁶⁷⁾ avaliaram a liberação de níquel e a citocompatibilidade dos nanotubos de Ni-Ti-O para propósitos biomédicos. Os autores utilizaram uma solução de etilenoglicol com adição de 0,2% m NH_4F e 0,5% v H_2O por 90 minutos. O filme foi caracterizado por

MEV, DRX de incidência rasante, MET e microscopia de força atômica (AFM) após recozimentos a temperaturas de 200, 400, 600 e 700°C por 2 horas. A liberação de níquel foi avaliada por ensaio de imersão em solução salina tamponada (pH = 7,4) a base de fosfato e a concentração de níquel foi medida em função do tempo de imersão utilizando ICP-MS. A mesma solução salina foi utilizada para conduzir testes de voltametria cíclica após 2 horas de estabilização do potencial de circuito aberto. A citocompatibilidade foi avaliada por meio de testes de viabilidade de crescimento de osteoblastos. Os resultados do trabalho apontam que houve a cristalização da camada anodizada no recozimento a 600°C.⁽⁶⁷⁾ A resistência à corrosão dos nanotubos é maior que a do substrato utilizado como controle, embora tenha sido observada uma maior liberação de níquel nas amostras com superfície nanotubular. Os testes de viabilidade de crescimento celular indicam que as superfícies compostas por nanotubos possuem citocompatibilidade semelhante à do substrato usado como controle e não houve diferenças significativas entre as condições de tratamento.⁽⁶⁷⁾

4.2.2 Teoria do crescimento de camada anódica

A anodização é um processo relativamente simples para adequação das superfícies de materiais por meio de processos eletroquímicos. A escolha dos parâmetros de anodização, tais como composição do metal ou liga, composição do eletrólito utilizado, potencial/corrente de anodização afetam diretamente a camada produto da anodização bem como suas propriedades.⁽⁶⁸⁾ A anodização é aplicada como forma de aumentar e/ou funcionalizar as camadas passivas formadas naturalmente nos chamados metais válvula e em suas ligas. Quando aplicado um sobrepotencial anódico a camada passiva se mantém, porém o campo elétrico induzido pela diferença de potencial aplicada é capaz de promover a mobilidade iônica na interface metal/óxido promovendo o espessamento da camada anódica.⁽⁶⁸⁾ O esquema de uma anodização está apresentado na figura 4.13.

Diferentes reações acontecem durante o processo de anodização, as reações anódicas são a oxidação do metal, sua posterior reação com ânions de oxigênio e/ou hidroxilas e a quebra dos hidróxidos formados.

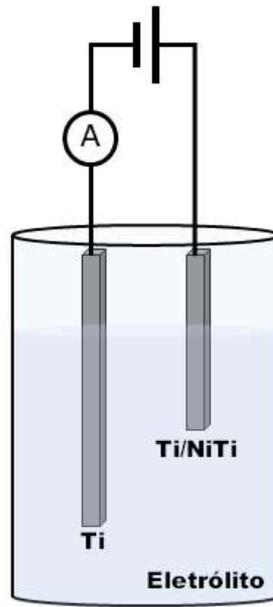
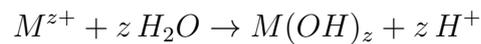
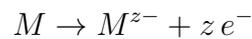
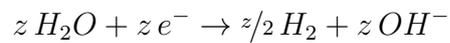


Figura 4.13 – Esquema de uma célula de anodização.



A reação catódica consiste na evolução de hidrogênio a partir da água presente na solução.



A cinética de crescimento da camada anódica compacta pode ser avaliada pela densidade de corrente do processo de anodização, que varia exponencialmente com o campo elétrico na forma da equação 4.1.

$$i = i_0 \exp(\beta E) \quad (4.1)$$

em que i é a corrente de formação da camada anódica e i_0 e β são constantes dependentes do material e E é o campo elétrico calculado como a razão queda de potencial ao longo da espessura da camada, dado pela equação 4.2.

$$E = \frac{\Delta V}{d} \quad (4.2)$$

Existem duas etapas de controle possíveis no crescimento anódico, o transporte de espécies iônicas através da interface metal/óxido ou o transporte iônico através da camada de óxido formada. O que determina qual prevalecerá é a energia de ativação para a movimentação iônica, de forma que a maior energia de ativação estará associada à etapa controladora da cinética do processo. Cabrera e Mott⁽⁶⁹⁾ estudaram o mecanismo de crescimento de filmes finos sob polarização anódica considerando que a etapa determinante para este processo seria a transferência de íons através da interface metal/óxido. Em seu modelo os autores consideraram o movimento harmônico linear dos íons da direção do campo elétrico até que eles ganhassem energia suficiente para ultrapassar a barreira energética associada à sua mobilidade.⁽⁶⁹⁾ Desta forma foi possível rearranjar a equação 4.1 da forma apresentada na equação 4.3.

$$i = n\nu \exp\left(\frac{-(W - zae)}{\kappa_B T}\right) \quad (4.3)$$

Na equação 4.3 a variável n é a densidade iônica planar na interface metal/óxido, ν é a frequência de vibração dos íons, W é a magnitude da energia de ativação para a movimentação da carga, z é a valência do íon móvel, a é a distância entre a posição de equilíbrio da carga e o ponto de maior energia a ser ultrapassado, e é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}\text{C}$), κ_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A comparação das equações 4.1 e 4.3 atribui um significado físico às grandezas i_0 e β , apresentados nas equações 4.4 e 4.5.

$$i_0 = n\nu \exp\left(\frac{-W}{\kappa_B T}\right) \quad (4.4)$$

$$\beta = \frac{zae}{\kappa_B T} \quad (4.5)$$

No caso de um processo controlado pela mobilidade iônica através da camada de óxido as variáveis apresentadas na 4.3 são referentes às características do óxido e não mais da interface metal/óxido. É importante salientar que o termo β é dependente da magnitude do campo elétrico uma vez que a distância de ativação pode se alterar devido a fenômenos de eletrostricção.⁽⁶⁸⁾

A reação entre ânions e cátions para formação do óxido pode ocorrer de diferentes formas, a depender da mobilidade de cada uma das espécies através da camada. Quando apenas os cátions apresentam mobilidade através da camada anódica e a reação ocorre na interface óxido/solução. Se apenas os ânions possuem mobilidade na camada de óxido a reação acontece na interface metal/óxido. Quando ambas espécies possuem mobilidade a reação pode acontecer nas duas interfaces, no interior da camada anódica ou nas interfaces e no interior da camada existente.⁽⁶⁸⁾

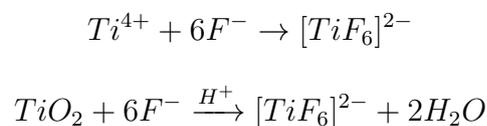
No caso da anodização de ligas, como é o assunto deste trabalho, é necessário contar com a possibilidade de que todos elementos presentes na liga tenham mobilidade apreciável. Desta forma, é possível que uma camada mista de óxidos esteja presente no produto final.⁽⁶⁸⁾ Na anodização de uma liga binária a composição da camada anódica vai depender da mobilidade das duas espécies⁽⁶⁸⁾, no caso específico do Ni-Ti anodizado para obtenção de nanotubos o trabalho de Hang et al.⁽⁶⁴⁾ apresentou uma relação de Ni/Ti na camada anódica em média de 0,25, medida por XPS.

Para anodização de metais válvula, é comum que tanto cátions quanto ânions apresentem mobilidade considerável e portanto apresentam contribuições relevantes para a corrente total do processo, o que faz com que a equação 4.1 possa ser decomposta da maneira apresentada na equação 4.6.⁽⁶⁸⁾

$$i = i_{0,M^{z+}} \exp(\beta_{M^{z+}} E) + i_{0,O^{2-}} \exp(\beta_{O^{2-}} E) \quad (4.6)$$

4.2.2.1 Um caso especial: estruturas nanotubulares de titânia

Quando o titânio e suas ligas são anodizados o comportamento de crescimento da camada anódica apresenta um padrão de passivação comum, podendo haver, ou não, a incorporação de óxidos dos elementos de liga presentes.⁽³⁸⁾ A presença de íons fluoreto altera consideravelmente o processo de anodização, uma vez que compostos solúveis podem se formar pela complexação dos íons Ti^{4+} ejetados da superfície do óxido devido à migração facilitada pelo campo elétrico e pela dissolução da camada de TiO_2 .



De acordo com Roy, Berger e Schmuki⁽³⁸⁾ o comportamento do crescimento da camada anódica depende fortemente da concentração de fluoreto na solução de anodização. Para baixas concentrações ($\leq 0,05\%$ m) o espessamento da camada anódica segue de maneira similar à condição em que há ausência de F^{-} . Sob concentrações da ordem de 1% m não há espessamento da camada, pois devido à disponibilidade de fluoreto na solução todo o óxido formado é imediatamente dissolvido, levando a uma condição de ocorrência de eletropolimento. Em concentrações intermediárias de fluoreto estruturas nanotubulares auto-organizadas podem ser obtidas por anodização.⁽³⁸⁾

Processos eletroquímicos geralmente são avaliados por curvas de densidade de corrente em função do tempo. Para o crescimento de camadas anódicas compactas, a densidade de corrente cai exponencialmente até que atinja um valor aproximadamente constante. Já nos casos passíveis de formação de nanotubos, ou seja, na presença de F^{-} , a curva se inicia com o aspecto semelhante e quando ocorre a iniciação da formação de poros há um salto da densidade de corrente devido ao aumento da área de anodização. Após este salto a densidade de corrente tende a se estabilizar e os nanotubos crescem perpendicularmente à direção da interface metal/óxido. Assim, ficam caracterizados três estágios do crescimento dos nanotubos de titânia, apresentados na figura 4.14.

Berger et al.⁽⁴⁸⁾ utilizaram uma montagem em que foi aplicado um padrão de má-

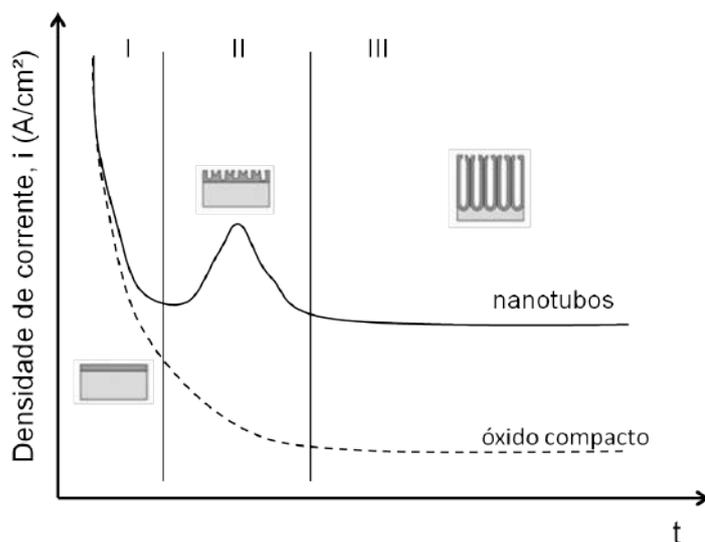


Figura 4.14 – Curvas de densidade de corrente em função do tempo para anodização de óxido compacto e estruturas nanotubulares. Figura adaptada de Roy, Berger e Schmuki⁽³⁸⁾.

carra foto-resistente de maneira que os nanotubos crescessem entre as trilhas formadas pela máscara que foi posteriormente dissolvida deixando clara a interface de crescimento da camada anódica em relação ao metal base. Os autores utilizaram um potencial de 20 V em soluções de 0,175 M e 0,35 M de NH_4F em glicerol de alta pureza por diferentes tempos para avaliar desde o aparecimento dos embriões porosos até estágios avançados do crescimento nanotubular. Para 30 s de anodização uma camada compacta pode ser observada sob microscopia da seção transversal da amostra, em tempos entre 60 e 75 s se inicia a formação de poros, e após 110 s uma estrutura nanotubular orientada perpendicular à superfície do metal. O fenômeno é apresentado na figura 4.15

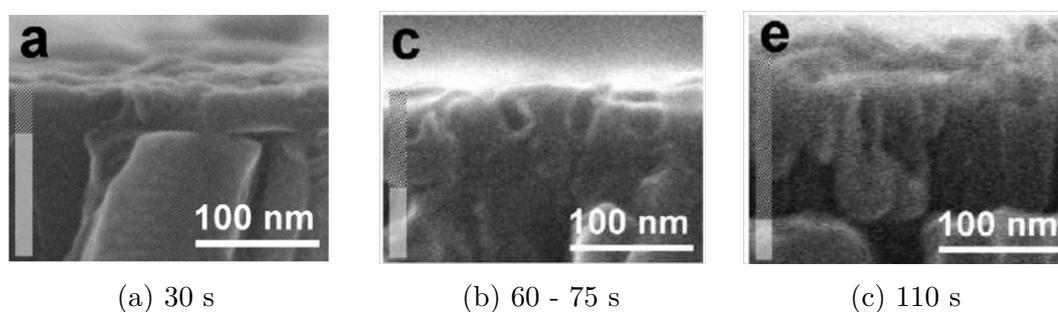


Figura 4.15 – Estágios da formação de estruturas nanotubulares em titânio anodizado. Figura adaptada de Berger et al.⁽⁴⁸⁾.

O entendimento do mecanismo que leva à formação das camadas nanotubulares de

titânia por anodização ainda não é sedimentado, a observação fenomenológica do processo é comum, porém não há consenso dos motivos que levam à formação de morfologias tão singulares. Já em 2001, Gong et al.⁽³⁷⁾ relacionaram a formação de estruturas nanotubulares à teoria da dissolução assistida pelo campo elétrico (TDAC), tomando conceitos já fundamentados na anodização do alumínio.⁽³⁷⁾ Segundo os autores no interior dos poros a diferença da intensidade do campo elétrico entre o fundo dos poros, em que possui maior intensidade quando comparado com as suas paredes, faz com que nessa região a taxa de consumo do óxido seja mais alta e, portanto, o crescimento do poro adquira uma orientação preferencial.⁽³⁷⁾ Contudo, a TDAC falha em explicar alguns fenômenos relacionados à formação de nanotubos.⁽⁴²⁾ Segundo esta teoria o crescimento favorecido dos poros se inicia com a geração de trincas devido a corrosão da camada compacta de óxido pelos íons fluoreto, porém estes fenômenos não apresentam uma distribuição organizada na superfície do material e portanto a TDAC falha em explicar a auto-organização inerente à formação de estruturas nanotubulares de titânia.⁽⁴²⁾ Segundo a TDAC os poros deveriam ser dispersos numa superfície completamente interligada de óxido, porém isto não é observado devido à formação de espaços claros entre os tubos formados.⁽⁴²⁾ Outra falha da TDAC é explicar a curvatura formada na base dos nanotubos, uma vez que pela teoria este padrão formado seria explicado pela formação de pites de corrosão que não são encontrados na superfície da camada anódica, levando a um segundo contrassenso da TDAC.⁽⁴²⁾

Um modelo de escoamento devido a tensões geradas durante a anodização foi proposto com base em observações no crescimento de camadas anódicas em alumínio.⁽⁷⁰⁾ Os autores anodizaram alumínio depositado em duas camadas intercaladas por uma fina camada de tungstênio, usado como elemento marcador. De acordo com a TDAC o tungstênio não deveria ser encontrado na base dos poros, uma vez que haveria sua incorporação ao óxido devido à oxidação na interface metal/óxido e posteriormente esta região seria dissolvida pelo ataque químico na ponta dos poros. Na região das paredes dos tubos era esperada a permanência da camada rica em W até que esta fosse dissolvida pelo ataque químico da solução na parte superior dos poros.⁽⁷⁰⁾ Contudo, o comportamento observado

pelos autores foi distinto do esperado pela análise sob a ótica da TDAC. Nos primeiros momentos da anodização o elemento marcador apresentou distribuição com perfil abaulado, semelhante à parte inferior dos nanotubos e com a progressão do crescimento da camada anódica a distribuição do perfil de W permaneceu com formato abaulado e houve migração dos contornos em direção às paredes dos nanotubos.⁽⁷⁰⁾ Os indícios apresentados pelos autores no trabalho indicam um mecanismo de crescimento baseado no escoamento da camada anódica em direção às paredes dos nanotubos, como apresentado na figura 4.16.

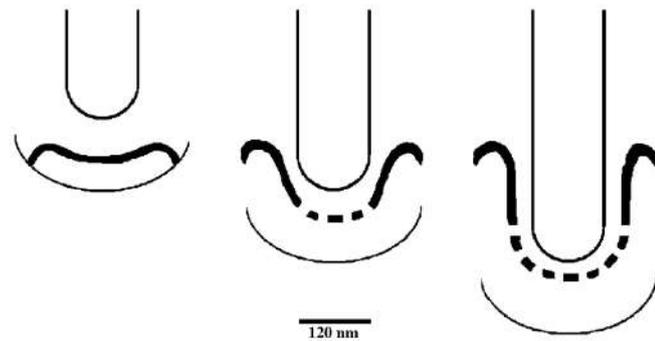


Figura 4.16 – Modelo de escoamento assistido por campo elétrico. Figura adaptada de Garcia-Vergara et al.⁽⁷⁰⁾

A origem das tensões que promovem o escoamento do óxido na direção das paredes dos nanotubos podem se basear em dois diferentes fenômenos. O primeiro é a eletrostricção causada pelo elevado campo elétrico, neste caso o campo elétrico tende a criar tensões compressivas na camada de óxido como relatado por VanHumbeeck e Proost⁽⁷¹⁾. As tensões compressivas σ_{EE} de uma camada dielétrica polarizada por uma diferença de potencial são dadas pela equação 4.7.

$$\sigma_{EE} = -\frac{\nu}{1-\nu} \frac{\epsilon_0}{2} [\epsilon(\alpha_1 + \alpha_2)] E^2 \quad (4.7)$$

em que ν é o coeficiente de Poisson da camada dielétrica, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ é a constante dielétrica da camada, E o campo elétrico e α_1 e α_2 são parâmetros relacionados à eletrostricção do dielétrico em questão.⁽⁷¹⁾ Em seu trabalho VanHumbeeck e Proost⁽⁷¹⁾ mediram tensões compressivas da ordem de 240 MPa devido ao fenômeno de eletrostricção.

Outra fonte de tensões que pode influenciar diretamente no escoamento do produto da anodização em direção às paredes do tubo é a variação de densidade entre o metal que está sendo oxidado e o produto desta reação. A incorporação do oxigênio leva a uma diminuição da densidade da fase que é produzida e essa diferença de densidades cria campos de tensão na interface metal/óxido durante o crescimento da camada anódica que pode favorecer o modelo de escoamento da camada anódica em direção às paredes. A relação de Pilling-Bedworth, dada pela razão entre o volume de óxido produzido e o volume de metal consumido, para a formação de nanotubos de titânia é maior que a teórica calculada para formação de TiO_2 amorfo, 3 e 2,43, respectivamente.⁽⁶⁸⁾ Este fato pode estar relacionado com o fato de os nanotubos apresentarem comprimentos acima do esperado pela avaliação teórica, o que é um indício de que o modelo de plasticidade assistida pelo campo elétrico é válido.

O modelo de plasticidade assistida por campo elétrico apresenta uma explicação para o crescimento dos nanotubos, embora a iniciação dos poros ainda permaneça um assunto mal resolvido. Para este modelo pequenas flutuações de tensão seriam suficientes para desencadear a formação de embriões dos nanotubos. Existe uma teoria, que em complementação à plasticidade assistida pelo campo elétrico, leva em consideração a formação de um embrião dos nanotubos ao redor de uma bolha de oxigênio formada na interface metal/óxido que serve como molde para o nascimento e crescimento do nanotubo.^(42, 72, 68, 73) A observação direta deste fenômeno é complicada e, portanto, a validade desta teoria é ainda duvidosa. Liao et al.⁽⁷²⁾ estudaram a formação destas bolhas sob anodização de titânio em eletrólitos distintos e em suas misturas. Um dos eletrólitos, baseado em ácido oxálico visa a produção de uma camada densa de TiO_2 e o outro baseado em NH_4F visa a formação das estruturas nanotubulares. Utilizando diferentes misturas das duas soluções os autores chegam à conclusão de que a formação das bolhas na interface metal/óxido depende da evolução de oxigênio na interface metal/óxido. Em eletrólito misto os autores observam por microscopia uma camada mista com pontos referentes à formação de bolhas de oxigênio, como apresentad na figura 4.17.⁽⁷²⁾

O modelo proposto divide a corrente total do processo em duas componentes, a

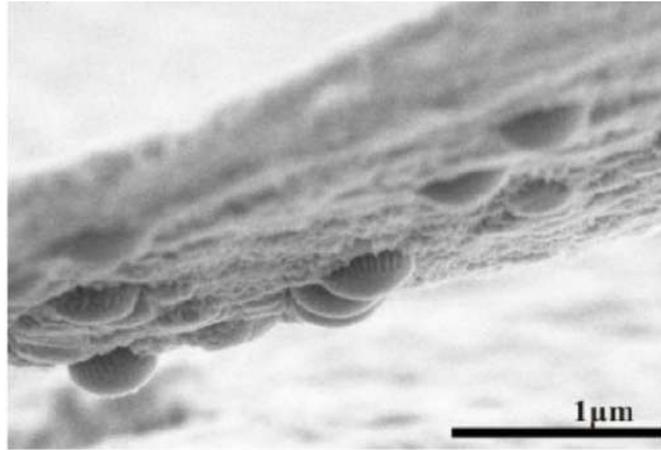


Figura 4.17 – Calotas esféricas observadas na interface metal/óxido após delaminação de amostra anodizada em eletrólito misto de ácido oxálico e fluoreto de amônio. Figura adaptada de Liao et al.⁽⁷²⁾.

corrente eletrônica que é a responsável pela geração de oxigênio na interface metal/óxido e a corrente iônica que é a responsável pelo crescimento da camada de óxido.⁽⁴²⁾ Zhao et al.⁽⁷³⁾ utiliza uma abordagem matemática para interpretação dos resultados obtidos da anodização de titânio. Os autores fazem uma avaliação das contribuições das duas componentes de corrente para avaliar as curvas de densidade de corrente em função do tempo de anodização para diferentes soluções para modelar matematicamente o início da formação de embriões e o crescimento dos nanotubos. Os autores concluem que os nanotubos só começam a crescer uma vez que os ânions O^{2-} chegam à interface metal/óxido para geração de oxigênio gasoso que servirá como molde.⁽⁷³⁾ A figura 4.18 apresenta as etapas de crescimento dos nanotubos desde a formação dos embriões até seu crescimento.

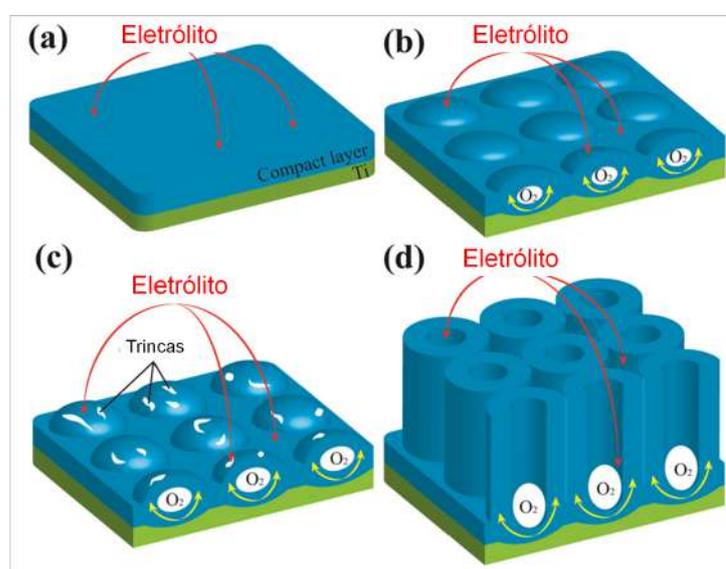


Figura 4.18 – Modelo de crescimento combinado de molde por bolha de oxigênio e escoamento assistido pelo campo elétrico. (a) Camada inicial de óxido compacto; (b) Formação dos embriões a partir da formação da bolha de oxigênio; (c) Trincas começam a surgir devido à pressão da bolha; (d) Crescimento por molde de bolha combinado ao escoamento assistido por campo elétrico. Figura adaptada de Jin et al.⁽⁴²⁾.

5 Caracterização dos substratos

5.1 Metodologia

Neste trabalho foram utilizadas tiras de titânio comercialmente puro e tiras de Ni-Ti (*Confluent Medical Technologies, Fremont, CA*) de grau biomédico disponíveis no mercado. As tiras de titânio possuem superfície decapada no estado como recebida. As fitas possuem acabamento oxidado e suas propriedades no estado como recebido foram determinadas em uma fase de caracterização inicial aprofundada. As estratégias utilizadas para atingir os objetivos propostos para o trabalho serão descritas nas próximas seções.

5.1.1 Caracterização inicial

A caracterização qualitativa das superfícies dos substratos foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV - *FEI Inspect S50, Waltham, MA*). Foram obtidas imagens de elétrons secundários do material para avaliar as características superficiais de cada substrato. Além disso, foram conduzidas análises químicas semi-quantitativas por espectroscopia de energia dispersiva em raios X (EDX), utilizando um detector acoplado ao mesmo microscópio. Também foi analisada a seção transversal da fita de NiTi para determinação da forma e das dimensões com precisão, para posterior uso no cálculo da área anodizada. Com a superfície do substrato exposta também foi conduzida análise química semi-quantitativa para determinação da composição da liga.

As propriedades das transformações de fase do substrato de NiTi como recebido foram estudadas com auxílio de calorimetria diferencial exploratória (DSC - *DSC60, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão*). Foram analisadas três amostras do material como recebido em uma faixa de temperaturas de -100 a 100 °C e as temperaturas de transformação serão determinadas pelo método da interseção das tangentes. O objetivo desta técnica de caracterização é assegurar que à temperatura ambiente o substrato de NiTi é, de fato, completamente composto por fase β - NiTi. Esta análise não é relevante para

amostras de titânio uma vez que não há transformações de fase previstas para o elemento puro.

Para determinação das fases presentes nos materiais como recebidos foi utilizado um difratômetro de raios X (*Panalytical Empyrean, Holanda*) com fonte de $\text{Cu } \kappa_\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) operando com aceleração de 45 kV e corrente de 45 mA. Foram analisadas faixas $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ e os picos de difração foram indexados por comparação com padrões disponíveis no banco de dados ICSD.

5.1.2 Preparo superficial para anodização

As amostras como recebidas foram cortadas em seções com 7 cm de comprimento e foram decapadas para remoção da camada de óxidos provenientes dos processos de elaboração dos substratos. A solução utilizada para decapagem é composta de 50% H_3PO_4 e 10% H_2O_2 , escolhida com base no trabalho de Okazaki et al.⁽⁷⁴⁾. A decapagem foi conduzida a 80°C , por 1200 s e 1800 s e os materiais decapados foram avaliados por MEV e DRX, de maneira a avaliar qualitativamente o resultado da remoção da camada de óxidos provenientes da empresa fornecedora. A condição de decapagem que apresentou remoção completa da camada de óxidos existente foi escolhida e replicada para as demais amostras utilizadas ao longo da elaboração do trabalho. Para facilitar a análise da morfologia dos filmes anódicos e padronizar a condição das superfícies dos substratos, as amostras foram polidas mecanicamente com abrasivos de granulometrias progressivamente menores e terminando em uma suspensão de diamante com tamanho de partícula de $1 \mu\text{m}$.

5.2 Resultados

5.2.1 Caracterização inicial dos substratos

A imagem da superfície do substrato de titânio obtida por MEV está apresentada na figura 5.1. É possível notar a presença de marcas de processamento orientadas longitudinalmente ao comprimento das amostras. Estas marcas podem ser provenientes dos

processos de fabricação/conformação ou de uma etapa de finalização da superfície do material.

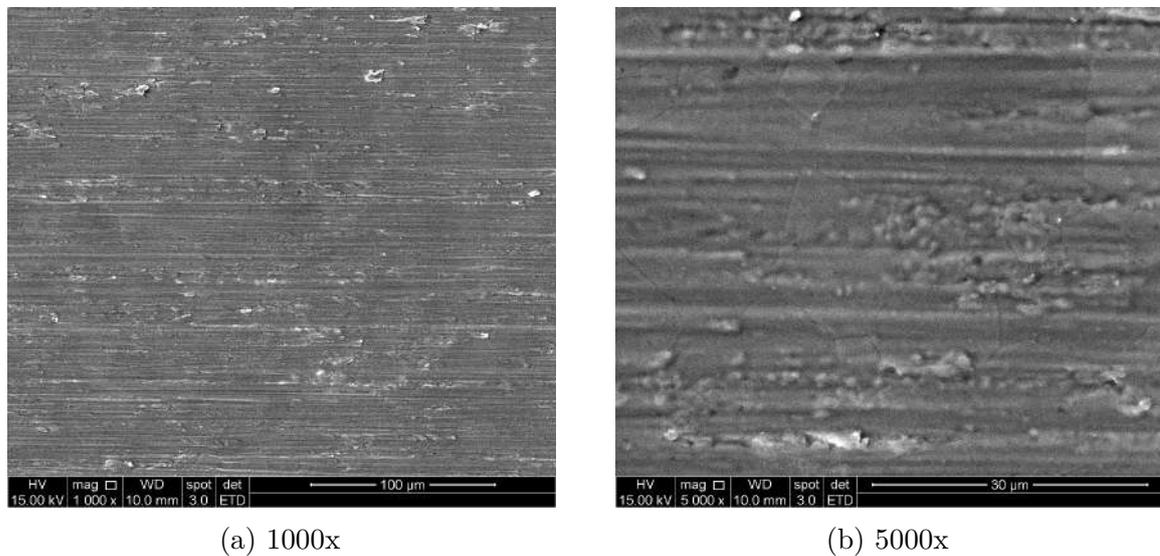


Figura 5.1 – Imagens da superfície do titânio obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

A figura 5.2 apresenta o difratograma obtido para a amostra de titânio. Foi detectada apenas a fase titânio α , fato que, juntamente à análise das imagens da 5.1, apontam o fato de que a camada passiva de TiO_2 presente no material é de espessura reduzida.

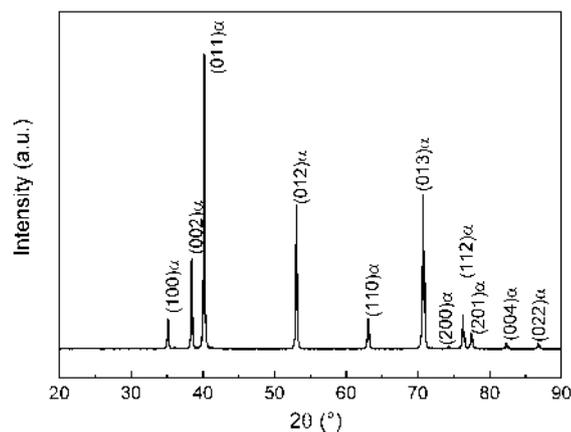


Figura 5.2 – Difratograma de raios X do substrato de titânio como recebido.

A superfície do substrato de NiTi como recebido, apresentada na figura 5.3, apresenta acabamento oxidado de aspecto irregular sobre toda sua superfície. São observáveis zonas de aspecto contínuo e áreas adjacentes aparentemente porosas e trincadas. Além disso, é possível observar marcas e riscos oriundos do processo de conformação do material. A difração de raios X do NiTi como recebido, apresentada na figura 5.4, apresenta picos

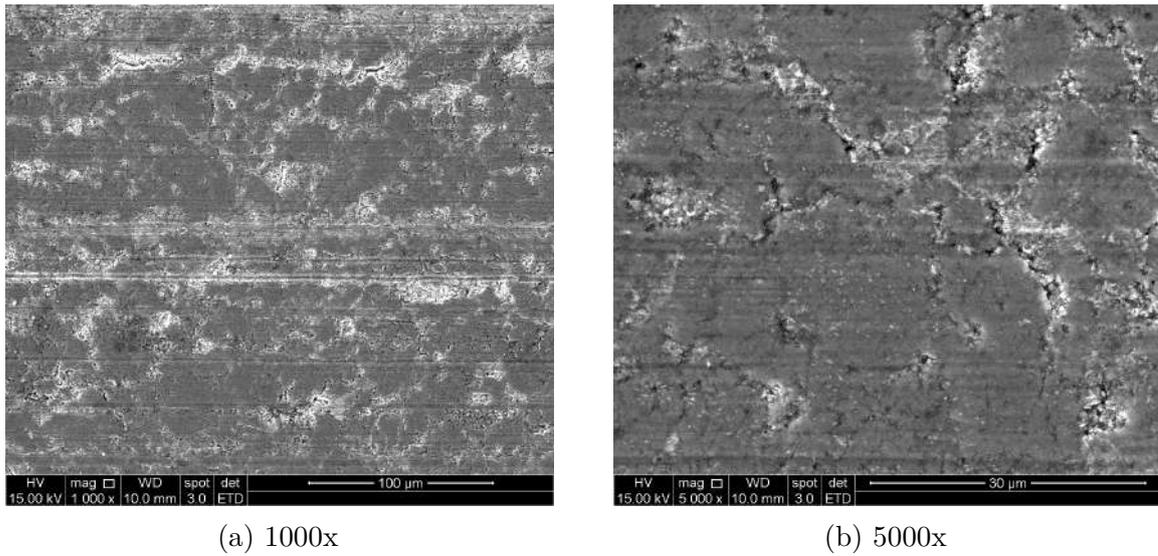


Figura 5.3 – Imagens do substrato de NiTi obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

de difração referentes a fases de óxido de titânio e de compostos ricos em níquel que se formam abaixo da superfície devido à segregação de níquel decorrente da oxidação preferencial de titânio. A identificação das fases utilizando velocidade de varredura de $0,02^\circ/s$ (figura 5.4a) foi difícil devido à sobreposição de picos na área central do difratograma, para assegurar uma melhor resolução esta faixa foi reproduzida com velocidade de análise de $0,003^\circ/s$ (figura 5.4b).

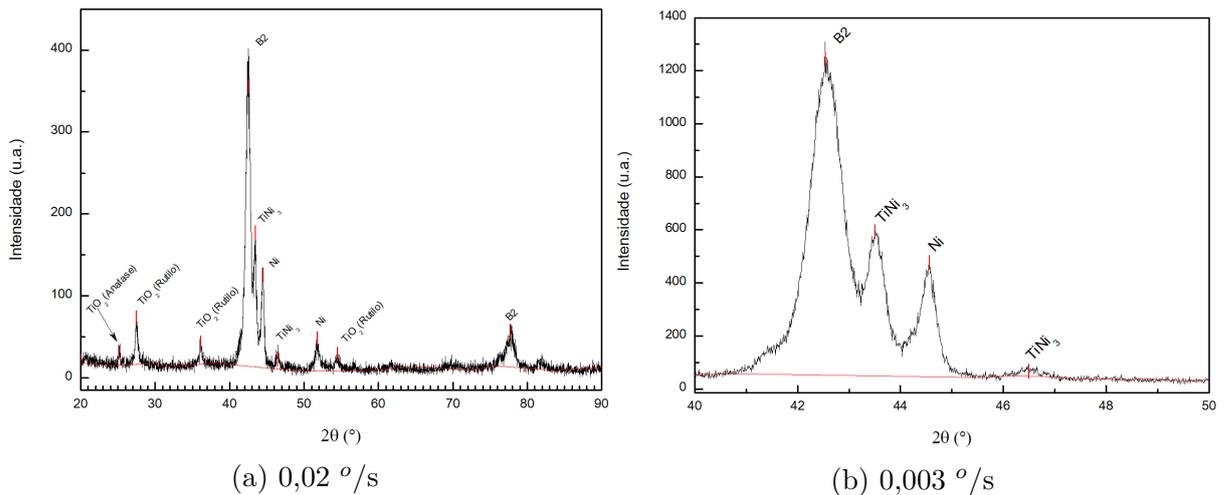


Figura 5.4 – Difratogramas do substrato de NiTi como recebido.

A seção transversal da amostra apresentada na figura 5.5 foi avaliada para cálculos precisos da área anodizada para cada amostra. Além disso, na figura 5.5b ficam evidentes as fases enriquecidas em níquel abaixo da camada de óxido proveniente dos processos de

fabricação. A faixa mais clara apresentou composição aproximada a TiNi_3 em análises de EDX, uma camada mista de óxido e fases ricas em níquel está presente entre a camada de titânia e o substrato.

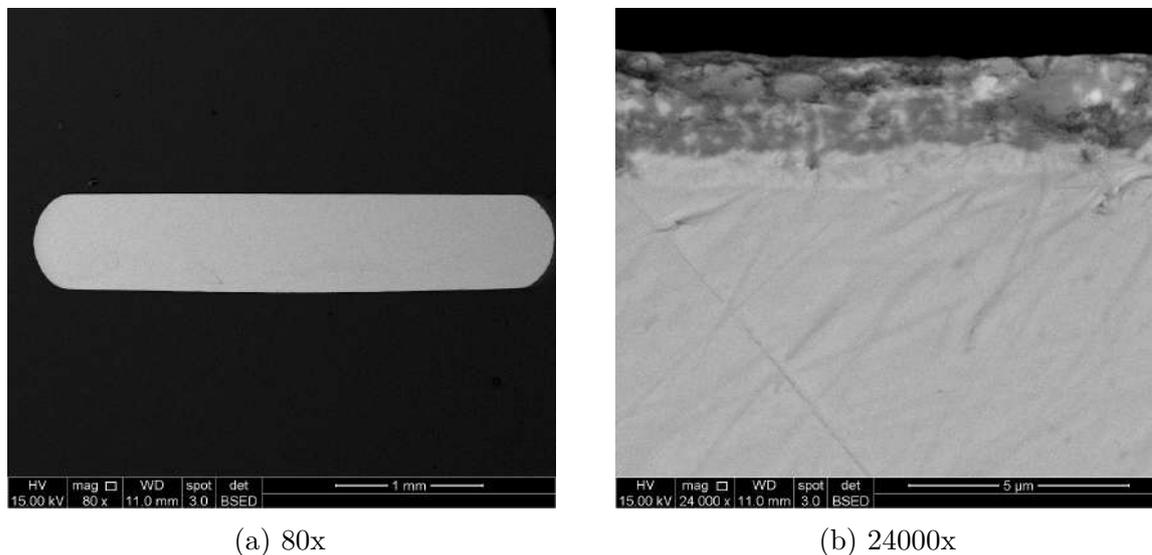


Figura 5.5 – Imagens de elétrons retroespalhados obtidas por MEV da seção transversal da amostra. A figura 5.5a evidencia a seção transversal da amostra, enquanto a figura 5.5b evidencia a formação de um perfil de composição da amostra como recebida devido à oxidação do substrato.

5.2.2 Caracterização mecânica e térmica do substrato de NiTi

As curvas de DSC do material como recebido são apresentadas na figura 5.6a. É possível notar que os picos de transformação no aquecimento e no resfriamento possuem baixa amplitude, possivelmente devido a um estado de encruamento acentuado em que se encontra a amostra. A temperatura A_f foi a única que pôde ser determinada pelo método da interseção das tangentes nestas curvas, com média igual a $18,5^\circ\text{C}$.

O ensaio de tração em carga e descarga apresenta um comportamento superelástico típico do material, apresentado na figura 5.6b. Não há deformação residual aparente após o descarregamento da amostra, o que está de acordo com o resultado de DSC, uma vez que o material à temperatura ambiente é deformado em temperatura acima de A_f e, portanto, toda martensita induzida por tensão é revertida termicamente com a cessação dos esforços mecânicos.

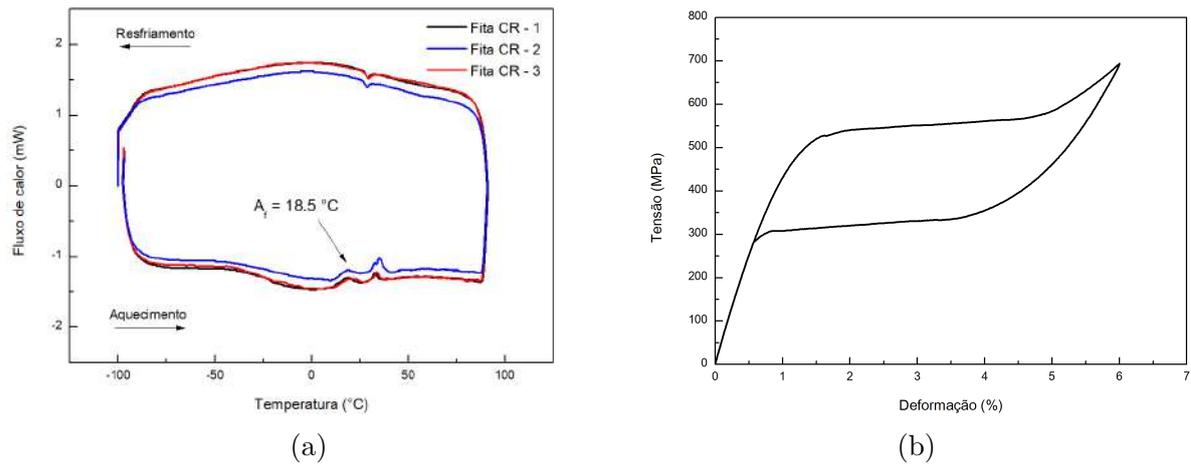


Figura 5.6 – (a)Curvas de DSC do material como recebido. (b)Curva de carga e descarga até 6% em tração do material como recebido.

5.2.3 Preparação da superfície para anodização

A decapagem foi realizada utilizando uma solução à base de peróxido de hidrogênio e ácido fosfórico. Foram testados dois tempos de anodização, apresentados nas figuras 5.7 e 5.8.

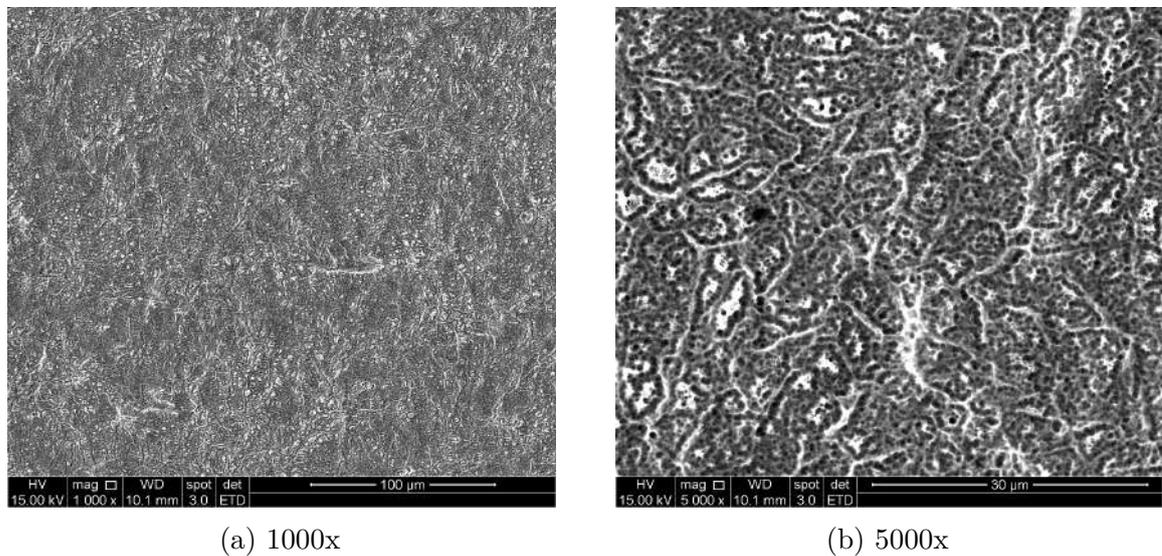


Figura 5.7 – Imagens de elétrons secundários da amostra decapada por 1200 s.

A análise das figuras 5.7 e 5.8 evidencia que remoção da camada de óxido da superfície do substrato de NiTi foi eficaz nas duas condições de processamento. Além disso, ambas superfícies possuem aspecto semelhante em que se notam marcas de corrosão produzidas pela decapagem ácida. O aspecto poroso e trincado observado da superfície na figura 5.3 deixa de ser evidente em ambas as condições.

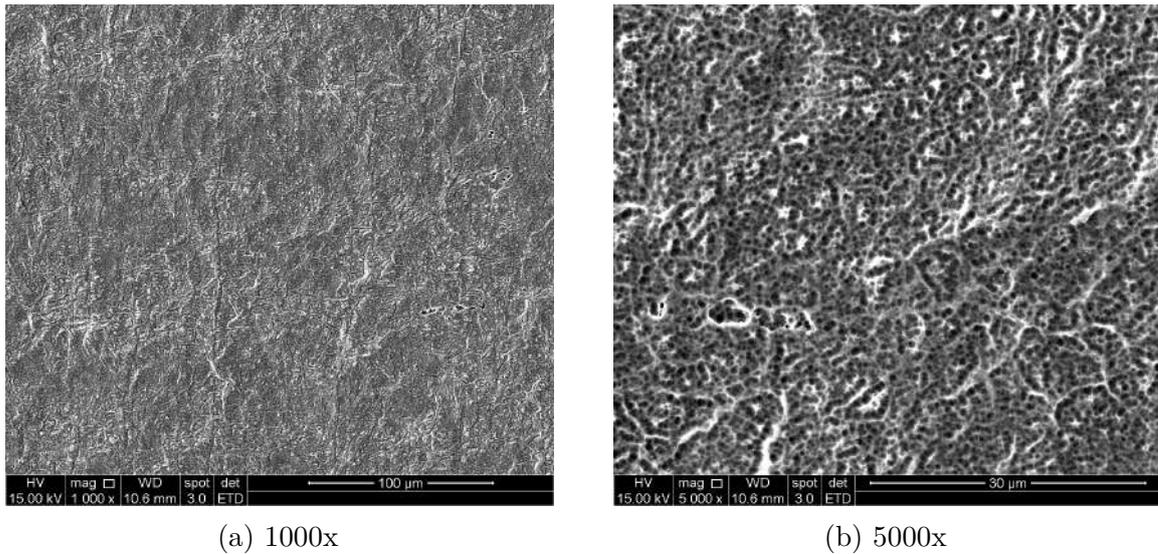


Figura 5.8 – Imagens de elétrons secundários da amostra decapada por 1800s.

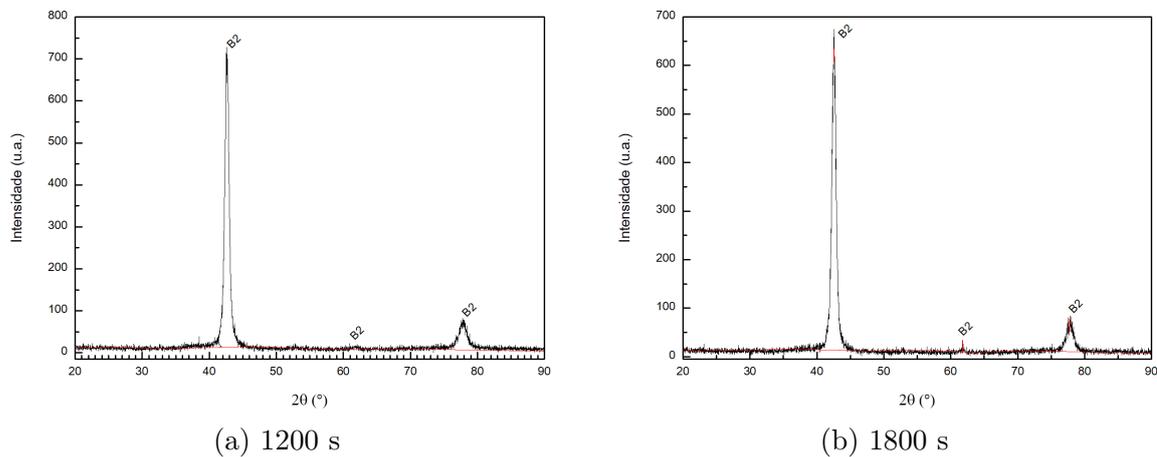


Figura 5.9 – Difratogramas de raios X das amostras de NiTi decapadas por (a) 1200 s e (b) 1800 s.

A figura 5.9 apresenta o difratograma de raios X para as amostras que passaram por decapagem ácida com duração de 1200 e 1800 s. Todas as fases de óxido de titânio e compostos ricos em níquel observados nos difratogramas da figura 5.4 não foram identificados após a decapagem ácida do substrato de NiTi. A única fase identificada foi a fase β -NiTi, assegurando, assim, que o substrato de NiTi foi exposto com a remoção das camadas de óxido e compostos ricos em níquel. Devido à semelhança dos resultados obtidos para ambas condições de decapagem, foi escolhida a de menor duração para reprodução no substratos a serem anodizados.

6 Artigo científico

O artigo científico derivado deste trabalho foi submetido para publicação no periódico *Corrosion Science*. O artigo, anexo a seguir, trata dos objetivos centrais desta dissertação e as referências bibliográficas referentes ao seu conteúdo são apresentadas ao final de seu conteúdo.

Resumo

A motivação deste trabalho é comparar a formação de nanotubos em α -Ti e β -TiNi por anodização eletroquímica. As amostras foram anodizadas em eletrólitos de composição 0.2%*m.* NH₄F and 1%*v.* H₂O cujo solvente é etilenoglicol. Os processos de anodização foram conduzidos em modo potenciostático sob potenciais de 5, 15, 25, 45 e 60 V. A densidade de corrente relacionada a cada processo foi gravada em função do tempo de anodização. Além disso, todos os filmes anódicos foram caracterizados por microscopia eletrônica de emissão de campo. Todas as condições de anodização resultaram na formação de nanotubos para o substrato de Ti. O TiNi anodizado a 5 V apresentou nanotubos similares aos formados no Ti sob a mesma condição. As estruturas foram degradadas ao passo em que houve aumento do potencial de anodização. Pode ser concluído que o substrato β -TiNi é mais reativo que o α -Ti e requer condições de anodização mais brandas para a formação de estruturas nanotubulares.

Comparative study of nanostructured titania grown by electrochemical anodization of α -Ti and β -TiNi substrates in organic electrolytes

Pedro Damas Resende^{a*}, Rosa Maria Rabelo Junqueira^b, Jéssica Dornelas Silva^c, Natália Isabel Azevedo Lopes^d, Leandro Arruda Santos^e, Vicente Tadeu Lopes Buono^f

^a Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. E-mail addresses: pdrodresende@gmail.com; pedrodamas0803@ufmg.br – * **Corresponding author**

^b Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. E-mail addresses: rosajunqueira@ufmg.br; rosajunqueira@gmail.com

^c Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. E-mail address: jdornelassilva@gmail.com

^d Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. E-mail address: natalia.ial@gmail.com

^e Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. E-mail address: leandro.arruda@demet.ufmg.br

^f Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. E-mail address: vbuono@demet.ufmg.br

Abstract

The motivation of this work is to compare nanotube formation in α -Ti and β -TiNi by electrochemical anodization. Samples were anodized in 0.2% m. NH_4F and 1% v. H_2O in ethylene glycol solvent at 5, 15, 25, 45 and 60 V. Current densities were recorded and the anodic films were characterized by FE-SEM. All conditions lead to nanotube formation in Ti substrates. TiNi samples anodized at 5 V produced nanotubes similar to Ti. The structures were increasingly degraded as the anodization potential increased. It can be concluded that β -TiNi is more reactive than α -Ti and requires milder conditions to produce nanotubular surfaces.

Keywords: Nickel-Titanium; Anodization; Titania nanotubes; Anodic films; Nanostructured oxide films.

Highlights

- Titania nanotubes with 10 to 30 nm diameter were produced;
- Nanotubular structures were obtained in α -Ti and β -TiNi under certain conditions;
- The β -TiNi phase is more reactive during anodization when compared to α -Ti;
- Anodic films are nucleated by the same mechanism in α -Ti and β -TiNi;
- The degree of self-organization in TiNi anodic film is lower than in Ti.

1. Introduction

Titanium and titanium alloys are widely used in many fields because of their intrinsic properties such as low elastic modulus, high biocompatibility, high corrosion resistance and high strength to weight ratio [1,2]. In some devices, the metal surfaces can be tailored to enhance their performance in the proposed use by different means. Anodization is presented as a relatively easy and cost-effective way to obtain desired nanostructured surfaces in metals and alloys by changing process variables. Among diverse titania nanostructures, nanotube (NT) arrays obtained by electrochemical anodization arise as a sound method to functionalize surfaces because of its unique properties and potential uses for biomedical [3–5], energy harvesting [6–8], photocatalysis [9] and sensing [10] applications.

Titania nanotubes (TNT's) on cp-Ti were firstly mentioned by Gong *et al.* (2001) [11] and were obtained by electrochemical anodization in 0.2%wt. HF aqueous electrolytes at a constant potential of 20 V for 20 min. The work of Gong *et al.* (2001) was proposed after Zwilling *et al.* (1999) [12] found hollow elongated structures growing normally to the substrate on the anodization of Ti and Ti6Al4V in a mixed electrolyte of CA (chromic acid) and HF. Since then, researchers have put a lot of effort to gain comprehension of the specific phenomena involved in the growth of such nanostructures. The methods for NT's growth can be divided into three generations characterized by differences in electrolyte types [13,14]. The first generation is based on the anodization of Ti in HF based aqueous solutions as proposed by Gong *et al.* (2001) [11]. Changes have been made upon the second generation as researchers have found that pH plays an important role in NTs' smoothness and length. Saline based electrolytes and non-acidic fluoride

sources were proposed to increase the pH of anodization processes and took NTs thickness from nanometer to micrometer scale. The third generation of NTs is characterized by anodizing Ti in organic electrolytes, most common are ethylene glycol and glycerol, with additions of 1 to 5%v. H₂O and 0.1 to 0.5%wt. NH₄F [13], and can produce anodic films with a thickness of hundreds of micrometers.

Titania NTs' morphology are directly affected by different anodization parameters and the most relevant are the applied potential and time. But it is important to highlight that base metal chemical and phase composition [15], previous surface condition [16], pressure [17,18], temperature [19], light incidence [18] can also affect NTs morphology. The time is directly associated to the thickness of the grown anodic film, longer anodization times leading to thicker films [20]. This statement is true up to a critical value when the growth rate and dissolution of the TiO₂ rate by fluoride reach a steady-state and thickness can no longer grow [21]. The potential has a strong correlation with pore diameter, which increases as the potential is increased [22].

The majority of the studies aiming to produce titania NTs are based on the anodization of α -Ti substrate, usually of commercial grade Ti. Few research deals with the anodization of α/β Ti-based alloys, commonly used for biomedical applications [12,15,23,24]. Zwilling and co-workers [12] found that nanotubular anodic films produced on top of the β phase of Ti6Al4V have different pore size distribution compared to what is obtained over α phase and also are deeper than its surroundings, suggesting a more rapid chemical attack of the β phase during anodization. Lee *et al.* (2012) [15] studied the anodization of Ti, Ti-Ta and Ti6Al4V

alloys and their results pointed to the fact that multi-constituted alloy microstructure originates NTs with different degrees of organization. They also have found that the β phase of Ti6Al4V produces a sponge-like oxide morphology whilst the α phase grows well-organized NTs. Matykina *et al.* (2011) [23] found that the β phase is completely dissolved during the anodization process and anodic oxidation proceeds over the underlying α phase, evidence supported by Moravec *et al.* (2016) [24].

Approximately equiatomic TiNi alloys are constituted by the β phase structure and present superelasticity or shape memory effect, key factors to their usage. These properties are related to a reversible martensitic transformation [25] from the β phase. Anodization of TiNi alloys aiming to obtain nanostructured tubular surface oxide is a relatively scarce field of research and the mechanisms related to the growth of NTs on TiNi are not well established in the literature [26–29]. Therefore, the objective of the present study is to compare differences in the results of anodization of cp-Ti and TiNi under the same conditions.

2. Experimental procedures

Strips of commercially pure titanium and TiNi of nominal composition 50,8%at. Ni were used to perform electrochemical anodization and further characterization.

2.1. Substrate characterization

Both substrates were characterized by X-Ray diffraction (XRD; *Panalytical PW1710, Almelo, The Netherlands*) operating with Cu $\kappa\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm) using a scan rate of 0.02 °/s at room temperature (RT). The phases were identified by

comparison with patterns available at *Inorganic Crystal Structural Database* (ICSD, Code#43416 for Ti and Code#166366 for NiTi). Alongside the phase constitution at RT, differential scanning calorimetry (DSC; *DSC60, Shimadzu, Tokyo, Japan*) was used to characterize phase transition temperatures for TiNi samples and assure that at anodization conditions only the β phase was present. Samples were heated up to 100°C starting at -100°C and then cooled again to -100°C at heating/cooling rates of 10°C/min. Transition temperatures were determined by intersecting baseline and a tangent at the onset of transformation peaks.

2.2. Electrochemical anodization

Anodization was carried out on a two-electrode electrochemical cell with a constant voltage supply (*Keithley 2260B, Cleveland, USA*). The electrolyte composition was 0.2 %wt. NH_4F , 1%v. H_2O in ethylene glycol, and was chosen based on a literature survey for NTs growth on TiNi substrates [26,28,30]. The Ti cathode was placed 2 cm apart from the anode and had approximately twice the surface area of the anode. Samples of Ti and TiNi were anodized under voltages of 5, 15, 25, 45 and 60 V in 50 mL of electrolyte without stirring. The total anodization time was 3 hours for all the experimental conditions. Some anodization conditions were replicated with different total time if it was found necessary to assess morphological features of anodic film at these conditions. Total anodization current was measured with a digital ammeter (*Tektronix DMM4020, Beaverton, USA*) and plotted as a function of time. After anodization, all samples were immediately washed with distilled water, rinsed in ethanol for 30 min and then dried in N_2 dry gas stream.

2.3. Anodic film characterization

Anodic films top surface was observed under field emission scanning electronic microscopy (FE-SEM, FEI Quanta 3D) using an acceleration potential of 5 kV and secondary electron imaging. Nanotube diameters were measured using free software ImageJ 1.52q (National Institute of Health, USA) [31]. At least 50 measurements per sample were performed and the results were statistically analyzed with R version 3.5.2 [32] at a level of significance of 0.05. Results were compared using a two-way analysis of variance in order to determine the influence of substrate type and anodization potential on the film characteristics. Tukey's honest significant difference post hoc test was used to compare pairwise differences amongst groups. For further analysis of self-organization of anodic film, samples anodized at 25 V were glued to carbon conductive tape and the film was detached to observe its bottom part under FE-SEM.

3. Results and discussion

The X-ray diffraction patterns of both substrates are shown in Figure 1. Results for cp-Ti (Fig. 1A), indexed according to pattern code#43416, show that the material is monophasic with all reflections matching the α -Ti phase. The same behavior is observed in Fig. 1(B) for the TiNi sample after comparison with pattern code#166366, except for the fact that some peaks in the analyzed range are absent for β -TiNi. This, together with a prominent peak broadening, is an indication that the material has small grain size and/or lattice defects accumulation due to cold work followed by low-temperature annealing [25]. DSC results show that the austenite finish temperature of the TiNi alloy is $A_f = 18.5^\circ\text{C}$, giving further evidence that it is fully β -phase at room temperature.

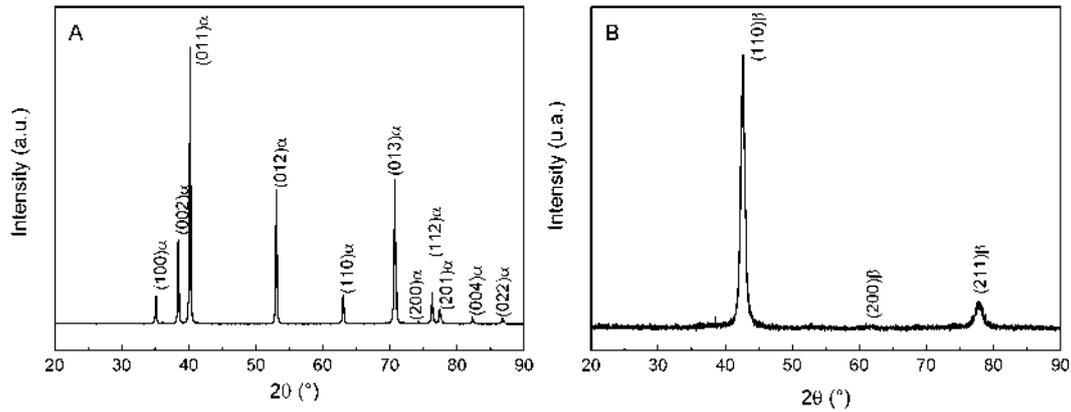


Figure 1. X-Ray diffraction patterns of (A) cp-Ti and (B) TiNi.

The total anodization current was measured as a function of time and the results are presented in Figure 2. It is a common trend for the curves of both materials that a higher anodization potential leads to higher current densities during anodization. When the same anodization potential is compared for both materials, it can be noticed that TiNi related current densities tend to be higher along the electrochemical process. All anodization conditions of Ti produced nanotubular structures, as shown in Figure 3.

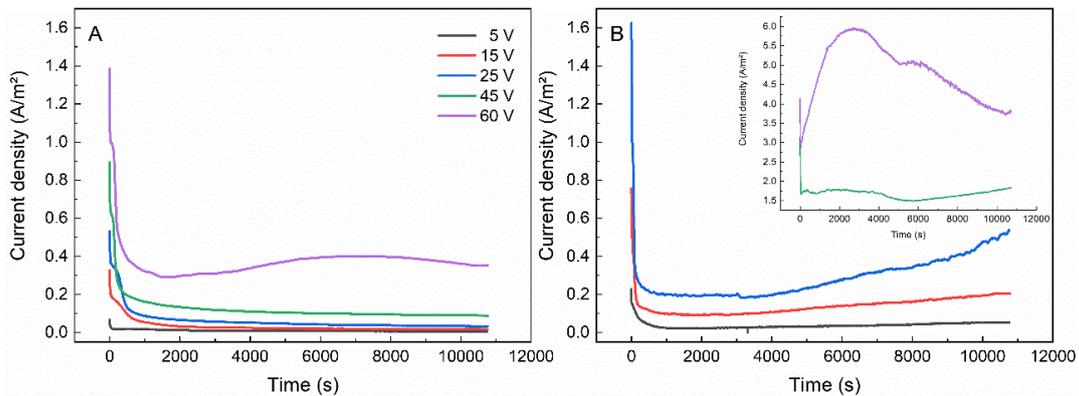


Figure 2. Current density x time curves of (A) cp-Ti and (B) NiTi at different anodization potentials. NiTi anodization curves at 45 and 60 V are presented in the (B) inset.

According to field-assisted dissolution equilibrium theory (FADET), $i \times t$ curves of anodization aiming to produce titania nanotubes on Ti and its alloys can be divided into three stages closely related to morphological changes of the anodic film as anodization time increases. The first stage is associated with barrier oxide thickening and the current density drops exponentially until the second stage is reached. The second part of the curve starts at the moment that current density rises due to the pore growth initiation and its intrinsic specific area increase. After

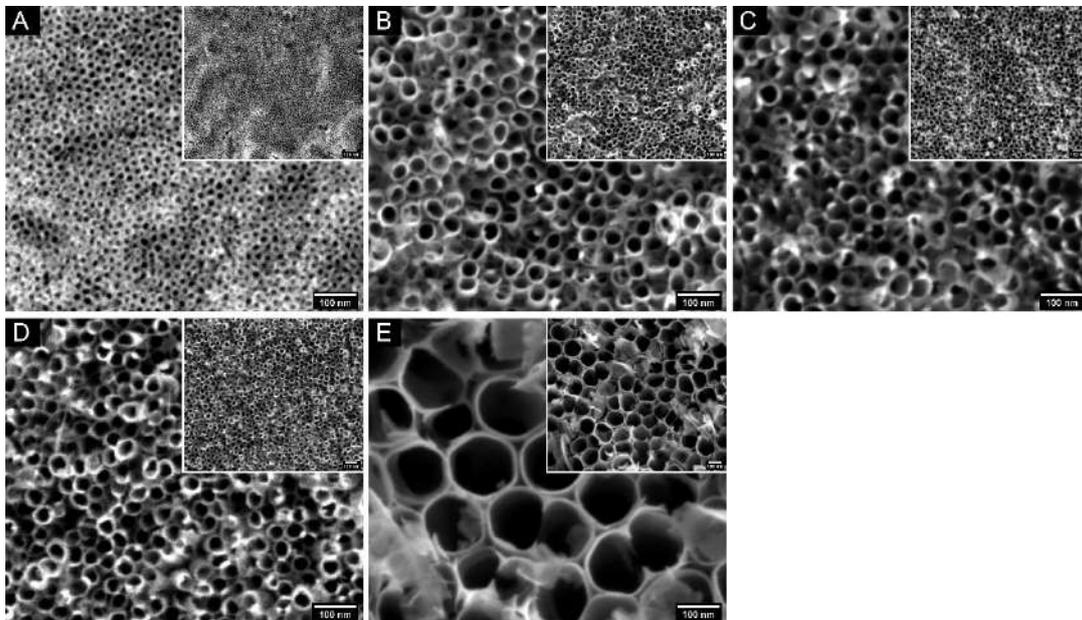


Figure 3. Titanium anodized surfaces at (A) 5 V, (B) 15 V, (C) 25 V, (D) 45 V and (E) 60 V. The insets in each figure present a lower magnification micrograph.

pore initiation, a steady state is reached and the pores grow at a constant current until the end of the process is achieved [33]. However, recent studies have shown strong evidence against FADET because of its lack of consistency in the explanation of pore initiation and the auto-organization phenomena itself [13]. Electronic current theory states that the mechanism of pore initiation and growth relies on the presence of sufficiently high electronic current to induce gaseous oxygen evolution at the metal/oxide interface that serves as a mold where oxide

grows around. Oxide formation is related to the ionic component of total anodizing current and its growth around the oxygen bubble mold is enhanced by electrostriction forces [34–36].

The presence of a second element in TiNi alloy adds another level of complexity to the current density curve of anodization. In natural conditions of surface passivation, TiO₂ is preferentially produced instead of the other viable oxidation phases due to thermodynamic aspects of the involved chemical reactions [37]. However, when the oxidation of TiNi surfaces occurs under anodization conditions, the high electrical field induces ionic mobility of nickel atoms that contribute to the measured current density in the anodization process. Hang *et al.* (2015) [30] measured an atomic ratio of Ni/Ti around 0.25 with XPS in anodic films processed in similar conditions and attributed the lower content of Ni to its higher complexation rate with free F⁻ ions in the electrolyte. Thus, the ionic component of current density of TiNi samples involves the transport of Ni, Ti and O ions, whilst for cp-Ti only Ti and O species are involved. According to the electronic current and bubble mold theory, the electronic current makes the total current density higher due to gaseous oxygen evolution at the metal/oxide interface [34–36]. On the other hand, the ionic current drops exponentially since the beginning of the process and tends to stabilize as the transport rate of metal and oxygen ions in opposite directions reaches equilibrium. These current components together form the typical shape of an $i \times t$ curve. In our results, similar behavior was found only for Ti anodization at 60 V in Fig. 2(A). This experimental group has abnormally higher top tube diameter when compared to the other conditions as shown in Figure 3, suggesting that even though nanotubular structures were produced for lower potentials, the electronic current component

was too low for the precision of used ammeter and, therefore, the magnitude of the electronic current is related to the nanotube diameter. The same behavior was found for TiNi samples, where tubular-shaped structures were found at the potentials of 5, 15 and 25 V, but the typical rise of total anodization current was not observed, even though nanotubular structures were produced, as shown in Figure 4.

TiNi alloy $i \times t$ curves in Fig2(B) have similar behavior for anodization potentials of 5, 15 and 25 V, but a sharp current rise was found for both 15 and 25 V samples after approximately 3000 s. Anodization at 45 and 60 V reached much higher current densities after 30 s. The rise of total current can be associated with the occurrence of more aggressive phenomena during the anodization process in all the cases, except for 5 V sample, as can be seen in Figures 4(B, C, d and E) and 5. It is important to note that total current rise in these cases are not related to the evolution of an electronic current initiation. The higher current densities observed are in accordance with previous results that showed higher reaction rates for anodic processes in TiNi alloys [30]. The fact that the β phase showed higher dissolution rates in dual-phase α/β Ti-Al-V alloys [12,15,23,24] during anodization to obtain nanotubular surfaces was always attributed to the fact that β stabilizer V alloying elements increase its reactivity. The same result obtained with fully β alloy suggests that the crystal structure of the substrate may be the reason for differentiated reaction rates, since no vanadium is present in this alloy.

In figure 4(A) it is possible to see that at 5 V anodization potential well-defined nanotubes are formed on top of TiNi alloy, but these nanotubes showed a lower degree of organization when compared to the same anodization conditions of cp-

Ti. As the anodization potential increases, the level of self-organization obtained at 5 V completely disappears and a disordered nanoporous anodic film is obtained. In Figure 4(B) it is possible to resolve some tubular structures dispersed in a matrix of sponge-like oxide structure at anodization potential of 15 V. The disorder degree increases when the potential increase to 25 V in Figure 4(C), nevertheless some structures with tube-like shapes can be noticed. At anodization potentials of 45 and 60 V, all tubular structures are lost and only a sponge-like anodic film is obtained. TiNi samples anodized at 45 and 60 V show overall aspects of pitting corrosion when $i \times t$ current density curves in the inset of figure 2(B) are analyzed, together with the surface analysis presented in Figure 5. In fact, in their study Oliveira *et al.* (2013) [38] discuss the difficulties to grow titania nanotube arrays on top of a fully β Ti-15Mo alloy and, in order to achieve this objective, the anodization is performed in a water-free electrolyte with low NH_4F concentration and high anodization potential. These conditions refer to milder processes, once the electrolytes with higher water content affect directly the level of self-organization and enhance the chemical dissolution rate of oxides. However, a minimum H_2O content is necessary to produce TNT's, because water hydrolysis is the main source of oxygen ions to proceed with oxide growth and gaseous oxygen evolution [13].

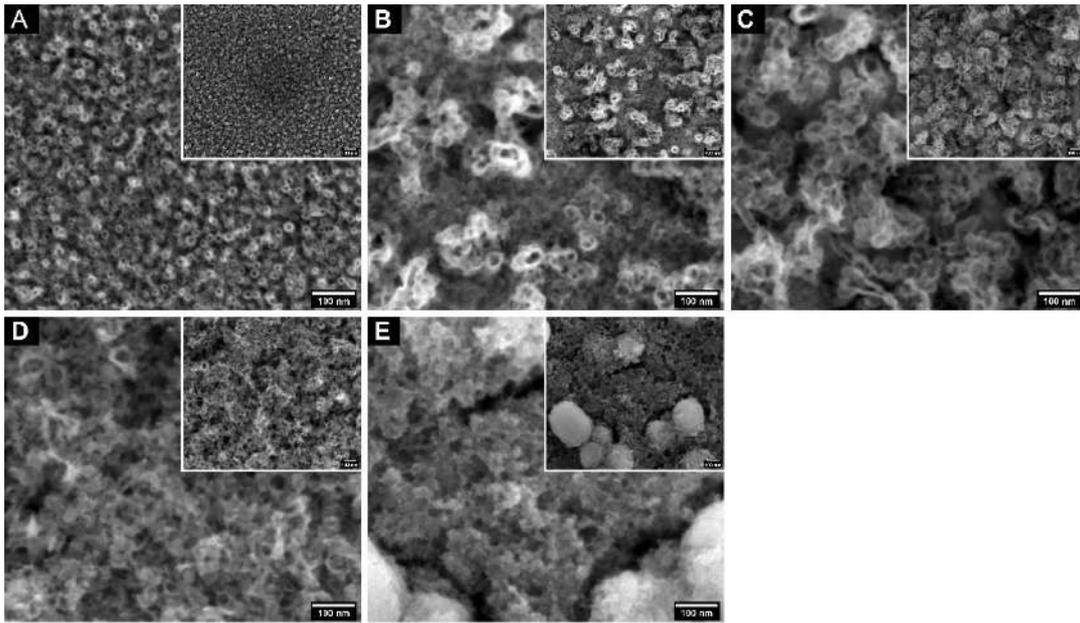


Figure 4. TiNi anodized surfaces at (A) 5 V, (B) 15 V, (C) 25 V, (D) 45 V and (E) 60 V. The insets in each figure present a lower magnification micrograph.

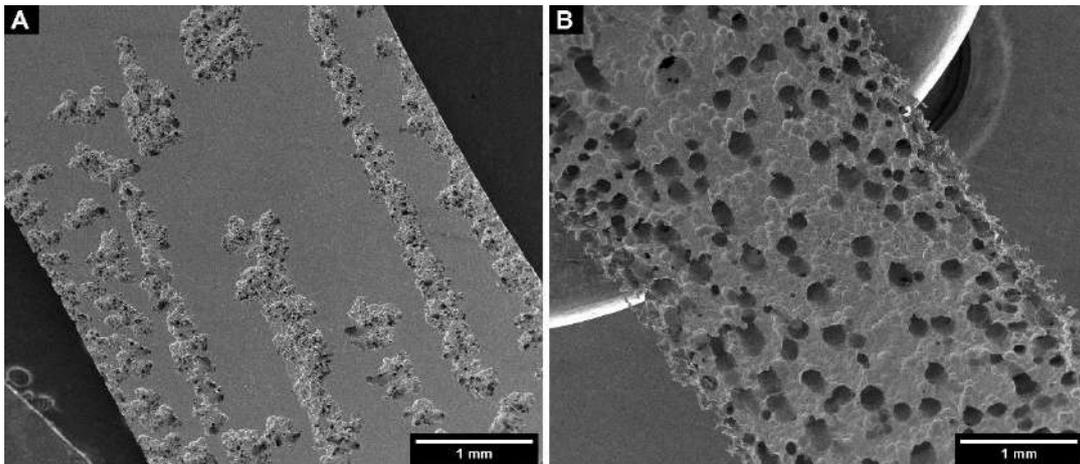


Figure 5. Surface aspects of TiNi strips anodized at potentials of (A) 45 V and (B) 60V.

When the total anodization current curves are analyzed for TiNi samples, one can notice that, after approximately 3000 s, there is a current raise for samples obtained at 15 and 25 V. This behavior may be related to the degeneration of the nanotubular structure and, in order to investigate this effect, another anodization batch was performed at 5, 15 and 25 V with total time of 2700 s. The total

anodization current plots and the surfaces of these samples are presented in figure 6. It can be noticed that total anodization current, shown in figure 6(A), is similar to what was found at 2700 s in the first anodization batch. Well defined nanotubes, evenly spread through the surface, were obtained at anodization at 5 V. The other two conditions lead to nanotube formation at isolated particles dispersed in a matrix of porous oxide, suggesting that the process reached breakdown conditions even though no evidence was found at the total current plot. The nanotubular formations are shown in figure 6 (B), (C) and (D) and the isolated particles at the insets. Also, it is possible to notice that the structure of the tubes is increasingly deteriorated as the anodizing potential increases. The water content for TNT's growth on the cp-Ti ranged between 1 and 5 %v. [13]; however, our results show that due to the higher reactivity of the TiNi alloy, a suitable condition for nanotubes growth in titanium is too aggressive for TiNi anodization. These results differ from the ones obtained by Gao *et al.* (2014) [26], in which the optimal water contents were in the range of 0.5 and 1%v. The fact that lower anodization potential was capable to produce titania nanotubes in TiNi is also strong evidence of this behavior.

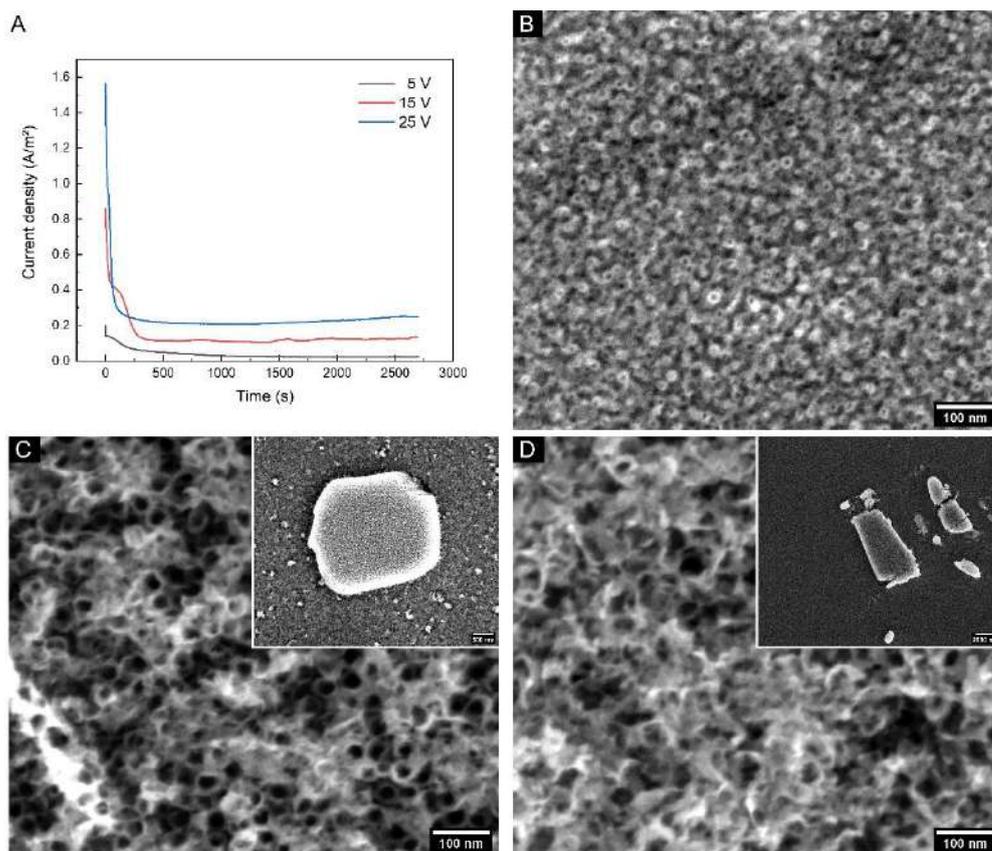


Figure 6. (A) Current density vs time plot of anodization at 5, 15 and 25 V. (B), (C) and (D) depicts the morphology of the anodic films obtained at 5, 15 and 25 V, respectively. Insets show the particles where the images were acquired.

Figure 7 shows the side view and the bottom view of the nanotubes anodized at 25 V. Vertically aligned nanotubes with smooth walls were obtained for titanium anodization (Fig. 7A), with hemispherical morphology in each tube bottom at the metal/oxide interface (Fig. 7B). Also, the nature of the self-organization of titania nanotubes growth is noticeable, since it is possible to see clusters of hexagonally organized NT's. Oppositely, the anodic film formed at TiNi surface, Fig. 7(C), does not possess vertically aligned tubes, even though some tube formation is seen at the surface of the films. Besides that, hemispherical formation at metal/oxide interfaces is present in figure 7(D), but they do not show auto organization features in their morphology. The specific formation of hemispherical nanotube bottom was investigated by Liao *et al.* (2017) [34] on anodization in

oxalic acid and ammonium fluoride mixed electrolytes. For a given composition of NH_4F on oxalic electrolyte, a transient state was associated to the existence of an electronic current component where compact oxide is formed together with nanotube embryos [34]. The mechanism of tube nucleation and growth from O_2 generation at the metal/oxide interface leads to the formation of the morphological features of the oxide at this interface [34,39]. Therefore, the formation of disorganized hemispherical shapes at metal/oxide interface of TiNi, Figure 7(D), endorses the hypothesis that nanotube formation takes place at some level during anodic processing, but the products are degraded. The anodic film thickness of anodized titanium has $3.23 \pm 0.34 \mu\text{m}$, whilst the film in TiNi is only $0.153 \pm 0.017 \mu\text{m}$ thick, disclosing the higher reaction rates of TiNi substrates.

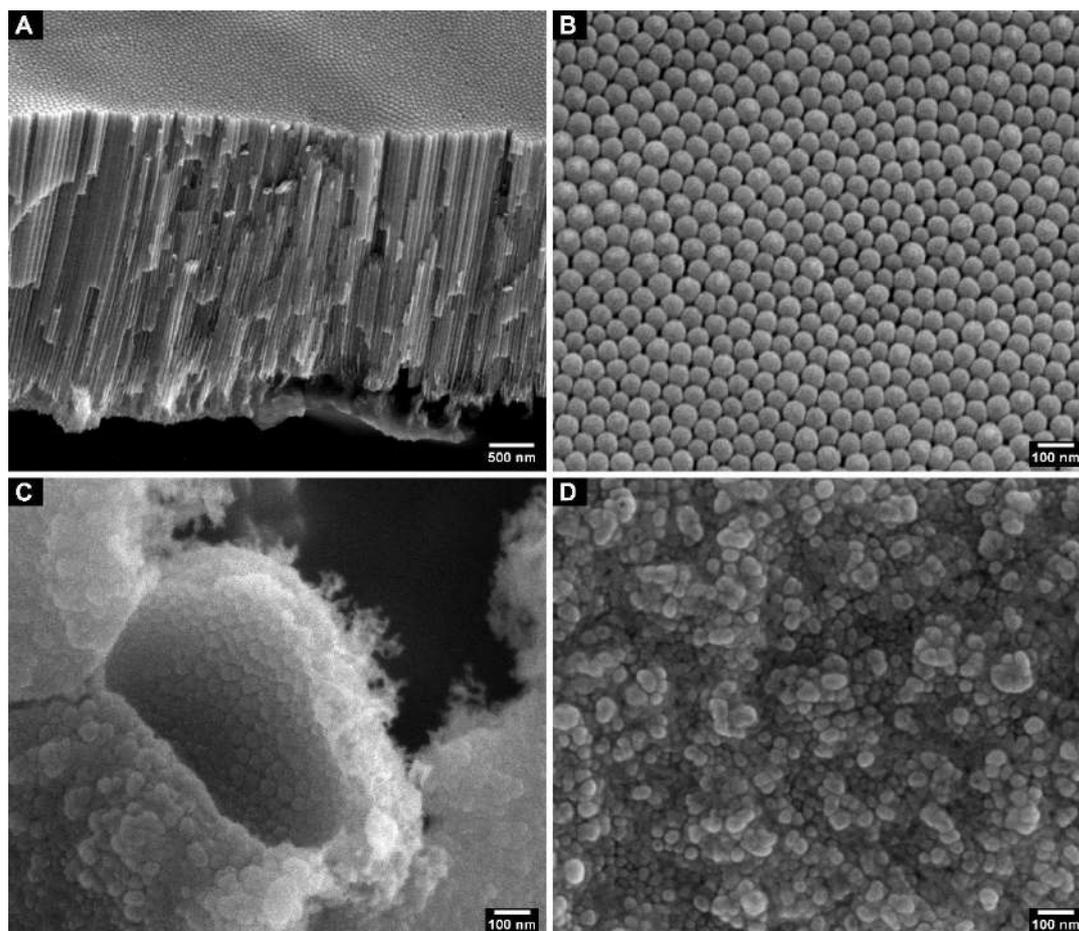


Figure 7. (A) Sideview and (B) bottom view of titania NT's obtained at cp-Ti substrate. (C) Sideview and (D) bottom view of the anodic film obtained at TiNi substrate. Both materials were anodized at 25 V.

The adjusted analysis of variance model considering the individual effect of anodization potential and substrate type, and the mixed effects of both variables, lead to a conclusion that all variables may contribute to the differences found amongst the groups with $p < 0.05$. Pairwise comparisons were performed using Tukey's honest significant differences and the conclusions are presented in Figure 8. All groups of anodization potentials, except for 25 V, showed no significant differences between the diameter for both substrates. Also, a peak

diameter was found for anodization at 25 V, similar to what as previously found by Gao *et al.* (2014) [26].

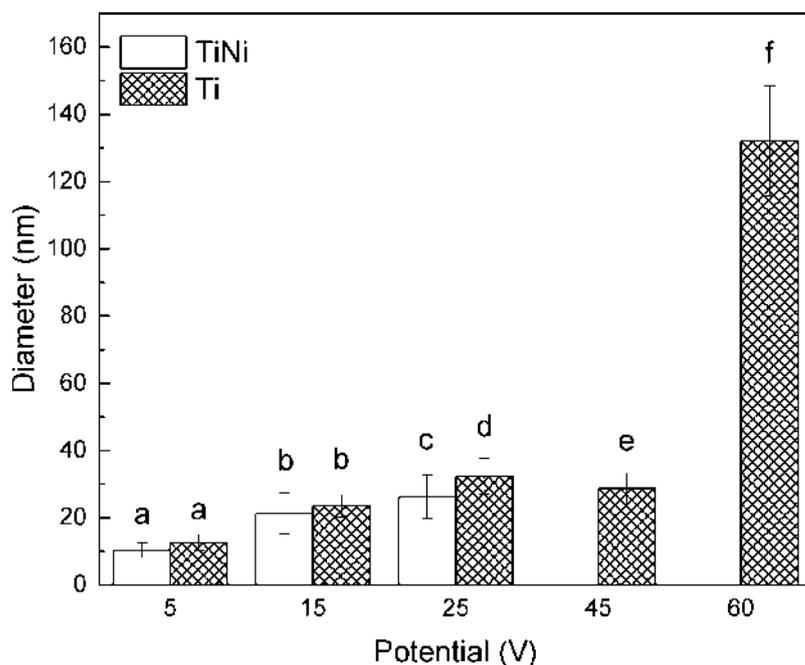


Figure 8. Bar plot of nanotubes diameter and their associated standard deviation. Different superscript letters mean significant differences at a confidence level of 0.95.

4. Conclusions

In the present work, we performed a comparative study between electrochemical anodization of commercially pure titanium and TiNi strips aiming the production of titania nanotubes nanostructured surfaces. The resulting anodic film morphological characteristics were assessed and compared regarding tube morphology and the electrochemical process itself. Both cp-Ti and TiNi substrates were found to be monophasic and were constituted by α -Ti and β TiNi, respectively. The materials were electrochemically anodized in ethylene-glycol based electrolyte with 0.2% m. NH_4F and 1% v. H_2O additions under 5, 15, 25, 45 and 60 V potentials.

The anodization of cp-Ti resulted in nanotubular structures at all the evaluated conditions. The tubes presented diameters in the range of 10 to 30 nm, except for the anodization at 60 V that resulted in nanotubes around 130 nm in diameter. For TiNi substrate, well defined, and less organized than its Ti correspondent, nanotubular arrays were produced at an anodization potential of 5 V. At 15 and 25 V, tube-like shapes could be resolved in a matrix of spongy oxide, and these structures tended to be less well defined with increasing anodization potential. At the potentials of 45 and 60 V, TiNi samples underwent severe corrosion degradation.

The morphology observed by FE-SEM could be correlated with $i \times t$ curves, indicating that the involved anodic processes occurred at higher rates for the TiNi substrate when compared to cp-Ti for the same potential. Also, the curves of TiNi anodized at 45 and 60 V presented abnormally high current density, typical of severe corrosion processes. The TiNi samples that were anodized for shorter periods of time showed that titania nanotubular arrays were formed in isolated particles dispersed in a matrix of sponge-like oxide, as a result of a localized preferential growth of oxides, or from the detachment of nanotubular layers.

The metal/oxide interface analysis showed that hemispherical nanotube bottoms are formed for cp-Ti anodization with a high level of self-organization. Also, it was possible to see a clear vertical alignment of nanotubes with a thickness of 3.23 μm . For TiNi samples, the cross-section view shows an oxide layer formation with a thickness of 0.153 μm and no vertical alignment. However, at the metal/oxide interface, it was possible to differentiate hemispherical formation, pointing to the same mechanism of oxide growth based on the oxygen bubble mold theory. These structures were far less organized compared to the ones obtained in cp-Ti

at the same conditions. The presence of similar mechanisms of pore initiation, together with lower thickness lead to a conclusion that the nanotubular formation was initiated but the severity of the anodic process at higher potentials promoted the degradation of the nanostructured surface.

5. Acknowledgments

The authors acknowledge the Center of Microscopy at the Universidade Federal de Minas Gerais (<http://www.microscopia.ufmg.br>) for providing the equipment and technical support for experiments involving electron microscopy.

Funding: This work was financed by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (Capes) – Finance Code 001, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – Brasil (Fapemig).

6. Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time due to technical or time limitations.

7. References

- [1] A.T. Sidambe, Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants-A review, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 8168–8188. <https://doi.org/10.3390/ma7128168>.
- [2] M. Peters, J. Kumpfert, C.H. Ward, C. Leyens, Titanium Alloys for Aerospace Applications, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 419–427. <https://doi.org/10.1002/adem.200310095>.
- [3] T. Zhang, Y. Liu, F. Zhang, X. Xiao, Polylysine-modified titania nanotube arrays for local drug delivery, *Micro Nano Lett.* 13 (2018) 93–95. <https://doi.org/10.1049/mnl.2017.0312>.
- [4] V.B. Damodaran, D. Bhatnagar, V. Leszczak, K.C. Papat, Titania nanostructures: A biomedical perspective, *RSC Adv.* 5 (2015) 37149–37171. <https://doi.org/10.1039/c5ra04271b>.
- [5] D. Losic, M.S. Aw, A. Santos, K. Gulati, M. Bariana, Titania nanotube arrays for local drug delivery: recent advances and perspectives, *Expert Opin. Drug Deliv.* 12 (2015) 103–127. <https://doi.org/10.1517/17425247.2014.945418>.
- [6] S. Shen, J. Chen, M. Wang, X. Sheng, X. Chen, X. Feng, S.S. Mao, Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications, *Prog. Mater. Sci.* 98 (2018) 299–385. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.07.006>.
- [7] N.S. Peighambardoust, S. Khameneh Asl, R. Mohammadpour, S.K. Asl, Band-gap narrowing and electrochemical properties in N-doped and

- reduced anodic TiO₂ nanotube arrays, *Electrochim. Acta.* 270 (2018) 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.091>.
- [8] L.Y. Lin, M.H. Yeh, K.W. Tsai, C.Y. Chen, C.G. Wu, K.C. Ho, Highly ordered TiO₂ nanotube stamps on Ti foils: Synthesis and application for all flexible dye-sensitized solar cells, *Electrochem. Commun.* 37 (2013) 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.10.011>.
- [9] H. Yoo, M. Kim, Y.-T. Kim, K. Lee, J. Choi, Catalyst-Doped Anodic TiO₂ Nanotubes: Binder-Free Electrodes for (Photo)Electrochemical Reactions, *Catalysts.* 8 (2018) 555. <https://doi.org/10.3390/catal8110555>.
- [10] N. Kumar, N.S. Chauhan, A. Mittal, S. Sharma, TiO₂ and its composites as promising biomaterials: a review, *BioMetals.* 31 (2018) 147–159. <https://doi.org/10.1007/s10534-018-0078-6>.
- [11] D. Gong, C. a. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331–3334. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0457>.
- [12] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 629–637. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199907\)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0).
- [13] Y. Fu, A. Mo, A Review on the Electrochemically Self-organized Titania Nanotube Arrays: Synthesis, Modifications, and Biomedical Applications, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2597->

z.

- [14] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 74 (2013) 377–406. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>.
- [15] K. Lee, H.C. Choe, Y.M. Ko, W.A. Brentley, Nanotubular structure formation on Ti-6Al-4V and Ti-Ta alloy surfaces by electrochemical methods, *J. Korean Inst. Met. Mater.* 50 (2012) 164–170. <https://doi.org/10.3365/KJMM.2012.50.2.164>.
- [16] K. Lu, Z. Tian, J.A. Geldmeier, Polishing effect on anodic titania nanotube formation, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 6014–6020. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.098>.
- [17] T. Lin, M. Liao, S. Zhao, H. Fan, X. Zhu, Anodic TiO₂ nanotubes produced under atmospheric pressure and in vacuum conditions, *Ceram. Int.* 44 (2018) 1764–1770. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.109>.
- [18] S. Huo, Z. Xu, M. Yin, D. Yu, X. Chen, H. Wang, L. Tian, D. Li, Improved growth rate of anodized TiO₂ nanotube arrays under reduced pressure field and light illumination, *Sci. Bull.* 62 (2017) 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.036>.
- [19] V. Asgari, M. Noormohammadi, A. Ramazani, M.A. Kashi, A facile method to form highly-ordered TiO₂ nanotubes at a stable growth rate of 1000 nm min⁻¹ under 60 v using an organic electrolyte for improved photovoltaic properties, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa812a>.

- [20] S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, P. Schmuki, 250 μm long anodic TiO_2 nanotubes with hexagonal self-ordering, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 1 (2007) 65–67. <https://doi.org/10.1002/pssr.200600069>.
- [21] X. Zhou, N.T. Nguyen, S. Özkan, P. Schmuki, Anodic TiO_2 nanotube layers: Why does self-organized growth occur—A mini review, *Electrochem. Commun.* 46 (2014) 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.021>.
- [22] Z. Lockman, S. Sreekantan, S. Ismail, L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll, Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes, *J. Alloys Compd.* 503 (2010) 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.093>.
- [23] E. Matykina, A. Conde, J. de Damborenea, D.M.Y. Marero, M.A. Arenas, Growth of TiO_2 -based nanotubes on Ti–6Al–4V alloy, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 9209–9218. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.131>.
- [24] H. Moravec, M. Vandrovcova, K. Chotova, J. Fojt, E. Pruchova, L. Joska, L. Bacakova, Cell interaction with modified nanotubes formed on titanium alloy Ti–6Al–4V, *Mater. Sci. Eng. C.* 65 (2016) 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.04.037>.
- [25] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 511–678. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>.
- [26] A. Gao, Y. Liu, X. Huang, L. Zhao, R. Hang, X. Zhang, P.K. Chu, L. Bai, B. Tang, Fabrication of Ni–Ti–O nanotube arrays by anodization of NiTi alloy and their potential applications, *Sci. Rep.* 4 (2014) 21–24.

<https://doi.org/10.1038/srep07547>.

- [27] R. Hang, Y. Liu, A. Gao, L. Bai, X. Huang, X. Zhang, N. Lin, B. Tang, P.K. Chu, Highly ordered Ni-Ti-O nanotubes for non-enzymatic glucose detection, *Mater. Sci. Eng. C.* 51 (2015) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.02.027>.
- [28] Y. Liu, Z. Ren, L. Bai, M. Zong, A. Gao, R. Hang, H. Jia, B. Tang, P.K. Chu, Relationship between Ni release and cytocompatibility of Ni-Ti-O nanotubes prepared on biomedical NiTi alloy, *Corros. Sci.* 123 (2017) 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.006>.
- [29] R. Hang, Y. Liu, L. Bai, M. Zong, X. Wang, X. Zhang, X. Huang, B. Tang, Electrochemical synthesis, corrosion behavior and cytocompatibility of Ni-Ti-O nanopores on NiTi alloy, *Mater. Lett.* 202 (2017) 5–8. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.089>.
- [30] R. Hang, Y. Liu, S. Liu, L. Bai, A. Gao, X. Zhang, X. Huang, B. Tang, P.K. Chu, Size-dependent corrosion behavior and cytocompatibility of Ni-Ti-O nanotubes prepared by anodization of biomedical NiTi alloy, *Corros. Sci.* 103 (2015) 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.016>.
- [31] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [32] R Core Team, R: A language and environment for statistical computing, (2018). <http://www.r-project.org/>.
- [33] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ Nanotubes: Synthesis and

- Applications, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939.
<https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- [34] M. Liao, H. Ma, D. Yu, H. Han, X. Xu, X. Zhu, Formation mechanism of anodic titanium oxide in mixed electrolytes, *Mater. Res. Bull.* 95 (2017) 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.041>.
- [35] R. Jin, M. Liao, T. Lin, S. Zhang, X. Shen, Y. Song, X. Zhu, Formation and evolution of anodic TiO₂ nanotube embryos, *Mater. Res. Express.* 4 (2017) 065008. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa72b1>.
- [36] S. Zhao, C. Li, T. Wei, C. Li, M. Yu, H. Cui, X. Zhu, A mathematical model for initiation and growth of anodic titania nanotube embryos under compact oxide layer, *Electrochem. Commun.* 91 (2018) 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.05.004>.
- [37] S.A. Shabalovskaya, G.C. Rondelli, A.L. Undisz, J.W. Anderegg, T.D. Burleigh, M.E. Rettenmayr, The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces, *Biomaterials.* 30 (2009) 3662–3671. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.03.034>.
- [38] N.T.C. Oliveira, J.F. Verdério, C. Bolfarini, Obtaining self-organized nanotubes on biomedical Ti-Mo alloys, *Electrochem. Commun.* 35 (2013) 139–141. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.08.019>.
- [39] S. Ozkan, A. Mazare, P. Schmuki, Critical parameters and factors in the formation of spaced TiO₂ nanotubes by self-organizing anodization, *Electrochim. Acta.* 268 (2018) 435–447. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.120>.

7 Considerações finais

Neste estudo, foram avaliadas comparativamente superfícies nanoestruturadas obtidas por anodização eletroquímica de substratos α -Ti e β -NiTi. Para tal, ambos tipos de substrato foram anodizados em modo potenciostático em eletrólitos de composição fixa determinada a partir da literatura disponível. Foram avaliadas características morfológicas das superfícies obtidas, bem como as curvas de densidade de corrente em função do tempo, sob diferentes níveis de tensão aplicadas aos processos. São apontadas as principais conclusões deste trabalho.

Os substratos de titânio puro e de NiTi foram caracterizados em etapa anterior ao desenvolvimento da metodologia proposta para atingir os objetivos centrais deste trabalho. Foi possível identificar em ambos substratos que marcas de processamento se faziam presentes. Para o titânio puro, os efeitos deste processamento eram menos proeminentes, uma vez que o material no estado de entrega não apresentava camadas de óxido espesso em sua superfície. Já para o substrato de NiTi, foi possível identificar uma camada espessa e descontínua de TiO_2 . Além disso, em análise da seção transversal da amostra pôde-se identificar a formação de fases ricas em níquel decorrentes da segregação deste elemento que ocorre ao passo que o titânio presente na superfície do material é oxidado durante etapas de processamento termomecânico do material. Para assegurar que o processo anódico ocorresse sobre a fase β -NiTi foi realizada a decapagem ácida dos substratos. A eficiência desta etapa de processamento químico foi avaliada por meio de microscopia eletrônica e difração de raios X, que evidenciaram a não existência das camadas de TiO_2 e compostos ricos em níquel na superfície do NiTi.

A anodização eletroquímica do titânio puro produziu, para todas as condições, nanoestruturas tubulares de titânia. Os nanotubos formados são auto-organizados e uniformemente distribuídos ao longo da superfície, sendo possível observar aglomerados com arranjo hexagonal. O potencial de anodização influencia diretamente os diâmetros dos nanotubos obtidos, que aumentam aproximadamente de forma linear com o aumento do

potencial até 25 V. O processamento a 45 V produziu diâmetro sensivelmente menor que o obtido a 25 V. A anodização a 60 V, contudo, produziu nanotubos cujos diâmetros não condizem com tal regra. Por ser uma condição mais agressiva de processamento, as hipóteses para explicar a diferença observada são a dissolução acelerada do topo dos nanotubos e/ou aquecimento do eletrólito devido a dissipação de calor por efeito Joule.

Os substratos de NiTi anodizados sob potencial de 5 V resultaram em estruturas nanotubulares uniformemente distribuídas na superfície do material. Contudo, da comparação com as amostras de titânio puro anodizadas em condições semelhantes é possível notar um menor grau de organização das nanoestruturas obtidas. O aumento do potencial de anodização promoveu a diminuição do grau de organização das nanoestruturas obtidas. É possível observar formações de aspecto tubular nas amostras obtidas sob potencial de 15 e 25 V, porém estas formações encontram-se espalhadas de forma desorganizada sobre uma matriz de óxido de aspecto esponjoso. As amostras de NiTi anodizadas a 45 e 60 V sofreram corrosão por pite, fato observado por microscopia e pela análise da curva de densidade de corrente destas amostras. Além disso, a única condição de anodização do NiTi que resultou em diferença significativa, sob nível de confiança de 0,95, foi a amostra anodizada a 25 V. As amostras de titânio puro e de NiTi possuíam diâmetro de nanotubos iguais quando analisado o mesmo potencial de anodização.

A análise da seção do filme anódico obtido a 25 V permitiu concluir que a camada de óxido obtida no substrato de NiTi possui espessura inferior à camada obtida no substrato de titânio puro. Também é possível notar que na amostra de titânio as nanoestruturas tubulares crescem de maneira alinhada e perpendicular ao substrato, característica que não é observada na amostra de NiTi. A interface metal/óxido do filme anódico em substrato de titânio apresenta formato de calotas esféricas que compõem a porção inferior de cada um dos tubos. A interface do filme obtido sobre o substrato de NiTi possui características de formação de calotas esféricas, contudo o nível de organização é menor. Assim, a hipótese de que havia deterioração da camada anódica durante o processo, sustentada pela elevação da densidade de corrente após 3000 s de anodização, foi testada com a análise de superfícies obtidas em menor tempo de anodização. Foi possível identificar que há for-

mação de ilhas de morfologia nanotubular espalhadas em uma matriz de óxido de aspecto esponjoso.

Por fim, este trabalho permitiu concluir que é possível a anodização de substrato de NiTi com objetivo de obter superfícies nanoestruturadas de titânia de morfologia tubular. O mecanismo de crescimento da camada anódica é semelhante em ambos os casos, porém a fase β -NiTi é mais reativa que o α -Ti e, portanto, as condições de anodização para produção de nanotubos de titânia em NiTi devem ser mais brandas quando comparadas às possíveis condições utilizadas para o titânio puro.

Referências

- 1 ELAHINIA, M. H.; HASHEMI, M.; TABESH, M.; BHADURI, S. B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. *Progress in Materials Science*, Pergamon, v. 57, n. 5, p. 911–946, 6 2012.
- 2 KUSY, R. P. *A review of contemporary archwires: Their properties and characteristics*. 1997, 197–208 p.
- 3 ACOSTA, E. C. P.; RESENDE, P. D.; PEIXOTO, I. F. d. C.; PEREIRA, . S. J.; BUONO, V. T. L.; BAHIA, M. G. d. A. Influence of Cyclic Flexural Deformation on the Torsional Resistance of Controlled Memory and Conventional Nickel-titanium Instruments. *Journal of Endodontics*, v. 43, n. 4, p. 613–618, 4 2017.
- 4 SANTOS, L. d. A.; RESENDE, P. D.; BAHIA, M. G. d. A.; BUONO, V. T. L. Effects of R-Phase on Mechanical Responses of a Nickel-Titanium Endodontic Instrument: Structural Characterization and Finite Element Analysis. *The Scientific World Journal*, v. 2016, p. 1–11, 2016.
- 5 OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of TiNi-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 5, p. 511–678, 7 2005.
- 6 NISHIDA, M.; WAYMAN, C. M.; HONMA, T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 17, n. 9, p. 1505–1515, 9 1986.
- 7 HARA, T.; OHBA, T.; OKUNISHI, E.; OTSUKA, K. *Structural Study of R-Phase in Ti-50.23 at.%Ni and Ti-47.75 at.%Ni-1.50 at.%Fe Alloys*. 1997, 11–17 p.
- 8 PETRINI, L.; MIGLIAVACCA, F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. *Journal of Metallurgy*, v. 2011, n. Figure 1, p. 1–15, 2011.
- 9 SANTORO, M.; NICOLAY, O. F.; CANGIALOSI, T. J. Pseudoelasticity and thermoelasticity of nickel-titanium alloys: a clinically oriented review. Part I: Temperature transitional ranges. *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics : official publication of the American Association of Orthodontists, its constituent societies, and the American Board of Orthodontics*, v. 119, n. 6, p. 587–93, 6 2001.
- 10 PEREIRA, E. S.; GOMES, R. O.; LEROY, A. M.; SINGH, R.; PETERS, O. A.; BAHIA, M. G.; BUONO, V. T. Mechanical behavior of M-Wire and conventional NiTi wire used to manufacture rotary endodontic instruments. *Dental Materials*, v. 29, n. 12, 2013.
- 11 NAKAGAWA, R. K.; ALVES, J. L.; BUONO, V. T.; BAHIA, M. G. Flexibility and torsional behaviour of rotary nickel-titanium PathFile, RaCe ISO 10, Scout RaCe and stainless steel K-File hand instruments. *International Endodontic Journal*, v. 47, n. 3, p. 290–297, 2014.
- 12 WADOOD, A. Brief overview on nitinol as biomaterial. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2016, 2016.

- 13 SANUSI, K. O.; AYODELE, O. L.; KHAN, M. T. A concise review of the applications of NiTi shape-memory alloys in composite materials. *South African Journal of Science*, v. 110, n. 7, p. 22–27, 2014.
- 14 CIPRIANO, A. F.; MILLER, C.; LIU, H. Anodic Growth and Biomedical Applications of TiO₂ Nanotubes. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, v. 10, n. 10, p. 2977–3003, 10 2014.
- 15 DENKHAUS, E.; SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, v. 42, n. 1, p. 35–56, 4 2002.
- 16 SHABALOVSKAYA, S. A.; RONDELLI, G. C.; UNDISZ, A. L.; ANDEREGG, J. W.; BURLEIGH, T. D.; RETTENMAYR, M. E. The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces. *Biomaterials*, Elsevier, v. 30, n. 22, p. 3662–3671, 8 2009.
- 17 RONDELLI, G.; VICENTINI, B. Evaluation by electrochemical tests of the passive film stability of equiatomic Ni-Ti alloy also in presence of stress-induced martensite. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 51, n. 1, p. 47–54, 7 2000.
- 18 ARMITAGE, D.; GRANT, D. Characterization of surface-modified nickel titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 349, n. 1-2, p. 89–97, 2003.
- 19 ZHOU, Y.; ZHANG, J.; FAN, G.; DING, X.; SUN, J.; REN, X.; OTSUKA, K. Origin of 2-stage R-phase transformation in low-temperature aged Ni-rich TiNi alloys. *Acta Materialia*, v. 53, n. 20, p. 5365–5377, 12 2005.
- 20 FIRSTOV, G. S.; VITCHEV, R. G.; KUMAR, H.; BLANPAIN, B.; HUMBEECK, J. V. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*, v. 23, n. 24, p. 4863–4871, 2002.
- 21 CZARNOWSKA, E.; BOROWSKI, T.; SOWIŃSKA, A.; LELAŃTKO, J.; OLEKSIK, J.; KAMIŃSKI, J.; TARNOWSKI, M.; WIERZCHOŃ, T. Structure and properties of nitrated surface layer produced on NiTi shape memory alloy by low temperature plasma nitriding. *Applied Surface Science*, v. 334, p. 24–31, 4 2015.
- 22 MAN, H. C.; ZHANG, S.; CHENG, F. T.; GUO, X. In situ formation of a TiN/Ti metal matrix composite gradient coating on NiTi by laser cladding and nitriding. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 16-17, p. 4961–4966, 2006.
- 23 VOKOUN, D.; RACEK, J.; KADERÁVEK, L.; KEI, C. C.; YU, Y. S.; KLIMŠA, L.; ŠITTNER, P. Atomic Layer-Deposited TiO₂ Coatings on NiTi Surface. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 27, n. 2, p. 572–579, 2018.
- 24 AUN, D. P.; HOUMARD, M.; MERMOUX, M.; LATU-ROMAIN, L.; JOUD, J.-C.; BERTHOMÉ, G.; BUONO, V. T. L. Development of a flexible nanocomposite TiO₂ film as a protective coating for bioapplications of superelastic NiTi alloys. *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., v. 375, p. 42–49, 7 2016.
- 25 AUN, D. P.; PEIXOTO, I. F. D. C.; HOUMARD, M.; BUONO, V. T. L. Enhancement of NiTi superelastic endodontic instruments by TiO₂ coating. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier B.V., v. 68, p. 675–680, 11 2016.

- 26 LOPES, N. I. A.; FREIRE, N. H. J.; RESENDE, P. D.; SANTOS, L. A.; BUONO, V. T. L. Electrochemical deposition and characterization of ZrO₂ ceramic nanocoatings on superelastic NiTi alloy. *Applied Surface Science*, v. 450, p. 21–30, 8 2018.
- 27 LOPES, N. I. d. A.; SILVA, L. . d. O.; SANTOS, L. d. A.; BUONO, V. T. L. Surface Characterization of NiTi Superelastic and Shape Memory Alloys After Electrolytic Polishing. *Materials Research*, v. 20, n. November, p. 1–8, 2017.
- 28 LOPES, N. I. d. A.; SANTOS, L. de A.; BUONO, V. T. L. Mechanical Properties of Nanoceramic Zirconia Coatings on NiTi Orthodontic Wires. *Advances in Science and Technology*, v. 97, n. October, p. 147–152, 2016.
- 29 LOSIC, D.; AW, M. S.; SANTOS, A.; GULATI, K.; BARIANA, M. Titania nanotube arrays for local drug delivery: recent advances and perspectives. *Expert Opinion on Drug Delivery*, Informa UK, Ltd., v. 12, n. 1, p. 103–127, 1 2015.
- 30 FENG, W.; GENG, Z.; LI, Z.; CUI, Z.; ZHU, S.; LIANG, Y.; LIU, Y.; WANG, R.; YANG, X. Controlled release behaviour and antibacterial effects of antibiotic-loaded titania nanotubes. *Materials Science and Engineering C*, Elsevier B.V., v. 62, p. 105–112, 2016.
- 31 AW, M. S.; LOSIC, D. Ultrasound enhanced release of therapeutics from drug-releasing implants based on titania nanotube arrays. *International Journal of Pharmaceutics*, Elsevier B.V., v. 443, n. 1-2, p. 154–162, 2013.
- 32 LIU, N.; LEE, K.; SCHMUKI, P. Small diameter TiO₂ nanotubes vs. nanopores in dye sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, v. 15, n. 1, p. 1–4, 2 2012.
- 33 MATSUDA, A.; SREEKANTAN, S.; KRENGVIRAT, W. Well-aligned TiO₂ nanotube arrays for energy-related applications under solar irradiation. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 1, n. 3, p. 203–219, 9 2013.
- 34 GALSTYAN, V.; COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G. TiO₂ Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties. *Sensors*, v. 13, n. 11, p. 14813–14838, 10 2013.
- 35 HANG, R.; LIU, Y.; GAO, A.; BAI, L.; HUANG, X.; ZHANG, X.; LIN, N.; TANG, B.; CHU, P. K. Highly ordered Ni-Ti-O nanotubes for non-enzymatic glucose detection. *Materials Science and Engineering C*, Elsevier B.V., v. 51, p. 37–42, 2015.
- 36 ZULKIFLI, M. A.; BASHIROM, N.; KIAN, T. W.; KAWAMURA, G.; MATSUDA, A.; LOCKMAN, Z. Rapid TiO₂ Nanotubes Formation in Aged Electrolyte and Their Application as Photocatalysts for Cr(VI) Reduction under Visible Light. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, v. 17, n. 6, p. 1106–1110, 2018.
- 37 GONG, D.; GRIMES, C. a.; VARGHESE, O. K.; HU, W.; SINGH, R. S.; CHEN, Z.; DICKEY, E. C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, v. 16, n. 12, p. 3331–3334, 12 2001.
- 38 ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 3 2011.

- 39 ZWILLING, V.; DARQUE-CERETTI, E.; BOUTRY-FORVEILLE, A.; DAVID, D.; PERRIN, M. Y.; AUCOUTURIER, M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*, v. 27, n. 7, p. 629–637, 7 1999.
- 40 MACAK, J. M.; SIROTKA, K.; SCHMUKI, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 50, n. 18, p. 3679–3684, 2005.
- 41 MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 3, p. 1258–1264, 2006.
- 42 JIN, R.; LIAO, M.; LIN, T.; ZHANG, S.; SHEN, X.; SONG, Y.; ZHU, X. Formation and evolution of anodic TiO₂ nanotube embryos. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 4, n. 6, p. 065008, 6 2017.
- 43 SOPHA, H.; JÄGER, A.; KNOTEK, P.; TESAŘ, K.; JAROSOVA, M.; MACAK, J. M. Self-organized Anodic TiO₂ Nanotube Layers: Influence of the Ti substrate on Nanotube Growth and Dimensions. *Electrochimica Acta*, v. 190, p. 744–752, 2 2016.
- 44 SOPHA, H.; HROMADKO, L.; NECHVILOVA, K.; MACAK, J. M. Effect of electrolyte age and potential changes on the morphology of TiO₂nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier B.V., v. 759, p. 122–128, 2015.
- 45 GULATI, K.; SANTOS, A.; FINDLAY, D.; LOSIC, D. Optimizing anodization conditions for the growth of titania nanotubes on curved surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 28, p. 16033–16045, 2015.
- 46 NASIRPOURI, F.; YOUSEFI, I.; MOSLEHIFARD, E.; KHALIL-ALLAFI, J. Tuning surface morphology and crystallinity of anodic TiO₂nanotubes and their response to biomimetic bone growth for implant applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 315, p. 163–171, 2017.
- 47 GHANI, T.; MUJAHID, M.; MEHMOOD, M.; ZHANG, G. Fabrication of self-branched TiO₂ nanotubes by anodization method, ordering and crystallinity. *Journal of Porous Materials*, n. 0123456789, 6 2018.
- 48 BERGER, S.; KUNZE, J.; SCHMUKI, P.; LECLERE, D.; VALOTA, A. T.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. A lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO₂-nanotubes. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 24, p. 5942–5948, 2009.
- 49 LIANG, Y.; YANG, X.; CUI, Z.; ZHU, S. Effect of TiO₂ Nanotube Morphology on the Formation of Apatite Layer in Simulated Body Fluid. *Current Nanoscience*, v. 6, n. 3, p. 256–261, 6 2010.
- 50 GULATI, K.; RAMAKRISHNAN, S.; AW, M. S.; ATKINS, G. J.; FINDLAY, D. M.; LOSIC, D. Biocompatible polymer coating of titania nanotube arrays for improved drug elution and osteoblast adhesion. *Acta biomaterialia*, Acta Materialia Inc., v. 8, n. 1, p. 449–56, 2012.

- 51 KRENGVIRAT, W.; SREEKANTAN, S.; NOOR, A.-F. M.; NEGISHI, N.; KAWAMURA, G.; MUTO, H.; MATSUDA, A. Low-temperature crystallization of TiO₂ nanotube arrays via hot water treatment and their photocatalytic properties under visible-light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 137, n. 3, p. 991–998, 1 2013.
- 52 PARCHAROEN, Y.; KAJITVICHYANUKUL, P.; SIRIVISOOT, S.; TERMSUKSAWAD, P. Hydroxyapatite electrodeposition on anodized titanium nanotubes for orthopedic applications. *Applied Surface Science*, v. 311, p. 54–61, 2014.
- 53 JAROSZ, M.; KAPUSTA-KOŁODZIEJ, J.; JASKUŁA, M.; SULKA, G. D. Effect of different polishing methods on anodic titanium dioxide formation. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2015, 2015.
- 54 BORTOLAN, C. C.; CAMPANELLI, L. C.; BOLFARINI, C.; OLIVEIRA, N. T. C. Fatigue strength of Ti-6Al-4V alloy with surface modified by TiO₂nanotubes formation. *Materials Letters*, v. 177, p. 46–49, 2016.
- 55 COSTA, J. D.; QUITÉRIO, P.; APOLINÁRIO, A.; SOUSA, C. T.; AZEVEDO, J.; VENTURA, J.; ANDRADE, L.; MENDES, A.; ARAÚJO, J. P. The effect of electrolyte re-utilization in the growth rate and morphology of TiO₂ nanotubes. *Materials Letters*, v. 171, p. 224–227, 5 2016.
- 56 LU, H.; FAN, H.; JIN, R.; CHONG, B.; SHEN, X.; YAN, S.; ZHU, X. Formation and Morphology Evolution of Anodic TiO₂Nanotubes under Negative Pressure. *Electrochimica Acta*, v. 215, p. 380–387, 2016.
- 57 ROGUSKA, A.; PISAREK, M.; BELCARZ, A.; MARCON, L.; HOLDYNSKI, M.; ANDRZEJCZUK, M.; JANIK-CZACHOR, M. Improvement of the bio-functional properties of TiO₂ nanotubes. *Applied Surface Science*, v. 388, n. Part B, p. 775–785, 2016.
- 58 ALVES, S. A.; PATEL, S. B.; SUKOTJO, C.; MATHEW, M. T.; FILHO, P. N.; CELIS, J.-P. P.; ROCHA, L. A.; SHOKUHFAR, T. Synthesis of calcium-phosphorous doped TiO₂ nanotubes by anodization and reverse polarization: A promising strategy for an efficient biofunctional implant surface. *Applied Surface Science*, North-Holland, v. 399, p. 682–701, 3 2017.
- 59 CHEN, Y.; LU, H.; FAN, H.; JIN, R.; LIN, T.; ZHU, X. Approach to inhibit the ribs forming around anodic TiO₂nanotubes. *Materials Letters*, v. 214, p. 261–263, 2018.
- 60 GHANI, T.; MUJAHID, M.; MEHMOOD, M.; ZHANG, G. Fabrication of self-branched TiO₂ nanotubes by anodization method, ordering and crystallinity. *Journal of Porous Materials*, Springer US, v. 0, n. 0, p. 1–11, 6 2018.
- 61 MOHAJERNIA, S.; HEJAZI, S.; ANDRYSKOVA, P.; ZOPPELLARO, G.; TOMANEK, O.; ZBORIL, R.; SCHMUKI, P. Conductive Cu doped TiO₂ nanotubes for enhanced photoelectrochemical methanol oxidation and concomitant hydrogen generation. *ChemElectroChem*, 2 2019.
- 62 LIU, Q.; DING, D.; NING, C. Anodic fabrication of Ti-Ni-O nanotube arrays on shape memory alloy. *Materials*, v. 7, n. 4, p. 3262–3273, 2014.
- 63 HUAN, Z.; FRATILA-APACHITEI, L. E.; APACHITEI, I.; DUSZCZYK, J. Synthesis and characterization of hybrid micro/nano-structured NiTi surfaces by a combination of etching and anodizing. *Nanotechnology*, v. 25, n. 5, p. 055602, 2014.

- 64 HANG, R.; LIU, Y.; LIU, S.; BAI, L.; GAO, A.; ZHANG, X.; HUANG, X.; TANG, B.; CHU, P. K. Size-dependent corrosion behavior and cytocompatibility of Ni-Ti-O nanotubes prepared by anodization of biomedical NiTi alloy. *Corrosion Science*, Elsevier Ltd, v. 103, p. 173–180, 2015.
- 65 HANG, R.; ZONG, M.; BAI, L.; GAO, A.; LIU, Y.; ZHANG, X.; HUANG, X.; TANG, B.; CHU, P. K. Anodic growth of ultra-long Ni-Ti-O nanopores. *Electrochemistry Communications*, Elsevier B.V., v. 71, p. 28–32, 2016.
- 66 HANG, R.; ZHAO, Y.; BAI, L.; LIU, Y.; GAO, A.; ZHANG, X.; HUANG, X.; TANG, B.; CHU, P. K. Fabrication of irregular-layer-free and diameter-tunable NiTiO nanopores by anodization of NiTi alloy. *Electrochemistry Communications*, Elsevier B.V., v. 76, p. 10–14, 2017.
- 67 LIU, Y.; REN, Z.; BAI, L.; ZONG, M.; GAO, A.; HANG, R.; JIA, H.; TANG, B.; CHU, P. K. Relationship between Ni release and cytocompatibility of Ni-Ti-O nanotubes prepared on biomedical NiTi alloy. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 123, n. August 2016, p. 209–216, 2017.
- 68 FRANCO, F. D.; ZAFFORA, A.; SANTAMARIA, M.; QUARTO, F. D.; MATERIALS, E. Anodization and Anodic Oxides. In: WANDEL, K. (Ed.). *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. [S.l.: s.n.], 2018. cap. Anodization, p. 26–40. ISBN 9780128097397.
- 69 CABRERA, N.; MOTT, N. F. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, v. 12, n. 1, p. 163–184, 1949.
- 70 GARCIA-VERGARA, S. J.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; HABAZAKI, H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 2, p. 681–687, 2006. ISSN 00134686.
- 71 VANHUMBEECK, J. F.; PROOST, J. On the contribution of electrostriction to charge-induced stresses in anodic oxide films. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 21, p. 6165–6172, 2008. ISSN 00134686.
- 72 LIAO, M.; MA, H.; YU, D.; HAN, H.; XU, X.; ZHU, X. Formation mechanism of anodic titanium oxide in mixed electrolytes. *Materials Research Bulletin*, v. 95, n. August, p. 539–545, 2017.
- 73 ZHAO, S.; LI, C.; WEI, T.; LI, C.; YU, M.; CUI, H.; ZHU, X. A mathematical model for initiation and growth of anodic titania nanotube embryos under compact oxide layer. *Electrochemistry Communications*, v. 91, n. March, p. 60–65, 2018.
- 74 OKAZAKI, S.; OHASHI, 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*, v. 52, n. 9R, p. 098002, 9 2013.

APÊNDICE A – Curvas densidade de corrente em função do tempo de anodização

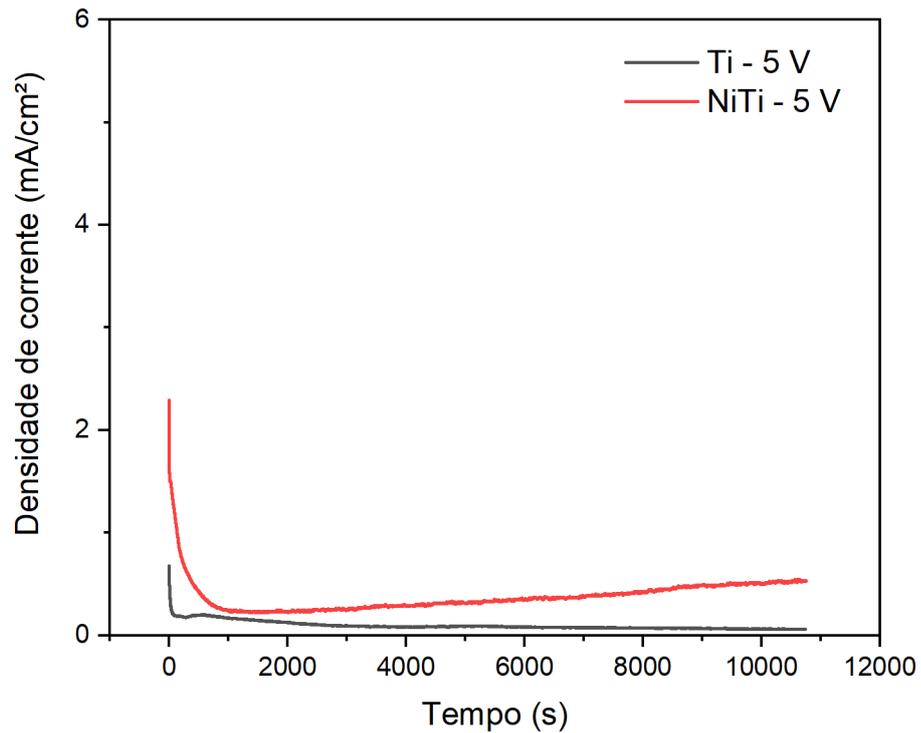


Figura A.1 – Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 5 V para substratos de Ti e NiTi.

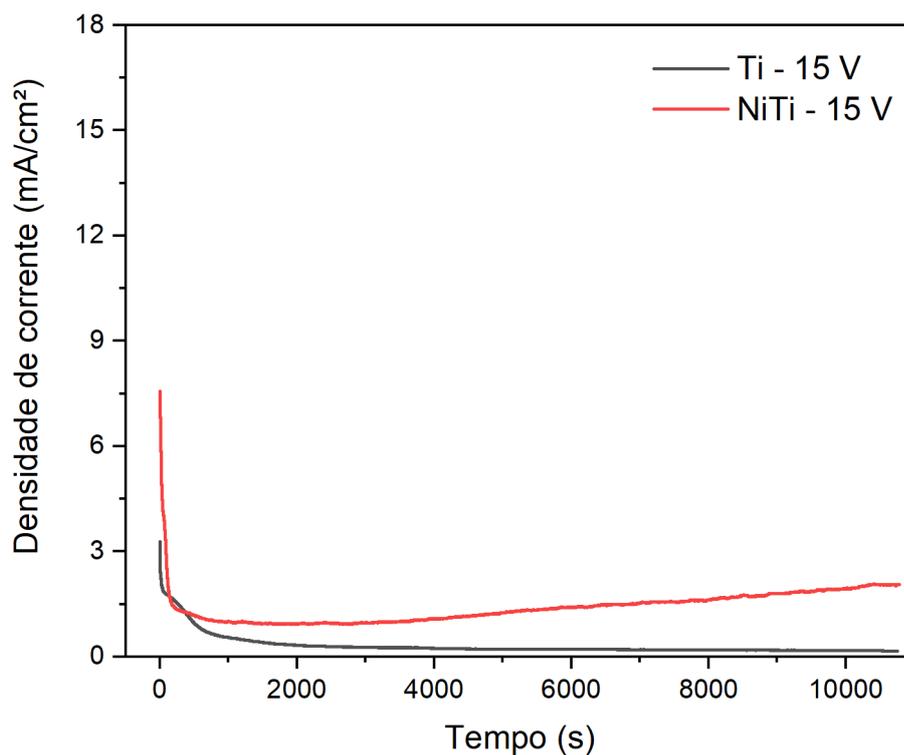


Figura A.2 – Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 15 V para substratos de Ti e NiTi.

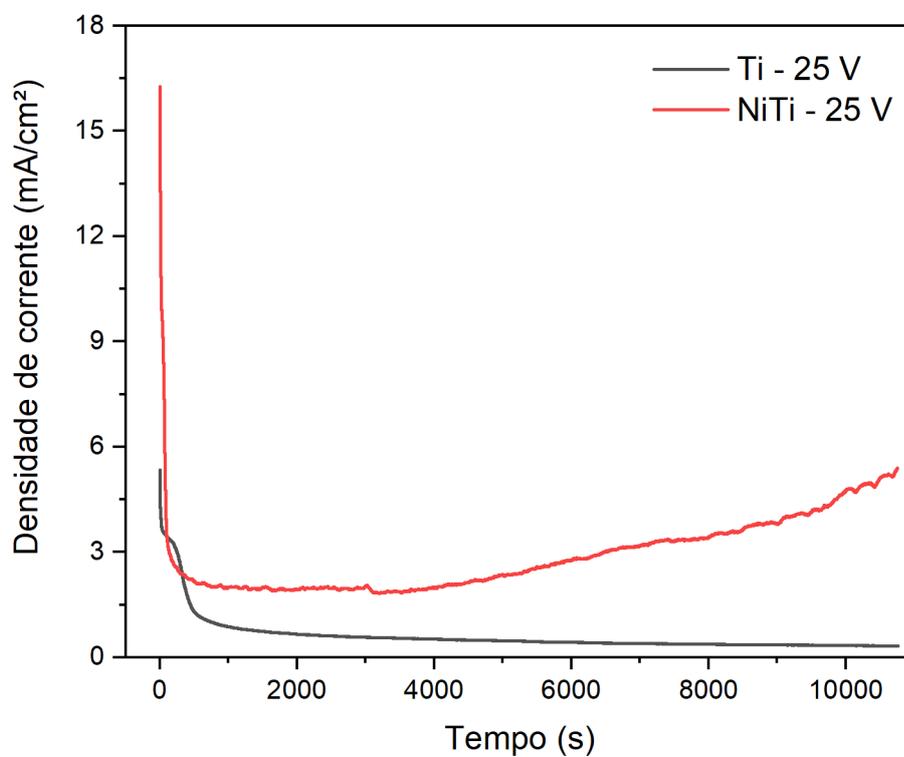


Figura A.3 – Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 25 V para substratos de Ti e NiTi.

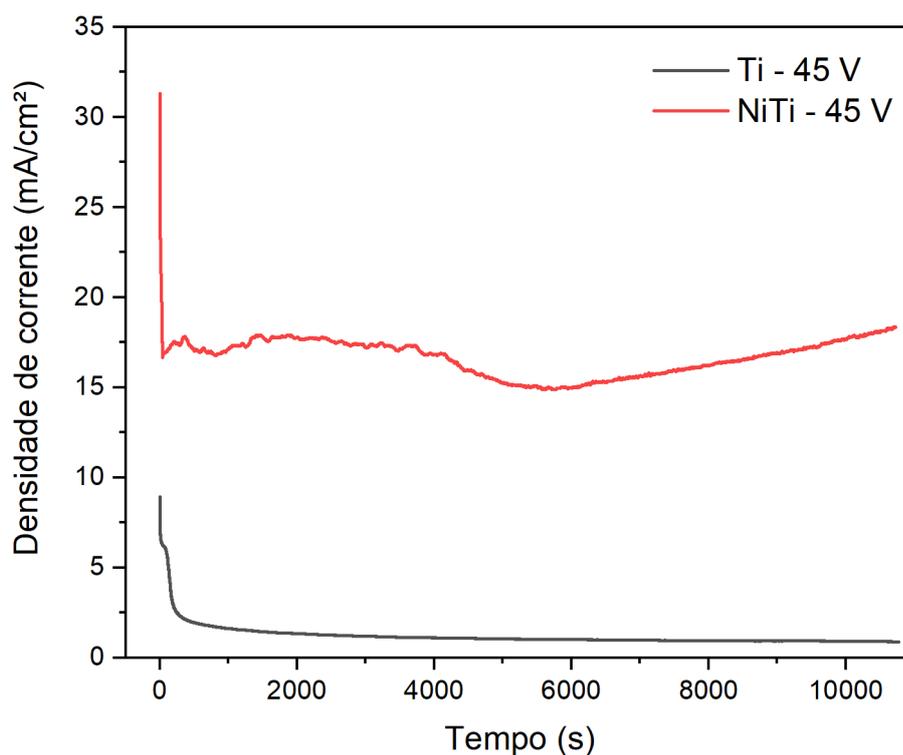


Figura A.4 – Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 45 V para substratos de Ti e NiTi.

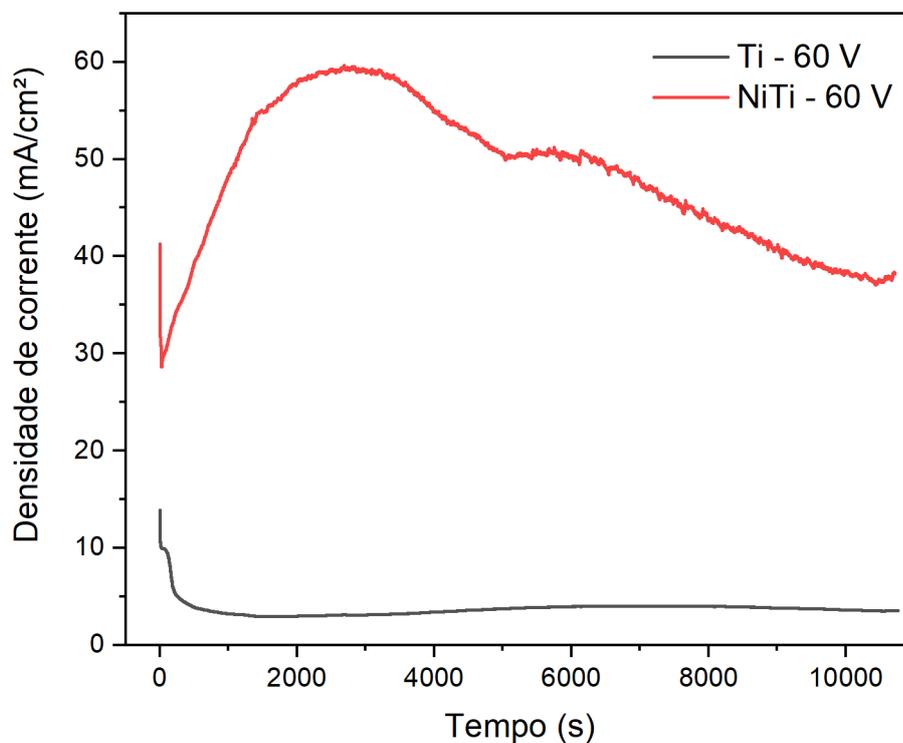


Figura A.5 – Curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização para o potencial de 60 V para substratos de Ti e NiTi.

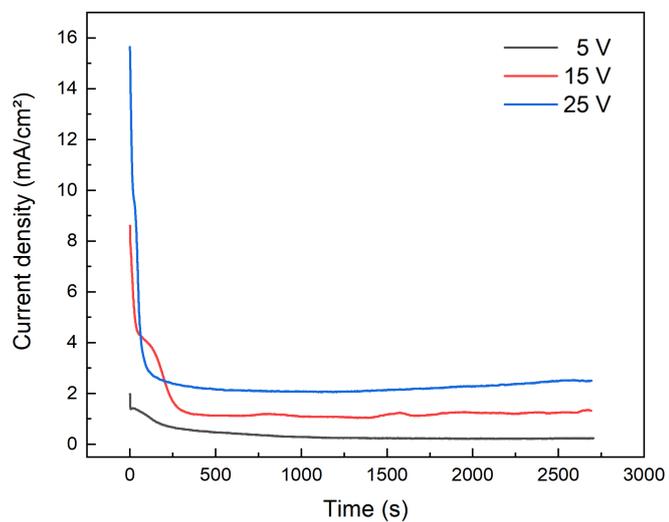


Figura A.6 – Curvas de densidade de corrente em função do tempo de anodização de duração de 45 minutos do substrato de NiTi.

APÊNDICE B – Filmes anódicos obtidos no substrato de Ti

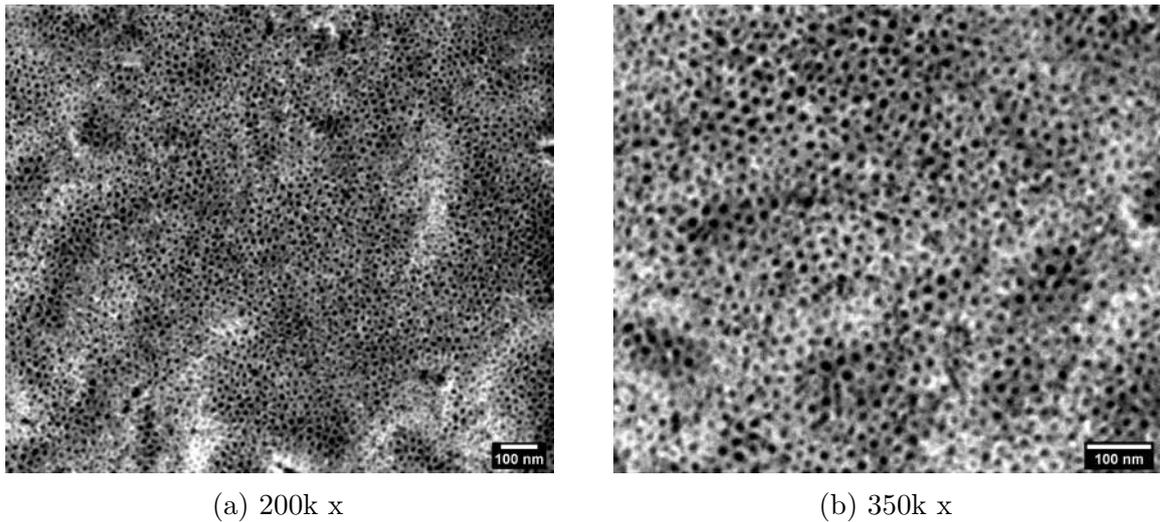


Figura B.1 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do titânio sob potencial de 5 V por 3h.

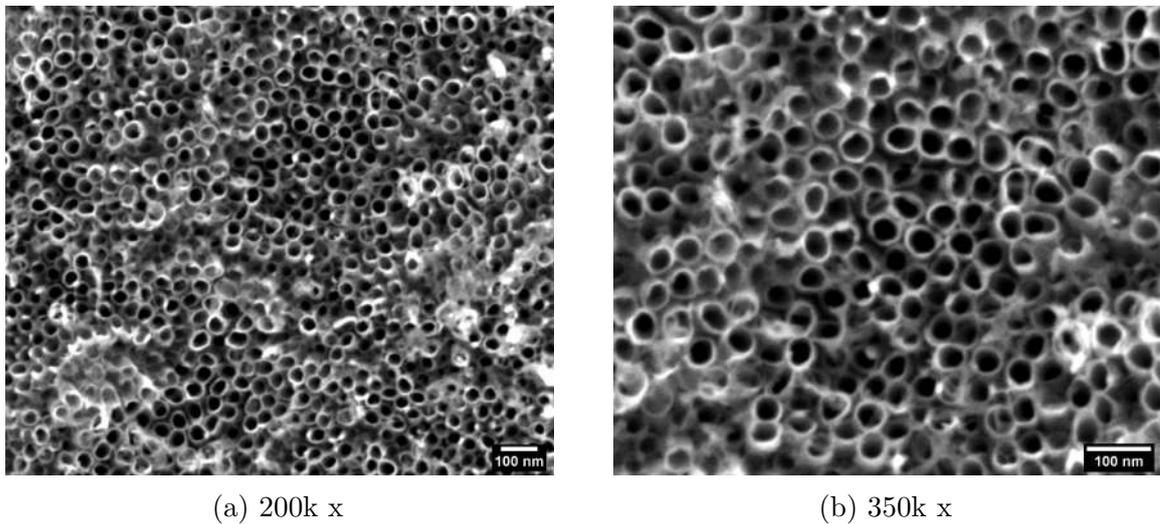
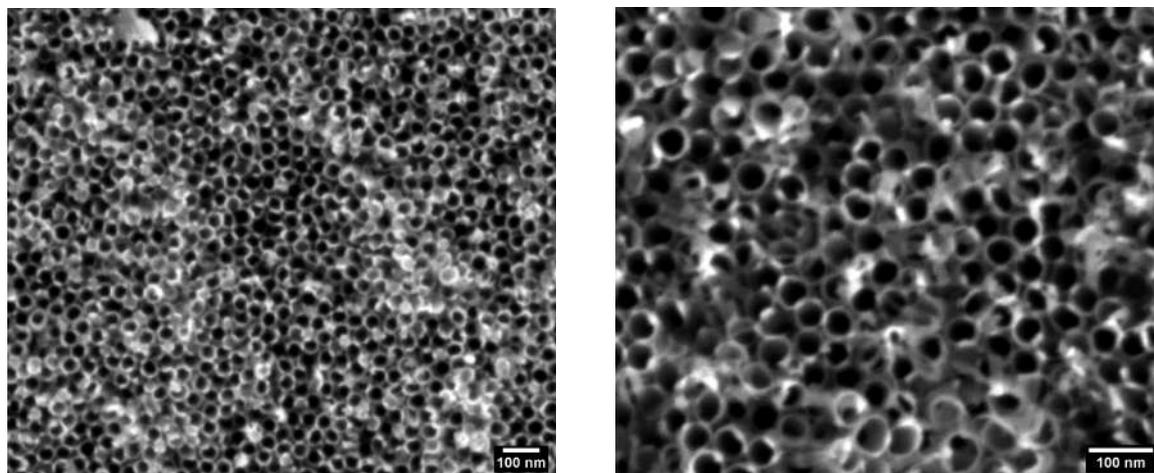


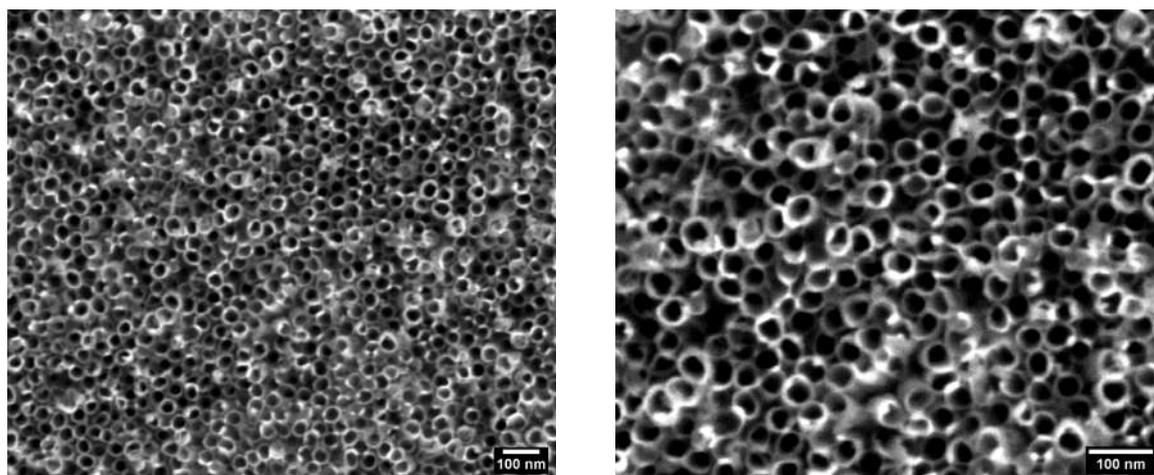
Figura B.2 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do titânio sob potencial de 15 V por 3h.



(a) 200k x

(b) 350k x

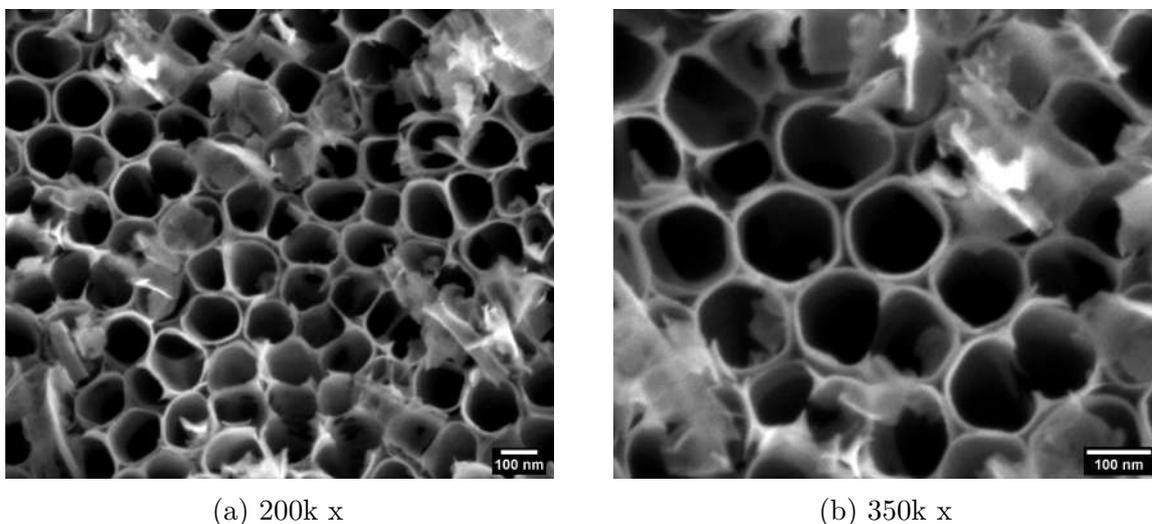
Figura B.3 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do titânio sob potencial de 25 V por 3h.



(a) 200k x

(b) 350k x

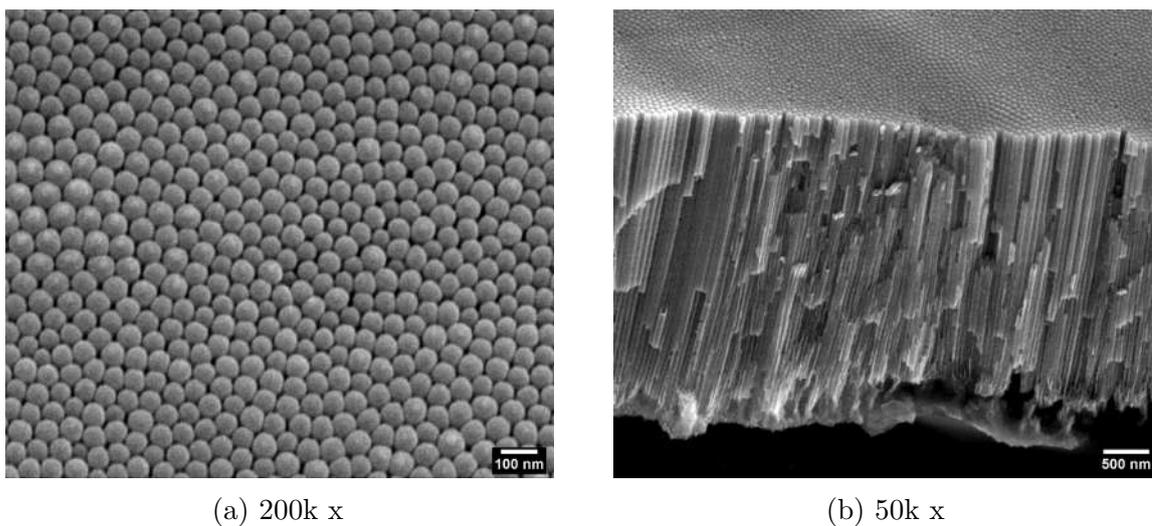
Figura B.4 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do titânio sob potencial de 45 V por 3h.



(a) 200k x

(b) 350k x

Figura B.5 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do titânio sob potencial de 60 V por 3h.



(a) 200k x

(b) 50k x

Figura B.6 – Amostra de titânio anodizada a 25 V por 3h. (a) Vista da interface metal/óxido do filme anódico. (b) Vista lateral do filme anódico.

APÊNDICE C – Filmes anódicos obtidos nos substratos de NiTi

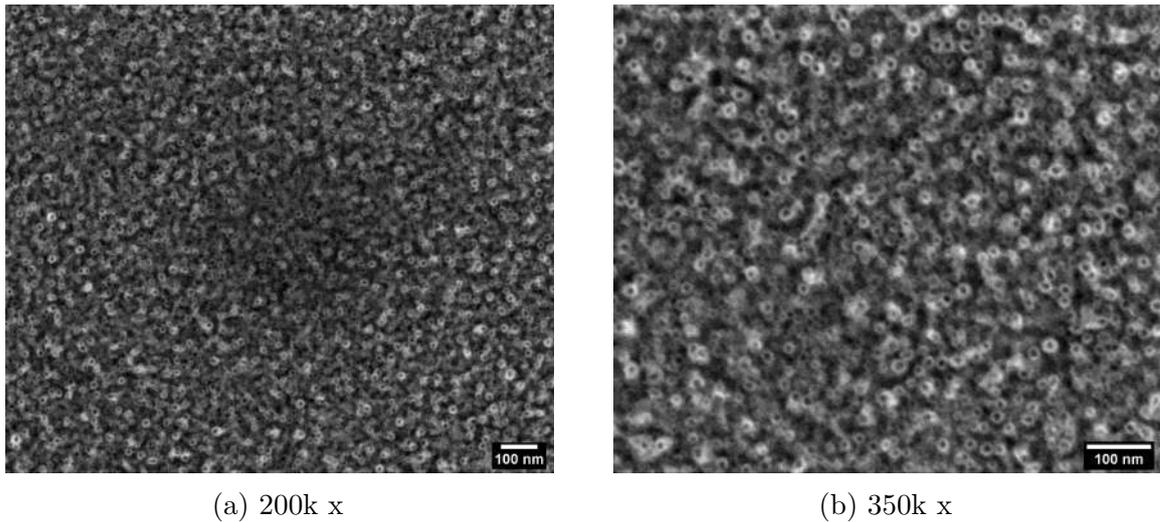


Figura C.1 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 5 V por 3h.

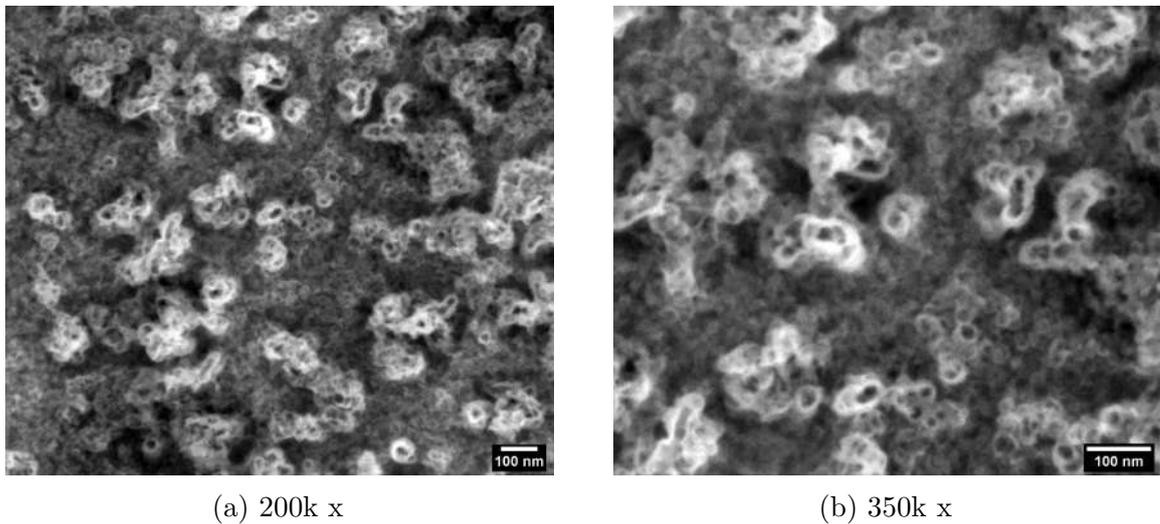
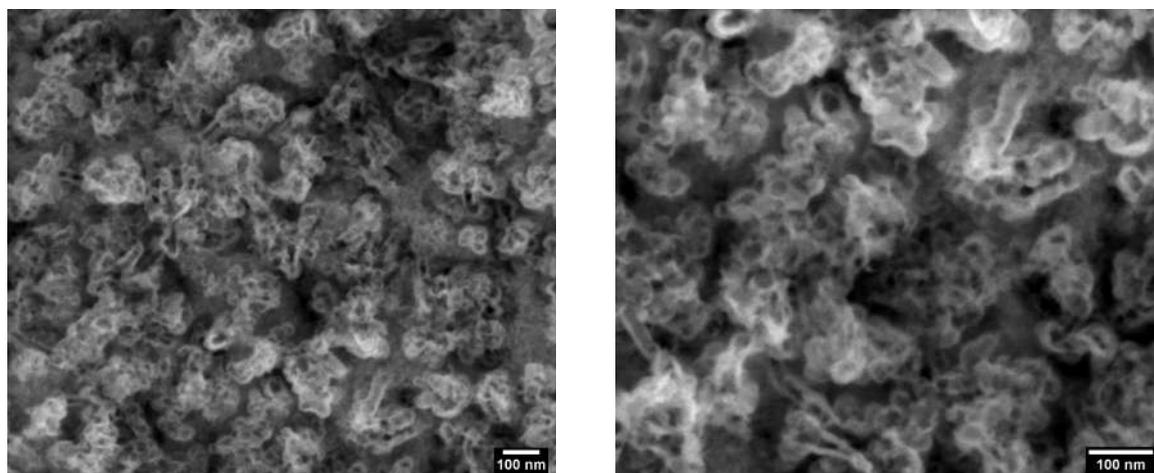


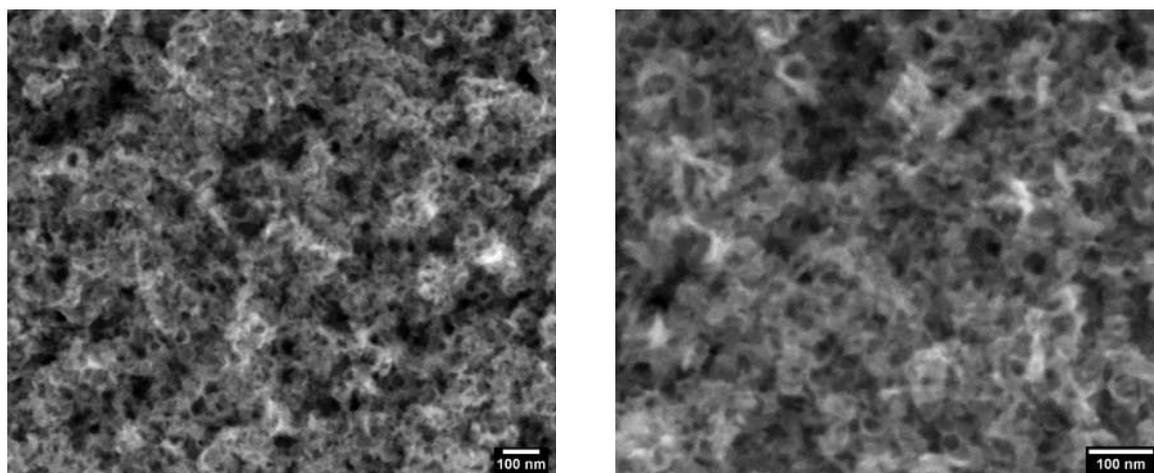
Figura C.2 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 15 V por 3h.



(a) 200k x

(b) 350k x

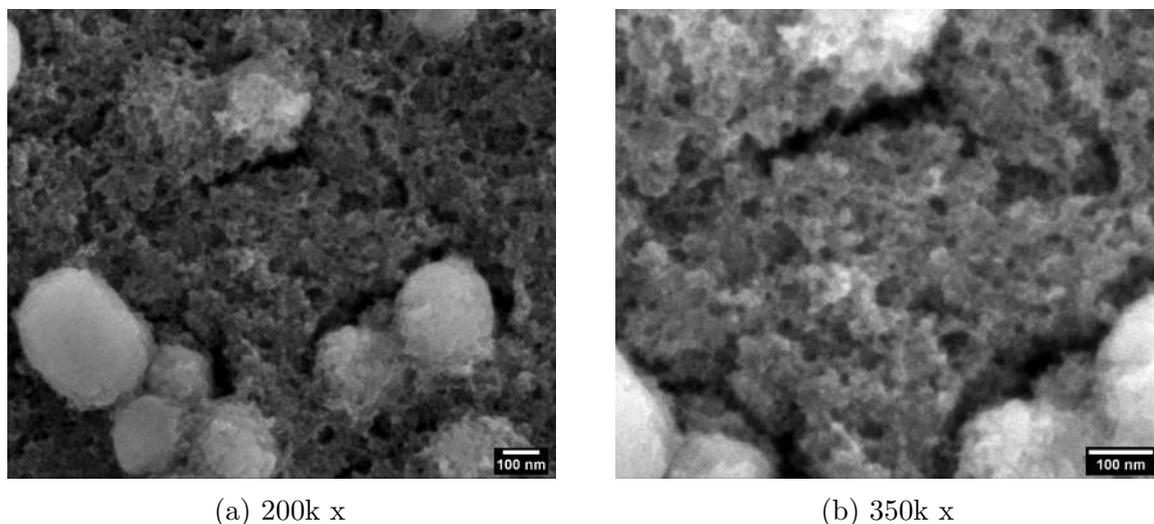
Figura C.3 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 25 V por 3h.



(a) 200k x

(b) 350k x

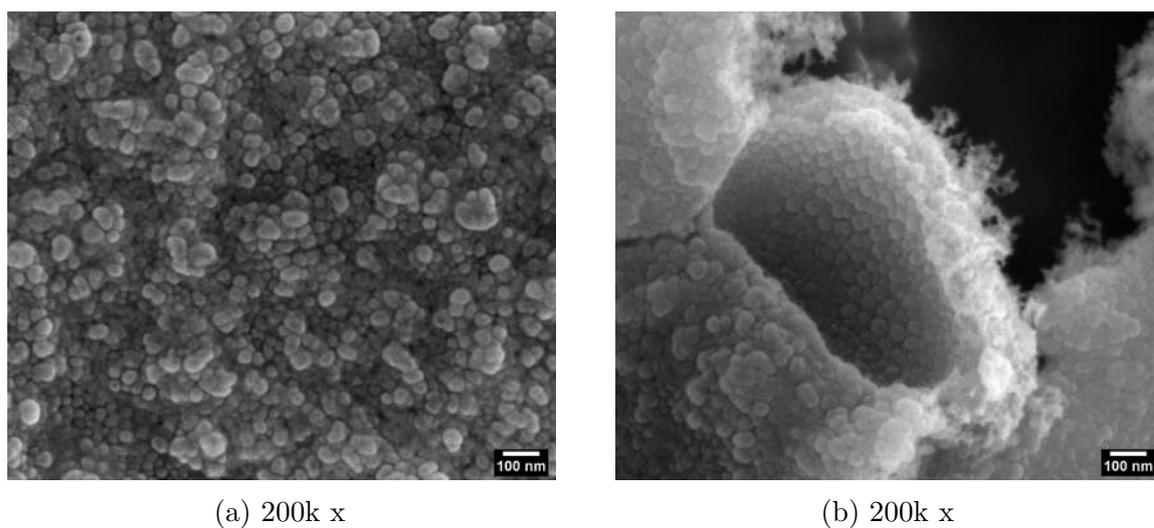
Figura C.4 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 45 V por 3h.



(a) 200k x

(b) 350k x

Figura C.5 – Superfície obtida por anodização eletroquímica do NiTi sob potencial de 60 V por 3h.



(a) 200k x

(b) 200k x

Figura C.6 – Amostra de NiTi anodizada a 25 V por 3h. (a) Vista da interface metal/óxido do filme anódico. (b) Vista lateral do filme anódico.

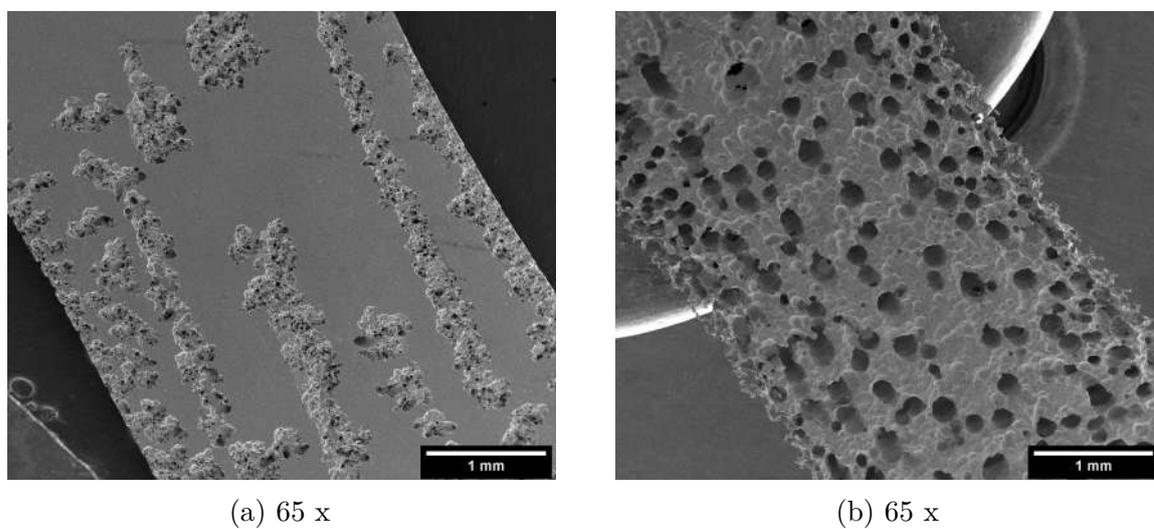


Figura C.7 – Aspecto geral das amostras de NiTi anodizadas por 3h a (a) 45 V e (b) 60 V.

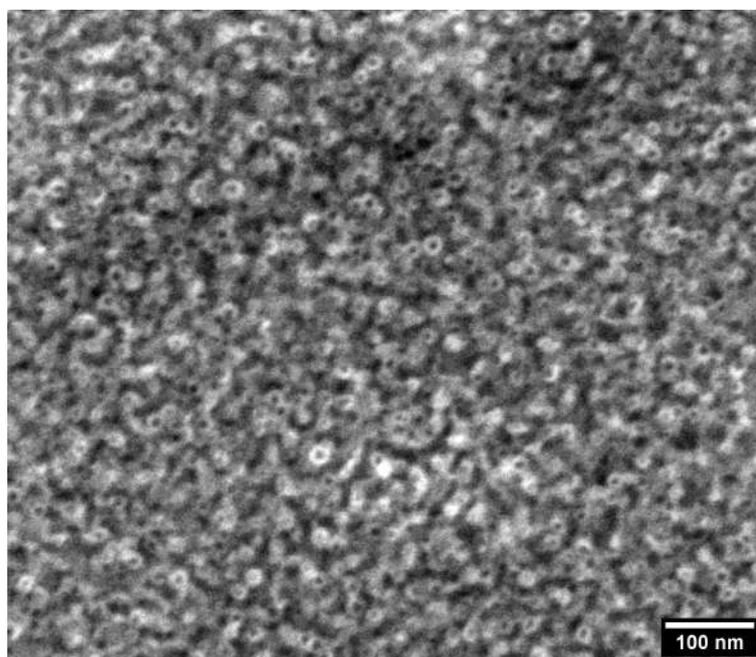
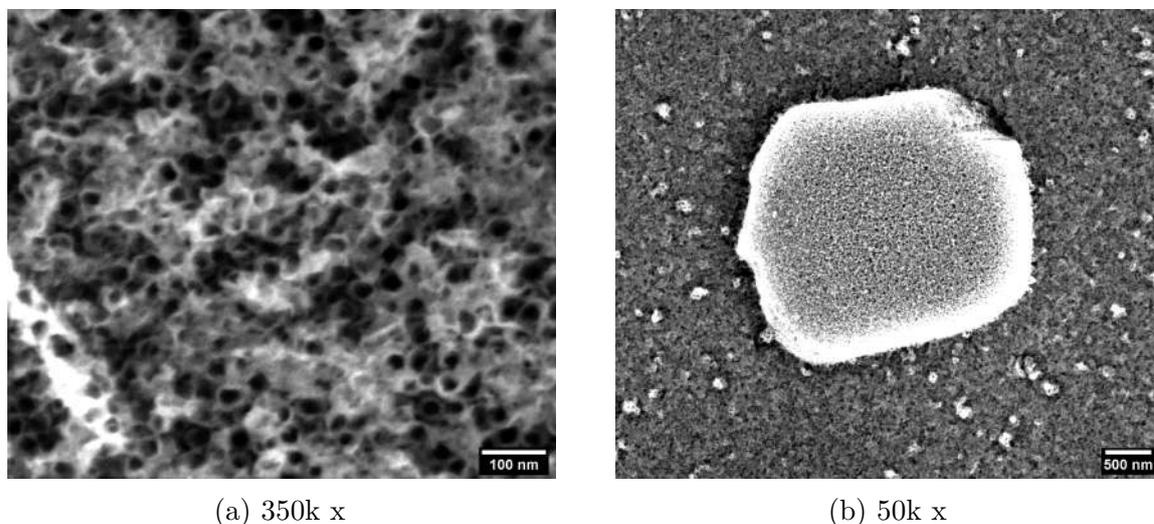


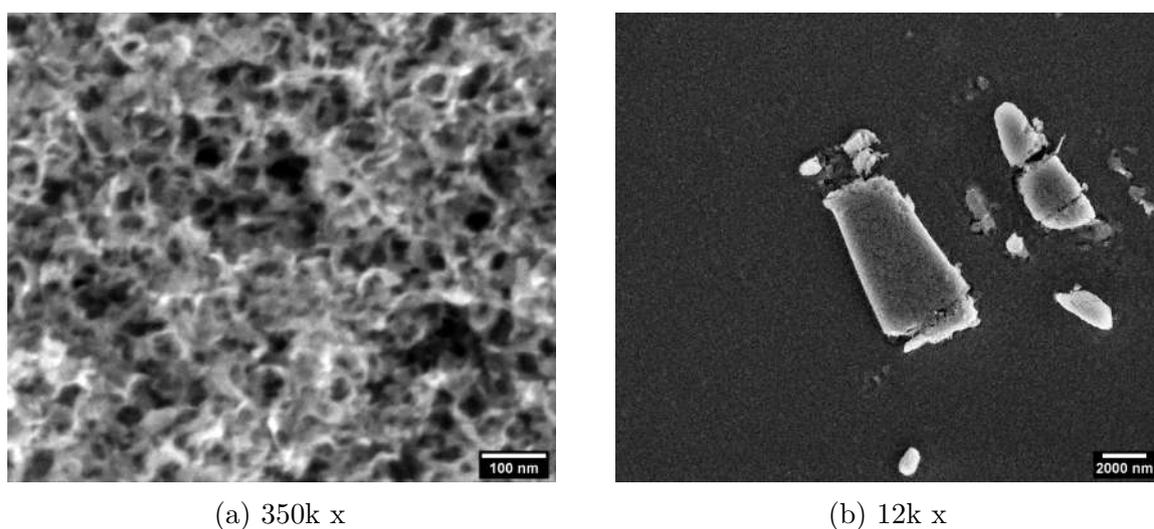
Figura C.8 – Superfície do substrato de NiTi anodizado por 45 minutos sob potencial de 5 V.



(a) 350k x

(b) 50k x

Figura C.9 – Nanotubos de titânia obtidos em amostras de NiTi anodizadas por 45 minutos sob potencial de 15 V. (a) Detalhes da nanoestrutura obtida. (b) Aspecto geral da superfície evidenciando partículas com nanotubos de titânia



(a) 350k x

(b) 12k x

Figura C.10 – Nanotubos de titânia obtidos em amostras de NiTi anodizadas por 45 minutos sob potencial de 25 V. (a) Detalhes da nanoestrutura obtida. (b) Aspecto geral da superfície evidenciando partículas com nanotubos de titânia