INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AVANÇADOS EM MEIOS
FISIOLÓGICOS**

MAYSA TERADA

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor em
Ciências na área de Tecnologia Nuclear –
Materiais

Orientadora: Dra. Isolda Costa

Co-orientador: Dr. Angelo Fernando Padilha

SÃO PAULO

2008

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Isolda Costa pela orientação, dedicação, amizade e apoio em todos os momentos desta tese. Por ter sempre um tempo para me receber, mesmo nos dias em que 24 horas não são suficientes para todos os compromissos.

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha pela orientação, amizade e ajuda dados mesmo nos momentos mais difíceis. Pela dedicação a todos os trabalhos que já fizemos juntos, desde o meu trabalho de formatura, dissertação de mestrado, até o término desta tese. Por todas as correções e sugestões aos trabalhos.

À Prof. Dra. Alda Maria Pereira Simões por me orientar e ensinar tanto do ponto de vista profissional quanto pessoal. E também por permitir a minha ida a Portugal, para a utilização das instalações do Instituto Superior Técnico de Lisboa.

À Dra. Olga Zazuco Higa pela orientação e realização dos ensaios de citotoxicidade.

Ao Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo pelas sugestões dadas no meu exame de qualificação e pela discussão e auxílio na preparação desta tese.

Ao Prof. Dr. Stephan Wolynech, pela participação no meu exame de qualificação e por todas as sugestões dadas.

Ao Prof. Dr. Lalgudi Ramanathan pela participação no meu seminário de área e por todas as sugestões dadas.

À MSc. Solange Lorenzetti pela preparação de grande parte das soluções utilizadas na parte experimental deste trabalho.

Aos amigos Dra. Clarice Kuniishi, Dra. Marina Magnani e Vinícius Freire, por todas as análises de MEV e as inúmeras horas gastas com este trabalho.

Aos amigos Clélia e Gilberto, da biblioteca do Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da USP, por todos os artigos, livros e teses pesquisados e recebidos.

Aos meus pais, Orminda e Masato, que sempre tiveram paciência e condições de, junto com a CAPES, financiar estes intermináveis anos de preparação desta tese.

Aos professores Dr. João Salvador e Dra. Maria de Fátima Montemor por estarem sempre presentes e prontos a ajudar nos momentos difíceis passados em Lisboa.

Às amigas Dra. Clara Herrera, MSc. Marina Martins Mennucci, Tatiana Cury e Viviane Uehara, que agüentaram todas as minhas conversas sobre a tese, até nas baladas.

Aos amigos Bruno Ramasco, MSc. Fernanda Martins Queiroz e Piter Gargarella, que junto comigo, passaram por todas as alegrias, tristezas e dificuldades de um brasileiro vivendo no exterior. Por todos os nossos momentos de paz e de tensão que fizeram parte dos longos meses que às vezes pareciam não acabar nunca.

Aos amigos Olandir V. Correa, Dr. Renato Altobelli Antunes e Dr. Sérgio Assis, por terem me ajudado muito na tanto na parte prática e quanto na teórica dos meus ensaios. Por todas as sugestões dadas a este trabalho e todas as respostas às minhas dúvidas.

Aos amigos Everson Banczek e Rogério Marques por todos os momentos sérios e descontraídos que fizeram parte da elaboração desta tese.

Às amigas MSc. Nádia Figueira, Dra. Natércia Martins e Patrícia Cecílio, que sempre estiveram presentes durante a longa jornada em Portugal. Que me conheceram na fase mais mal-humorada da minha vida e ainda assim me ofereceram sua amizade.

Aos colegas Dr. Alexandre Bastos, MSc. João Paulo Torres, MSc. Raquel Duarte e Sara Relógio que me ensinaram ao longo dos meses, com muita paciência, como preparar e operar os equipamentos SECM e SVET, no Instituto Superior Técnico em Lisboa. Por todo o tempo gasto comigo e com minhas dúvidas intermináveis.

À minha tia Olga Koshimizu e meus primos Daniel Koshimizu e MSc. Laís Koshimizu que foram até Lisboa me visitar e agüentaram grande parte das minhas divagações sobre o trabalho.

À minha Cocker Sushi, que ficou literalmente ao meu lado durante todo o processo de redação deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro no Brasil e no Instituto Superior Técnico de Lisboa.

CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AVANÇADOS EM MEIOS FISIOLÓGICOS

MAYSA TERADA

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo principal investigar o comportamento frente à corrosão de aços inoxidáveis avançados em meios fisiológicos. Foram selecionados para o estudo quatro aços inoxidáveis visando avaliar o potencial destes para aplicações em implantes cirúrgicos: um aço superferrítico (DIN W. Nr. 1.4575), a Incoloy MA 956, contendo alumínio e óxido de ítrio, um aço austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e um aço superaustenítico obtido por meio da adição de 0,87% de nitrogênio ao aço dúplex DIN W. Nr. 1.4460. Os três primeiros aços contêm baixo teor de níquel e suas películas protetoras são ricas em cromo, enquanto a *Incoloy* MA 956 é isenta de níquel, e rica em alumínio, o que influencia o seu filme passivo. Os materiais foram analisados usando técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciodinâmica, técnica do eletrodo vibrante, microscopia eletroquímica de varredura, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Os meios escolhidos para avaliação da resistência à corrosão foram a solução de Hanks, um meio de cultura e uma solução tamponada com fosfato. Os resultados de EIE foram interpretados usando circuitos elétricos equivalentes que simularam uma camada passiva dúplex em todos os materiais analisados. Todos os materiais analisados apresentaram resistência à corrosão superior à do aço inoxidável AISI 316L, correspondente ao ASTM F-138, que é o mais utilizado na fabricação de implantes metálicos. Também foi destacada a importância do tratamento de solubilização nos aços com alto teor de nitrogênio. O DIN W. Nr. 1.4970 foi considerado citotóxico e sua potencialidade para uso como biomaterial, rejeitada. O DIN W. Nr. 1.4575 e *Incoloy* MA 956 podem ser usados como biomateriais, mas somente em próteses odontológicas ou de fácil remoção, devido ao seu comportamento ferromagnético. O DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio foi o que apresentou as condições mais apropriadas para uso como biomaterial, inclusive para próteses ortopédicas.

CORROSION OF ADVANCED STAINLESS STEEL IN PHYSIOLOGICAL SOLUTIONS

MAYSA TERADA

SUMMARY

The main objective of this study was to determine the corrosion behavior of advanced stainless steels (SS) in physiological solutions to evaluate their potential for use as biomaterials. Four stainless steels were tested: a superferritic stainless steel (DIN W. Nr. 1.4575), Incoloy MA 956, containing aluminum and yttrium oxide, an austenitic stainless steel DIN W. Nr. 1.4970, and a superaustenitic stainless steel obtained by adding 0.87% nitrogen to a duplex stainless steel DIN W. Nr. 1.4460. The passive film on Incoloy MA 956 contained alumina and this affected the corrosion resistance of the steel. The protective films on the other three steels with low nickel content were rich in chromium and iron. The electrochemical behavior of these steels was investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIE), potentiodynamic polarization, scanning vibrating electrode technique (SVET), field emission gun (FEG), scanning electrochemical microscopy (SECM), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The test electrolytes used were Hanks solution, a culture medium known as Minimum Essential Medium (MEM) and a buffered phoshated solution (PBS). The EIE results were interpreted using equivalent electrical circuits that simulated the duplex structure of the oxide layer. All the materials were more resistant to localized corrosion than AISI 316L, with composition similar to ASTM F-138 SS. The results also highlighted the effect of the solution annealing treatment on corrosion resistance of the high nitrogen DIN W. Nr. 1.4460. The DIN W. Nr. 1.4970 steel was cytotoxic. Hence it cannot be used as a biomaterial. The DIN W. Nr. 1.4575 steel and Incoloy MA 956 can only be used for applications of easy removal, such as for odontological prostheses, due to their ferromagnetic properties. The DIN W. Nr. 1.4460 (0.87% nitrogen) steel was the SS with the best properties, among those studied for use as biomaterials.

Lista de símbolos e abreviações

A: área da superfície da amostra

a: raio do eletrodo

C: capacitância

C_a : concentração de espécie no volume total de solução

d : espessura da camada passiva

D_a : coeficiente de difusão da espécie em solução

E: potencial

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ϵ : constante dielétrica do filme passivo

F: constante de Faraday

FEG: Field Emission Gun

I_{corr} : corrente de corrosão

i_{∞} : corrente limite

k: constante de Boltzmann

MEM: solução de meio de cultura (*Minimum Essential Medium*)

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

MO: Microscópio Óptico

n : número de elétrons consumidos ou produzidos por uma reação catódica/anódica

PBS: solução de fosfato tamponada

PRE: Pitting Resistance Equivalent

R: resistência

SECM: Microscópio eletroquímico de varredura (Scanning Electrochemical Microscopy)

SVET: Técnica de varredura do eletrodo vibrante (Scanning Vibrating Technique)

U_{fb} : potencial de banda plana

Z: impedância

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. Implantes Metálicos.....	6
3.1.1. Ti e suas ligas	8
3.1.2. Ligas à base de Cobalto.....	8
3.1.3. Aços inoxidáveis	9
3.2. Corrosão e degradação de biomateriais.....	11
3.3. Resistência à Corrosão e Camada Passiva	12
3.4. Citotoxicidade.....	17
3.5. Apresentação dos quatro aços investigados neste estudo.....	17
3.5.1. Os aços inoxidáveis austeníticos e superausteníticos.....	19
3.5.2. Os aços inoxidáveis ferríticos e superferríticos.....	23
3.5.3. Incoloy MA 956	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Preparação de amostras	30
4.2. Descrição sucinta das técnicas de caracterização microestrutural.....	32
4.3. Descrição dos ensaios de corrosão e citotoxicidade.....	32
4.3.1. Ensaios eletroquímicos	32
4.3.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto versus tempo de ensaio	33
4.3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica	33
4.3.1.3. Propriedades eletrônicas do filme passivo determinadas pelos gráficos de Mott-Schottky.....	33
4.3.1.4. Ensaio de polarização potenciodinâmica	34
4.3.1.5. Microscópio eletroquímico de varredura (SECM)	34

I. Modo de resposta amperométrica (amperometric feedback mode)	35
II. Generation/collection mode (G/C)	36
III. Ensaios de penetração	36
IV. Modo de resposta de transferência iônica (ion-transfer feedback mode)	36
V. Modo de perturbação do equilíbrio	36
VI. Medidas potenciométricas	36
4.3.1.6. Técnica de varredura do eletrodo vibrante (SVET)	40
4.3.2. Meios e condições dos ensaios de corrosão	43
4.3.3. Ensaio de Citotoxicidade	45
5. RESULTADOS	47
5.1. Resultados dos ensaios de corrosão	47
5.1.1. Meios e condições dos ensaios de corrosão	47
5.2. Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução de Hanks	52
5.2.1. Medidas de potencial a circuito aberto versus tempo de ensaio	52
5.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica	54
5.2.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de Hanks	58
5.2.4. Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução salina tamponada com fosfato (PBS)	62
5.2.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica	63
5.2.4.2. Polarização potenciodinâmica em PBS	65
5.3. Ensaio de citotoxicidade	69
5.4. Correlação da microestrutura com a resistência à corrosão	70
5.4.1. Influência dos precipitados de nitreto na resistência à corrosão do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N	70
5.4.2. Estudo do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido por SECM	75
5.4.3. Resultados de SVET	88

5.5. Comparação dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4460 alto N e AISI 316L.....	92
5.5.1. Resultados obtidos em meio de cultura (MEM)	92
5.5.2. Resultados de SECM.....	95
5.5.3. Características eletrônicas do filme passivo	99
6. DISCUSSÃO	103
6.1. Ensaio eletroquímico	103
6.1.1. DIN W. Nr. 1.4970	103
6.1.2. DIN W. Nr. 1.4575	106
6.1.3. Incoloy MA 956	108
6.1.4. DIN W. Nr. 1.4460 alto N	111
6.2. Comparação dos quatro aços inoxidáveis.....	113
6.2.1. Potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica.....	113
6.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	116
6.2.1.1. Solução de Hanks	118
6.2.1.2. Solução tamponada de fosfato (PBS)	121
6.3. Influência da microestrutura na resistência à corrosão: nitretos de cromo no aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N	125
6.4. Comparação do DIN W. Nr. 1.4460 alto N e do AISI 316L.....	126
7. CONCLUSÕES	129
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
ANEXO 1.....	156
ANEXO 2.....	161

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Desenho esquemático de um implante para substituição total de quadril mostrando a combinação de diversos materiais (Oréfice et al., 2006).	3
Figura 2: Exemplos de implantes ortopédicos metálicos. a) implante total de quadril; b) placa de compressão de osteossíntese; c) placa de compressão em “T”; d) placa de compressão em “L”; e) parafuso para osso cortical; f) parafuso para osso esponjoso (Oréfice et al., 2006).	7
Figura 3: Modelo esquemático das distorções de imagem em análises de ressonância magnética causadas pelo ferromagnetismo de uma implante (New et al., 1983).	10
Figura 4: Circuitos elétricos equivalentes propostos para caracterizar a camada passiva dos aços inoxidáveis (Azumi et al., 1986, Bundy et al., 1993, Montemor et al, 2000, Liu et al., 2003, Antunes, 2006).	15
Figura 5: Diagrama esquemático dos gráficos obtidos pelo método de Mott-Schottky.	16
Figura 6: Variação do limite de escoamento dos aços inoxidáveis austeníticos nos últimos 80 anos (Speidel e Pedrazzoli, 1992).	20
Figura 7: Efeito do nitrogênio na resistência mecânica dos aços inoxidáveis austeníticos (Lee, 2006).	21
Figura 8: Potencial de pite versus PRE (Speidel e Pedrazzoli, 1992).	22
Figura 9: <i>Incoloy</i> MA 956. Ataque: Reagente de Berzelius, durante 20 segundos, T = 25 °C. MO (Terada, 2003).	28
Figura 10: DIN W. Nr. 1.4575. Ataque: Solução V2A, durante 40 segundos, T = 25 °C. MO (Terada, 2003).	29
Figura 11: DIN W. Nr. 1.4970. Ataque V2A-Beize. MO (Padilha, 1981).	29
Figura 12: DIN W. Nr.1.4460 alto nitrogênio. Ataque V2A – Beize. MEV (Machado, 1995).	30
Figura 13: Esquema do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.	31
Figura 14: Esquema do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios com SECM.	31
Figura 15: Esquema das reações eletroquímicas detectadas pelos diferentes modos de operação do SECM.	37

Figura 16: Esquema de funcionamento do SECM (Msstate, 2007).....	38
Figura 17: Esquema do microeletrodo usado nas análises de SECM.....	39
Figura 18: Microscópio eletroquímico de varredura (SECM) – Instituto Superior Técnico.....	39
Figura 19: Célula eletroquímica usada para ensaios no Microscópio eletroquímico de varredura -SECM.....	40
Figura 20: Esquema do (a) fluxo iônico gerado pelas regiões anódicas e (b) as respectivas correntes e diferença de potencial gerados (Akid e Garma, 2004). .	41
Figura 21: Esquema de funcionamento da SVET (Akid e Garma, 2004).	41
Figura 22: Tipos de resposta de acordo com as intensidades de corrente detectadas pela SVET (Akid e Garma, 2004).	41
Figura 23: Equipamento para condução dos ensaios pela técnica do eletrodo vibrante (SVET) pertencente ao Instituto Superior Técnico.....	42
Figura 24: Célula usada para realização dos ensaios de SVET.....	43
Figura 25: Configuração do arranjo experimental. Eletrodo de trabalho com área exposta na posição A) horizontal B) vertical.....	45
Figura 26: Diagramas de ângulo de fase de Bode para eletrodos de aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, com área exposta nas posições horizontal e vertical, após 72 h em solução MEM a 37 °C.....	48
Figura 27: Diagramas de Nyquist para eletrodos de aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, com área exposta nas posições horizontal e vertical, após 72 h em solução MEM a 37 °C.	48
Figura 28: Curvas de polarização potenciodinâmica para eletrodos de aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, em duas configurações, área exposta na posição horizontal e área exposta na posição vertical, ambas em relação ao topo da célula, após 72 h em solução MEM a 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.	49
Figura 29: Micrografias obtidas por MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N após polarização potenciodinâmica em solução MEM a 37 °C. Presença de pites e produtos precipitados nas áreas adjacentes aos mesmos. A) e B) eletrodo de trabalho na posição vertical. C) e D) eletrodo de trabalho na posição horizontal (parte superior da amostra).	50

Figura 30: Diagramas de ângulo de fase comparando o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio nas posições horizontal e vertical, após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.	51
Figura 31: Diagrama de Nyquist comparando o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio nas posições horizontal e vertical, após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.	51
Figura 32: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio após 72 h em solução de Hanks a 37 °C ensaiado com área exposta nas posições horizontal e vertical. Taxa de varredura: 1 mV/s.	52
Figura 33: Variação do potencial de circuito aberto versus tempo de imersão em solução de Hanks a 37 °C para os aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 solubilizado, austenítico DIN W. Nr. 1.4970, austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio e <i>Incoloy</i> MA 956.	53
Figura 34: Diagramas de Nyquist para os aços inoxidáveis solubilizados DIN W. Nr. 1.4575, 1.4970 e <i>Incoloy</i> MA 956 e DIN 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido. Resultados obtidos após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.	56
Figura 35: Diagramas de módulo de Z para os aços inoxidáveis solubilizados: DIN W. Nr. 1.4575, 1.4970 e <i>Incoloy</i> MA 956 e DIN 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido, após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.	56
Figura 36: Diagramas de ângulo de fase de Bode para os aços inoxidáveis solubilizados: DIN W. Nr. 1.4575, 1.4970 e <i>Incoloy</i> MA 956 e DIN 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido, após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.	57
Figura 37: Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 solubilizado, austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, após 72 h de imersão em solução de Hanks a 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.	59
Figura 38: Micrografia por MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.	60
Figura 39: Micrografia por MEV do aço inoxidável <i>Incoloy</i> MA 956 após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.	61
Figura 40: Micrografia por MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4575 após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.	61
Figura 41: Micrografia por MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.	62

Figura 42: MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.	62
Figura 43: Diagramas de Nyquist para os aços inoxidáveis solubilizados: AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4575, <i>Incoloy</i> MA 956, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido, após 24 h em solução PBS a 25 °C.	64
Figura 44: Diagramas de Bode para os aços inoxidáveis solubilizados: AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4575, <i>Incoloy</i> MA 956, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, após 24 h em solução PBS a 25 °C.....	64
Figura 45: Diagramas de ângulo de fase de Bode para os aços inoxidáveis solubilizados: AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4575, <i>Incoloy</i> MA 956, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, após 24 h em solução PBS a 25 °C.	65
Figura 46: Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços inoxidáveis solubilizados: DIN W. Nr. 1.4575, <i>Incoloy</i> MA 956, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, após 24 h em solução PBS a 25 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.	66
Figura 47: MEV dos aços inoxidáveis após polarização potenciodinâmica em PBS a 25 °C. (a) DIN W. Nr. 1.4970, (b) <i>Incoloy</i> MA 956, (c) DIN W. Nr. 1.4575 e (d) DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido.	68
Figura 48: MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N após polarização potenciodinâmica em PBS.	69
Figura 49: Resultados do ensaio de citotoxicidade dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4575, DIN W. Nr. 1.4460 alto N e <i>Incoloy</i> MA 956.	70
Figura 50: Diagramas de (a) de Nyquist e (b) ângulo de fase para os aços inoxidáveis AISI 316L, superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, <i>Incoloy</i> MA 956, austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, nas condições como recebido e solubilizado, obtidos para 24 h de imersão em solução PBS a 25 °C.	71
Figura 51: Curvas de polarização potenciodinâmica dos materiais investigados neste estudo para 24 horas de imersão em solução PBS a 25 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.	72
Figura 52: Micrografias por MEV de amostras do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido após análise no SECM.	73
Figura 53: (a) Precipitados no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido. (b) Regiões analisadas por FEG.....	74

Figura 54: Porcentagem atômica obtida por EDS dos elementos presentes nos precipitados presentes no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido.....	74
Figura 55: Mapa dos elementos químicos englobando precipitados e matriz do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido. Os pontos brancos indicam a concentração de cada elemento no material.....	75
Figura 56: Variação do potencial de circuito aberto para o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N, solubilizado e como recebido, em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl, a 25 °C.	76
Figura 57: Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.	77
Figura 58: Variação da corrente em função da distância microeletrodo/amostra, obtida pela curva de aproximação para o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado, em 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. O potencial aplicado ao microeletrodo foi de -0,70 V _{Ag/AgCl} . Taxa de varredura = 10 µm/s.....	78
Figura 59: Diagramas de densidade de corrente obtidos a diferentes distâncias (400, 200, 100 e 60 µm) microeletrodo/par galvânico em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. Amostras e microeletrodo foram polarizados a - 0,70V _{Ag/AgCl} . Taxa de varredura = 10 µm/s.	79
Figura 60: Mapa de densidade de corrente obtido a 60 µm da superfície do eletrodo de trabalho em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. O potencial da amostra e microeletrodo foram mantidos a E = -0,70 V _{Ag/AgCl} . Passo de 100 µm e taxa de varredura = 10 µm/s.	80
Figura 61: Voltametria cíclica no eletrodo de trabalho em diferentes regiões: resina epóxi, aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N, solubilizado e como recebido, em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. Amostras polarizadas a -0,70 V _{Ag/AgCl} . Taxa de varredura = 10 µm/s.	81
Figura 62: Diagramas de corrente em função da variação de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho obtidos em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. A distância microeletrodo /amostra foi de 60 µm. Taxa de varredura = 10 µm/s.	82
Figura 63: Variação da densidade de corrente relativa à reação de oxidação do ferro em função do potencial aplicado, obtida pela curva de aproximação para o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado. Potencial aplicado ao microeletrodo, E = 0,60 V, e ao eletrodo, E = 1,0 V _{Ag/AgCl} , em 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl. Taxa de varredura = 10 µm/s.	83

Figura 64: Diagramas de corrente obtidos com variação distância microeletrodo/amostra obtidos em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. Potencial aplicado ao microeletrodo $E = 0,60$ V e à amostra $E = 1,0$ V _{Ag/AgCl}	84
Figura 65: Mapa de corrente obtido a 60 µm da superfície do eletrodo de trabalho em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. O potencial da amostra foi mantido a 1,0 V _{Ag/AgCl} e do microeletrodo a 0,60 V _{Ag/AgCl} . Passo de 10 µm e taxa de varredura = 10 µm/s.....	84
Figura 66: Vista superior do mapa de corrente mostrado na figura anterior. Os picos anódicos são representados pelos pontos brancos e os catódicos, pelos pretos.	85
Figura 67: Mapas da superfície do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 como recebido. Potencial do microeletrodo a 0,60 V _{Ag/AgCl} e da amostra a 0,95 V _{Ag/AgCl} . A coluna da direita mostra a vista superior do mapa da esquerda. Passo de 1 µm e taxa de varredura = 10 µm/s.	87
Figura 68: Corrosão localizada do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido após ensaios no SECM, causada pela presença de precipitados Cr ₂ N.	87
Figura 69: Diagramas de Nyquist para o aço inoxidável AISI 316L e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, obtidos após 72 h de imersão em solução MEM a 37 °C.	92
Figura 70: Diagramas de Bode para o aço inoxidável AISI 316L e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, obtidos após 72 h de imersão em solução MEM a 37 °C.	93
Figura 71: Diagramas de ângulo de fase de Bode para o aço inoxidável AISI 316L e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, obtidos após 72 h de imersão em solução MEM a 37 °C.	93
Figura 72: Diagramas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável AISI 316L e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, obtidos após 72 h de imersão em solução MEM a 37 °C.....	94
Figura 73: Micrografias obtidas por MEV de amostras polarizadas dos aços inoxidáveis. A) AISI 316L e B) DIN W. Nr. 1.4460 alto N em MEM, a 37 °C.	95
Figura 74: Curvas de aproximação microeletrodo–amostra para detecção do oxigênio. Potenciais do microeletrodo e do eletrodo de trabalho mantidos a -0,70 V _{Ag/AgCl} , em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl, a 25 °C. Taxa de varredura = 10 µm/s.	96

Figura 75: Diagramas de corrente obtidos a diferentes distâncias microeletrodo/par galvânico em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. Amostras e microeletrodo polarizados a - 0,70 V _{Ag/AgCl}	97
Figura 76: Mapa de corrente obtido a 60 µm da superfície do eletrodo de trabalho em solução 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. Potenciais da amostra e do microeletrodo mantidos a 0,60 V _{Ag/AgCl} . Passo de 100 µm e taxa de varredura = 10 µm/s.	98
Figura 77: Diagramas de corrente em função da variação de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Imersão em 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. Distância microeletrodo/amostra de 60 µm e potencial do microeletrodo de 0,60 V _{Ag/AgCl} . Taxa de varredura de 10 µm/s.	98
Figura 78: Mapa de corrente obtido a 60 µm da superfície do eletrodo de trabalho imerso em solução de 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl a 25 °C. O potencial da amostra foi mantido a 0,50 V _{Ag/AgCl} e do microeletrodo a 0,60 V _{Ag/AgCl} . Passo de 100 µm e taxa de varredura = 10 µm/s.	99
Figura 79: Gráficos de Mott-Schottky para os aços inoxidáveis AISI 316L e DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido e solubilizado.	101
Figura 80: Relação teor de cromo versus potencial de corrosão (E _{corr}) e de circuito aberto (E _{ca}) dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4575, DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado e <i>Incoloy</i> MA 956, em solução de Hanks a 37 °C.	115
Figura 81: Relação teor de cromo versus potencial de corrosão dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4575, DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado e <i>Incoloy</i> MA 956, em PBS a 25 °C.	116
Figura 82: Relação do teor de níquel com a resistência da camada externa de óxido presente na superfície dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970, do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio e do AISI 316L.	120
Figura 83: Relação entre teor de cromo e a resistência da camada interna de óxido na superfície dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, austenítico DIN W. Nr. 1.4970, austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio e do austenítico AISI 316L.	121
Figura 84: Relação entre o teor de níquel e a resistência da camada externa de óxido na superfície dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575,	

austenítico DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio e AISI 316L.....	123
Figura 85: Relação do teor de cromo com a resistência da camada interna de óxido presente na superfície dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970, do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio e do AISI 316L em solução PBS a 25 °C.	
	124

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1: Exemplos de implantes e suas funções (Oréface et al., 2006).....	4
Tabela 2: Teor máximo de inclusões permitido em aços inoxidáveis utilizados como biomateriais segundo a norma ASTM F138 (Oréface et al., 2006).....	9
Tabela 3: Composições químicas do aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, da <i>Incoloy</i> MA 956, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970, do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 alto N e do aço AISI 316L, em porcentagem em massa, obtidas por fluorescência de raios X.	27
Tabela 4: Propriedades mecânicas e físicas dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, da <i>Incoloy</i> MA 956, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio (Euroinox, 2007).	28
Tabela 5: Composição química da solução de Hanks (Lavos-Valereto et al., 2002).	43
Tabela 6: Composição química do meio de cultura celular (MEM) (Assis, 2006).....	44
Tabela 7: Composição química do meio PBS (Pan et al., 2000).....	44
Tabela 8: Área de exposição ao meio de ensaio do aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, da <i>Incoloy</i> MA 956, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio.	44
Tabela 9: Potencial de circuito aberto dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 solubilizado, austenítico DIN W. Nr. 1.4970, austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio e <i>Incoloy</i> MA 956.	54
Tabela 10: Potenciais e correntes de corrosão e potenciais de quebra do filme passivo para os aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, austeníticos AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio e ferrítico <i>Incoloy</i> MA 956. Após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.....	59
Tabela 11: Potenciais e correntes de corrosão, potenciais de quebra do filme passivo e PRE para os aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, austeníticos AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio e ferrítico <i>Incoloy</i> MA 956. Após 24 horas de imersão em PBS, a 25 °C.	67

Tabela 12: Potenciais e correntes de corrosão e potenciais de quebra do filme passivo para os aços inoxidáveis austeníticos DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido e solubilizado. Após 24 horas de imersão em PBS, a 25 °C.	72
Tabela 13: Mapas de corrente obtidos por SVET do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 solubilizado e como recebido.	89
Tabela 14: Potenciais de corrosão e de quebra do filme passivo sobre os aços inoxidáveis AISI 316L e DIN W. Nr. 1.4460 alto N em solução MEM, a 37 °C. ...	94
Tabela 15: Número de doadores e receptores no filme de óxido superficial sobre os aços inoxidáveis AISI 316L e DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido e solubilizado, calculados a partir dos resultados apresentados na Figura 72.	102
Tabela 16: Valores das resistências e das capacitâncias das camadas que compõem o filme óxido sobre o aço DIN W. Nr. 1.4970, obtidos do ajuste do circuito equivalente aos resultados dos ensaios de EIE.	105
Tabela 17: Comparação dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos do aço DIN W. Nr 1.4970 em diferentes meios.	105
Tabela 18: Valores das resistências e dos CPEs das camadas que compõem o filme óxido sobre o aço DIN W. Nr. 1.4575, obtidos do ajuste do circuito equivalente aos resultados obtidos nos ensaios de EIE.	107
Tabela 19: Comparação dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos do aço DIN W. Nr. 1.4575 em diferentes meios.	108
Tabela 20: Valores das resistências e dos elementos de fase constante das camadas que compõem o filme óxido sobre a <i>Incoloy</i> MA 956, obtidos do ajuste do circuito equivalente aos resultados obtidos nos ensaios de EIE.	110
Tabela 21: Comparação dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos da <i>Incoloy</i> MA 956 em diferentes meios.	111
Tabela 22: Valores das resistências e dos elementos de fase constante para as camadas que compõem o filme óxido sobre o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N, obtidos de ajuste do circuito equivalente aos resultados experimentais.	112
Tabela 23: Comparação dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido em solução de Hanks e PBS.	113
Tabela 24: Valores de resistência e do elemento de fase constante associados às camadas que compõem o filme óxido sobre os materiais ensaiados, obtidas através do ajuste do circuito equivalente aos resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica em solução de Hanks a 37 °C.	119

Tabela 25: Valores de resistência e CPEs para as camadas do filme óxido sobre aços inoxidáveis, obtidos do ajuste do circuito equivalente aos resultados experimentais dos ensaios de impedância eletroquímica em solução PBS a 25 °C.	122
--	-----

1. INTRODUÇÃO

A aplicação dos conhecimentos e técnicas de engenharia na área médica e cirúrgica atrai cientistas e engenheiros que buscam aprimorar a qualidade de vida de pacientes, através da fabricação e do design de implantes que, inseridos no corpo humano, fazem com que estes adquiram melhores condições de vida (Williams, 1976).

A colocação de um implante engloba diferentes ramos da medicina, incluindo a ortopedia, odontologia, cirurgias cardiovasculares, reconstrutivas, oftalmológicas e até mesmo neurológicas. Dentre as possíveis razões para o emprego de um implante, podemos citar (Williams, 1976 e 1980, Mears, 1977, Oréfice et al., 2006):

- Substituição de uma parte da anatomia que tenha sido avariada: quadril, válvulas cardíacas, córneas.
- Tratamento de problemas congênitos: anormalidades faciais.
- Processos de cicatrização de tecidos: suturas, estabilização de ossos fraturados.
- Correção de deformidades ósseas: curvaturas anormais da coluna.
- Aprimorar o funcionamento de um órgão ou parte do corpo: controle muscular do coração.

Materiais preparados para interagir com sistemas biológicos utilizados em aplicações médicas, dentárias, veterinárias e farmacêuticas, que formam uma interface com os sistemas biológicos de forma a avaliar, tratar, crescer ou substituir qualquer tecido, órgão ou função corporal são denominados biomateriais (Oréfice et al., 2006, Williams, 1980 e 1987, Hiromoto et al., 2002).

Para isso, é fundamental a combinação de propriedades químicas, mecânicas (Williams, 1976), físicas e biológicas que gerem confiança do ponto de vista fisiológico, já que este é um ambiente extremamente hostil, composto de íons inorgânicos, ácidos orgânicos, aminoácidos e proteínas que influenciam a resistência à corrosão do material (Brown e Merritt, 1981, Williams e Clark, 1982, Williams et al., 1988 e 1998, Sousa e Barbosa, 1993, Ratner et al., 1996, Khan et al., 1999, Hiromoto et al., 2002, Rondelli et al., 2005, Frateur et al., 2006, Oréfice et al., 2006, Tang et al., 2006). No caso de um implante dentário, por exemplo, é necessária, a resistência à flexão de 100 a 140 MPa, pois sua interação com células epiteliais, tecido gengival e osso resulta em tensões de compressão no dente e de tração na mandíbula. Além disso, o implante não pode causar danos aos tecidos moles, ter propriedades alergênicas ou carcinogênicas, nem liberar substâncias tóxicas ao organismo, ou seja, deve ser resistente à corrosão (Oréfice et al., 2006).

Dentre os fatores relevantes na escolha de um novo material, o mais importante é a biocompatibilidade, que descreve as reações adversas do corpo em

relação ao material, e vice-versa, e quais são suas conseqüências. Este fator depende de onde o mesmo é implantado (Bagnall, 1980, Williams, 1980, Oréfice et al, 2006). No aparelho circulatório, por exemplo, o material não pode sofrer adesão de corpúsculos presentes no sangue, enquanto em juntas artificiais ou implantes dentários, estes devem apresentar forte adesão celular (Hiromoto et al., 2002). Apesar das diferenças, quatro fatores básicos devem ser considerados:

- o fenômeno físico-químico que ocorre nos segundos ou minutos iniciais de contato entre o biomaterial e os tecidos corporais.
- O efeito da presença de um corpo estranho no organismo, presente desde minutos após a colocação do implante até nos anos seguintes.
- As mudanças notadas no implante devido à sua interação com os tecidos, incluindo corrosão e degradação.
- A reação interfacial sequelar entre o implante e os tecidos corporais.

Os implantes, principalmente em quadril e joelho, representam uma das maiores evoluções cirúrgicas deste século. Atualmente, centenas de milhares de pacientes recebem articulações artificiais todos os anos e, por isso, existe uma ampla pesquisa em busca de materiais adequados, desde polietileno de ultra-alto peso molecular, até aços inoxidáveis e alumina. Ou seja, as matérias-primas em potencial possuem uma variedade que inclui todas as indústrias, desde metais, cerâmicas, vidros, plásticos, fibras, elastômeros, compósitos e tecidos (Williams, 1987, Oréfice et al., 2006), sendo que alguns implantes são resultado da combinação de diferentes materiais, como pode ser visto no esquema do implante de quadril, apresentado na Figura 1. Outros exemplos de implantes e suas funções são mostrados na Tabela 1.

No ano de 2004, o mercado de produtos médicos e odontológicos era responsável por aproximadamente 36.000 empregos e o faturamento do setor foi de US\$ 2,5 bilhões, somente no Brasil (ABIMO, 2006). A demanda de biomateriais cresce de 5 a 15% ao ano, e está diretamente relacionada à prática de esportes radicais. Estima-se que sejam realizados 2 a 3 milhões de implantes por ano, apenas nos Estados Unidos; dentre os quais, 1,5 milhões se referem à colocação de pinos, placas e parafusos de fixação de fraturas e 500.000 de substituição de articulações de quadril e de joelho. Atualmente existem mais de 50 tipos de implantes utilizando mais de 40 materiais diferentes (Oréfice et al., 2006).

Figura 1: Desenho esquemático de um implante para substituição total de quadril mostrando a combinação de diversos materiais (Oréfice et al., 2006).

Tabela 1: Exemplos de implantes e suas funções (Oréfice et al., 2006).

Implante	Função	Biomaterial
Implante de córnea	Promover um caminho ótico para a retina	Polimetacrilato de metila (PMMA)
Tubulação nervosa	Alinhamento de nervos desligados	Membrana de silicone
Marca Passo	Manutenção do ritmo cardíaco	Aço inoxidável, borracha de silicone, eletrodo de platina, etc.
Implantes de quadril, joelho, ombro, cotovelo e pulso	Reconstrução de articulações artríticas ou fraturadas	Aço inoxidável AISI 316L, ligas Co-Cr, Ti-Al-V, Co-Cr-Mo-Ni, polietileno de alta densidade e alto peso molecular
Placas, parafusos e arames para osso	Reparo de fraturas	Aço inoxidável AISI 316L, ligas de Ti e Co-Cr, compósitos
Implantes endósseos de substituição de dentes	Substituição de dentes danificados ou perdidos	Aço inoxidável, ligas Co-Cr-Mo, Ti e ligas de Ti, Al_2O_3 , PMMA, etc.
Âncoras ortodônticas	Promover suporte para aplicação de tensão requerida para mudar deformidades	Al_2O_3 recoberta com Bioglass, Vitallium recoberto com Bioglass
Implante de preenchimento de contorno facial (nariz, orelha, face)	Substituição de tecidos doentes, com tumores ou traumatizados	Borracha de silicone, polietileno, colágeno dissolvido, etc.
Pele artificial	Tratar queimaduras severas	Colágeno tratado, membrana de silicone ultrafina, compósitos de espuma de policaprotactona

2. OBJETIVO

O objetivo geral desta tese é avaliar a potencialidade de quatro aços inoxidáveis especiais para uso como material para fabricação de implantes, com base especificamente na resistência à corrosão dos aços escolhidos para estudo, e também comparar os resultados destes com a do aço inoxidável mais utilizado para estas aplicações, a saber, o aço ASTM F-138, um aperfeiçoamento do AISI 316L. A comparação entre quatro aços no estado inicial solubilizado (Incoloy MA 956, aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 e austeníticos DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio) quanto ao comportamento frente à corrosão será realizada em três meios, a saber, solução de Hanks, meio de cultura (Minimum Essential Medium) e uma solução salina de fosfato tamponada (Phosphate Buffered Solution). O DIN W. Nr. 1.4460 alto N permitirá avaliar o papel do nitrogênio na resistência à corrosão e a *Incoloy* MA 956, as influências do alumínio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Implantes Metálicos

Na odontologia, aparecem como compactação do ouro em folha ou por fundição de amálgamas (ligas produzidas por uma mistura de mercúrio líquido com partículas de cobre, estanho, prata, zinco, paládio e outros metais). No entanto, devido à presença do mercúrio, existem preocupações constantes quanto ao sistema de descarte utilizado. Além do ouro, outras ligas nobres usadas em restaurações são platina e irídio, mas seu alto custo faz com que não seja empregado com tanta frequência. Os aços inoxidáveis foram introduzidos por volta de 1930 e hoje são considerados os materiais mais promissores do ponto de vista odontológico (Oh et al., 2001). Os metais dos aparelhos ortodônticos também são considerados biomateriais e geralmente são de aço inoxidável austenítico ou ligas Co-Cr-Ni e Ni-Cr. Nos implantes dentários, a liga mais utilizada é Ti-6Al-4V, mas também encontramos implantes de Ti puro ou aço inoxidável austenítico (Oréfice et al., 2006).

Implantes metálicos também são usados freqüentemente na área de ortopedia, como suporte de fixação, correção de deformidades congênitas ou substituição de ossos fraturados. Um grande número de metais e suas ligas, incluindo alumínio, cobre, zinco, aços carbono, prata, níquel e magnésio foi estudado inicialmente para confecção deste tipo de implante. No entanto, esses metais deixaram de ser considerados biomateriais devido às reações adversas dos produtos de corrosão com o corpo, muitas vezes ligadas à baixa resistência à corrosão.

Em 1926 foi desenvolvido o primeiro aço inoxidável usado em implantes ortopédicos, de composição 18%Cr-8%Ni-2 a 4%Mo-0,08%C (Bardos, 1977). Os primeiros registros de implantes temporários para fixação de fraturas datam do início do século passado e são conhecidos como “Lane Plate” em homenagem ao seu criador W. A. Lane (King, 1959). Estes implantes eram confeccionados de aço carbono, mas foi comprovado que este material sofria corrosão causando inflamação nas regiões adjacentes (Danzig et al., 1980, Tarr et al., 1983).

Nos anos 40, descobriu-se que apenas metais mais nobres ou muito passivos, como o titânio e suas ligas, apresentam taxas de corrosão a níveis aceitáveis para serem usados como biomateriais (Beder e Eade, 1956, Williams, 1976, Rae, 1986 e 1986, Pohler, 1986, Azevedo, 2002). No entanto, em 1959, ainda eram relatados problemas com parafusos metálicos implantados para fixação de fraturas. Scales et al. (1959) publicaram um trabalho feito com 109 pacientes que apresentavam dores, inflamações e inchaços devido à problemas com seus implantes, após alguns meses ou até anos. Grande parte das falhas ocorria devido à corrosão, causada pela diferença entre os materiais que compunham a implante,

formando pares galvânicos. Em 1983, Cook et al. mostraram uma pesquisa feita com 82 pacientes implantados. Os dados coletados revelaram que 17% das implantes eram fabricadas com materiais que não atendiam às normas ASTM. Além disso, 62% dos pacientes sofriam de dores e inflamações e mais de 90% dos implantes analisadas apresentavam corrosão por pites ou frestas.

Dentre os materiais usados comercialmente para implantes ortopédicos, podemos citar o titânio puro e a liga Ti-6Al-V (ASTM F67 e F 136), ligas Co-Cr-Mo (ASTM F75 e F 799) e os aços inoxidáveis ASTM F-138, principalmente na confecção de implantes articuladas (implantes permanentes) e na fixação de fraturas (implantes temporários). A Figura 2 mostra exemplos de implantes ortopédicos metálicos (Oréfice et al., 2006).

Um dos fatores agravantes na resistência à corrosão dos biomateriais é a concentração de oxigênio dissolvido nos fluidos corporais, aproximadamente quatro vezes menor que a presente no ar, que prejudica a regeneração da camada de óxido na superfície do metal, após a dissolução da mesma (Morita et al., 1988, Hanawa, 2004). Outras características indispensáveis aos biomateriais metálicos para aplicação em implantes ortopédicos são: resistência à fratura, ao desgaste e à fadiga devido ao grande número de ciclos e cargas repetitivas aos quais são submetidos, causados pelo movimento dos pacientes (Ducheyne et al., 1975, Pohler, 1986, Fricker e Shivanath, 1990).

Figura 2: Exemplos de implantes ortopédicos metálicos. a) implante total de quadril; b) placa de compressão de osteossíntese; c) placa de compressão em “T”; d) placa de compressão em “L”; e) parafuso para osso cortical; f) parafuso para osso esponjoso (Oréfice et al., 2006).

3.1.1. Ti e suas ligas

O Ti e suas ligas são empregados com grande sucesso devido à sua elevada resistência à corrosão e facilidade de osseointegração (Fricker e Shivanath, 1990, Assis, 2005). Além disso, possui alta relação resistência-peso e propriedades não-magnéticas. A liga mais usada é Ti-6Al-4V (45%), seguida pelo Ti puro (30%) (Oréfice et al., 2006).

Embora a liga Ti-6Al-4V seja muito utilizada, implantes deste material formam óxido de vanádio em suas superfícies. Como este óxido é termodinamicamente instável, há discussões quanto à sua toxicidade e possível comprometimento dos pulmões. Deste modo, tem sido estudada a substituição do vanádio por nióbio (Ti-6Al-7Nb), com expectativa de menor toxicidade (Oréfice et al., 2006, Assis, 2006).

Lavos-Valereto *et al* (2004) mostraram que a película passiva que se forma sobre a liga Ti-6Al-7Nb é um óxido de titânio com características bem semelhantes às de uma película passiva formada sobre o alumínio, e atribuíram a facilidade de osseointegração à presença da camada porosa, a qual facilitaria a interpenetração das células ósseas com o óxido. Além disso, implantes de titânio são integrados por tecido ósseo, sem estrutura fibrosa ou reações inflamatórias crônicas (Williams, 1980). Processos celulares se desenvolvem à distância correspondente a uma camada da ordem de 20 a 30 nm de espessura (Branemark et al., 1983).

Um dos problemas dos implantes de ligas de titânio é o custo elevado (Williams, 1980 e 1987), o que sugere um mercado promissor para os aços inoxidáveis com baixo teor de níquel, devido à resistência mecânica e à corrosão destes últimos, além da tenacidade e biocompatibilidade.

3.1.2. Ligas à base de Cobalto

As ligas à base de cobalto apresentam excelente resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga, além da biocompatibilidade. São amplamente utilizadas na fabricação de vários dispositivos tanto na área ortopédica, quanto odontológica. No entanto, a literatura sugere que ligas Co-Cr-Mo não devem ser utilizadas em componentes implantados na região do fêmur, devido ao risco de fratura (Ducheyne et al., 1975).

O uso das ligas de Co como material ortopédico se iniciou por volta de 1924, em cães. Em 1938, parafusos de Co-Cr foram implantados em ossos de animais. Em seguida, a liga à base de Co conhecida como *Vitallium* foi utilizada em revestimentos colocados na cabeça do fêmur para reduzir a dor e aumentar a mobilidade. Por volta de 1950, iniciou-se a utilização das ligas fundidas à base de Co usadas em endoimplantes (Oréfice et al, 2006). Nos anos 70 e início dos anos 80, a liga mais usada foi a Co-Ni-Cr-Mo. No entanto, devido à liberação de níquel

pela liga, sua utilização tem diminuído. Outro fator a ser considerado é que algumas pesquisas sugerem que as ligas à base de cobalto corroem e liberam partículas tóxicas ao organismo, diminuindo o crescimento celular ou até mesmo causando a morte das células dos tecidos adjacentes (Evans e Benjamin, 1987, Xulin et al., 1997).

3.1.3. Aços inoxidáveis

O aço inoxidável ASTM F-138 é o mais utilizado atualmente devido à sua elevada resistência à corrosão, boa fabricabilidade e baixo custo (Pan et al., 1997, Sivakumar et al., 1993). No entanto, a literatura menciona que aproximadamente 90% destes implantes sofre corrosão (Williams, 1976 e 1980, Cook et al., 1987, Nielsen, 1987, Walczak et al., 1998, Pan et al., 2000, Xie et al., 2002, Orozco, 2005), liberando íons que podem interagir com os tecidos adjacentes, causando alergias, infecções e falha prematura da implante (Winter, 1974, Williams, 1980, Rea, 1983, McNamara e Williams, 1984, Shettlemore e Bundy, 2001, Bailey et al., 2005). Além disso, ensaios *in vivo* mostram que este material pode estar associado a tumores malignos (Sinibaldi et al., 1976). Deve-se destacar que, para determinar-se a biocompatibilidade do material, é necessário um estudo do tipo de íon liberado, sua quantificação e toxicidade (Hanawa, 2004). Já foram detectados casos de corrosão por pite, em frestas, sob tensão, por atrito e por fadiga (Ducheyne et al., 1975, Imam et al., 1979, Williams, 1980, Morita et al., 1988, Xie et al., 2002).

Outro fator a ser lembrado é que os aços inoxidáveis austeníticos utilizados em implantes não podem conter regiões ferríticas visíveis com aumentos de 100x, devem ter teores de inclusão de acordo com a Tabela 2 e tamanho de grão menor ou igual a 5.

Tabela 2: Teor máximo de inclusões permitido em aços inoxidáveis utilizados como biomateriais segundo a norma ASTM F138 (Oréfice et al., 2006).

Tipo de inclusão	Sulfeto (%)	Alumina (%)	Silicato (%)	Óxido e globulares (%)
Fino	1,5	1,5	1,5	1,5
grosso	1,0	1,0	1,0	1,0

Apesar da ausência de ferrita, o aço inoxidável AISI 316L, ou seu correspondente ASTM F-138, apresenta possibilidade de formação de fases ferromagnéticas, como ferrita delta e/ou martensita induzida por deformação, que

podem produzir reações adversas no caso do paciente ser submetido a exames de ressonância magnética (MRI), como por exemplo: aquecimento na região da implante, movimentação da mesma devido aos campos magnéticos do equipamento e/ou distorções nos resultados do exame (New et al., 1983, Shellock e Curtis, 1991, limuro, 1994, Devge et al., 1997, Woods, 2002). No entanto, este tipo de efeito é dependente do tamanho e do formato do implante, além da permeabilidade magnética e do grau de ferromagnetismo do material (New et al., 1983, limuro, 1994, Devge et al., 1997). Apesar dos aços inoxidáveis utilizados em implantes não apresentarem ferromagnetismo aparente, existem casos comprovados de que o material interagiu com o campo magnético do equipamento de ressonância magnética, alterando os resultados da análise (Shellock e Curtis, 1991).

Sabe-se ainda que, no Brasil, exames de ressonância magnética não são realizados em pacientes portadores de implantes ortopédicos, já que a grande maioria dos equipamentos atinge campos magnéticos de 1,5 T, que podem interagir com alguns tipos de material (Shellock e Curtis, 1991). Além disso, atualmente existem equipamentos que utilizam campos magnéticos de até 3 T, o equivalente a 50.000 vezes o campo magnético da Terra (Woods, 2002). Deste modo, seria inviável a utilização de materiais ferromagnéticos (New et al, 1983, Woods, 2002) em qualquer tipo de implante, exceto nas implantes removíveis. Além disso, implantes de tamanho reduzido como as odontológicas, não afetam a realização do exame em regiões distantes do implante, já que as distorções de imagem são extremamente localizadas, como se pode notar na Figura 3 (limuro, 1994, Devge et al., 1997).

Figura 3: Modelo esquemático das distorções de imagem em análises de ressonância magnética causadas pelo ferromagnetismo de uma implante (New et al., 1983).

O avanço tecnológico prevê a necessidade do desenvolvimento de novos materiais com propriedades mecânicas, boa fabricabilidade e baixo custo. Baseando-se nesses fatos, neste trabalho serão estudados quatro aços inoxidáveis, selecionados devido principalmente aos seus históricos de boa resistência à corrosão.

3.2. Corrosão e degradação de biomateriais

A resistência à corrosão dos materiais usados em implantes é uma das principais propriedades a serem consideradas quando se visa um bom desempenho dos mesmos. Os principais tipos de corrosão já detectados em implantes são: por pite, em frestas, sob tensão e intergranular (Ducheyne et al., 1975, Imam et al., 1979, Williams, 1980, Morita et al., 1988, Oh et al., 2001, Xie et al., 2002, Orozco, 2005).

Há várias causas para a corrosão de um material colocado no corpo humano. Uma delas é a redução do pH para valores entre 5,3 e 5,6, que ocorre na região do implante, devido ao trauma da cirurgia (Bundy, 1975). Microorganismos infecciosos e frestas formadas entre os componentes dentro das quais a concentração de oxigênio pode ser reduzida, podem também contribuir para a corrosão do implante.

Em termos de características químicas, a interação entre o implante e os fluidos corpóreos deve ser considerada. Esses fluidos consistem em solução com cerca de 0,9% de NaCl e outros sais e compostos orgânicos, à temperatura de 37 °C (Bundy, 1975, Fontana, 1987). Outro fator a ser considerado é a presença de gases dissolvidos nos fluidos corporais que podem criar regiões com aeração diferencial, gerando corrosão. Além disso, as baixas concentrações de oxigênio detectadas em ensaios in vivo dificultam o processo de repassivação da película protetora de óxido (Morita et al., 1988, Hanawa, 2004).

Em condições normais, o pH é em torno de 7,4, mas após cirurgias de implantes, esse valor pode ser alterado, resultando na diminuição do pH para valores em torno de 5 (Hench e Ethridge, 1975, Fontana, 1987). Em casos onde ocorre drenagem deficiente da área do implante, o pH ácido é mantido por semanas, e em casos de infecção, a acidez pode atingir níveis muito baixos (pH=3) (Hanawa, 2004).

Embora apenas os íons cloreto tenham sido responsabilizados pela corrosão, sabe-se atualmente que as macromoléculas biológicas, especialmente as proteínas, influenciam consideravelmente, podendo inibir ou acelerar a corrosão de um metal (Brown e Merritt, 1981, Williams e Clark, 1982, Williams, 1988, Sousa e Barbosa, 1993, Ratner et al., 1996, Khan et al., 1999, Hiromoto et al., 2002, Rondelli et al., 2005, Frateur et al., 2006, Tang et al., 2006). Análises de produtos de corrosão têm mostrado efeitos significativos da presença de baixas concentrações de proteínas.

Proteínas são adsorvidas na superfície de metais/ligas e a quantidade adsorvida depende das características dessa superfície (Enckevort et al., 1984, Williams e Williams, 1988, Rubio et al., 2002, Poleunis et al., 2003, Sakiyama et al., 2004, Oréfice et al., 2006, Mutlu et al., 2007, Landoulsi et al. 2008). Do mesmo modo, tem sido verificado que proteínas se ligam a íons metálicos formando complexos metal-proteína que são distribuídos pelo organismo. É provável, portanto, que as proteínas influenciem nas reações de corrosão quando um metal é implantado, pois um caso de adsorção desordenada acarreta na quebra da estrutura da proteína, que perde sua biofuncionalidade e é reconhecida pelo organismo como um corpo estranho, causando infecção (Oréfice et al., 2006). Além disso, proteínas favorecem a adesão de bactérias na superfície metálica (Rubio et al., 2002).

No caso dos implantes de ligas de titânio, Khan *et al.* (1999) afirmam que, dependendo da liga, a proteínas podem atuar tanto como inibidor (Ti-6Al-7V), quanto acelerar a corrosão (Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr) e estas divergências podem estar relacionadas com as interações metal/proteína/hidróxidos formados. Sousa e Barbosa (1993) afirmam que as proteínas aumentam a resistência à corrosão de titânio puro.

Frateur *et al* (2006) concluíram que a adição de proteínas em meio de H_2SO_4 não afeta a camada passiva dos aços inoxidáveis, no entanto, sua presença atua como um inibidor de corrosão em superfícies não passivadas. Williams *et al* (1988) revelam que as proteínas aumentam em até 61% a taxa de corrosão de implantes de aço inoxidável AISI 316L. Okazaki e Gotoh (2005) provaram que, imerso durante uma semana a 37 °C, o aço inoxidável AISI 316L liberou maior quantidade de íons Cr e Ni em soluções contendo proteínas. No entanto, este mesmo trabalho mostra que a maior quantidade de íons Fe foi liberada do AISI 316L em PBS sem adição de proteínas. Tang et al. (2006) afirmam que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316L diminui em solução MEM com adição de 10% de soro fetal bovino (SFB). Não existe um consenso na literatura sobre o efeito das proteínas na resistência à corrosão de materiais metálicos.

3.3. Resistência à Corrosão e Camada Passiva

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é dependente de muitas variáveis como pH, temperatura, meio, composição, dentre outras. No entanto, todos estes itens contribuem diretamente para a formação dos filmes passivos na superfície, que é a principal característica responsável pela resistência à corrosão destes aços. Existem vários modelos na literatura para o processo de formação destes filmes (Chao et al., 1981, Bojinov, 1995), sua estabilidade, quebra (Line et al., 1981, Schultze e Lohrengel, 2000) e estrutura (Olsson, 2003).

O filme passivo é formado por uma combinação de óxidos e pode ser caracterizado através da sua condutividade elétrica e seu comportamento

eletroquímico. Existem muitos estudos envolvendo espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS) e espectroscopia Auger (AES) que revelam que o principal responsável pela formação da película sobre aços inoxidáveis é o cromo presente na liga, ou seja, este elemento é determinante para o aumento da resistência à corrosão (Asami et al., 1976, 1977 e 1978, Lister e Pinhero, 2003, Bastos et al., 2004, Sourisseau et al., 2005). Asami *et al* (1978) afirmam ainda que o teor de cromo presente no óxido é proporcional ao presente na liga e, teores superiores a 13% geram filmes passivos, compostos basicamente de hidróxido de cromo hidratado. Jang e Kwon (2006) expõem que adições de níquel e molibdênio podem precipitar na forma de óxidos (NiO , MoO_2 e/ou MoO_3) na camada passiva ou estarem incorporadas na forma de íons Ni^{2+} , Mo^{4+} e/ou Mo^{6+} . Adições de níquel conferem maior resistência à corrosão e o molibdênio elimina os sites ativos de corrosão localizada (Oh et al., 2004). Montemor e co-autores (2000) dizem que o pH da solução não interfere nas propriedades do filme, mas influencia nas quantidades de óxidos de cromo e de ferro presentes na camada interna.

Em geral, há um consenso (Castle e Clayton, 1977, Ginesan e Smith, 1988, Hakiki et al, 1995, Da Cunha Belo et al., 1998, Hakiki e Da Cunha Belo, 1998, Bojinov et al., 1999, Martini e Muller, 2000, Montemor et al., 2000, Oh et al., 2004) sobre o caráter duplex dos filmes passivos sobre aços inoxidáveis. Estes filmes geralmente apresentam gradientes de composição química e podem ser constituídos de regiões com propriedades semicondutoras diferenciadas (Hakiki et al, 1995, Hakiki e Da Cunha Belo, 1998, Martini e Muller, 2000, Montemor et al., 2000). Hakiki et al. (1995) analisaram aços inoxidáveis 304 e 316 em uma solução de borato pelos diagramas de Mott-Schottky e concluíram que a película passiva era composta de duas camadas, uma interna rica em cromo e outra externa, rica em ferro. Da Cunha Belo et al. (1998) estudaram a camada de óxido formada no 316L após 2000 h de exposição em um ambiente PWR a 350 °C por XPS e diagramas de Mott-Schottky e concluíram que esta é formada por uma camada interna rica em cromo e outra externa rica em uma mistura de níquel e ferro.

No caso dos aços inoxidáveis AISI 316L, o óxido passivo em geral é descrito como composto por uma região interna de óxido de cromo, e outra, externa, de um óxido misto de ferro e níquel, as quais apresentariam semicondutividades diferentes. Oh e co-autores (2004) divulgam que o nitrogênio também está presente no filme passivo, e aparece em maior quantidade na camada interna. Este mesmo caráter duplex tem sido também associado com filmes passivos finos ($d < 2$ nm) (Hakiki et al, 1995, Hakiki e Da Cunha Belo, 1998). A caracterização química e estrutural é um dos fatores mais importantes para a compreensão das propriedades relacionadas à resistência à corrosão destes metais (Wallinder, 1999, Bastos et al., 2004, Jang e Kwon, 2006).

Os ajustes dos diagramas de ângulo de fase de EIE por circuitos elétricos equivalentes são usados para caracterizar a camada passiva. Os modelos de circuitos utilizam uma combinação de resistores, capacitores, elementos de fase

constantes (CPE) ou elementos de Warburg. Segundo Bonora et al. (1996), o circuito mais adequado a cada ajuste deve ter o menor número de componentes possível, dentro de um erro aceitável.

A impedância do elemento de fase constante (CPE) é definida pela Equação 1, onde Y é a combinação de propriedades relacionadas à superfície e às espécies eletroativas independentes; ω é a frequência angular descrita por $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência; e $0 < n < 1$, onde n está associado com a distribuição não uniforme de corrente devido à rugosidade e imperfeições na superfície (Matini e Muller, 2000). No caso de $n = 0$, Y é um resistor puro. Se $n = 0,5$, CPE representa a chamada impedância de Warburg, que modela o comportamento difusivo através de uma camada de óxido ou de revestimento superficial (Liu et al., 2003). Quando $n = 1$, Y descreve as condições de um capacitor ideal (C).

$$Z_{CPE} = [Y.(j.\omega)^n]^{-1} \quad \text{(Equação 1)}$$

Os modelos propostos na literatura para aços inoxidáveis (Azumi et al., 1986, MacDonald, 1990, Bundy et al., 1993, Escudero et al., 1995, Montemor et al, 2000, Liu et al., 2003) são representados na Figura 4. Em todos eles, as capacitâncias foram substituídas por elementos de fase constantes (CPE) que representam o desvio de um capacitor ideal.

O modelo da Figura 4a é composto pela resistência correspondente à camada de óxido e a capacitância desta camada em paralelo, representando um sistema passivo simples, onde haveria adsorção acompanhada de transferência de carga (Ge et al., 2001, Wolynec, 2003). A Figura 4b acrescenta a chamada impedância de Warburg ao sistema, sugerindo um processo de difusão iônica através dos produtos de corrosão precipitados na região próxima e/ou no interior dos pites (Polo et al., 2002). O circuito da Figura 4c é utilizado nos casos em que o processo corrosivo inclui uma camada porosa e outra barreira, como no estudo de recobrimentos com tintas ou ligas de titânio (Assis, 2006). A Figura 4d representa um sistema de camada duplex, onde cada componente R-CPE indica a impedância em frequências diferentes (baixas – R2 e CPE2 ; e altas – R1 e CPE1). Azumi et al (1986), Gerischer (1989) e Ge et al. (2001) sugerem que estes componentes se referem, respectivamente, ao filme passivo e à dupla camada de Helmholtz na interface filme/solução. No entanto, a literatura (Hakiki et al, 1995, Da Cunha Belo et al., 1998, Hakiki e Da Cunha Belo, 1998, Montemor et al., 2000) também defende que o circuito equivalente composto de dois componentes R-CPE paralelos, em série, e a resistência da solução têm sido proposto para representar as propriedades da camada duplex do filme passivo. Um componente R-CPE estaria relacionado à camada interna do filme passivo, enquanto o outro componente R-CPE que aparece em frequências mais elevadas estaria relacionado com a camada externa.

Figura 4: Circuitos elétricos equivalentes propostos para caracterizar a camada passiva dos aços inoxidáveis (Azumi et al., 1986, Bundy et al., 1993, Montemor et al, 2000, Liu et al., 2003, Antunes, 2006).

Para películas de óxidos semicondutores, as propriedades eletrônicas do filme passivo podem ser determinadas por um modelo de Mott-Schottky. Pela aplicação de diversos ciclos de polarização na amostra, ocorre o crescimento do filme passivo, e as características de condutividade deste podem ser investigadas pelo método de Mott-Schottky. Neste método, o inverso da capacitância ao quadrado ($1/C^2$) versus potencial (U) é representado por uma reta, cuja inclinação caracteriza o comportamento de um semicondutor tipo-n ou tipo-p (Hakiki et al., 1995, Ge et al., 2003, Shahryari e Omanovic, 2007). O valor máximo de capacitância (U_{fb}) corresponde ao potencial onde não há acúmulo de cargas no semicondutor (Figura 5).

Um semicondutor tipo-p é caracterizado pelo excesso de cargas positivas, causadas por lacunas ou buracos eletrônicos que são chamados de receptores. O semicondutor tipo-n apresenta excesso de cargas negativas causadas por lacunas de íons metálicos, denominadas doadores. Tanto os receptores quanto os doadores são considerados dopantes (Antunes, 2006).

Figura 5: Diagrama esquemático dos gráficos obtidos pelo método de Mott-Schottky.

A densidade de dopantes nos filmes passivos pode ser calculada através da Equação 2:

$$\left(\frac{1}{C^2}\right) = \frac{2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot N_{dop}} \cdot \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{e}\right) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde ϵ é a constante dielétrica do filme, ϵ_0 , a permissividade do vácuo ($F \cdot cm^{-1}$), e é a carga elementar do elétron (C), N_{dop} é a concentração de dopantes (cm^{-3}), U_{fb} , o potencial de banda plana (V), k , a constante de Boltzmann ($J \cdot K^{-1}$) e T , a temperatura em K (Montemor et al., 2000, Ge et al., 2003, Antunes, 2006, Shahryari e Omanovic, 2007). A densidade de dopantes é inversamente proporcional à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (Montemor et al., 2000, Antunes, 2006).

A literatura diz que as lacunas de oxigênio estariam diretamente relacionadas à nucleação de pites, pois os íons cloreto seriam absorvidos por estas lacunas, gerando lacunas catiônicas na interface metal/solução e diminuição localizada da espessura do filme passivo (Shahryari e Omanovic, 2007).

Recentemente, técnicas de análises localizadas como a Microscopia de Varredura Eletroquímica (SECM) e a Técnica de Varredura do Eletrodo Vibrante (SVET) vêm sendo utilizadas em estudos relacionados à corrosão localizada e passivação. Com estas técnicas é possível detectar os elementos químicos através da dos íons envolvidos (Brundle et al., 1992, Tsuchiya et al., 2002, Bastos et al., 2005); e correlacionar as características da película passiva com a resistência à corrosão do material (Lister e Pinhero, 2003, Bastos et al., 2004 e 2006, Shih, 2004).

3.4. Citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade *in vitro* é o primeiro teste para avaliar a biocompatibilidade de materiais, sejam metálicos, elastômeros, polímeros, ou outros materiais usados em dispositivos médicos. Após o perfil de citotoxicidade de um material ter sido determinado, testes de aplicação mais específicos são realizados para avaliar a biocompatibilidade deste.

Os efeitos tóxicos podem ser: morte celular, alterações na permeabilidade da membrana celular, inibição enzimática, etc. Material tóxico é aquele que libera um elemento ou composto químico em quantidade suficiente para matar células, direta ou indiretamente, devido à inibição das vias metabólicas. O número de células que são afetadas fornece uma indicação da dose e da potência do elemento ou composto químico.

Apesar de haver vários fatores que afetam a toxicidade, o mais importante é a dose ou quantidade do elemento ou composto químico liberado à célula individual. O conceito de dose liberada refere-se à dose que é realmente absorvida pela célula. As diferentes células apresentam sensibilidades diferenciadas aos efeitos tóxicos de substâncias estranhas e as células mais sensíveis são referidas como células alvo. Portanto, o teste de citotoxicidade avalia a toxicidade da substância em análise, utilizando-se doses liberadas da mesma, na célula alvo.

O ensaio de citotoxicidade é fundamentado no procedimento desenvolvido por Borefreud e Puerner (1984) para a triagem de agentes citotóxicos sobre uma camada de monocélulas. O método é baseado na avaliação quantitativa de células viáveis após exposição ao agente tóxico, pela incubação com o corante supervital do composto tetrazólio MTS (3-4,5-dimetiltiazol-2-y)5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfofenil-2H-tetrazolio) e metassulfato de fenazina, um agente acoplador de elétrons (PMS). O MTS é biorreduzido pelas células a um produto formazan que é solúvel em meio de cultura e depois é submetido a uma análise colorimétrica da coloração incorporada, de acordo com Barltrop *et al.* (1991). A quantidade de MTS, o marcador da viabilidade celular incorporada pela população de células, é diretamente proporcional ao número de células viáveis na cultura. A concentração que produzir uma redução de 50% na absorção de MTS é tomada como parâmetro de citotoxicidade.

3.5. Apresentação dos quatro aços investigados neste estudo

Os aços foram os principais materiais de engenharia (em tonelagem produzida) nos séculos XIX e XX e há fortes indicações de que continuarão sendo nos próximos séculos. A produção mundial total de aço bruto foi de 962,5 milhões de toneladas em 2003, segundo o Instituto Internacional do Ferro e do Aço (IISI; International Iron and Steel Institute). O Brasil ocupa a nona posição na lista dos dez

maiores produtores: China (220,1 milhões de toneladas); Japão (110,5); Estados Unidos (91,4); Rússia (61,3); Coreia do Sul (46,3); Alemanha (44,8); Ucrânia (36,7); Índia (31,8); Brasil (31,1) e Itália (26,7). Segundo o ISSF (International Stainless Steel Forum), sigla em inglês para Fórum Internacional de Aço Inoxidável, a produção de aços inoxidáveis de 2003 foi de 21,5 milhões de toneladas. Portanto, a produção mundial de aços inoxidáveis representa 2,2% da produção mundial total de aços. Por outro lado, uma chapa de aço inoxidável custa cerca de 5 a 10 vezes o valor de uma chapa de aço baixo carbono com dimensões similares.

É interessante notar que enquanto a produção brasileira total de aços representa cerca de 3% da produção mundial, nos inoxidáveis a participação brasileira é de apenas 1,6%. Pode-se afirmar que este quadro se repete para outros tipos de aços especiais, ou seja, o Brasil ainda não é um grande produtor de aços especiais. As universidades e centros de pesquisas podem ajudar a mudar este quadro desfavorável, desenvolvendo novas ligas e encontrando novas aplicações para os aços inoxidáveis. As aplicações em implantes cirúrgicos representam um mercado promissor para os aços inoxidáveis com baixo teor de níquel, mas para isto eles devem apresentar uma combinação favorável de resistência mecânica, tenacidade e biocompatibilidade. De um modo geral, o conhecimento acumulado e as pesquisas realizadas em áreas mais exigentes, tais como nuclear, aeronáutica e medicina acabam ampliando o campo de aplicações dos materiais em outras áreas, e no caso dos aços, não tem sido diferente.

Os aços inoxidáveis são freqüentemente classificados de acordo com suas microestruturas em cinco tipos: austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex (ferríticos-austeníticos) e endurecíveis por precipitação. Dentre os cinco tipos mencionados, os martensíticos e os endurecíveis por precipitação apresentam tenacidade pobre e não serão contemplados neste projeto (Padilha, 2002). As composições dos quatro aços que foram utilizados nesta tese são apresentadas na Tabela 3. Três dos aços são ligas comerciais (DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4575 e Incoloy MA 956), mas o aço superaustenítico contendo 0,87% de nitrogênio é fabricado em escala de laboratório. Os materiais escolhidos para este estudo foram caracterizados em cinco teses de doutorado e duas dissertações de mestrado, dentre as quais Terada (2003), Pimenta (2001) e Villanueva (2005) estudaram o DIN W Nr. 1.4575; Hupalo (2003) e Terada (2003), a *Incoloy* MA 956; Machado (1995 e 1999), o DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio e Padilha (1981), o DIN W. Nr. 1.4970.

O DIN W Nr 1.4970 foi originalmente desenvolvido para ser usado em núcleos de reatores nucleares refrigerados a sódio líquido. Deste modo, diversos estudos podem ser encontrados na literatura sobre sua resistência à corrosão intergranular (Terada et al, 2005), resistência mecânica em altas temperaturas (Padilha, 1983, Wassilew et al., 1986, Abasolo et al., 2002) e precipitação de fases (Padilha e Schanz, 1980, Kesternich e Meertens, 1986) mas seu uso como biomaterial ainda não havia sido considerado até o presente estudo. Existem trabalhos relacionados à

precipitação de fases no aço DIN W. Nr. 1.4575 (Padilha et al., 2001, Pimenta, 2001, Pimenta et al., 2003), indicando sua possível utilização do aço superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 como biomaterial (Assis et al., 2005). Todavia, estes trabalhos não se referem às restrições causadas pelo comportamento ferromagnético do material.

A *Incoloy* MA 956 foi inicialmente desenvolvida e utilizada para componentes de turbinas a gás (câmara de combustão) e sistemas avançados de conversão de energia. Na década de 80, ela passou a ser utilizada em componentes de fornos, leitos fluidizados e queimadores. Por isso, existem muitas pesquisas que investigaram seu comportamento em altas temperaturas (Chou e Badeshia, 1993 e 1995, Miodownik, 1994, Chou, 1997). Nos anos 90, constatou-se que a *Incoloy* MA 956 apresentava excelentes características para ser utilizada na confecção de implantes cirúrgicos (Escudero e González-Carrasco, 1994, Escudero et al., 1995, Escudero et al., 1996). No entanto, como no caso do DIN W. Nr. 1.45745, a literatura não considerou as características ferromagnéticas do material.

O aço DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio foi desenvolvido em laboratório pelo processo de refusão de escória pressurizada (electro-slag remelting – ESR) e amplamente caracterizado (Machado, 1995 e 1999, Machado e Padilha, 1996). No entanto, não foram encontrados na literatura estudos relacionados à potencialidade de aplicação deste aço como biomaterial.

Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas em trabalhos prévios para o estudo destes materiais. Dentre elas podem ser mencionadas: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, difração de elétrons retroespalhados (no MEV), análise química de micro-regiões por dispersão de energia (no MEV), medidas magnéticas (ferritoscopia) e medidas de microdureza. Estas técnicas foram amplamente utilizadas e são descritas detalhadamente em várias teses de doutorado (Machado, 1999, Pimenta Jr, 2001, Hupalo, 2003, Villanueva, 2005) e dissertações de mestrado (Machado, 1995, Terada, 2003, Andrade, 2006), defendidas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e que abordaram os quatro aços do presente projeto.

3.5.1. Os aços inoxidáveis austeníticos e superausteníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) foram descobertos em 1911, na empresa *Krupp*, na Alemanha, e significaram um grande avanço no desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e à oxidação. Os AIAs apresentam usualmente excelente combinação de resistência à corrosão, tenacidade e soldabilidade. Entretanto, o nível de resistência mecânica apresentado pelas composições mais comuns, particularmente o limite de escoamento, é relativamente baixo, entre 200 e 250 MPa, no estado recozido.

Uma alternativa bastante eficiente para aumentar a resistência mecânica dos aços inoxidáveis austeníticos é o encruamento obtido pela deformação a frio. A baixa energia de defeito de empilhamento e a formação de martensita induzida por deformação ocasionam alta taxa de encruamento e possibilitam o aumento do limite de escoamento para valores superiores a 1200 MPa, mesmo para um aço comum como o AISI 304. O aquecimento do material encruado durante processamento, soldagem ou uso, pode causar recuperação, reversão da martensita, e até recristalização, com a conseqüente queda da resistência mecânica (Padilha e Rios, 2002 e 2003). A adição de altos teores de nitrogênio pode elevar o limite de escoamento para cerca de 500 MPa. Estes aços, denominados *superausteníticos*, podem conter até cerca de 0,9% de nitrogênio, embora 0,2% seja o teor médio mais comum (Machado e Padilha, 2002, Baba e Katada, 1980).

As propriedades dos aços inoxidáveis melhoraram muito durante as últimas décadas, dando um grande salto com a introdução de altos teores de nitrogênio. A Figura 6 mostra o aumento do limite de escoamento com o decorrer dos anos, onde se observa o grande salto ocorrido na década de 80, devido ao aperfeiçoamento dos aços contendo alto nitrogênio. A Figura 7 mostra o efeito do nitrogênio no limite de escoamento e no limite de resistência dos aços inoxidáveis austeníticos. É digna de menção a excelente combinação de resistência mecânica, ductilidade e tenacidade dos aços inoxidáveis austeníticos contendo alto nitrogênio, possibilitando sua aplicação onde são necessárias alta resistência e boa tenacidade, além de elevada resistência à corrosão, mesmo em temperaturas elevadas (Pant et al., 1987, Bonnefois et al., 1989, Reed, 1989, Speidel, 1990, Speidel e Pedrazzoli, 1992, Llewellyn, 1993, Simmons, 1996, Sumita et al., 2004, Hanninen et al., 2001, Oh et al., 2004).

Figura 6: Variação do limite de escoamento dos aços inoxidáveis austeníticos nos últimos 80 anos (Speidel e Pedrazzoli, 1992).

Figura 7: Efeito do nitrogênio na resistência mecânica dos aços inoxidáveis austeníticos (Lee, 2006).

Outra característica importante dos aços inoxidáveis austeníticos com alto nitrogênio é a sua não magnetização. Mesmo quando trabalhados a frio, os aços com alto nitrogênio não formam fases magnéticas, como a martensita α' , devido à grande estabilidade da austenita (Reed, 1989, Speidel e Pedrazzoli, 1992).

Existem vários mecanismos propostos na literatura que explicam o efeito do nitrogênio na resistência à corrosão. Pesquisas sugerem que adições de nitrogênio aumentam o potencial de pite da liga em soluções aquosas contendo cloreto e reduzem a taxa de corrosão (Bonnefois et al., 1989, Reed, 1989, Speidel e Pedrazzoli, 1992, Hanninen et al., 2001, Padilha et al., 2001, Pimenta et al., 2003, Sumita et al., 2004, Orellana et al., 2005, Baba e Katada, 2006, Lee, 2006, Ningshen et al., 2007). No final da década de 60, foram propostas fórmulas que relacionam a resistência à corrosão por pite (PRE = Pitting Resistance Equivalent) com as concentrações de nitrogênio, cromo e molibdênio, conforme equação abaixo (Equação 3) (Reed, 1989, Simmons, 1996, Hanninen et al., 2001). O coeficiente 30 do nitrogênio é válido para aços austeníticos e o 16 para aços dúplex. O cromo e o molibdênio são ferritizantes ou alfacênicos e concentram-se principalmente na ferrita, e o nitrogênio, na austenita (Reed, 1989).

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + (16 \text{ ou } 30) \% \text{N}$$

(Equação 3)

Speidel e Pedrazzoli (1992) sugerem uma fórmula mais complexa para o cálculo do PRE, que também considera as concentrações de níquel, manganês e carbono (Equação 4). Os valores de PRE obtidos por esta equação são relacionados aos potenciais de pite em água do mar sintética e soluções de NaCl a 23 e 90 °C na Figura 8. Segundo o gráfico, materiais com PRE acima de 40 possuem maior resistência à corrosão por pite tanto em solução de NaCl a 23 °C quanto em água do mar sintética a 40 °C.

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 30 \% \text{N} + 0,5 \% \text{Ni} - 0,5 \% \text{Mn} - 30 \% \text{C} \quad (\text{Equação 4})$$

Figura 8: Potencial de pite versus PRE (Speidel e Pedrazzoli, 1992).

Uma das possíveis causas para o retardamento no início da corrosão localizada proposta na literatura é a formação de íons NH_4^+ em pites nucleados, aumentando o pH local e a taxa de repassivação; além da alta estabilidade e resistência da camada passiva formada (Clayton e Martin, 1989, Grabke, 1996, Hanninen et al., 2001, Sumita et al., 2004, Bayoumi e Ghanem, 2005, Baba e Katada, 2006, Lothongkum et al., 2006, Ha e Kwon, 2007, López et al., 2007). Outro ponto importante é que, em pH ácido (pH=2), o teor de nitrogênio aumenta o

potencial de corrosão do aço inoxidável (Bayoumi e Ghanem, 2005). Como alguns estudos indicam que estes aços são promissores para uso como biomateriais (Rondelli et al., 1997, Orozco, 2005), este é um dado relevante, já que, como foi citado anteriormente, o pH na região adjacente à implante, em casos de infecção pode atingir pH = 3 e se manter assim durante semanas (Hanawa, 2004).

O nitrogênio parece também reduzir os efeitos da sensibilização. Por outro lado, abaixo de 900 °C pode ocorrer a indesejável precipitação de Cr₂N, reduzindo a resistência à corrosão, pois o empobrecimento em cromo da matriz pode causar dificuldade de passivação (Presser e Silcock, 1983). Além disso, a formação desses precipitados causa redução drástica no potencial de pite, já que a nucleação dos pites se dá na interface matriz/precipitado. A precipitação de Cr₂N se inicia ao longo dos contornos de grão, em seguida ocorre em regiões intragranulares. Seu crescimento ocorre na forma de estruturas lamelares. (Machado e Padilha, 1996 e 2000, Machado et al., 1998, Ha e Kwon, 2007, Shi et al., 2007).

Com a saída de nitrogênio de solução sólida, pode ocorrer ainda a precipitação de fase sigma e ferrita delta, conforme estudado detalhadamente nos trabalhos de Machado e co-autores (1996, 1998, 1999, 2000 e 2002). Em contraposição a isto, o nitrogênio inibe a formação de carbonetos, melhorando a resistência à corrosão intergranular, quando não há formação de nitretos. A resistência à corrosão sob tensão também é melhorada pelas adições de nitrogênio (Speidel, 1990).

Durante os processos de soldagem, o nitrogênio introduzido no aço tende a sair para a atmosfera. Isto causa porosidade, além da perda do elemento de liga, prejudicando seriamente as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Aços nos quais foi feita adição massiva de nitrogênio dificilmente podem ser soldados com metais de adição, como nos processos convencionais (Trosken, 1989). Outro problema é a formação de nitretos na zona afetada pelo calor, piorando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. O nitrogênio, por outro lado, inibe a formação de fase sigma e de carbonetos, contribuindo para a manutenção de tenacidade do material (Bennefois et al., 1989 e Steinbeck et al., 1994).

Pode-se afirmar que os aços inoxidáveis austeníticos contendo altos teores de nitrogênio migraram rapidamente dos laboratórios de pesquisas e desenvolvimento para as empresas e, começam inclusive a serem especificados em equipamentos fabricados no nosso país (McKay, 2001).

3.5.2. Os aços inoxidáveis ferríticos e superferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas à base de ferro contendo entre 11 e 30% de cromo e 3% de molibdênio. A adição de molibdênio é responsável pelo aumento da resistência à corrosão por pite do material (Folkhard, 1988, Lee, 2006) e

pelo aumento na tolerância de elementos intersticiais, como carbono e nitrogênio (Rossel, 1999). As adições de níquel são utilizadas em teores de até 4%, pois combinado com o molibdênio, esse elemento melhora ainda mais a resistência à corrosão dos aços (Folkhard, 1988, Chiaverini, 1965, Lee, 2006). Adições de nióbio e titânio aumentam a resistência à corrosão, pois previnem a precipitação de carbonetos de cromo (Folkhard, 1988). Nos aços inoxidáveis ferríticos, a presença do oxigênio e do hidrogênio é prejudicial às suas propriedades mecânicas e seus níveis devem ser cuidadosamente controlados (Marcinkowski et al., 1964, Campbell, 1992, Da Silva, 1999).

Os aços inoxidáveis ferríticos foram descobertos em 1911 na empresa United Steels, nos Estados Unidos da América e é habitual, ao analisar-se a evolução dos aços inoxidáveis ferríticos, classificá-los em gerações (Davies, 1994). A primeira geração de aços inoxidáveis ferríticos foi desenvolvida nas primeiras décadas do século XX, quando os processos de descarburização ainda eram muito ineficientes e, por esta razão, o carbono e, conseqüentemente o cromo, eram relativamente altos. Os principais representantes desta geração são os aços AISI 430 e AISI 446. Aços desta primeira geração não são totalmente ferríticos em toda faixa de composições e temperaturas. A segunda geração de aços inoxidáveis ferríticos tem carbono e nitrogênio mais baixos e contém elementos fixadores ou estabilizadores de carbono e nitrogênio, como é o caso do titânio e do nióbio. Além disto, o titânio e o nióbio, eventualmente em excesso em solução sólida, são elementos alfacênicos. Por estas razões, esta geração tem microestrutura completamente ferrítica. O aço AISI 409 é um representante típico desta segunda geração. A terceira geração de aços inoxidáveis ferríticos surgiu por volta de 1970 e já usufruiu das técnicas mais eficientes de descarburização. O representante típico desta geração é o aço AISI 444. Eles apresentam teores de carbono e nitrogênio tipicamente da ordem de 0,02% ou até mais baixos, são estabilizados com titânio ou nióbio e freqüentemente contêm molibdênio. Elementos como nióbio e titânio funcionam como estabilizadores da ferrita e são fortes formadores de carbonetos e nitretos (Rossel, 1999).

O desenvolvimento dos processos metalúrgicos de redução de carbono em larga escala, tais como descarburização em argônio-oxigênio (AOD - Argon-Oxygen Decarburization) e a vácuo (VOD - Vacuum-Oxygen Decarburization), abriram novas perspectivas para os aços com baixo teor de intersticiais, dentre eles os inoxidáveis ferríticos. O aumento do teor de cromo para valores acima de 25%, assim como as adições de molibdênio (elemento ferritizante forte) levaram ao desenvolvimento dos aços *superferríticos*. Além disto, a combinação de alto cromo, alto molibdênio e baixo carbono permitiu a adição de níquel, sem que ocorresse a desestabilização da ferrita. O principal efeito do níquel é o de melhorar a tenacidade, embora ele também desempenhe papel positivo na resistência à corrosão em condições redutoras e melhore a resistência à corrosão por pite e em frestas. Os aços 28Cr-4Ni-2Mo-Nb (DIN W. Nr. 1.4575) e 29Cr-4Mo-2Ni são representantes típicos desta geração.

Quando se compara a variação da resistência ao impacto versus temperatura para aços inoxidáveis austeníticos, dúplex (ferríticos-austeníticos) e ferríticos, pode-se observar que os aços inoxidáveis ferríticos apresentam temperatura de transição frágil-dúctil relativamente alta. Deve-se mencionar ainda que a temperatura de transição frágil-dúctil depende fortemente do teor de elementos intersticiais, principalmente carbono e nitrogênio, do aço.

Os aços inoxidáveis ferríticos, especialmente os superferríticos, são selecionados para numerosas aplicações principalmente devido a sua resistência à corrosão. Eles têm excelente resistência à corrosão generalizada, à corrosão por pite, à corrosão em frestas ("*crevice corrosion*") e à corrosão sob tensão em meios contendo íons cloreto. Suas maiores aplicações ocorrem nas indústrias químicas, petroquímica, papel e celulose e em instalações de dessalinização (Pimenta et al., 2001).

3.5.3. Incoloy MA 956

A *Incoloy* MA 956 (Fe-20%Cr-5%Al-0,5 Y₂O₃) é um material relativamente recente e teve sua primeira utilização comercial no início da década de 80, passando por três fases distintas (Murty e Ranganathan, 1998). Ela foi inicialmente desenvolvida e utilizada para componentes de turbinas a gás (câmara de combustão) e sistemas avançados de conversão de energia. Em uma segunda fase, no final da década de 80, ela passou a ser utilizada em componentes de fornos, leitos fluidizados e queimadores. Nesta época, sua produção pelo seu principal fabricante (Inco Alloys International) superava 500 toneladas anuais. Mais tarde, em meados da década de 90, constatou-se que a *Incoloy* MA 956 apresentava excelentes características para ser utilizada na confecção de implantes cirúrgicos (Escudero e González-Carrasco, 1994, Escudero et al., 1995 e 1996). Uma possível característica positiva dessa liga seria a sua maior facilidade para a osseointegração. A película passiva formada pelo alumínio é constituída por duas camadas: uma interna, contínua e altamente protetora, responsável pela elevada resistência à corrosão, e uma outra externa, porosa, que favorece a osseointegração.

A *Incoloy* MA 956 apresenta também excelentes resistências à oxidação, à carburação ou carbonetação ("*carburization*") e à corrosão a quente ("*hot corrosion*"). O óxido protetor formado em altas temperaturas é a alumina (Quadackers et al., 1989 e Huntz et al., 1998), ao contrário da maioria das superligas, onde o óxido é do tipo cromia. Ginesan e Smith (Ginesan e Smith, 1988) estudaram a resistência à oxidação de seis superligas (Inconel 617, Inco HX, Nimonic 86, Haynes 188, Haynes 214 e MA 956) em vários meios e observaram que a *Incoloy* MA 956 apresentou desempenho excepcional em todas as condições. Os autores atribuíram esse desempenho à proteção do óxido de alumínio formado, a qual seria melhorada pela presença de óxido de ítrio.

Sua produção é por mecanossíntese (Sundaresan e Froes, 1987) ("*mechanical alloying*") seguida de extrusão a quente, contém altos teores de cromo e alumínio e é reforçada por uma dispersão fina de óxido de ítrio. A presença de uma fina dispersão de óxido permite a retenção das propriedades mecânicas da liga em níveis utilizáveis até 0,9 vezes o seu ponto de fusão (P_F , em K), onde $P_F=1480\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1753 K) (Specialmetals, 2006). Endurecimento adicional pode ser obtido por meio de deformação (encruamento). Neste sentido, a excepcional resistência da liga à recristalização desempenha um papel importante. Sua resistência à fluência a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ excede a do molibdênio, e sua resistência à tração a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ é equivalente à do aço resistente ao calor AISI 310. Existe menção na literatura (Norris, 1997) de utilização da *Incoloy* MA 956 até por volta de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados no presente trabalho são o aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, a Incoloy MA 956, o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e o aço inoxidável superaustenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio. As composições químicas dos mesmos estão na Tabela 3 e as micrografias dos materiais na condição como recebida são mostradas nas Figuras 9 a 12 (microscopia óptica – MO). Algumas propriedades mecânicas e físicas dos quatro materiais estudados e do aço AISI 316L no estado recozido estão presentes na Tabela 4.

Tabela 3: Composições químicas do aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, da Incoloy MA 956, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970, do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 alto N e do aço AISI 316L, em porcentagem em massa, obtidas por fluorescência de raios X.

Aço	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Outros	Fe
DIN W. Nr. 1.4970 (A)	0,09	14,60	15,00	1,25	0,46	1,70	Ti=0,46 Nb<0,05	66,39
DIN W. Nr. 1.4460+N (A)	0,03	25,10	5,50	1,90	1,50	1,20	N=0,87	63,9
DIN W. Nr. 1.4575 (F)	0,01	28,12	3,91	2,44	0,35	0,22	Nb=0,31	64,64
Incoloy MA 956 (F)	0,017	21,26	0,09	0,16	0,07	0,14	Al=5,51 Y= 0,42 Ti=0,39	71,94
AISI 316L (A)	0,007	17,4	13,5	1,25	0,46	1,78	-	65,60

Tabela 4: Propriedades mecânicas e físicas dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, da *Incoloy* MA 956, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio (Euroinox, 2007).

Propriedades	DIN W. Nr. 1.4575	Incoloy MA 956	DIN W. Nr. 1.4970	DIN W. Nr. 1.4460 0,87% N	AISI 316L
Densidade (g/cm ³)	7,5	7,25	8,2	7,8	8,0
Condutividade térmica (W/m.K)	15	10,9	13,7	15	15
Módulo de elasticidade (GPa)	200	175	200	200	200
Limite de escoamento (MPa)	520	550	140	590	170
Limite de resistência à tração (MPa)	630	650	400	770	480
Alongamento total (%)	25	9	60	30	40

Figura 9: *Incoloy* MA 956. Ataque: Reagente de Berzelius, durante 20 segundos, T = 25 °C. MO (Terada, 2003).

Figura 10: DIN W. Nr. 1.4575. Ataque: Solução V2A, durante 40 segundos, $T = 25^{\circ}\text{C}$. MO (Terada, 2003).

Figura 11: DIN W. Nr. 1.4970. Ataque V2A-Beize. MO (Padilha, 1981).

Figura 12: DIN W. Nr.1.4460 alto nitrogênio. Ataque V2A – Beize. MEV (Machado, 1995).

4.1. Preparação de amostras

Amostras do aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 foram cortadas a partir de uma chapa laminada, em corpos de prova de dimensões 10 mm x 10 mm, foram solubilizadas a 1050 °C por 30 minutos e resfriadas em água.

Amostras de *Incoloy* MA 956 foram retiradas da seção transversal de barras cilíndricas extrudadas com diâmetros de 30 mm e comprimento médio de 300 mm, sendo preparados corpos-de-prova de um oitavo de circunferência com área aproximada de 0,90 cm², que foram solubilizados a 1050 °C por 1 h, e em seguida resfriados em água.

Amostras do aço DIN W. Nr. 1.4970 foram retiradas da seção transversal de barras cilíndricas extrudadas, com diâmetros de 15 mm, e confeccionados corpos-de-prova um quarto de circunferência com área de aproximadamente 0,40 cm², que foram solubilizadas a 1100 °C por 30 minutos, e resfriadas em água.

Corpos-de-prova de aço inoxidável superaustenítico foram tirados de uma barra com diâmetro de 16 mm, com dimensões um quarto de circunferência com área de 0,50 cm², Estes foram analisados em duas condições: como recebidos e solubilizados a 1250 °C por 60 minutos, e então resfriados em água.

Todos os eletrodos foram lixados até grana #4.000 antes da realização dos ensaios.

Foram preparados dois tipos de eletrodo de trabalho para a realização dos ensaios. Para as medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e potenciostática foram preparados eletrodos embutidos em resina epóxi após contato elétrico estabelecido com fio de cobre, como ilustra o esquema apresentado na Figura 13.

Figura 13: Esquema do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Eletrodos com duas amostras formando pares galvânicos, mostrados esquematicamente na Figura 14, foram preparados para ensaios eletroquímicos no microscópio eletroquímico de varredura (*Scanning Electrochemical Microscopy – SECM*).

Figura 14: Esquema do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios com SECM.

4.2. Descrição sucinta das técnicas de caracterização microestrutural

Técnicas de análise microestrutural foram utilizadas na caracterização das microestruturas dos aços, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e *Field Emission Gun* (FEG). Através delas foi possível relacionar a corrosão localizada às características microestruturais das amostras.

4.3. Descrição dos ensaios de corrosão e citotoxicidade

4.3.1. Ensaios eletroquímicos

Com o objetivo de investigar os mecanismos e cinética de corrosão de um sistema geralmente empregam-se técnicas eletroquímicas. Pelo uso destas técnicas, taxas de corrosão instantâneas podem ser obtidas. Os métodos eletroquímicos podem ser divididos em técnicas a corrente contínua (d.c.) e a corrente alternada (a.c.) (Wolynech, 2003). Em meios de baixa condutividade as técnicas d.c. apresentam o inconveniente da queda ôhmica elevada, devido à resistência da solução, o que pode introduzir erros significativos nos resultados. A utilização de técnicas a.c. permite a identificação da resistência da solução e, portanto, a possibilidade de se identificar sua contribuição na resposta. Outra limitação das técnicas d.c. é que as altas polarizações requeridas para obter informação cinética completa podem alterar irreversivelmente a superfície do eletrodo, impossibilitando o monitoramento contínuo do eletrodo. As técnicas d.c. também não permitem a identificação de propriedades que não envolvam a transferência de carga, como por exemplo, a capacitância da dupla camada elétrica.

Os métodos eletroquímicos mais convencionais adotados neste estudo foram a polarização potenciodinâmica, medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo de ensaio, espectroscopia de impedância eletroquímica e método de Mott-Schottky (Hakiki et al., 1995, Carmezim et al., 2002 e 2005, Ferreira et al., 2002). Todos os ensaios foram realizados usando uma célula de três eletrodos com um fio de platina como contra-eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

Outros métodos de grande interesse para o presente trabalho como a microscopia de varredura eletroquímica (Scanning Electrochemical Microscopy - SECM) e a técnica de varredura do eletrodo vibrante (Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET), que podem determinar a condutividade superficial e os mecanismos envolvidos na corrosão de materiais metálicos.

4.3.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto versus tempo de ensaio

Com o conhecimento da relação entre o potencial e a densidade de corrente (curva de polarização) para um dado sistema, foi possível monitorar o potencial do eletrodo de trabalho para obtenção de informação cinética sobre tal sistema. Da relação potencial versus tempo foi possível dizer se o sistema estava no estado ativo ou passivo, se estava sofrendo corrosão por pite. Este método também foi útil para estabelecer se o potencial de corrosão atingiu um estado de estabilização necessário para a validação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica.

As medidas foram feitas em cada material até que atingissem uma estabilidade significativa. Dependendo da combinação material/solução de imersão, este tempo variou de 24 a 72 h.

4.3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é cada vez mais aplicada em diversos estudos de corrosão por possibilitar a separação de vários processos que ocorrem com cinéticas diferentes (Mansfeld e Shih, 1988).

Uma grande quantidade de parâmetros pode influenciar o comportamento eletroquímico dos materiais metálicos, como pré-tratamentos, recobrimentos e condições de ensaio, tais como temperatura e concentração de oxigênio no meio. A EIE é uma técnica particularmente útil na caracterização de recobrimentos (Bonora et al., 1996) e das películas passivas. A caracterização da camada passiva é altamente relevante para o presente estudo.

Para a análise dos resultados de EIE foram testados diversos circuitos equivalentes, e vários destes apresentaram bons ajustes com os resultados deste trabalho, sendo escolhido o mais simples entre eles, ou seja, aquele com menos componentes, conforme indica a literatura (Bonora et al., 1996).

Os ensaios de EIE foram realizados em um frequencímetro Solartron 1255, em na faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz, com duração de cerca de 30 minutos, amplitude de 10 mV e com taxa de aquisição de 6 pontos por década.

4.3.1.3. Propriedades eletrônicas do filme passivo determinadas pelos gráficos de Mott-Schottky

As características do filme passivo formado na superfície dos materiais estudados podem ser investigadas através dos gráficos de Mott-Schottky. O método

consiste em determinar os valores de capacitância do filme passivo, variando o potencial aplicado na amostra, em uma frequência específica. Os resultados obtidos determinam as propriedades eletrônicas dos filmes passivos de acordo com o excesso de cargas positivas (tipo-p) ou negativas (tipo-n).

As medidas foram feitas a 1 kHz e a polarização foi aplicada em passos de 50 mV_{ECS} na direção catódica (Antunes, 2006), a partir do potencial de 0,25 V_{ECS} até -1,0 V_{ECS}. O valor inicial foi escolhido a partir do gráfico de polarização potenciodinâmica dos aços estudados, que mostrou a passividade dos mesmos neste potencial. Hakiki e co-autores (1995) questionam a confiabilidade dos resultados obtidos em potenciais inferiores a -0,5 V_{ECS}, pois o filme passivo de óxido de ferro não seria estável quando submetido a estes potenciais. No entanto, os autores assumem que quando as medidas são feitas em um curto período de tempo (10 s), não ocorreriam mudanças significativas realizaram medidas até -1,5 V_{ECS}.

4.3.1.4. Ensaio de polarização potenciodinâmica

Ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizados em um potenciostato EG&G 273A, com taxa de varredura de 1 mV.s⁻¹ desde -800 mV/ECS até que a densidade de corrente atingia o valor de 1 mA/cm². Algumas curvas de polarização foram iniciadas no E_{corr} da amostra, e outras no potencial de -200 mV vs E_{corr} . Nestes últimos casos, este potencial inicial foi escolhido para possibilitar comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os de resultados de outros trabalhos envolvendo ligas de titânio e o aço inoxidável AISI 316L.

4.3.1.5. Microscópio eletroquímico de varredura (SECM)

O Microscópio Eletroquímico de Varredura (SECM) pode ser considerado uma derivação do microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (STM) e do microscópio de força atômica (AFM). O diferencial do SECM é sua sensibilidade química e o uso de íons em solução como gerador de resposta. Seu funcionamento é baseado em um microeletrodo imerso na solução de ensaio, que varre a superfície de um sólido, caracterizando sua topografia e as atividades nas interfaces sólido/líquido (Selzer e Mandler, 1996), líquido/líquido e líquido/gás (Selzer e Mandler, 1996, Shao e Mirkin, 1997, Barker et al., 1999, Mirkin e Horrocks, 2000). Este microeletrodo é eletroquimicamente ativo e capta a corrente faradaica gerada pela eletrólise das espécies em solução (Msstate, 2007).

O SECM permite o estudo avançado das reações eletroquímicas devido à sua resolução espacial e sensibilidade eletroquímica (Scott e White, 1991, Mao et al., 1995). Este pode ser empregado em análises químicas microscópicas e/ou medidas de constantes físico-químicas e seus coeficientes (Martin e Unwin, 1997) e tem a

capacidade de solucionar problemas complexos que ocorrem durante a corrosão de um metal. Por exemplo, a formação, crescimento e repassivação de pites (Wipf, 1994, Bastos et al., 2005 e 2006) ou a degradação de um recobrimento devido à agressividade do meio (Souto et al., 2004, Bastos et al., 2005, Souto et al., 2005). Em meios adequados é ainda possível a detecção de gradientes de concentração de espécies reagentes ou produtos das reações ocorrendo na superfície do substrato, o que constitui uma forma indireta, localizada e não-intrusiva de estudar o processo corrosivo. Isso é possível porque as medidas dos valores de corrente podem ser relacionadas às reações eletroquímicas que ocorrem na superfície da amostra e cada reação apresenta um potencial característico.

Além disso, a resistência da solução e as eventuais mudanças de corrente não causam efeitos significativos nos resultados devido às medidas extremamente localizadas, da ordem de μm . Como o SECM possui vários tipos de operação, análises diversas podem ser realizadas com este microscópio, além das convencionais, como voltametria cíclica, polarização potenciodinâmica e potenciostática e determinação de potencial de circuito aberto (Mirkin e Horrocks, 2000). Os tipos de operação do SECM são:

I. Modo de resposta amperométrica (amperometric feedback mode)

Neste caso, os eletrodos são imersos em uma solução contendo um agente mediador (espécie oxidável). Quando é aplicado um determinado potencial ao microeletrodo (*tip*), a oxidação ocorre segundo a reação (1), controlada pela difusão de R até o microeletrodo – Figura 15.

Quando o microeletrodo (*tip*) está a uma grande distância da amostra (superior a muitos diâmetros do microeletrodo), a corrente medida é estacionária e obedece à (2), onde i_∞ é a corrente limite, n , é o número de elétrons consumidos ou produzidos pela reação; F é a constante de Faraday; D_a é o coeficiente de difusão da espécie em solução; C_a é a concentração da espécie no volume total e a , o raio do eletrodo (Bastos et al., 2004, Mirkin e Horrocks, 2000, Etienne et al., 2004, Simões et al, 2007)..

$$i_\infty = 4nFD_aC_aa \quad (2)$$

Conforme o microeletrodo se aproxima de um material condutivo, a espécie O formada em (1) difunde até o substrato, onde é reduzido segundo a reação indicada em (3).

Este processo produz um fluxo adicional de R detectado pela tip e recebe o nome de retorno positivo, ou *positive feedback* (Rejedran e Ananthi, 2004). No caso de um substrato inerte, a espécie O gerada não reage, causando um retorno negativo ou *negative feedback*.

II. Generation/collection mode (G/C)

Este modo não é útil para a análise de espécies inativas, pois, neste caso, um eletrodo de trabalho gera espécies coletadas pelo microeletrodo (*tip*) (Mirkin e Horrocks, 2000, Souto et al., 2005) – Figura 15.2. Possibilita a detecção das concentrações iônicas na solução. O microeletrodo varre uma fina camada de difusão gerada pelo substrato, polarizado a um determinado potencial, escolhido de acordo com a reação eletroquímica que se espera detectar. Utilizado no modo amperométrico, o microeletrodo pode perturbar a camada de difusão e arrastar as espécies de acordo com seu movimento. Estes fatores limitam seu uso, e favorecem o modo de análise potenciométrica (Mirkin e Horrocks, 2000).

III. Ensaio de penetração

Nos ensaios de penetração, um microeletrodo penetra a microestrutura a ser analisada, coletando informações sobre variação de concentração, cinética e transporte de massa ao longo da profundidade da amostra (Mirkin e Horrocks, 2000) – Figura 15.3.

IV. Modo de resposta de transferência iônica (*ion-transfer feedback mode*)

Este modo é útil tanto em interfaces sólido/líquido quanto líquido/líquido. Tanto a corrente limite do estado estacionário quanto a corrente medida são produzidas por transferência de íons (Mirkin e Horrocks, 2000) – Figura 15.4.

V. Modo de perturbação do equilíbrio

Neste caso, o equilíbrio do sistema é perturbado pela variação de algum componente da solução. O microeletrodo detecta o fluxo de espécies gerado para que ocorra o reequilíbrio da solução – Figura 15.5. Este modo é geralmente utilizado para o estudo de fases que contribuem para o equilíbrio do sistema (Mirkin e Horrocks, 2000).

VI. Medidas potenciométricas

As medidas potenciométricas são uma derivação do modo generation/collection. No entanto, este modo causa uma perturbação mínima à camada de difusão (Mirkin e Horrocks, 2000) - Figura 15.6.

Figura 15: Esquema das reações eletroquímicas detectadas pelos diferentes modos de operação do SECM.

O Microscópio eletroquímico de varredura opera com um bipotenciostato, que permite a polarização simultânea da amostra e do microeletrodo – Figura 16 (Msstate, 2007). A Figura 17 mostra o esquema do microeletrodo usado nas análises.

As análises foram realizadas com dois microeletrodos de diâmetros diferentes (8,5 μm ou 100 μm), eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de platina. Foi utilizada solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl, a 25 °C e as análises de varredura linear e mapeamento foram feitas a uma taxa de 10 $\mu\text{m/s}$. Considerando que as principais reações de corrosão do ferro em solução de NaCl naturalmente aerada correspondem à redução do oxigênio dissolvido (Equação 5) e à oxidação do ferro (Equação 6), os potenciais aplicados ao microeletrodo foram determinados de acordo com a possível detecção de concentrações de oxigênio dissolvido e íons Fe⁺³ presentes na solução. Segundo a literatura, estes valores seriam, respectivamente, -0,70 V e +0,60 V (Burstein e Vines, 2001, Etienne et al., 2004, Bastos et al., 2004, Simões et al., 2007)

(Equação 5)

(Equação 6)

Os ensaios de SECM e SVET foram realizados no Instituto Superior Técnico, em Lisboa, sob a orientação da Dra Alda Maria Pereira Simões. O SECM utilizado neste trabalho foi uma Workstation UNISCAN 370, ligada a um bipotenciostato (Uniscan, 2007) apresentado na Figura 18. A Figura 19 mostra em detalhes a célula eletroquímica, com a posição dos eletrodos de trabalho, o microeletrodo, o eletrodo de referência de Ag/AgCl e o contra eletrodo de platina.

Figura 16: Esquema de funcionamento do SECM (Msstate, 2007).

Figura 17: Esquema do microeletrodo usado nas análises de SECM.

Figura 18: Microscópio eletroquímico de varredura (SECM) – Instituto Superior Técnico.

Figura 19: Célula eletroquímica usada para ensaios no Microscópio eletroquímico de varredura -SECM.

4.3.1.6. Técnica de varredura do eletrodo vibrante (SVET)

A corrosão localizada é um processo eletroquímico que envolve a oxidação das áreas anódicas da superfície metálica, gerando um fluxo iônico que se dirige às regiões catódicas adjacentes através do eletrólito – Figura 20 (Akid e Garma, 2004, Simões et al., 2007). Este fluxo dá origem a uma corrente iônica e um gradiente de potencial no eletrólito. Partindo deste princípio, a técnica do eletrodo vibrante (SVET) utiliza um microeletrodo capaz de medir estes gradientes, permitindo o estudo *in situ* da corrosão. Os dados são coletados através da vibração de um eletrodo, posicionado paralelamente a poucos microns da superfície da amostra, cuja amplitude resulta em um sinal elétrico recebido pelo amplificador – Figura 21 (Uniscan, 2007). A resolução das medidas é determinada pelo diâmetro do microeletrodo usado, que pode variar entre 20 e 200 μm . O esquema da Figura 22 mostra as diferenças de resultados que podem ser obtidos de acordo com a intensidade de corrente da região anódica. Áreas anódicas muito próximas podem aparecer como uma única, dependendo da intensidade e da precisão das medidas (Akid e Garma, 2004).

Figura 20: Esquema do (a) fluxo iônico gerado pelas regiões anódicas e (b) as respectivas correntes e diferença de potencial gerados (Akid e Garma, 2004).

Figura 21: Esquema de funcionamento da SVET (Akid e Garma, 2004).

Figura 22: Tipos de resposta de acordo com as intensidades de corrente detectadas pela SVET (Akid e Garma, 2004).

Esta técnica foi desenvolvida por biólogos para o estudo de correntes na região das células. Atualmente apresenta uma gama de aplicações em estudos de corrosão (Franklin et al., 1991 e 1992, Bastos et al, 2006, Simões et al., 2007), desde a corrosão por pite, em frestas (Uchida et al., 2001), sob tensão e também em amostras recobertas (Bohm et al., 2000). No entanto, não foram encontrados na literatura, trabalhos de SVET sobre corrosão em aços inoxidáveis.

A Figura 23 mostra a montagem experimental adotada para a técnica do eletrodo vibrante (SVET) disponibilizada pelo Instituto Superior Técnico. O equipamento utilizado é da *Applicable Electronics Equipments*, e o programa de leitura de dados foi o *Automated Scanning Electrode Technique (ASET)*. A célula eletroquímica usada é mostrada na Figura 24, dentro de uma gaiola de Faraday. O recipiente com capacidade para aproximadamente 10 mL de solução era preparado com fita adesiva. O eletrodo vibrante era de irídio-platina, com diâmetro de 40-50 μm . A distância eletrodo-amostra foi mantida em 200 μm em todos os ensaios.

Os ensaios em microscópio eletroquímico de varredura e a SVET foram realizados em solução 0,9% de NaCl a 25 °C, para simular o soro fisiológico. Não foram realizados ensaios com solução mais complexa devido ao grande número de íons presentes, que interferiam diretamente nos resultados.

Figura 23: Equipamento para condução dos ensaios pela técnica do eletrodo vibrante (SVET) pertencente ao Instituto Superior Técnico.

Figura 24: Célula usada para realização dos ensaios de SVET.

4.3.2. Meios e condições dos ensaios de corrosão

Três soluções foram usadas nos ensaios eletroquímicos, a solução de Hanks, um meio de cultura celular (Minimum Essential Medium) e uma solução salina tamponada com fosfato (Phosphate Buffered Solution), à temperatura de 37 °C e em condições de aeração natural, simulando a composição dos fluidos fisiológicos. As composições químicas da solução de Hanks, do meio de cultura celular (MEM) e da solução salina tamponada com fosfato (PBS) são dadas nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente. Os quatro materiais estudados neste trabalho, bem como o aço AISI 316L foram ensaiados em dois meios. As áreas de exposição de cada material ao meio de ensaio são dadas na Tabela 8.

Tabela 5: Composição química da solução de Hanks (Lavos-Valereto et al., 2002).

Composto	mg. L ⁻¹
NaCl	7.864,81
KCl	397,17
MgSO ₄ .7H ₂ O	197,18
CaCl ₂ 2H ₂ O	188,51
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	53,39
KH ₂ PO ₄	54,43
C ₆ H ₁₂ O ₆ H ₂ O	750,63
Fenol vermelho 1%	2.516,10

Tabela 6: Composição química do meio de cultura celular (MEM) (Assis, 2006).

Composto	mg.L ⁻¹
CaCl ₂	200
KCl	400
MgSO ₄ (anidro)	98
NaCl	6.800
NaHCO ₃	2.200
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	140
D-Glucose	1.000
Fenol vermelho 1%	10
Aminoácidos	157 - 556
Vitaminas	≈ 8,1

Tabela 7: Composição química do meio PBS (Pan et al., 2000).

Composto	mg. L ⁻¹
NaCl	8.770
Na ₂ HPO ₄	1.420
KH ₂ PO ₄	2.720

Tabela 8: Área de exposição ao meio de ensaio do aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, da *Incoloy* MA 956, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio.

material	Área de exposição (cm ²)
DIN W. Nr. 1.4575	1,0
<i>Incoloy</i> MA 956	0,90
DIN W. Nr. 1.4970	0,40
DIN W. Nr. 1.4460 - 0,87% N	0,50

Alguns eletrodos de trabalho foram testados com suas áreas expostas na em posição horizontal e outros na posição vertical para avaliar a influência do arranjo experimental nos resultados obtidos. A Figura 25 ilustra os dois tipos de configuração da célula adotados.

Figura 25: Configuração do arranjo experimental. Eletrodo de trabalho com área exposta na posição A) horizontal B) vertical.

4.3.3. Ensaio de Citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade foi efetuado conforme a norma ISO 10.993 - parte 5 (ISO 10.993, 1992). A linhagem celular foi estabelecida de mamíferos obtida de um repositório reconhecido como American Type Culture Collection (ATCC). Foi utilizada uma cultura de células de ovário de hamster chinês (ATCC CHO KI) cultivadas em meio RPMI 1640 com adição de 10% de soro fetal bovino e 1% de penicilina.

Amostras de 5 cm² dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio, DIN W. Nr. 1.4575 e *Incoloy* MA 956 foram esterilizadas por autoclavagem a 120 °C por 20 minutos. Em seguida foram imersas durante 48 horas, a 37 °C em 4 mL de solução RPMI 1640. O extrato foi adicionado à cultura de células de ovário de hamster chinês. A solução de ensaio é chamada de extrato (100 % de concentração). Esta solução foi diluída várias vezes preparando-se soluções com concentrações de 50%, 25%, 12,5% e 6,25% da concentração

inicial. Cada concentração foi distribuída em quatro poços de 50 μ L e cada poço recebeu 3.000 células, permanecendo incubado durante 72 h sob atmosfera úmida de 5% de CO₂. Após este período, foi adicionada uma solução de 0,2% de MTS e 0,09% de PMS em PBS. A leitura do corante por absorbância foi feita após 2 h e o índice de citotoxicidade é baseado na quantidade de células vivas contra a concentração do extrato.

Foram utilizadas como medida de comparação, uma solução de fenol 0,3% (controle positivo) e uma placa de titânio (controle negativo).

5. RESULTADOS

5.1. Resultados dos ensaios de corrosão

5.1.1. Meios e condições dos ensaios de corrosão

Os ensaios foram realizados com o eletrodo de trabalho em configurações geométricas distintas, vide Figura 25, para investigação de possíveis influências nos resultados obtidos. As amostras foram imersas por 72 h em MEM a 37 °C, para a estabilização dos processos interfaciais, o que foi avaliado por medidas de potencial de circuito aberto (Assis, 2006) e, em seguida, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e ensaios de polarização potenciodinâmica.

Observou-se que a posição da amostra durante o ensaio afetou os resultados de EIE. As Figuras 26 e 27 revelam estas diferenças. Os diagramas de Bode da Figura 26 mostram duas constantes de tempo bem definidas para o eletrodo com superfície exposta na posição horizontal. A constante de tempo a altas frequências, observada na amostra testada na posição horizontal, deve-se provavelmente à camada na superfície da amostra, decorrente da precipitação de componentes da solução MEM, o que foi visível à vista desarmada. Em baixas frequências, para este tipo de configuração, observa-se o segundo pico, provavelmente relacionado com processos interfaciais que ocorrem sob a camada de produtos depositados. O módulo de Z é maior quando a amostra está na posição horizontal (Figura 27).

Para a configuração da célula com o eletrodo de superfície exposta na posição vertical, observa-se um pico em frequências intermediárias (cerca de 1 Hz) e um ombro, em frequências mais elevadas (em torno de 100 Hz). Este resultado deve ser devido à presença do filme óxido passivante, observado sobre os aços inoxidáveis como o usado neste ensaio (DIN W. Nr. 1.4460), o qual se acredita que possua caráter dúplex. Foram realizados vários ensaios nas duas configurações e observou-se maior reprodutibilidade dos resultados associados à configuração vertical.

Com base nos resultados obtidos em MEM, concluiu-se que a utilização do eletrodo com face exposta ao meio na posição vertical permite maior confiabilidade e reprodutibilidade nas análises.

Figura 26: Diagramas de ângulo de fase de Bode para eletrodos de aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, com área exposta nas posições horizontal e vertical, após 72 h em solução MEM a 37 °C.

Figura 27: Diagramas de Nyquist para eletrodos de aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, com área exposta nas posições horizontal e vertical, após 72 h em solução MEM a 37 °C.

Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para os dois tipos testados de configuração da célula são mostradas na Figura 28. Estas curvas mostram um potencial de quebra da camada passiva bem definido apenas para a configuração de célula com eletrodo na posição horizontal, sendo este da ordem de 400 mV_{ECS}. Para a configuração da célula na posição vertical, ocorre um aumento bem gradual da

densidade de corrente seguido por um aumento levemente mais acentuado em potenciais de aproximadamente 900 mV_{ECS}.

Figura 28: Curvas de polarização potenciodinâmica para eletrodos de aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, em duas configurações, área exposta na posição horizontal e área exposta na posição vertical, ambas em relação ao topo da célula, após 72 h em solução MEM a 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.

Após o ensaio de polarização potenciodinâmica, as amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias das superfícies são apresentadas na Figura 29. Uma grande quantidade de pites foi observada na superfície do eletrodo com área exposta na posição horizontal, enquanto para o eletrodo com área na posição vertical, a quantidade de pites e a profundidade destes foi inferior. Ao redor dos pites de maiores dimensões foram observados precipitados depositados de forma concêntrica. Conforme já mencionado, na solução MEM ocorreu a precipitação de uma camada com consistência gelatinosa na superfície dos eletrodos ensaiados com superfície exposta na posição horizontal. Esta camada deve ter favorecido a formação de pites por atuar na formação de uma célula ativa/passiva.

Figura 29: Micrografias obtidas por MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N após polarização potenciodinâmica em solução MEM a 37 °C. Presença de pites e produtos precipitados nas áreas adjacentes aos mesmos. A) e B) eletrodo de trabalho na posição vertical. C) e D) eletrodo de trabalho na posição horizontal (parte superior da amostra).

A influência da configuração geométrica também foi investigada utilizando a solução de Hanks. No entanto, não foram observadas grandes diferenças nos resultados das duas configurações, conforme pode ser notado nos gráficos das Figuras 30 e 31. Ainda assim, resultados mais capacitivos e maiores impedâncias foram associados ao eletrodo com área exposta na posição vertical e com valores de impedância mais altos que a outra configuração.

Figura 30: Diagramas de ângulo de fase comparando o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio nas posições horizontal e vertical, após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.

Figura 31: Diagrama de Nyquist comparando o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio nas posições horizontal e vertical, após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.

Nas curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 32, apenas pequenas diferenças foram observadas no potencial de corrosão e nas densidades de

corrente, e o potencial de pite foi claramente definido para ambas as configurações, sendo os valores deste potencial muito próximos em ambas as condições testadas.

Considera-se que a maior dependência entre os resultados e a configuração que ocorreu no meio MEM em relação à solução de Hanks foi devido à maior complexidade e à presença de grande quantidade de componentes no primeiro meio, o que favoreceu precipitação de uma camada na superfície do eletrodo ensaiado com área exposta na posição horizontal.

Figura 32: Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio após 72 h em solução de Hanks a 37 °C ensaiado com área exposta nas posições horizontal e vertical. Taxa de varredura: 1 mV/s.

Buscando uniformizar as condições de ensaio, e com base nos resultados obtidos, optou-se pela realização de todos os testes com a configuração de célula onde o eletrodo de trabalho ficava com a área exposta na posição vertical, independente do meio adotado.

5.2. Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução de Hanks

5.2.1. Medidas de potencial a circuito aberto versus tempo de ensaio

A Figura 33 apresenta as curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão dos aços inoxidáveis austeníticos DIN W. Nr. 1.4460 alto N, DIN W. Nr. 1.4970, ferrítico DIN W. Nr. 1.4575 e da *Incoloy* MA 956.

Os resultados mostraram que após 60 horas de imersão todas as ligas testadas haviam atingido a estabilização do potencial. O tempo de 72 horas de imersão foi então estabelecido para realização dos ensaios de EIE.

Para os aços DIN W. Nr. 1.4460 alto N e *Incoloy* MA 956 foi observado aumento de potencial inicial o que deve ser causado pelo aumento de espessura do filme óxido superficial no meio de ensaio. O primeiro aço foi o que apresentou valores de potencial estável mais nobres (cerca de $-60 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) e também o que mais rapidamente atingiu a estabilização do potencial, o que ocorria após cerca de 9 horas de imersão. Os potenciais de corrosão dos aços DIN W. Nr. 1.4575 e DIN W. Nr. 1.4970, por sua vez, diminuíram com o tempo de imersão até cerca de 10 horas, e a partir deste período, ocorreu estabilização do potencial do aço DIN W. Nr. 1.4575. A diminuição do potencial com o tempo indica ataque do filme passivo superficial formado ao ar, após imersão destes aços na solução de Hanks a qual possui elevadas concentrações de cloreto (Tabela 5). Estes resultados sugerem para estes aços uma menor resistência do filme superficial, provavelmente devido à maior concentração de defeitos nestes filmes, e que poderiam estar relacionados à microestrutura destes aços.

Figura 33: Variação do potencial de circuito aberto versus tempo de imersão em solução de Hanks a 37°C para os aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 solubilizado, austenítico DIN W. Nr. 1.4970, austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio e *Incoloy* MA 956.

Outro fator a ser analisado no gráfico é a presença de oscilações associadas a processos de quebra e repassivação da película passiva nas horas iniciais de

ensaio para o aço DIN W. Nr. 1.4575. Estas oscilações apresentaram amplitudes de até 40 mV_{ECS} nas 3 horas iniciais. Este aço foi o que apresentou maior tempo de estabilização do potencial, o que ocorreu em cerca de 57 horas, quando valores de aproximadamente -350 mV_{ECS} foram medidos. Este comportamento indica instabilidade superficial da amostra, além da provável presença de defeitos.

Aumento de potencial e estabilização do mesmo em períodos relativamente curtos, cerca de 40 horas, foram associados à *Incoloy* MA 956, sugerindo elevada tendência à passivação e alta resistência do filme superficial ao ataque pelos íons cloretos presentes no meio. Não foram observadas para este aço, oscilações de potencial durante o período de estabilização ou após este período.

A Tabela 9 apresenta os potenciais de circuito aberto após estabilização para todos os materiais ensaiados. Os maiores valores de potencial foram associados ao aço DIN W. Nr. 1.4460 e à *Incoloy* MA 956, o que deve ser devido à presença de 0,87% N no primeiro e de alumínio e ítrio na composição da *Incoloy* MA 956, os quais favorecem a formação de filmes superficiais mais protetores, uma vez que estes materiais não correspondem àqueles com os maiores teores de cromo entre os ensaiados.

Tabela 9: Potencial de circuito aberto dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 solubilizado, austenítico DIN W. Nr. 1.4970, austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio e *Incoloy* MA 956.

Material	Potencial (mV _{ECS})
DIN W. Nr. 1.4575 (SF)	E = -360
DIN W. Nr. 1.4970 (A)	E = -410
DIN W. Nr. 1.4460 0,87% N (A)	E = -60
MA 956 (F)	E = -135

(SF) = superferrítico

(A) = austenítico

(F) = ferrítico

5.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A comparação dos quatro aços quanto à resistência à corrosão foi feita após 72 h de imersão em solução de Hanks a 37 °C. As Figuras 34 a 36 apresentam, respectivamente, os diagramas de módulo de impedância, Nyquist e de ângulo de fase, para este período de imersão.

A Figura 35 mostra que no limite BF, todos os materiais analisados tiveram valores próximos de módulo de impedância, da ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, na frequência de 0,01 Hz. O material de maior impedância foi a *Incoloy* MA 956. De forma inesperada, os resultados das Figuras 35 e 36 mostraram menores impedâncias para o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N, o que será explicado mais adiante.

De acordo com os diagramas de ângulo de fase da Figura 36, em todos os aços analisados, pode-se observar a formação de um "ombro" na região de baixa frequência, cuja localização varia de acordo com o aço. A presença de duas constantes também é indicada na literatura para aços inoxidáveis e eletrodo de ferro passivo (Castle e Clayton, 1977, Azumi et al., 1986, Montemor et al., 2000, Ge et al., 2001). O circuito elétrico proposto neste trabalho e mostrado na Figura 4d, o qual considera a presença de duas constantes de tempo, apresentou excelente ajuste com os resultados experimentais do presente trabalho, como será mostrado posteriormente. O formato dos diagramas de ângulo de fase de Bode foi muito similar para o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N e a *Incoloy* MA 956, o que sugere comportamento eletroquímico similar para estes dois materiais. No entanto, o aço DIN W. Nr. 1.4575 apresentou comportamento mais capacitivo nas baixas frequências que as demais ligas, com ângulos de fase de aproximadamente -70° , o que poderia sugerir processos de transferência de carga mais difíceis neste material e poderia ser relacionado com os maiores teores de cromo neste material. Todavia, deve-se ter em mente que este material foi o que apresentou maior quantidade de oscilações durante o período de estabilização do potencial e maior período para atingir a estabilidade de potenciais. Vale também ressaltar que no período de obtenção dos resultados de EIE (72 h) o potencial da *Incoloy* MA 956 já se encontrava estável.

Analisando os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, os aços inoxidáveis ferríticos (*Incoloy* MA 956 e DIN W. Nr. 1.4575) apresentam resistência à corrosão superior aos aços inoxidáveis austeníticos (DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio). No entanto, devido à adição de nitrogênio, esperava-se que o material mais resistente fosse o DIN W. Nr. 1.4460 alto N (Padilha et al., 2001, Pimenta Jr. et al., 2003, Baba e Katada, 2006, Lee, 2006, Ningshen et al., 2007) e, portanto, este ponto será mais detalhado no decorrer do trabalho.

Figura 34: Diagramas de Nyquist para os aços inoxidáveis solubilizados DIN W. Nr. 1.4575, 1.4970 e *Incoloy* MA 956 e DIN 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido. Resultados obtidos após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.

Figura 35: Diagramas de módulo de Z para os aços inoxidáveis solubilizados: DIN W. Nr. 1.4575, 1.4970 e *Incoloy* MA 956 e DIN 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido, após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.

Figura 36: Diagramas de ângulo de fase de Bode para os aços inoxidáveis solubilizados: DIN W. Nr. 1.4575, 1.4970 e *Incoloy* MA 956 e DIN 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido, após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.

5.2.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de Hanks

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram realizados com o objetivo de obter informações sobre a resistência à corrosão por pite das várias ligas e a estabilidade do óxido formado. A Figura 37 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para os quatro aços estudados neste trabalho e o comparativo AISI 316L. As amostras foram avaliadas desde um potencial de $-800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até que a corrente atingisse 10^{-3} A/cm^2 , a um velocidade de 1 mV/s . Estas condições de ensaio foram determinadas visando a comparação dos resultados com outros trabalhos (Assis, 2006, Antunes, 2006) realizados no Laboratório de Corrosão do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

A corrente de corrosão foi estimada pela equação de Tafel aplicada aos trechos lineares catódicos e anódicos da curva de polarização. Todas as amostras analisadas apresentaram densidade de corrente iguais ou inferiores a $\mu\text{A/cm}^2$ (Tabela 10). Estes valores são muito baixos e típicos de materiais passivos, indicando a formação de uma camada de óxido protetor na superfície do aço no meio de ensaio. Apenas as correntes de corrosão do DIN W. Nr. 1.4575 e da *Incoloy* MA 956 são inferiores às do AISI 316L, como mostra a Figura 37.

Com exceção do DIN W. Nr. 1.4575, os demais potenciais de corrosão obtidos são mais negativos que os potenciais de circuito aberto, devido à redução parcial do óxido superficial, uma vez que a polarização teve início em potenciais catódicos em relação ao potencial de corrosão.

Os aços inoxidáveis solubilizados superferrítico DIN W. Nr. 1.4460 com alto N, austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e a *Incoloy* MA 956 apresentaram quebra do filme passivo em potenciais elevados ($557 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, $288 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $257 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente) em relação aos $163 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ do AISI 316L (Tabela 10). A curva de polarização do aço DIN W. Nr. 1.4970 sugere a nucleação de pites em potenciais de cerca de $100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, indicada pela instabilidade de corrente na curva de polarização, até a ocorrência da quebra do filme passivo a $288 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, conforme foi comprovado pela observação da superfície. No DIN W. Nr. 1.4575, a quebra do filme passivo ocorreu em potenciais de aproximadamente $1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, o que pode gerar dúvidas se este aumento teria sido causado pela quebra do filme passivo ou pela reação de evolução de oxigênio. Para solucionar esta questão, foi necessária a observação da superfície da amostra por microscopia e os resultados são apresentados a seguir.

Os potenciais de quebra não puderam ser relacionados aos valores de PRE calculados pela Equação 4 (Tabela 10). Apesar de esta equação relacionar a presença de vários elementos químicos à resistência à corrosão por pite, a microestrutura do material não é considerada. Este fato pode explicar a discrepância de valores.

Figura 37: Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 solubilizado, austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, após 72 h de imersão em solução de Hanks a 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.

Tabela 10: Potenciais e correntes de corrosão e potenciais de quebra do filme passivo para os aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, austeníticos AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio e ferrítico *Incoloy* MA 956. Após 72 h em solução de Hanks a 37 °C.

Material	i_{corr} (A/cm ²)	E (mV _{ECS})	E _{quebra} (mV _{ECS})	PRE
DIN W. Nr. 1.4575 (SF)	$7,50 \cdot 10^{-7}$	-13	1.073	-
DIN W. Nr. 1.4970 (A)	$4,16 \cdot 10^{-6}$	-704	288 A nucleação a 105	18,73
DIN W. Nr. 1.4460 0,87% N (A)	$2,71 \cdot 10^{-6}$	-470	557	57,47
<i>Incoloy</i> MA 956 (F)	$6,36 \cdot 10^{-7}$	-334	257	-
AISI 316L (A)	$1,54 \cdot 10^{-6}$	-575	163	24,40

(SF) = superferrítico

(A) = austenítico

(F) = ferrítico

Os pites das amostras foram observados após polarização potenciodinâmica por microscopia eletrônica de varredura e estas são mostradas nas Figuras 38 a 42 para os aços DIN W. Nr. 1.4970, *Incoloy* MA 956 e DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio, respectivamente. A ausência de qualquer sinal de corrosão na amostra do DIN W. Nr. 1.4575 mostra que o potencial de quebra do mesmo, presente na Figura 37, se refere à evolução do oxigênio e não à presença de pites. Nos outros três materiais polarizados, os pites tem morfologia, tamanho e profundidade diferentes, dependendo do aço ensaiado. Enquanto pites regulares e arredondados de diâmetros superiores a 500 μm foram associados ao DIN W. Nr. 1.4970, pites bem pequenos ($d < 10 \mu\text{m}$) e irregulares foram observados no aço DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, visíveis apenas com aumentos de 1000X ou superiores, como pode ser observado na Figura 42. Na *Incoloy* MA 956 apresentava apenas um pite raso por amostra ensaiada, de morfologia irregular e diâmetro de 200 μm .

Dentre os materiais analisados, o aço cujo desempenho geral pôde ser considerado melhor, em solução de Hanks a 37 °C, segundo os diagramas de ângulo de fase e polarização potenciodinâmica, é o DIN W. Nr. 1.4575, sugerindo que a alta quantidade de cromo (28%) presente neste aço, em relação aos outros materiais estudados, deve ser responsável por este resultado.

Figura 38: Micrografia por MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.

Figura 39: Micrografia por MEV do aço inoxidável *Incoloy* MA 956 após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.

Figura 40: Micrografia por MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4575 após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.

Figura 41: Micrografia por MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.

Figura 42: MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N após polarização potenciodinâmica em solução de Hanks a 37 °C.

5.2.4. Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução salina tamponada com fosfato (PBS)

Embora os íons cloreto sejam considerados os principais responsáveis pela corrosão, sabe-se atualmente que as macromoléculas biológicas, especialmente as proteínas, encontradas em meios fisiológicos, influenciam consideravelmente a resistência à corrosão dos materiais utilizados em aplicações biomédicas (Wipf, 1994, Etienne *et al.*, 2004, Rajedran e Ananthi, 2004, Souto, 2004 e 2005, Simões *et al.* 2007). Como não existe um consenso sobre a influência das proteínas na resistência à corrosão, optou-se por realizar os ensaios em solução de fosfato

tamponada (PBS) para efeito de comparação com resultados apresentados na literatura, além deste ser uma das soluções mais simples entre as que simulam os meios fisiológicos.

Após a observação do comportamento dos potenciais de circuito aberto das amostras, notou-se que a estabilização dos mesmos ocorreu em menos de 24 horas, e que o comportamento não sofria alteração nas 48 horas subseqüentes. Deste modo, para que houvesse otimização no tempo de uso dos equipamentos do laboratório, os ensaios eletroquímicos foram feitos após 24 horas de imersão em PBS. Outro fator a ser considerado é que a temperatura ambiente foi escolhida para realização dos ensaios, devido a problemas técnicos ocorridos no laboratório durante o período das análises. O fato dos ensaios terem sido realizados a 25 °C não influenciou nos resultados obtidos, já que os mesmos também foram feitos a 37 °C e geraram os mesmos valores. Lavos-Valereto e co-autores (2004) mostraram que os resultados obtidos a 25 °C para ligas de titânio também não foram divergentes dos medidos a 37 °C, em solução de Hanks.

5.2.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos em solução PBS foram obtidos após 24 h de imersão à temperatura de 25 °C. Os diagramas de Nyquist (Figura 43) e de módulo de impedância (Figura 44) indicam que a resistência à corrosão do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N é superior à de todos os outros materiais e a do AISI 316L é a mais baixa. Todos os materiais apresentaram módulos de impedância da ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 0,01 Hz.

A Figura 45 apresenta os diagramas de ângulo de fase para os materiais investigados neste estudo, bem como para o aço AISI 316L, que é o aço comercial mais adotado para a fabricação de implantes ortopédicos. Observa-se claramente a presença de duas constantes de tempo para o aço AISI 316L, bem separadas, a primeira associada ao pico em cerca de 100 Hz e a segunda relacionada ao pico em frequências inferiores a 0,1 Hz. Para o aço DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio observa-se um pico em frequências da ordem de 10 Hz e nas baixas frequências, um patamar, provavelmente correspondente ao início da formação de um segundo pico para frequências inferiores às estudadas neste trabalho. Para os outros materiais testados, aparentemente ocorreu uma maior interação entre as duas constantes de tempo, o que pode ser inferido do aparente patamar observado para frequências inferiores a 1 Hz.

Figura 43: Diagramas de Nyquist para os aços inoxidáveis solubilizados: AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4575, *Incoloy* MA 956, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido, após 24 h em solução PBS a 25 °C.

Figura 44: Diagramas de Bode para os aços inoxidáveis solubilizados: AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4575, *Incoloy* MA 956, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, após 24 h em solução PBS a 25 °C.

Figura 45: Diagramas de ângulo de fase de Bode para os aços inoxidáveis solubilizados: AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4575, *Incoloy* MA 956, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, após 24 h em solução PBS a 25 °C.

5.2.4.2. Polarização potenciodinâmica em PBS

As curvas de polarização potenciodinâmica em PBS foram iniciadas no potencial de corrosão, uma vez que os potenciais catódicos alteram as características das camadas de óxido nas superfícies dos materiais testados, e foram interrompidas quando a densidade de corrente atingia o valor de 1 mA/cm^2 . A velocidade de varredura foi de 1 mV/s . Curvas típicas para os quatro materiais testados são mostradas na Figura 46 e os respectivos valores de potencial de corrosão e de quebra são dados na Tabela 11. Os valores de potenciais de corrosão respectivas correntes foram calculados a partir de extrapolações dos trechos lineares das curvas.

Os potenciais de quebra de todos os materiais testados foram superior ao do AISI 316L. Apesar do seu potencial de corrosão não ter sido dos menos nobres, este último pôde ser associado a uma das maiores correntes de corrosão.

Dentre os aços inoxidáveis avançados, a Figura 46 indica que, em PBS, a *Incoloy* MA 956 é a que apresenta maior tendência à quebra do filme passivo em relação aos demais. O aumento da corrente com o potencial observado mesmo para baixas sobretensões sugere que o filme superficial apresenta heterogeneidades, onde é rompido, o que ocorre em potenciais de aproximadamente $194 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. No entanto, seu potencial de corrosão é o mais nobre e menores densidades de

corrente (em potenciais próximos ao de corrosão) puderam ser associadas a este material.

Para o aço DIN W. Nr. 1.4575, se observa o estabelecimento de uma região de relativa estabilidade de corrente em potenciais de cerca de 900 mV_{ECS}, provavelmente associada a um segundo filme passivo. O aumento acentuado de corrente para este aço só ocorreu a cerca de 1.162 mV_{ECS}, o que pode ser causado ou por quebra do filme passivo ou pela reação de evolução de oxigênio. A aparente maior resistência à quebra deste filme deve estar relacionada com o maior teor de cromo neste aço em comparação aos demais materiais testados.

As curvas de polarização do aço DIN W. Nr. 1.4970 apresentaram potenciais de quebra intermediários em relação aos demais aços da Figura 46, apesar do seu menor teor de cromo. No entanto, os valores de densidade de corrente foram os mais altos e os potenciais de corrosão, os menos nobres dentre todos.

O DIN W. Nr. 1.4460 alto N teve um desempenho considerado mediano em relação aos outros aços inoxidáveis. Este resultado não era esperado, pelo menos do ponto de vista do teor de nitrogênio nestas amostras e do seu PRE calculado a partir da Equação 4 (Tabela 11), e deverá ser explicado mais adiante.

Figura 46: Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços inoxidáveis solubilizados: DIN W. Nr. 1.4575, *Incoloy* MA 956, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, após 24 h em solução PBS a 25 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.

Tabela 11: Potenciais e correntes de corrosão, potenciais de quebra do filme passivo e PRE para os aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, austeníticos AISI 316L, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio e ferrítico Incoloy MA 956. Após 24 horas de imersão em PBS, a 25 °C.

Material	I_{corr} (A/cm ²)	E (mV _{ECS})	E _{quebra} (mV _{ECS})	PRE
DIN W. Nr. 1.4575 (SF)	$1,49 \cdot 10^{-8}$	-30	1.162	-
DIN W. Nr. 1.4970 (A)	$1,01 \cdot 10^{-6}$	-550	780 Nucleação a 285	18,73
DIN W. Nr. 1.4460 0,87% N como recebido (A)	$6,97 \cdot 10^{-7}$	-233	1.000	57,47
Incoloy MA 956 (F)	$3,05 \cdot 10^{-8}$	-79	194	-
AISI 316L (A)	$1,54 \cdot 10^{-6}$	-218	276	24,40

(SF) = superferrítico

(A) = austenítico

(F) = ferrítico

Algumas amostras entre as ensaiadas foram observadas em MEV após o ensaio de polarização potenciodinâmica e as micrografias obtidas são apresentadas na Figura 47. Estas micrografias revelam que, assim como as análises em solução de Hanks, o DIN 1.4575 não apresentou sinais de corrosão. Os outros materiais ensaiados apresentaram pites, mas a quantidade, o tamanho e a morfologia destes também variaram com o tipo de material. O aço DIN W. Nr. 1.4970 foi o que apresentou maior densidade de pites, e estes mostraram morfologia regular com formato arredondado, de diâmetro aproximado de 20 μm . A Incoloy MA 956 apresentou apenas um pite por amostra, o qual se apresentava bastante largo (diâmetro da ordem de 150 μm) e pouco profundo.

O aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N apresentou pites extremamente pequenos, de diâmetros inferiores a 5 μm , e bem distribuídos sobre a superfície da amostra. A observação das amostras polarizadas deste aço em maiores aumentos permitiu notar a presença de partículas circulares em toda a superfície da amostra, como mostra a Figura 48. Foi realizada análise semi-quantitativa por EDS sobre os precipitados indicados na Figura 49 e os dados obtidos mostraram elevados teores de cromo (acima de 70%), indicando que poderiam se tratar de partículas de nitreto de cromo, devido ao alto teor de nitrogênio presente neste aço. Estes resultados explicam a inesperada “baixa” resistência à corrosão associada a este material, na

condição indicada nas Figuras 35 a 38 e 43 a 46. A presença de grande concentração de precipitados de nitreto de cromo na superfície indicou que um novo tratamento de solubilização seria necessário antes que outros ensaios fossem realizados. O material havia sido ensaiado na condição como recebido.

Figura 47: MEV dos aços inoxidáveis após polarização potenciodinâmica em PBS a 25 °C. (a) DIN W. Nr. 1.4970, (b) *Incoloy* MA 956, (c) DIN W. Nr. 1.4575 e (d) DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido.

Figura 48: MEV do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N após polarização potenciodinâmica em PBS.

5.3. Ensaio de citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade foi efetuado conforme a norma ISO 10.993 - parte 5 (1992). O material não é considerado citotóxico quando provoca a morte de uma parcela inferior a 50% das células. A linhagem celular foi estabelecida de mamíferos obtida de um repositório reconhecido como American Type Culture Collection (ATCC). Foi utilizada uma cultura de células de ovário de hamster chinês (ATCC CHO KI).

Os resultados encontrados estão na Figura 49. O extrato (solução de 100% de concentração) obtido pela imersão do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970 causou a morte de aproximadamente 65% das células. Este resultado indica que este material é citotóxico, não podendo, portanto, ser utilizado como biomaterial.

Para o aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio (como recebido), a solução de concentração 100% mostrou uma viabilidade celular superior a 85%. Deste modo, levando em conta apenas o resultado de citotoxicidade, este material poderia ser considerado para uso como biomaterial.

Tanto a *Incoloy* MA 956 quanto o DIN W. Nr. 1.4575 apresentaram níveis de citototoxicidade tão baixos que chegaram a ser inferiores ao controle negativo, ou seja, poderiam ser considerados biomateriais. Assis *et al* (2003) também realizaram testes de citotoxicidade com o extrato do aço DIN W. Nr. 1.4575 e obtiveram resultado negativo, ou seja, observaram que este aço não apresenta citotoxicidade.

Figura 49: Resultados do ensaio de citotoxicidade dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4575, DIN W. Nr. 1.4460 alto N e *Incoloy* MA 956.

Devido aos resultados dos testes de citotoxicidade, o aço DIN W. Nr. 1.4970 foi descartado como biomaterial. Os aços inoxidáveis ferríticos DIN W. Nr. 1.4575 e *Incoloy* MA 956 foram aprovados no teste, mas não poderiam ser utilizados como implantes ortopédicos devido ao seu ferromagnetismo. Deste modo, os estudos seguintes serão focados no DIN W. Nr. 1.4460 alto N, em comparação ao comercial AISI 316L.

5.4. Correlação da microestrutura com a resistência à corrosão

5.4.1. Influência dos precipitados de nitreto na resistência à corrosão do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N

Os resultados obtidos revelaram que o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N na condição como recebida não apresentava alta resistência à corrosão quando comparado aos demais materiais testados. No entanto, observou-se também que sua microestrutura apresentava grande quantidade de precipitados (Figura 48), e decidiu-se pela realização de um novo tratamento de solubilização deste aço, a 1250 °C durante 60 minutos. Após este tratamento, foram realizados novos ensaios com este material. Os resultados de EIE e polarização potenciodinâmica para o material solubilizado são apresentados nas Figuras 50 e 51.

Os diagramas de EIE indicam que o aço DIN 1.4460 alto N solubilizado apresentou valores mais altos de módulo de impedância e de capacitância (Figura 50) que todos os outros materiais testados neste trabalho.

Figura 50: Diagramas de (a) de Nyquist e (b) ângulo de fase para os aços inoxidáveis AISI 316L, superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, *Incoloy* MA 956, austenítico DIN W. Nr. 1.4970 e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, nas condições como recebido e solubilizado, obtidos para 24 h de imersão em solução PBS a 25 °C.

As curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 51 revelam que o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado apresentou uma das menores taxas de

corrosão (da ordem de 10^{-8} A/cm²) dentre todos os outros materiais testados. O aumento de corrente observado em potenciais próximos a 1.142 mV_{ECS}, foi devido à reação de evolução de oxigênio, uma vez que a observação da superfície por MEV após ensaio mostrou a ausência de pites na superfície.

Figura 51: Curvas de polarização potenciodinâmica dos materiais investigados neste estudo para 24 horas de imersão em solução PBS a 25 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.

Tabela 12: Potenciais e correntes de corrosão e potenciais de quebra do filme passivo para os aços inoxidáveis austeníticos DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio como recebido e solubilizado. Após 24 horas de imersão em PBS, a 25 °C.

Material	I_{corr} (A/cm ²)	E (mV _{ECS})	E _{quebra} (mV _{ECS})
DIN W. Nr. 1.4460 0,87% N como recebido	$6,97 \cdot 10^{-7}$	-233	1.000
DIN W. Nr. 1.4460 0,87% N solubilizado	$2,16 \cdot 10^{-8}$	-76	1.142

Os precipitados que são usualmente encontrados nesse aço inoxidável com alto N não solubilizado são sugeridos na literatura como sendo Cr₂N (Machado, 1995, Machado e Padilha, 1996). As amostras como recebidas foram analisadas por MEV e microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG) e os

resultados são apresentados a seguir. A observação por MEV da superfície deste aço após tratamento de solubilização permitiu verificar que os nitretos presentes no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido haviam desaparecido após a solubilização.

As micrografias apresentadas na Figura 52 correspondem ao aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido e revelam uma grande quantidade de precipitados na superfície deste aço, com tamanhos de aproximadamente 1 μm . Pode-se notar ainda, que existem regiões onde estes precipitados não estão na matriz, restando apenas pequenos orifícios. Este fato se deve à corrosão na interface precipitado/matriz que resulta, em alguns casos, no destacamento dos mesmos (Terada *et al.*, 2007).

Os precipitados foram analisados por EDS, e foi confirmado que estes são ricos em cromo. Para avaliar a presença de nitrogênio nestes precipitados foi realizada análise por FEG nos mesmos.

Figura 52: Micrografias por MEV de amostras do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido após análise no SECM.

O FEG permitiu não somente que diferentes precipitados fossem analisados quimicamente, independentemente de seus tamanhos reduzidos, como também que análises químicas fossem feitas em regiões diferentes dentro de um mesmo precipitado. Para tanto, foram analisadas amostras do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N na condição como recebida (Figura 53a) e alguns precipitados foram selecionados, sendo estes indicados na Figura 53b. Dentro deles foram demarcadas cinco regiões diferentes onde foram feitas as análises químicas, cujos resultados são apresentados na Figura 54. Analisando as porcentagens atômicas do precipitado, tem-se uma razão de 2:1 entre cromo e nitrogênio, indicando se tratar de Cr_2N .

Além disso, foi realizado o mapeamento de alguns elementos químicos nas regiões mostradas na Figura 53b. A Figura 55 mostra o mapa dos elementos químicos obtidos, com os pontos brancos indicando a presença do elemento analisado. As áreas claras indicam maiores concentrações. Pode-se notar claramente que os precipitados são mais ricos em cromo e nitrogênio e mais pobres em ferro e níquel que a matriz.

Figura 53: (a) Precipitados no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido. (b) Regiões analisadas por FEG.

Figura 54: Porcentagem atômica obtida por EDS dos elementos presentes nos precipitados presentes no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido.

Figura 55: Mapa dos elementos químicos englobando precipitados e matriz do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido. Os pontos brancos indicam a concentração de cada elemento no material.

5.4.2. Estudo do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido por SECM

Duas amostras do aço DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de N nas duas condições, como recebida e solubilizada a 1250 °C por 60 minutos, foram selecionadas e analisadas por SECM. As medidas foram feitas com um microeletrodo de 8,5 µm de diâmetro, passo de 100 µm e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

A Figura 56 mostra a variação do potencial de circuito aberto (OCP) para amostras de DIN W. Nr. 1.4460 com alto N nas condições como recebido e

solubilizado, em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25°C . Os resultados revelam que os valores de OCP da amostra solubilizada são maiores que os da amostra como recebida, indicando um comportamento mais anódico desta última, provavelmente devido à presença de nitretos.

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica anódica da amostra como recebida e uma curva típica é indicada na Figura 57 onde pode-se notar a nucleação de pites a partir de potenciais em torno de $0,2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. No entanto, a quebra do filme passivo só ocorreu em potenciais de aproximadamente $1,0 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Figura 56: Variação do potencial de circuito aberto para o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N, solubilizado e como recebido, em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl, a 25°C .

Figura 57: Curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl a 25 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.

De acordo com a literatura, a concentração de oxigênio dissolvido pode ser estimada polarizando o microeletrodo a um potencial de -0,70 V (Burstein e Vines, 2001, Etienne et al., 2004, Bastos et al., 2004, Simões et al., 2007). No entanto, como já foi visto no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N, devido à estabilidade da camada de óxido formada na superfície da amostra, não foi possível detectar o oxigênio sem se polarizar também a amostra. O mesmo problema foi verificado nestas análises e após vários testes, verificou-se que o potencial de polarização da amostra adequado para esta avaliação também era de -0,70 V_{Ag/AgCl}.

Buscando a distância ideal microeletrodo/amostra que deveria ser utilizada durante os ensaios, optou-se pela obtenção da curva de aproximação, onde o eletrodo foi posicionado a uma altura de 2000 µm em relação à amostra e foram medidas as densidades de corrente conforme o microeletrodo se aproximava, até que esta distância fosse de 10 µm. A Figura 58 revela que os valores medidos a distâncias superiores a 500 µm permanecem praticamente inalterados. No entanto, abaixo de 500 µm, quanto mais próximo o eletrodo se encontrava da superfície, menor era o teor de oxigênio detectado, indicando a ocorrência de reações eletroquímicas nesta região.

Quando o microeletrodo (*tip*) está a uma grande distância da amostra (superior a muitos diâmetros do microeletrodo), a corrente medida é estacionária e obedece à Equação 7, onde i_{∞} é a corrente limite, n , é o número de elétrons consumidos ou produzidos pela reação; F é a constante de Faraday; D_a é o coeficiente de difusão da espécie em solução; C_a é a concentração da espécie no

volume total e a , o raio do eletrodo (Bastos et al., 2004, Mirkin e Horrocks, 2000, Etienne et al., 2004, Simões et al, 2007)..

$$i_{\infty} = 4nFD_aC_aa$$

(Equação 7)

Adotando-se o valor de $2,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para o coeficiente de difusão do oxigênio em água (Lide, 2003), obteve-se uma concentração de $2,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, ou seja, muito próxima aos $2,4 \times 10^{-4} \text{ M}$, que é a solubilidade do oxigênio em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl (Hichman, 1978).

Figura 58: Variação da corrente em função da distância microeletrodo/amostra, obtida pela curva de aproximação para o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado, em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25°C . O potencial aplicado ao microeletrodo foi de $-0,70 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Taxa de varredura = 10 μm/s .

Um segundo teste foi realizado ao longo da superfície da amostra (varredura em linha) para avaliar se o comportamento observado se mantinha por toda a superfície da mesma. Este teste foi realizado para diferentes distâncias microeletrodo/amostra. Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 59. Para efeito de comparação, as medidas foram feitas tanto sobre a resina epóxi quanto sobre as amostras de aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N, nas condições solubilizado e como recebido. A concentração de oxigênio detectada sobre a resina foi maior do que sobre as amostras metálicas. Além disso, a amostra solubilizada também apresentou correntes maiores relacionadas à maior concentração de oxigênio em sua superfície do que a amostra como recebida, apoiando a indicação de que esta última condição é mais reativa que a primeira, confirmando os resultados de OCP. Outro aspecto a ser apontado é que, quanto maior a distância

microeletrodo/amostra, menor é a diferença de concentração de oxigênio sobre a resina e amostra. Este fato se deve ao consumo do oxigênio pela reação catódica representada pela Equação 5 e está de acordo com os resultados da Figura 58.

Figura 59: Diagramas de densidade de corrente obtidos a diferentes distâncias (400, 200, 100 e 60 μm) microeletrodo/par galvânico em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25°C . Amostras e microeletrodo foram polarizados a $-0,70V_{\text{Ag/AgCl}}$. Taxa de varredura = $10 \mu\text{m/s}$.

A densidade de corrente do eletrodo de trabalho foi mapeada de modo a investigar se o comportamento mostrado na Figura 59 se mantinha constante sobre toda a superfície e os resultados são apresentados na Figura 60. As medidas foram feitas a uma distância microeletrodo/amostra de $60 \mu\text{m}$. No entanto, como os valores obtidos para as amostras do par são muito próximos, esta diferença não é evidente no mapeamento, devido à escala de cores utilizada e à imagem em três dimensões. Assim sendo, foi realizado o ensaio de voltametria cíclica para avaliar a confiabilidade dos resultados da Figura 59, já que, neste ensaio, o microeletrodo monitora as mudanças eletroquímicas ocorridas, na região imediatamente abaixo deste (Kwak et al., 1990).

Figura 60: Mapa de densidade de corrente obtido a 60 μm da superfície do eletrodo de trabalho em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25 $^{\circ}\text{C}$. O potencial da amostra e microeletrodo foram mantidos a $E = -0,70 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Passo de 100 μm e taxa de varredura = 10 $\mu\text{m/s}$.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados polarizando o eletrodo de trabalho a um potencial de $-0,70 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. As medidas foram feitas com uma taxa de varredura de 10 $\mu\text{m/s}$, a uma distância microeletrodo/amostra de 60 μm , em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25 $^{\circ}\text{C}$. Os resultados da Figura 61 mostram que a amostra do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebida é mais ativa do que a solubilizada.

Figura 61: Voltametria cíclica no eletrodo de trabalho em diferentes regiões: resina epóxi, aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N, solubilizado e como recebido, em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25°C . Amostras polarizadas a $-0,70 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Taxa de varredura = $10 \mu\text{m/s}$.

Os resultados obtidos com relação à concentração de oxigênio dissolvido na solução indicam que, ao se polarizar as amostras a $-0,70 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ é possível detectar variações na concentração de oxigênio, o que supõe-se estar relacionado à atividades de corrosão na amostra como recebida.

Buscando-se aprofundar este aspecto da investigação, foram realizadas medidas visando a detecção da concentração de íons Fe^{3+} presentes na solução. Para isso, o microeletrodo foi polarizado a $+0,60 \text{ V}$ (Bastos et al., 2004, Simões et al., 2007). Todavia, novamente devido à camada de óxido extremamente estável formada na superfície das amostras do DIN W. Nr. 1.4460 alto N, a polarização neste potencial não foi suficiente para permitir a detecção de íons na solução. Esta detecção só foi possível quando as amostras foram polarizadas a $1,0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, como mostra a Figura 62.

O aumento da densidade de corrente indica maior concentração de Fe^{3+} , confirmando que a amostra como recebida apresentava muito mais atividade do que a solubilizada. Pode-se notar, ainda, que foram obtidas medidas de densidade de corrente sobre a resina epóxi presente entre as duas amostras. Essa corrente é determinada pelo arrastamento dos íons Fe^{3+} pelo microeletrodo.

Figura 62: Diagramas de corrente em função da variação de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho obtidos em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl a 25 °C. A distância microeletrodo /amostra foi de 60 μm. Taxa de varredura = 10 μm/s.

Para avaliar a variação na concentração de íons Fe³⁺ em solução com relação à distância microeletrodo/amostra, foi obtida a curva de aproximação, mostrada na Figura 63. O potencial do microeletrodo foi mantido em 0,60 V e o do eletrodo de trabalho (amostra de aço), a 1,0 V_{Ag/AgCl}. A densidade de corrente medida foi praticamente estável para distâncias superiores a 600 μm. No entanto, entre 600 e 10 μm, há um aumento na concentração de íons Fe³⁺, indicando corrosão do material.

Foi realizada ainda, a varredura em linha (line scan), em diferentes distâncias microeletrodo/amostra, com o potencial do microeletrodo mantido a $E = 0,60$ V, e o do eletrodo, a $E = 1,0$ V_{Ag/AgCl}. Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 64. Os valores de densidade de corrente obtidos para a distância de 400 μm são muito inferiores aos obtidos a 100 μm, confirmando os resultados mostrados na Figura 63. Pode-se notar ainda uma variação nos valores obtidos a 100 μm, que conferem um aspecto serrilhado à curva na região intermediária entre as duas amostras. Provavelmente isso ocorre devido à grande concentração de íons nesta região, devido ao arrastamento dos mesmos pelo microeletrodo, durante a varredura.

Os resultados comprovaram que as amostras sofrem corrosão quando polarizadas, mas não é possível determinar com exatidão, a partir dos resultados apresentados, qual o tipo de corrosão ocorrida. Para isso, foi feito um mapeamento da densidade de corrente na superfície da amostra como recebida, o qual é apresentado na Figura 65. Nota-se a presença de picos anódicos (vermelhos) e catódicos (azuis) indicando regiões de ataque localizado, ou seja, corrosão por pite.

Uma vista superior do mapa (Figura 66) revela ainda uma grande quantidade de picos, apresentados por pontos brancos e pretos, com as zonas catódicas (pontos brancos) e anódicas (pontos pretos) aparecendo lado a lado, típicos da formação de pites (González-García et al., 2004). Após o ensaio, a amostra foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 63: Variação da densidade de corrente relativa à reação de oxidação do ferro em função do potencial aplicado, obtida pela curva de aproximação para o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado. Potencial aplicado ao microeletrodo, $E = 0,60$ V, e ao eletrodo, $E = 1,0$ V_{Ag/AgCl}, em $0,1$ mol.L⁻¹ de NaCl. Taxa de varredura = 10 $\mu\text{m/s}$.

Figura 64: Diagramas de corrente obtidos com variação distância microeletrodo/amostra obtidos em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25°C . Potencial aplicado ao microeletrodo $E = 0,60 \text{ V}$ e à amostra $E = 1,0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Figura 65: Mapa de corrente obtido a $60 \mu\text{m}$ da superfície do eletrodo de trabalho em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25°C . O potencial da amostra foi mantido a $1,0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ e do microeletrodo a $0,60 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Passo de $10 \mu\text{m}$ e taxa de varredura = $10 \mu\text{m/s}$.

Figura 66: Vista superior do mapa de corrente mostrado na figura anterior. Os picos anódicos são representados pelos pontos brancos e os catódicos, pelos pretos.

Buscando estudar mais detalhadamente a nucleação e o crescimento dos pites, assim como sua localização, foram feitos mapeamentos de corrente com intervalos de 10 minutos, polarizando o microeletrodo a $0,60 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (Bastos et al., 2004, Simões et al., 2007) e as amostras a $0,95 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Estas medidas foram feitas com passo de $1 \text{ }\mu\text{m}$ e taxa de varredura de $10 \text{ }\mu\text{m/s}$. Os mapas da Figura 67 mostram um grande número de picos de corrente anódica, sendo os valores de maior intensidade representados pela cor vermelha. As pilhas de ação local entre precipitado e matriz são a causa da nucleação do pite. A análise dos resultados sugere que alguns pites sofrem repassivação, observando-se que alguns desaparecem com o tempo. Isto pode ser explicado pela remoção de precipitados causada pelo ataque na interface entre estes e a matriz. O destacamento do precipitado com exposição da matriz pode resultar na passivação desta (Burstein e Vines, 2001). Esta hipótese é confirmada pelas micrografias da Figura 68. As imagens mostram que a corrosão localizada ocorre na interface precipitado/matriz.

Figura 65: Mapas da superfície do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 como recebido. Potencial do microeletrodo a 0,60 V_{Ag/AgCl} e da amostra a 0,95 V_{Ag/AgCl}. A coluna da direita mostra a vista superior do mapa da esquerda. Passo de 1 μm e taxa de varredura = 10 μm/s.

Figura 67: Mapas da superfície do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 como recebido. Potencial do microeletrodo a 0,60 $V_{Ag/AgCl}$ e da amostra a 0,95 $V_{Ag/AgCl}$. A coluna da direita mostra a vista superior do mapa da esquerda. Passo de 1 μm e taxa de varredura = 10 $\mu m/s$.

Figura 68: Corrosão localizada do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido após ensaios no SECM, causada pela presença de precipitados Cr_2N .

Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, ou seja, indicam que o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N apresenta alta resistênica à corrosão após o tratamento de solubilização. O material como recebido apresentou grande quantidade de nitretos (Cr_2N) que atuam como regiões de nucleação de pites. As micrografias comprovam que a corrosão localizada se inicia na interface nitreto/matriz e que o processo causa a remoção do precipitado.

5.4.3. Resultados de SVET

A técnica de varredura do eletrodo vibrante (SVET) foi utilizada para detectar áreas anódicas e catódicas na superfície do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido e solubilizado. As medidas foram feitas posicionando o eletrodo vibrante a uma altura de 200 μm da amostra, em solução de 0,1 mol.L^{-1} de NaCl a 25 °C.

Os mapas de corrente são mostrados na Tabela 13 e indicam que as duas amostras possuem áreas anódicas (vermelhas) e catódicas (azuis). No entanto, os valores de densidade de corrente máximas em ambas são da ordem de 3 $\mu\text{A/cm}^2$, considerados baixos quando comparados com a literatura (Franklin et al., 1991 e 1992, Böhm et al., 2000, Simões et al., 2007). Além disso, a varredura também foi feita sobre a resina e as correntes medidas sobre estas regiões não puderam ser diferenciadas das medidas sobre as amostras.

Segundo a literatura (Bastos et al., 2006), pode ter havido nucleação e repassivação de pites, mas os mesmos ocorreram de forma rápida, entre as leituras realizadas, já que cada mapeamento demorou cerca de 30 minutos. No entanto, Franklin et al. (1991) mostram que pites detectados logo após sua nucleação, geram uma corrente de 20 $\mu\text{A/cm}^2$.

Após as análises, as amostras foram observadas em MEV e não houve corrosão visível em nenhuma delas. A explicação sugerida por Simões et al. (2007) é de que as densidades de corrente teriam sido provocadas pela movimentação da solução causada pelo eletrodo vibrante.

Tabela 13: Mapas de corrente obtidos por SVET do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 solubilizado e como recebido.

DIN W. Nr. 14460 alto N solubilizado e ensaiado em 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl A = 9 mm ²	Escala de corrente (μA/cm ²)	DIN W. Nr. 14460 alto N como recebido e ensaiado em 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl A = 13 mm ²

30 min		30 min

Tabela 13: Mapas de corrente obtidos por SVET do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 solubilizado e como recebido.

Tabela 13: Mapas de corrente obtidos por SVET do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 solubilizado e como recebido.

Esta técnica é de grande eficiência no estudo de materiais como ligas de alumínio e ferro/zinco. No entanto, a análise de materiais com elevada resistência à corrosão como aços inoxidáveis não foi possível devido à alta estabilidade da película passiva destes materiais. Estima-se que a polarização da amostra durante os ensaios pudesse auxiliar nesta questão.

5.5. Comparação dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4460 alto N e AISI 316L

5.5.1. Resultados obtidos em meio de cultura (MEM)

As Figuras 68 a 70 comparam o comportamento eletroquímico dos aços DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado e AISI 316L para 72 horas de imersão em MEM a 37 °C. Os diagramas de Nyquist (Figura 69) e de módulo de Z (Figura 70) revelam que ambos os materiais tem com valores de impedância da ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 0,01 Hz, sendo os valores do DIN W. Nr. 1.4460 alto N, superiores ao do AISI 316L. Para os dois materiais, o diagrama de ângulo de fase (Figura 71) mostra um pico em frequências intermediárias (cerca de 1 Hz) e um ombro, em frequências mais elevadas (em torno de 100 Hz). Tal resultado deve ser associado ao filme óxido passivante de caráter dúplex formado sobre os aços inoxidáveis.

Figura 69: Diagramas de Nyquist para o aço inoxidável AISI 316L e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, obtidos após 72 h de imersão em solução MEM a 37 °C.

Figura 70: Diagramas de Bode para o aço inoxidável AISI 316L e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, obtidos após 72 h de imersão em solução MEM a 37 °C.

Figura 71: Diagramas de ângulo de fase de Bode para o aço inoxidável AISI 316L e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, obtidos após 72 h de imersão em solução MEM a 37 °C.

Curvas de polarização potenciodinâmica para os dois aços são mostradas na Figura 72. As curvas mostram que o aço DIN W. Nr. 14460 alto N solubilizado apresenta potencial de corrosão mais alto e taxa de corrosão uma ordem de

grandeza menor que o aço AISI 316L (Tabela 14). O potencial de quebra do filme passivo sobre este último é bem definido, da ordem de 400 mV_{ECS}, enquanto que para o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N não foi observado potencial de quebra da película passiva.

Figura 72: Diagramas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável AISI 316L e o aço austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com 0,87% de nitrogênio, obtidos após 72 h de imersão em solução MEM a 37 °C.

Tabela 14: Potenciais de corrosão e de quebra do filme passivo sobre os aços inoxidáveis AISI 316L e DIN W. Nr. 1.4460 alto N em solução MEM, a 37 °C.

Aço	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV _{ECS})	E_{quebra} (mV _{ECS})
AISI 316 L	$8,37 \cdot 10^{-7}$	- 693	435
DIN W. Nr. 1.4460 alto N	$2,74 \cdot 10^{-7}$	- 470	-

Após o ensaio de polarização potenciodinâmica, as amostras testadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias das superfícies são apresentadas na Figura 73. Uma grande quantidade de pites foi observada na superfície do aço AISI 316L, todos com diâmetros da ordem de 650 µm. Não foram observados pites na superfície do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado após o ensaio de polarização.

Figura 73: Micrografias obtidas por MEV de amostras polarizadas dos aços inoxidáveis. A) AISI 316L e B) DIN W. Nr. 1.4460 alto N em MEM, a 37 °C.

5.5.2. Resultados de SECM

O aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N foi estudado no presente trabalho para avaliar sua aplicabilidade como biomaterial e potencialidade para substituição do AISI 316L neste tipo de aplicação. Este último aço inoxidável é o mais usado atualmente em implantes permanentes e temporárias, desde que para estas aplicações atendam as exigências da norma ASTM F-138.

O comportamento eletroquímico dos dois aços, DIN W. Nr. 1.4460 alto N e AISI 316L, foi investigado e os resultados comparados utilizando o SECM, sendo adotado para este estudo microeletrodo de 8,5 µm, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

As curvas de aproximação para detecção de oxigênio foram feitas nos diferentes pontos do eletrodo de trabalho e os resultados obtidos são mostrados na Figura 74. Os valores de corrente medidos sobre as amostras se mantêm praticamente constantes, em torno de 3,0 pA, a partir de uma distância microeletrodo/amostra de 1000 µm até 500 µm. Para distâncias menores, estes valores diminuem consideravelmente, sendo as menores densidades, (1,8 pA), atribuídas ao aço AISI 316L, o que indica que a superfície do aço inoxidável AISI 316L é mais ativa que a do DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado.

Figura 74: Curvas de aproximação microeletrodo–amostra para detecção do oxigênio. Potenciais do microeletrodo e do eletrodo de trabalho mantidos a $-0,70 V_{Ag/AgCl}$, em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, a 25°C . Taxa de varredura = $10 \mu\text{m/s}$.

Os diagramas de corrente em varredura em linha foram obtidos a diferentes distâncias microeletrodo/amostra. Os resultados mostrados na Figura 75 confirmam as curvas de aproximação, ou seja, indicam que o aço inoxidável AISI 316L é mais ativo que o DIN W. Nr. 1.4460 alto N. Além disso, nota-se ainda que a distância de trabalho microeletrodo/amostra mais adequada é de $60 \mu\text{m}$. A distância de $40 \mu\text{m}$ não foi utilizada devido à possibilidade do microeletrodo se chocar contra a superfície da amostra durante o ensaio. Como seus resultados foram muito próximos aos correspondentes à distância de $60 \mu\text{m}$, optou-se por esta última distância para evitar um risco “desnecessário”.

Figura 75: Diagramas de corrente obtidos a diferentes distâncias microeletrodo/par galvânico em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25°C . Amostras e microeletrodo polarizados a $-0,70 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Após determinação dos parâmetros para a realização do ensaio e a constatação de que a superfície do AISI 316L é mais ativa que a do DIN W. Nr. 1.4460 alto N, foi realizado um mapeamento de oxigênio no eletrodo de trabalho, varrendo a superfície de ambas as amostras e da resina epóxi, como indicado na Figura 76. Nota-se claramente que o teor de oxigênio na solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl sobre a amostra de AISI 316L é inferior em relação à amostra de DIN W. Nr. 1.4460 alto N, devido ao seu maior consumo pela reação catódica. Buscando a confirmação desta hipótese, foi feita a varredura em linha e o mapeamento do par para determinação da concentração de íons Fe^{3+} presente em cada região. Antes, para determinação do potencial de polarização adequado para causar corrosão, foram feitas medidas potencioestáticas no eletrodo de trabalho. A Figura 77 mostra que a partir de $E = 0,20 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, ocorre corrosão do AISI 316L, mas não do DIN W. Nr. 1.4460 alto N. No entanto, a concentração de íons Fe^{3+} é pequena até potenciais de $0,50 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Portanto, este foi o potencial de polarização escolhido para polarização do par galvânico. Valores muito baixos de corrente poderiam desaparecer em um mapeamento enquanto que os altos valores poderiam acarretar arraste de íons pelo microeletrodo durante as medições. A Figura 78 revela valores de densidade de corrente muito anódicos na região da amostra do aço AISI 316L e os picos aparecem onde há maior concentração de íons Fe^{3+} , ou seja, ataque localizado (pite). A amostra de aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N é representada por uma região azul, de coloração mais escura, indicando ausência de corrosão.

Figura 76: Mapa de corrente obtido a 60 μm da superfície do eletrodo de trabalho em solução 0,1 mol L^{-1} de NaCl a 25 $^{\circ}\text{C}$. Potenciais da amostra e do microeletrodo mantidos a 0,60 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Passo de 100 μm e taxa de varredura = 10 $\mu\text{m}/\text{s}$.

Figura 77: Diagramas de corrente em função da variação de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Imersão em 0,1 mol. L^{-1} de NaCl a 25 $^{\circ}\text{C}$. Distância microeletrodo/amostra de 60 μm e potencial do microeletrodo de 0,60 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Taxa de varredura de 10 $\mu\text{m}/\text{s}$.

Figura 78: Mapa de corrente obtido a 60 μm da superfície do eletrodo de trabalho imerso em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl a 25°C . O potencial da amostra foi mantido a $0,50 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ e do microeletrodo a $0,60 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Passo de $100 \mu\text{m}$ e taxa de varredura = $10 \mu\text{m/s}$.

Os resultados obtidos por SECM indicam que o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado apresenta maior resistência à corrosão que o AISI 316L. Mesmo quando submetido a um potencial de $0,5 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, o aço inoxidável com alto N não sofreu qualquer tipo de corrosão em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl a 25°C .

5.5.3. Características eletrônicas do filme passivo

As características do filme passivo formado na superfície dos materiais estudados podem ser investigadas através dos gráficos de Mott-Schottky. A Figura 79 mostra os resultados obtidos para amostras de AISI 316L e DIN W. Nr. 1.4460 alto N, como recebido e solubilizado. As medidas foram feitas a 1 kHz e a polarização foi aplicada em passos de $50 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ na direção catódica (Antunes, 2006), a partir do potencial de $0,25 \text{ V}_{\text{ECS}}$ até $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$. O valor inicial foi escolhido a partir do gráfico de polarização potenciodinâmica dos aços estudados, que mostrou a passividade dos mesmos neste potencial. Hakiki e co-autores (1995) questionam a confiabilidade dos resultados obtidos em potenciais inferiores a $-0,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$, pois o filme passivo de óxido de ferro não seria estável quando submetido a estes potenciais. No entanto, o próprio artigo assume que as medidas são feitas em um

curto período de tempo (10 s), o que não causaria mudanças significativas em medidas realizadas no sentido catódico, e mede até $-1,5 V_{ECS}$.

O valor máximo da capacitância, que representa o potencial de banda plana, é de $U_{fb} = -0,35 V_{ECS}$, em todas as amostras testadas. Os gráficos sugerem que os dois aços inoxidáveis têm uma película passiva de caráter duplex. Em ambos os casos, acima de $-0,35 V_{ECS}$, há uma inclinação positiva típica de semicondutor tipo-n, associada à camada externa de óxido de ferro do filme passivo. Abaixo deste potencial, a inclinação do gráfico é negativa, indicando um semicondutor tipo-p, relacionado à camada interna de óxido de cromo (Okamoto, 1973, Hakiki et al., 1995). A densidade de dopantes (doadores e receptores) pode ser calculada baseando-se nas inclinações dos gráficos (Ge et al., 2003, Antunes, 2006).

O AISI 316L tem maior quantidade de receptores e menor quantidade de doadores que o DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido (Tabela 15). No entanto, após a solubilização destas últimas, o número de doadores caiu em uma ordem de grandeza e o de receptores, em aproximadamente 50%. Nota-se que tanto a inclinação positiva (camada externa) quanto à inclinação negativa (camada interna) aumentaram em relação à amostra como recebida.

Figura 79: Gráficos de Mott-Schottky para os aços inoxidáveis AISI 316L e DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido e solubilizado.

Tabela 15: Número de doadores e receptores no filme de óxido superficial sobre os aços inoxidáveis AISI 316L e DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido e solubilizado, calculados a partir dos resultados apresentados na Figura 79.

Aço	Doadores (cm ³)	Receptores (cm ³)
AISI 316L	$4,86 \cdot 10^{19}$	$6,11 \cdot 10^{20}$
DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido	$6,05 \cdot 10^{19}$	$3,69 \cdot 10^{20}$
DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado	$4,17 \cdot 10^{18}$	$2,71 \cdot 10^{20}$

6. DISCUSSÃO

6.1. Ensaios eletroquímicos

Comparando os resultados obtidos utilizando as soluções de Hanks e PBS, pode-se notar que as diferenças físicas entre os ensaios estão no tempo e na temperatura de imersão das amostras. Entretanto, todos os ensaios foram realizados após a estabilização do potencial de circuito aberto, e ensaios realizados após 72 h de imersão em PBS mostraram que o tempo de imersão não influenciou nos resultados.

Quanto à composição, as duas soluções possuem quantidade semelhantes de cloretos (Tabela 5 e 7), mas a solução de Hanks contém proteínas e vitaminas, que segundo a literatura, pode influenciar de forma negativa (Williams et al., 1988) ou positiva (Rondelli et al., 2005, Frateur et al., 2006) na camada passiva.

6.1.1. DIN W. Nr. 1.4970

O potencial do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970 apresentou pequena diminuição na primeira hora de imersão em solução de Hanks a 37 °C (Tabela 5), indicando ataque parcial da película de óxido formada ao ar, causado pela solução de ensaio que contém espécies agressivas, como íons cloreto (Wolynec, 2003). Após a primeira hora, o potencial aumentou até atingir a estabilização, o que deve ter sido causado pelo crescimento do filme de óxido superficial até uma espessura limite (Figura 33).

Os resultados dos ensaios de EIE sugeriram que a camada passiva sobre o DIN W. Nr. 1.4970 possui regiões de propriedades distintas, representadas pelas duas constantes de tempo que se sobrepõem no diagrama de Bode (Figura 36, Hanks e Figura 45, PBS).

A literatura (Hakiki et al., 1995, Da Cunha Belo, et al., 1998, Bojinov et al., 1999, Montemor et al., 2000, Abreu et al., 2006, Antunes, 2006) propõe que a camada passiva dos aços inoxidáveis é constituída por uma camada duplex, na qual o óxido mais interno é rico em cromo, e o óxido mais externo é rico em ferro e níquel. Os resultados do presente trabalho estão de acordo com a literatura no que diz respeito à presença de duas constantes de tempo, indicada pelos resultados dos ajustes dos diagramas a um circuito equivalente com duas constantes de tempo (Anexos 1 e 2).

Os valores de resistência, capacitância e do elemento de fase constante (CPE) obtidos dos ajustes são mostrados na Tabela 16. Estes dados permitem notar

que, em solução de Hanks, ambos os valores de R_{ext} e R_{int} são da ordem de $10^5 \Omega \cdot cm^2$. Ainda assim, o valor de R_{int} é aproximadamente quatro vezes maior que de R_{ext} . Estes dados indicam que contribuição da camada passiva para a resistência à corrosão é proporcionada principalmente pela camada interna, mas que a camada externa também oferece alta resistência. Os valores de CPE_{ext} são da ordem de grandeza de $10^{-5} cm^{-2} s^{-n} \Omega$, e os de n_{ext} são de 0,83. Rondelli et al. (2005) sugerem que valores deste expoente inferiores a 0,9 podem estar relacionados à presença de defeitos, heterogeneidades e rugosidade da camada externa de óxido. A camada interna pôde ser representada por um capacitor ideal C_{int} , sugerindo uma camada uniforme, ou seja, livre de defeitos. Além disso, o valor obtido é duas vezes maior que o de CPE_{ext} .

Os resultados de EIE em PBS mostraram valores de resistência para a camada interna (R_{int}) uma ordem de grandeza superiores à externa, indicando que a resistência à corrosão é principalmente provida por aquela. Assim como em solução de Hanks, os valores de CPE_{ext} também são da ordem de grandeza de $10^{-5} cm^{-2} s^{-n} \Omega$ e n_{ext} , de 0,83. Além disso, a camada interna mais uma vez pôde ser ajustada como um capacitor ideal C_{int} , sendo que, nas duas soluções, os valores obtidos são semelhantes.

Os valores de espessura da camada foram calculados. De acordo com a definição de capacitância, tem-se:

$$C = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A/d \quad \text{(Equação 8)}$$

onde ϵ é a constante dielétrica do filme passivo, A , a área da superfície, e d , a espessura da camada passiva (Rondelli et al., 2005). Em ambas as soluções, a camada externa é mais espessa que a interna. Apesar da menor espessura, a camada interna apresenta maior resistência que a externa, ou seja, é mais densa e livre de defeitos.

A camada externa formada em solução de Hanks é mais espessa que em PBS. Por sua vez, a espessura da camada interna formada em PBS é da mesma ordem da formada em solução de Hanks. Acredita-se que esta última camada seja a principal responsável pela resistência à corrosão do aço. Os dados indicam ainda que, comparando as duas soluções, tanto na camada externa quanto na interna, as menores espessuras estão ligadas às maiores resistências.

O potencial de corrosão determinado pela curva de polarização potenciodinâmica em solução de Hanks foi $E = -704 mV_{Ecs}$, e a discrepância entre os valores obtidos em potencial de circuito aberto e pela curva de polarização pode ser explicada por este último ensaio ter se iniciado em potenciais catódicos, causando a

redução parcial do óxido superficial (Assis, 2006). O aço se mostrou susceptível à corrosão por pite em solução de Hanks. A curva de polarização indica a nucleação de pites a partir de potenciais de cerca de 285 mV_{ECS}. Há indicação de tendência à repassivação de pites neste aço, mas o aumento de potencial causou a quebra localizada do filme passivo e o crescimento dos pites até diâmetros de aproximadamente 500 µm, para uma densidade de corrente máxima de 10⁻³ A/cm² (Figura 37).

Tabela 16: Valores das resistências e das capacitâncias das camadas que compõem o filme óxido sobre o aço DIN W. Nr. 1.4970, obtidos do ajuste do circuito equivalente aos resultados dos ensaios de EIE.

	Hanks (37°C)	PBS (25°C)
R _{sol} (Ω.cm ²)	103,4	37,73
CPE _{ext} (cm ⁻² s ⁻ⁿ Ω)	3,54.10 ⁻⁵	5,03.10 ⁻⁵
n _{ext}	0,83	0,82
R _{ext} (Ω.cm ²)	1,19.10 ⁵	5,86.10 ⁴
Espessura (nm)	12,00	8,44
C _{int} (cm ⁻² s ⁻¹ Ω)	7,02.10 ⁻⁵	6,67.10 ⁻⁵
R _{int} (Ω.cm ²)	4,62.10 ⁵	7,73.10 ⁵
Espessura (nm)	6,05	6,37

Tabela 17: Comparação dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos do aço DIN W. Nr 1.4970 em diferentes meios.

Solução	E _{corr} (mV _{ECS})	i _{corr} (A/cm ²)	E _{quebra} (mV _{ECS})	Diâmetro dos pites (d _{pites} (µm))
Hanks (37 °C)	-704	4,16.10 ⁻⁶	288	500
PBS (25 °C)	-550	1,01.10 ⁻⁶	780	15

De acordo com os valores da Tabela 17, pode-se observar que o aço DIN W. Nr. 1.4970 se mostrou mais resistente à corrosão em solução tamponada de fosfato

(PBS), com potencial de quebra mais altos e taxas de corrosão mais baixas quando comparados aos resultados obtidos em solução de Hanks (Tabela 17). Estes dados confirmam os resultados de EIE, que mostram que a camada passiva interna formada em solução de Hanks é menos resistente que a desenvolvida em PBS.

6.1.2. DIN W. Nr. 1.4575

O potencial do aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575 diminuiu nas cinco primeiras horas de imersão em solução de Hanks, que segundo a literatura, é causado pelas heterogeneidades na estrutura ou na sua espessura do filme de óxido formado ao ar (Marcus, 1998). Após 65 horas de imersão em solução de Hanks o potencial estabilizou, indicando que a camada atinge uma espessura limite. (Figura 33). O potencial de corrosão medido após estabilização foi $E = -360 \text{ mV}_{\text{Ecs}}$.

Os resultados de EIE tanto em solução de Hanks (Figura 36) quanto em PBS indicaram duas constantes de tempo (Figura 45) e foram ajustados com o mesmo modelo de circuito equivalente (Anexos 1 e 2) o qual considera um caráter dúplex para o óxido passivo sobre os aços inoxidáveis. Esta camada é composta de uma camada interna, rica em cromo, e outra externa, rica em ferro e níquel (Hakiki et al., 1995, Da Cunha Belo, et al., 1998, Bojinov et al., 1999, Montemor et al., 2000, Abreu et al., 2006, Antunes, 2006).

Os valores de resistência e dos elementos de fase constante (CPE) referentes a cada componente do modelo obtidos do ajuste ao circuito equivalente proposto são mostrados na Tabela 18. Os resultados mostram que, em solução de Hanks, os valores de resistência da camada interna do óxido (R_{int}) são três ordens de grandeza superiores aos da externa, o que indica que aquela é a principal responsável pela resistência à corrosão do material. Os resultados de CPE_{int} também são de uma ordem de grandeza mais altos que os de CPE_{ext} . Logo, a diferença nos valores de CPE poderia ser explicada pela maior espessura, maior quantidade de defeitos, heterogeneidades e/ou porosidade da camada externa. Outro dado que apóia esta teoria é o expoente n (Tabela 18), que se aproxima de 1 em capacitores puros e diminui de acordo com o aumento na quantidade de heterogeneidades.

Calculando os valores das espessuras das camadas de acordo com a Equação 8, temos que apesar da menor espessura, a camada interna apresenta maior resistência que a externa, ou seja, é mais densa e livre de defeitos. Os dados indicam ainda que, comparando as duas soluções, tanto na camada externa quanto na interna, as menores espessuras estão ligadas às maiores resistências.

Em PBS, os valores de CPE_{int} são inferiores aos de CPE_{ext} . Entretanto, nesta solução, R_{int} é apenas uma ordem de grandeza maior que R_{ext} . Este fato confirma que a resistência à corrosão do material é conferida pela camada interna, mas também demonstra que esta camada é menos protetora que a formada em solução

de Hanks. Comparando-se os resultados obtidos, nota-se ainda que os valores de R_{ext} para ambos os meios são da mesma ordem de grandeza, da ordem de $10^4 \Omega.cm^2$, apesar da capacitância em solução de Hanks ser uma ordem de grandeza inferior. Tais resultados sugerem que a camada passiva formada em solução de Hanks é mais protetora que a formada em PBS.

Na literatura, encontramos que a presença de fosfatos atuaria como inibidor da corrosão. Assis (2006), comparando ligas de titânio em solução de Hanks e em solução 0,9% de NaCl, notou que uma camada passiva mais protetora era formada nas ligas de Ti imersas em solução de Hanks, que segundo a literatura, se deve à presença de fosfatos (Shahryari e Omanovic, 2007).

No entanto, as moléculas orgânicas presentes na solução de Hanks também influenciam na resistência à corrosão. Rondelli et al. (2005) afirmam que, em aços inoxidáveis, a resistência da camada interna é mais alta em meios contendo moléculas orgânicas.

Tabela 18: Valores das resistências e dos CPEs das camadas que compõem o filme óxido sobre o aço DIN W. Nr. 1.4575, obtidos do ajuste do circuito equivalente aos resultados obtidos nos ensaios de EIE.

	Hanks (37°C)	PBS (25°C)
$R_{sol} (\Omega.cm^2)$	117	105,9
$CPE_{ext} (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	$2,20.10^{-5}$	$1,36.10^{-4}$
n_{ext}	0,81	0,84
$R_{ext} (\Omega.cm^2)$	$3,34.10^4$	$2,27.10^4$
Espessura (nm)	48,10	77,82
$CPE_{int} (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	$5,42.10^{-6}$	$6,73.10^{-5}$
n_{int}	0,92	0,99
$R_{int} (\Omega.cm^2)$	$1,80.10^7$	$9,59.10^5$
Espessura (nm)	1,96	15,72

Os ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de Hanks (Figura 37) mostraram que o DIN W. Nr. 1.4575 tem um potencial de quebra de $E = 1.073 mV_{Ecs}$. A observação destas amostras por MEV provou que este potencial não corresponde à corrosão por pites e portanto, pode estar ligada à evolução do oxigênio.

Em PBS, a taxa de corrosão do aço DIN W. Nr. 1.4575 foi uma ordem de grandeza mais baixa que em solução de Hanks (Tabela 19). Outro resultado que vale ressaltar é o grande aumento de corrente em potenciais de aproximadamente 1.162 mV_{ECS}, mostrado na Figura 46. Assim como em solução de Hanks, este aumento poderia ser causado pela quebra do filme passivo ou pela reação de evolução de oxigênio. A observação da superfície por MEV também não mostrou a presença de pites na amostra polarizada deste aço (Figura 47), confirmando que o aumento de corrente é devido à reação de evolução do oxigênio.

Tabela 19: Comparação dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos do aço DIN W. Nr. 1.4575 em diferentes meios.

Solução	E_{corr} (mV _{ECS})	i_{corr} (A/cm ²)	E_{quebra} (mV _{ECS})	Diâmetro dos pites (d _{pites} (μm))
Hanks (37°C)	-13	$7,50 \cdot 10^{-7}$	1.073	-
PBS (25 °C)	-30	$1,49 \cdot 10^{-8}$	1.162	-

Os resultados divulgados na Tabela 19 e os de observação da superfície após polarização (Figura 45) mostram que este aço apresenta alta resistência à corrosão por pites, tanto em meio PBS como em solução de Hanks. Os ensaios de EIE mostraram que, em PBS, a camada passiva interna formada é menos protetora que a formada em solução de Hanks. Os ensaios de polarização potenciodinâmica contradizem estes resultados, já que a taxa de corrosão é 50 vezes menor em PBS que em solução de Hanks.

6.1.3. *Incoloy* MA 956

Após imersão em solução de Hanks, o potencial da *Incoloy* MA 956 (ferrítico) aumentou indicando crescimento da camada passiva até que a estabilização foi atingida. Seu potencial não apresentou diminuição após imersão em solução de Hanks, indicando maior resistência do filme passivo ao ataque pelo meio.

López et al. (1998) revelam que a camada passiva formada ao ar na superfície da *Incoloy* MA 956 como recebida é constituída de óxidos de ferro e de cromo. Os ensaios de XPS mostram ainda alguns indícios de óxido de alumínio e ausência de titânio ou ítrio. Por outro lado, a literatura (Ramanarayan et al., 1984, Versaci et al., 1993, Escudero e González-Carrasco, 1994, López et al., 1998,

Czyrska-Filemonowicz et al., 1999, García-Alonso et al., 2000, González-Carrasco et al., 2001, Pérez et al., 2001) relata que a camada de óxido formada em temperaturas acima de 800 °C na superfície da *Incoloy* MA 956 é constituída de alumina compacta, aderente e densa, com teores de óxidos de Ti, Y, Cr e Fe presentes em forma de nódulos. Quadakkers et al. (1992) acrescentam que a taxa de crescimento do óxido é influenciada pela presença de óxido de ítrio, que favorece a difusão do oxigênio. Além disso, afirmam que concentração de ítrio na superfície da amostra é proporcional ao tempo e à temperatura de tratamento térmico. A camada de alumina formada em altas temperaturas seria responsável pela elevada resistência à corrosão deste material quando comparado a outros biomateriais como ligas Co-Ni-Cr, ligas Ti-Al-V e aço AISI 316L, em solução de Hanks, à temperatura ambiente (Escudero et al., 1996, García-Alonso et al., 2001).

Os diagramas de EIE (Figura 36) em solução de Hanks e em PBS (Figura 45) mostram um comportamento capacitivo, com ângulos de fase próximos a -80° . Um pico alargado que aparece em baixas e médias frequências, podendo resultar da interação entre duas constantes de tempo. A camada passiva sobre a *Incoloy* MA 956 pôde ser representada por um circuito simples (Figura 4a) de componentes R-CPE (Anexos 1 e 2). Este fato está de acordo com Escudero et al. (1995), que expõem que a camada passiva formada ao ar da *Incoloy* MA 956 tem uma espessura estimada de poucos Angstroms e pode ser representada por um circuito elétrico equivalente simples, quando imersa em solução de Hanks. Neste caso, este circuito simples indica que a camada externa formada na superfície da *Incoloy* MA 956 apresenta uma elevada resistência à corrosão, de modo que a camada interna não pode ser detectada pelos ensaios de EIE.

Os resultados dos ajustes dos circuitos elétricos equivalentes mostram que, em solução de Hanks, os valores de CPE são cerca de cinco vezes mais baixos e as resistências (R), 20% mais altas que em PBS. No entanto, em ambas as soluções, as resistências da camada de óxido (R) são da ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e os CPE, de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-n} \cdot \Omega$ (Tabela 20). Estes dados estão de acordo com a literatura (Escudero et al., 1995), que apresenta as mesmas ordens de grandeza para amostras de *Incoloy* MA 956 imersas nesta solução por períodos de até 270 dias.

As espessuras das camadas foram calculadas de acordo com a Equação 8. Apesar da espessura da camada formada em solução de Hanks ser muito maior que em PBS, os valores de resistência não são tão discrepantes, sugerindo que em solução de Hanks, a camada tem maior quantidade de defeitos e heterogeneidades que em PBS.

Tabela 20: Valores das resistências e dos elementos de fase constante das camadas que compõem o filme óxido sobre a *Incoloy* MA 956, obtidos do ajuste do circuito equivalente aos resultados obtidos nos ensaios de EIE.

	Hanks (37°C)	PBS (25 °C)
$R_{sol} (\Omega.cm^2)$	118,3	16,8
$CPE (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	$1,27.10^{-5}$	$7,46.10^{-5}$
$R(\Omega.cm^2)$	$9,74.10^5$	$7,86.10^5$
n	0,8	0,88
Espessura (nm)	75,26	12,81

As curvas de polarização potenciodinâmica para este material (Figura 37) indicam a nucleação de pites, que são rapidamente repassivados devido ao teor de cromo (cerca de 21%). Em amostras pré-oxidadas a 1.100 °C, o cromo da *Incoloy* MA 956 é responsável pela passivação da camada de alumina, em caso de exposição do substrato (Escudero et al., 1996, Escudero et al., 2000, García-Alonso et al., 2001). O potencial de quebra foi determinado em 257 mV_{ECS} (Tabela 21) e a observação da superfície após a polarização permitiu notar que esta quebra resultou em apenas um pite, que atinge diâmetro de cerca de 200 µm (Figura 39) para uma densidade de corrente máxima de 10^{-3} A/cm². Apesar da singularidade do desenvolvimento de um único pite, tal fato foi constatado em todas as amostras de *Incoloy* MA 956 testadas. Segundo a literatura (Escudero e González-Carrasco, 1994), a *Incoloy* MA 956 não é susceptível a pites, mesmo quando polarizada em potenciais de até 700 mV_{ECS} após 6 meses de imersão em solução de Hanks. No entanto, o fato de que apenas um pite foi nucleado confirma a elevada resistência à corrosão do material, comprovando os resultados de EIE. Como a nucleação de pites ocorre apenas em regiões heterogêneas da camada passiva (Ramanathan, 1988), a corrosão ocorreu apenas em uma região localizada, de maior susceptibilidade que o restante da superfície da amostra.

A *Incoloy* MA 956 apresentou, em PBS, maior potencial de corrosão e taxa de corrosão de uma ordem de grandeza mais baixa do que em solução de Hanks (Tabela 21). No entanto, o potencial de quebra foi menor em PBS. Observou-se ainda que, assim como em solução de Hanks, em PBS também ocorria apenas um pite por amostra.

Tabela 21: Comparação dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos da *Incoloy* MA 956 em diferentes meios.

Solução	E_{corr} (mV _{ECS})	i_{corr} (A/cm ²)	E_{quebra} (mV _{ECS})	Diâmetro dos pites (d_{pites} (μm))
Hanks (37 °C)	-334	$6,36 \cdot 10^{-7}$	257	200
PBS (25 °C)	-79	$3,05 \cdot 10^{-8}$	194	200

6.1.4. DIN W. Nr. 1.4460 alto N

Assim como para a *Incoloy* MA 956 (ferrítico), após imersão em solução de Hanks, o potencial do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido também apresentou aumento indicativo de crescimento da camada passiva até que a estabilização foi atingida (Figura 33). No entanto, o gráfico da Figura 37 revela que esta camada passiva não é totalmente resistente à corrosão por pite, apesar das pesquisas sugerirem que adições de nitrogênio aumentam o potencial de pite em soluções aquosas contendo cloreto e reduzem a taxa de corrosão (Padilha et al., 2001, Pimenta et al., 2003, Baba e Katada, 2006, Lee, 2006, Ningshen et al., 2007). A observação das amostras em MEV (Figura 42) revelou uma grande quantidade de pites com diâmetros inferiores a 10 μm.

Os resultados de EIE (diagramas de ângulo de fase) tanto em solução de Hanks (Figura 36) quanto em PBS indicaram a presença de duas constantes de tempo (Figura 45) e foram ajustados com o modelo de circuito equivalente de dois conjuntos R-CPE em série (Anexos 1 e 2). A literatura diz que a camada passiva dos aços inoxidáveis é dúplex, composta de uma camada interna, rica em cromo, e outra externa, rica em ferro e níquel (Hakiki et al., 1995, Da Cunha Belo, et al., 1998, Bojinov et al., 1999, Montemor et al., 2000, Abreu et al., 2006, Antunes, 2006).

Os valores de R_{int} e R_{ext} obtidos em solução de Hanks são da mesma ordem de grandeza (Tabela 22), apesar de R_{int} ser três vezes mais alto. Quanto às CPE_{int} e CPE_{ext} , o primeiro é cerca de 50% maior que o segundo. Além disso, os expoentes n_{int} e n_{ext} indicam a presença de mais heterogeneidades e defeitos na camada externa. Estes dados sugerem que a camada interna é mais protetora do ponto de vista da resistência à corrosão.

Em PBS, R_{int} é cerca de dez vezes maior que R_{ext} . Além disso, enquanto n_{ext} é 0,85, a camada interna pôde ser representada por um capacitor puro. Estes dados confirmam que a camada interna é responsável pela resistência à corrosão do material. Este fato significa maior homogeneidade e resistência da camada passiva interna, já que, mesmo sendo influenciada por fatores relacionados aos tipos de solução, a nucleação de pites ocorre somente em regiões de defeitos na superfície do aço inoxidável ou de variações de espessura (Ramanathan, 1988).

Calculando os valores das espessuras das camadas de acordo com a Equação 8, temos que em ambas as soluções, a camada externa é mais espessa que a interna. Os dados indicam ainda que, comparando as duas soluções, a camada externa de maior espessura tem menor resistência, devido à maior quantidade de defeitos. Quanto à interna, as maiores espessuras estão ligadas às maiores resistências.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica, o DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido apresentou taxas de corrosão 30 vezes mais baixas em PBS que em solução de Hanks (Tabela 23). Além disso, em PBS, o potencial de corrosão é mais baixo e o potencial de quebra, mais alto que em solução de Hanks. Os pites encontrados após a polarização potenciodinâmica em PBS tem, em média, metade do valor dos encontrados após os mesmos ensaios em solução de Hanks.

Tabela 22: Valores das resistências e dos elementos de fase constante para as camadas que compõem o filme óxido sobre o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N, obtidos de ajuste do circuito equivalente aos resultados experimentais.

Liga	Hanks (37°C)	PBS (25°C)
$R_{sol} (\Omega.cm^2)$	66,87	43,92
$CPE_{ext} (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	$3,48.10^{-5}$	$2,42.10^{-5}$
n_{ext}	0,80	0,85
$R_{ext} (\Omega.cm^2)$	$1,01.10^5$	$7,31.10^4$
Espessura (nm)	15,21	21,86
$C (cm^{-2}s^{-1}\Omega)$	-	$6,26.10^{-5}$
$CPE_{int} (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	$8,03.10^{-5}$	-
n_{int}	0,87	-
$R_{int} (\Omega.cm^2)$	$3,31.10^5$	$5,80.10^5$
Espessura (nm)	6,61	8,48

Tabela 23: Comparação dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos do aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido em solução de Hanks e PBS.

Solução	E_{corr} (mV _{ECS})	i_{corr} (A/cm ²)	E_{quebra} (mV _{ECS})	Diâmetro dos pites (d_{pites} (μm))
Hanks (37 °C)	-470	$2,71 \cdot 10^{-6}$	557	< 10
PBS (25 °C)	-233	$6,97 \cdot 10^{-7}$	1.000	< 5

Os dados obtidos mostram que, em PBS, o aço inoxidável 1.4460 alto N foi menos susceptível à corrosão por pites que em solução de Hanks.

6.2. Comparação dos quatro aços inoxidáveis

6.2.1. Potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica

A maioria dos metais, principalmente os que passivam, forma uma película de óxido na superfície que pode ou não se dissolver na presença de soluções corrosivas. Dentre as diferenças relevantes ao processo de formação e crescimento da camada passiva, podemos citar a microestrutura dos aços inoxidáveis (ferríticos/austeníticos), seu teor de cromo e a presença de elementos como nitrogênio (DIN W. Nr. 1.4460 alto N) e alumínio (*Incoloy* MA 956).

Em solução de Hanks, os potenciais de circuito aberto, de corrosão e de quebra do austenítico DIN W. Nr. 1.4970 foram os menos nobres dentre todos os materiais estudados neste trabalho ($E = -410 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, $-700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $280 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente). Além disso, também foi o material que apresentou maior quantidade de pites, sendo estes os de maior diâmetro. Isto pode ser atribuído ao menor teor de cromo (14,6%) neste material em relação ao presente nos demais materiais ensaiados (Sato, 1990; Ramanathan, 1988; Marcus, 1998). No entanto, Campbell (1992), Speidel e Pedrazzoli (1992) e Abreu et al. (2006) indicam que, do ponto de vista da resistência à corrosão, a quantidade de cromo poderia ser compensada pela presença de níquel, mas isto não foi verificado pelos resultados obtidos no presente trabalho.

O superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, aço inoxidável de maior teor de cromo (28,12%) deste trabalho, não teve o maior potencial de circuito aberto, mas apresentou o maior potencial de corrosão e de quebra dentre todos os materiais testados em solução de Hanks ($-360 \text{ mV}_{\text{Ecs}}$, $-13 \text{ mV}_{\text{Ecs}}$ e $1.073 \text{ mV}_{\text{Ecs}}$, respectivamente). Estas diferenças podem ser explicadas pela mudança das características da película passiva durante o ensaio de polarização potenciodinâmica, já que as medidas se iniciaram em potenciais catódicos. Outro fator importante é que o potencial de quebra deste material não representa um potencial de pite e sim, a evolução de oxigênio.

Como já foi citado anteriormente, a literatura sobre a ferrítica *Incoloy* MA 956 como recebida propõe que a camada passiva formada ao ar teria grande quantidade de óxidos de ferro e cromo e indícios de alumínio (López et al., 1998). O material demonstrou uma das menores correntes de corrosão dentre os materiais testados, e a presença de apenas um pite por amostra revelou uma elevada resistência da camada passiva, que foi quebrada em um ponto de heterogeneidade.

O austenítico DIN W Nr. 1.4460 alto N como recebido foi o que apresentou potencial de circuito aberto e de quebra mais nobres ($E = -60 \text{ mV}_{\text{Ecs}}$ e $557 \text{ mV}_{\text{Ecs}}$, respectivamente) dentre os testados neste trabalho. Isto se deve ao alto teor de cromo neste aço (25,1%) e à presença do alto teor de nitrogênio (0,87%) em sua composição, que promove alta estabilidade e resistência da camada passiva formada (Grabke, 1996, Hanninen et al., 2001, Sumita et al., 2004, Bayoumi e Ghanem, 2005, Baba e Katada, 2006, Lothongkum et al., 2006, Ha e Kwon, 2007).

A literatura diz que a taxa de difusão nos materiais ferríticos é dez vezes maior que nos austeníticos (Padilha, 1997, Smith e Hashemi, 2006). Deste modo, pensava-se que os aços inoxidáveis ferríticos teriam maior resistência à corrosão localizada que os austeníticos (Sumita et al., 2004). Além disso, o teor de cromo presente em cada aço inoxidável também seria proporcional à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (Ramanathan, 1988, Sato, 1990, Marcus, 1998). No entanto, os resultados obtidos neste trabalho indicam que os potenciais obtidos em solução de Hanks (Figuras 33 e 37) não puderam ser relacionados somente aos teores de cromo de cada material (Figura 80) nem à diferença microestrutural ferríticos/austeníticos, sugerindo a influência de outros fatores como a presença de elementos de liga (Escudero e González-Carrasco, 1994, Escudero et al., 1996, Grabke, 1996, García-Alonso et al., 2001, Hanninen et al., 2001, Padilha et al., 2001, Sumita et al., 2004, Bayoumi e Ghanem, 2005, Baba e Katada, 2006, Lee, 2006, Lothongkum et al., 2006, Ha e Kwon, 2007, López et al., 2007, Ningshen et al., 2007).

Figura 80: Relação teor de cromo versus potencial de corrosão (E_{corr}) e de circuito aberto (E_{ca}) dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4575, DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado e *Incoloy* MA 956, em solução de Hanks a 37 °C.

Em PBS, os dados obtidos por polarização potenciodinâmica (Figura 46), indicaram que o potencial de corrosão também não foi proporcional ao teor de cromo presente nos materiais (Figura 81). Neste caso, é importante ressaltar que a amostra de DIN W. Nr. 1.4460 alto N foi testada na condição solubilizada, enquanto em solução de Hanks, o material foi usado na condição como recebida. Esta influência do tratamento de solubilização no DIN 1.4460 alto N será mais bem detalhada no decorrer deste trabalho.

Assim como em solução de Hanks, o aço DIN W. Nr. 1.4575 (28,12% Cr) não se mostrou susceptível à corrosão por pite, uma exceção quando comparado aos demais materiais testados, *Incoloy* MA 956 (21,3%), DIN W. Nr. 1.4970 (14,6%Cr) e DIN W. Nr. 1.4460 alto N (25,1%Cr).

Figura 81: Relação teor de cromo versus potencial de corrosão dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4575, DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado e *Incoloy* MA 956, em PBS a 25 °C.

Se compararmos os resultados nos dois meios, notamos que todas as amostras tiveram, em PBS, taxa de corrosão menor ou igual que em solução de Hanks.

6.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Analizando os resultados de EIE em solução de Hanks a 37 °C, temos que, apesar do teor de cromo, do potencial de corrosão e do potencial de quebra do DIN W. Nr. 1.4970 apresentarem valores mais baixos que dos outros materiais estudados, os resultados de EIE não mostraram módulos de impedância inferiores para este material. Além disso, seus valores de ângulo de fase em baixas e médias frequências são inferiores apenas aos do DIN W. Nr. 1.4575.

A elevada resistência à corrosão do DIN W. Nr. 1.4575 foi confirmada pelos resultados de ângulo de fase. As amostras indicaram o comportamento mais capacitivo em baixas frequências dentre os materiais estudados, com valores de ângulos de fase próximos a -70°. Porém, este aço não foi o de maior módulo de impedância, o que pode ser causado pela presença de grande quantidade de defeitos no óxido. Todavia, observou-se alta resistência deste óxido à quebra, o que poderia ser causado pela reforma do óxido de cromo até mesmo durante a polarização, impedindo a exposição do substrato metálico ao meio de ensaio.

A *Incoloy* MA 956 foi o material de maior módulo de impedância dentre os estudados (Figura 35). Apesar disso, seu teor de cromo é de “apenas” 21%, contra os 25,1% do DIN 1.4460 alto N e os 28,12% do DIN 1.4575. Logo, supõe-se que a presença do alumínio na camada passiva foi responsável por estes resultados.

Apesar dos potenciais de corrosão nobres e dos elevados potenciais de quebra, o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N na condição como recebido apresentou os menores valores de impedância e de ângulo de fase em baixas e médias frequências, dentre os materiais estudados neste trabalho. Inicialmente, supunha-se que as amostras estavam solubilizadas, mas os resultados obtidos geraram dúvidas quanto à veracidade desta informação, já que a presença do nitrogênio também pode exercer efeitos deletérios na resistência à corrosão quando precipitado na forma de nitretos (Ha e Kwon, 2007, Shi et al., 2007). Um novo tratamento de solubilização foi realizado nestas amostras e novos ensaios provaram que todos os resultados do DIN 1.4460 alto N, obtidos em solução de Hanks, haviam sido comprometidos pela presença de nitretos de cromo.

Circuitos Elétricos Equivalentes

Os ajustes dos resultados de EIE por circuitos elétricos equivalentes nos permitem obter informações sobre as características físicas da camada passiva dos materiais. Para analisar os resultados de EIE, foram testados vários circuitos para cada material e meio estudado, baseados em um número limitado de componentes elétricos.

Dentre todos os modelos testados, os quais já foram propostos anteriormente (Azumi et al., 1986, Bundy et al., 1993, Montemor et al., 2000, Liu et al., 2003, Antunes, 2006), os presentes nas Figuras 4a, 4b e 4c geraram erros maiores do que o da Figura 4d para os aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4575, DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 alto N. Este circuito representa o caráter duplex dos filmes passivos dos aços inoxidáveis, que, segundo a literatura (Hakiki et al., 1995, Da Cunha Belo, et al., 1998, Bojinov et al., 1999, Montemor et al., 2000), é formado por uma camada externa rica em óxido de ferro (Fe_2O_3) e outra interna de óxido de cromo (Cr_2O_3). Trabalhos recentes mostram ainda que a presença de níquel pode inibir os processos de oxidação do ferro e do cromo, diminuindo a espessura da película de óxido formada ao ar. Neste caso, a camada de óxido seria formada por maior quantidade de óxido de níquel do que de ferro e de cromo (Abreu et al., 2006).

No caso da *Incoloy* MA 956, o circuito mais adequado foi o da Figura 4a, confirmando o trabalho de Escudero et al. (1995). Como já foi citado, López et al. (1998) dizem que a camada passiva formada ao ar é composta de óxidos de ferro e cromo, com indícios de alumínio.

Todos os ajustes foram realizados considerando elementos de fase constante (CPEs) em substituição aos capacitores ideais (C). A qualidade dos

ajustes com o circuito equivalente foi avaliada pelos valores de chi-quadrado (ordem 10^{-3} ou 10^{-4}), e pelo erro associado a cada componente do circuito equivalente proposto, inferior a 10%, que indicam um bom ajuste com o circuito proposto, tanto para imersão em solução de Hanks quanto em PBS. Estes dados são apresentados nos Anexos 1 e 2.

6.2.1.1. Solução de Hanks

O Anexo 1 apresenta os espectros de impedância experimentais e resultantes do ajuste ao circuito equivalente mostrado na Figura 4a e 4d. Na Tabela 24 são apresentados os valores de resistência e do CPE associados com a camada interna (R_{int} e CPE_{int}/C_{int}), e externa (R_{ext} e CPE_{ext}) do filme passivo sobre os materiais ensaiados.

Com relação à camada externa, os aços DIN W. Nr. 1.4575 e AISI 316L apresentaram valores de resistência (R_{ext}) da mesma ordem de grandeza, $10^4 \Omega \text{ cm}^2$, embora inferiores aos dos demais aços testados. Estes valores foram, todavia superiores aos encontrados por Antunes para o aço AISI 316L (2006), em solução de Hanks, e por Azumi *et al.* (1986) em meios tamponados de fosfato/borato. No entanto, estes valores são similares aos encontrados por Ge *et al.* (2003) para o AISI 316L em solução de água de sistemas de refrigeração. Os aços DIN W. Nr. 1.4970 e DIN W. Nr. 1.4460 com alto N como recebido apresentaram maiores resistências da camada externa em comparação aos demais aços, da ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, indicando que sobre estes dois últimos, esta camada seria mais protetora. A Figura 81 mostra a relação entre o teor de Ni e a resistência da camada externa nos aços DIN W. Nr. 1.4575, 14970 e AISI 316L. O DIN 1.4460 alto N teve sua resistência aumentada pelo alte teor de nitrogênio. Todos os CPE_{ext} apresentaram valores da ordem de décimos de $\mu\text{F.cm}^2$ (Tabela 24). A *Incoloy* MA 956 não foi adicionada ao gráfico da Figura 82 devido à presença de alumínio em sua composição. Dentre todos os materiais estudados, a camada externa de maior CPE foi da *Incoloy* MA 956 e o maior valor, do AISI 316L.

Tabela 24: Valores de resistência e do elemento de fase constante associados às camadas que compõem o filme óxido sobre os materiais ensaiados, obtidas através do ajuste do circuito equivalente aos resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica em solução de Hanks a 37 °C.

Liga	DIN 1.4575 (SF)	DIN 1.4970 (A)	DIN 1.4460 0,87% N como recebido (A)	Incoloy MA 956 (F)	AISI 316L (A)
R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	117	103,4	66,87	118,3	80,77
CPE_{ext} ($cm^{-2}s^{-n}\Omega$)	$2,20.10^{-5}$	$3,54.10^{-5}$	$3,48.10^{-5}$	$1,27.10^{-5}$	$4,09.10^{-5}$
n_{ext}	0,81	0,83	0,80	0,80	0,79
R_{ext} ($\Omega.cm^2$)	$3,34.10^4$	$1,19.10^5$	$1,01.10^5$	$9,74.10^5$	$4,74.10^4$
C ($F.cm^2$)	-	$7,02.10^{-5}$	-	-	-
CPE_{int} ($cm^{-2}s^{-n}\Omega$)	$5,42.10^{-6}$	-	$8,03.10^{-5}$	-	$9,96.10^{-5}$
n_{int}	0,92	-	0,87	-	0,93
R_{int} ($\Omega.cm^2$)	$1,80.10^7$	$4,62.10^5$	$3,31.10^5$	-	$2,01.10^5$

(SF) = superferrítico

(A) = austenítico

(F) = ferrítico

Figura 82: Relação do teor de níquel com a resistência da camada externa de óxido presente na superfície dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970, do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio e do AISI 316L.

De acordo com a Tabela 24, todos os aços especiais estudados neste trabalho apresentam valores de resistência da camada interna (R_{int}) superiores aos valores da camada externa, indicando que aquela é a principal responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Todos os valores de R_{int} são da ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ou maiores (DIN W. Nr. 1.4575), similares aos resultados obtidos por Azumi *et al.* (1986) e Ge *et al.* (2003). Admitindo que a R_{int} está associada com a camada de óxido rica em crômia tentou-se estabelecer uma correlação entre os valores de R_{int} e o teor de cromo em cada aço analisado. Conforme mostrado na Figura 83, quanto maior o teor de cromo no material, maior é o valor de R_{int} . Todavia, esta relação não se aplica à Incoloy MA 956, pois sua camada passiva é formada também por alumina além do óxido de cromo. Era esperado que a camada interna do DIN W. Nr. 1.4460 alto N tivesse uma resistência mais alta, devido à presença do nitrogênio.

Figura 83: Relação entre teor de cromo e a resistência da camada interna de óxido na superfície dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, austenítico DIN W. Nr. 1.4970, austenítico DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio e do austenítico AISI 316L.

6.2.1.2. Solução tamponada de fosfato (PBS)

O Anexo 2 apresenta os espectros de impedância experimentais e os ajustes obtidos através do circuito equivalente mostrado na Figura 4a e 4d. Os valores de resistência e CPEs aqui associados com a camada externa (R_{ext} e CPE_{ext}), e interna (R_{int} e CPE_{int}) são mostrados na Tabela 25.

Com relação à camada externa, todos os aços estudados apresentaram valores de resistência (R_{ext}), muito próximos, da ordem de $10^4 \Omega \text{ cm}^2$, superiores aos encontrados por Antunes (2006), Azumi *et al.* (1986) e Ge *et al.* (2003). A única exceção foi a *Incoloy* MA 956, cujo filme passivo pôde ser ajustado por um circuito simples devido à alta resistência da camada externa ($10^5 \Omega \text{ cm}^2$).

Assim como em solução de Hanks, uma relação direta entre R_{ext} e os teores de níquel foi estabelecida (Figura 84). No entanto, mais uma vez é necessário excluir o aço com alto teor de nitrogênio e a *Incoloy* MA 956 (5,5% Al) da relação. Ou seja, comparando-se apenas os aços DIN W. Nr. 1.4575, W. Nr. 1.4970 e AISI 316L, nota-se que R_{ext} é aumentada com o aumento do teor de níquel.

Tabela 25: Valores de resistência e CPEs para as camadas do filme óxido sobre aços inoxidáveis, obtidos do ajuste do circuito equivalente aos resultados experimentais dos ensaios de impedância eletroquímica em solução PBS a 25 °C.

Liga	DIN 1.4575 (SF)	DIN 1.4970 (A)	Incoloy MA 956 (F)	DIN 1.4460 0,87% N como recebido (A)	DIN 1.4460 0,87% N solubilizado (A)	AISI 316L (A)
R_{sol} ($\Omega.cm^2$)	105,9	37,73	16,84	43,92	29,13	59,44
CPE_{ext} ($cm^{-2}s^{-n}\Omega$)	$1,36.10^{-4}$	$5,03.10^{-5}$	$7,46.10^{-5}$	$2,42.10^{-5}$	$7,30.10^{-5}$	$3,48.10^{-5}$
n_{ext}	0,84	0,82	0,89	0,85	0,80	0,82
R_{ext} ($\Omega.cm^2$)	$2,27.10^4$	$5,86.10^4$	$7,86.10^5$	$7,31.10^4$	$8,40.10^4$	$2,06.10^4$
C ($F.cm^2$)	-	$6,67.10^{-5}$	-	$6,26.10^{-5}$	$3,22.10^{-5}$	-
CPE_{int} ($cm^{-2}s^{-n}\Omega$)	$6,73.10^{-5}$	-	-	-	-	$2,71.10^{-5}$
n_{int}	0,99	-	-	-	-	0,83
R_{int} ($\Omega.cm^2$)	$9,59.10^5$	$7,73.10^5$	-	$5,80.10^5$	$3,12.10^6$	$7,19.10^5$

(SF) = superferrítico

(A) = austenítico

(F) = ferrítico

Os valores de CPE_{ext} para o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4575 são uma ordem de grandeza mais baixos que os CPE_{ext} obtidos para os outros materiais. Como foi citado anteriormente, a literatura diz que esta diferença pode ser causada pela maior de espessura na camada externa, maior quantidade de defeitos e/ou heterogeneidades no DIN W. Nr. 1.4575. No entanto, os expoentes n_{ext} de todos os materiais da Tabela 26 indicam que os comportamentos das camadas externas não se aproximam de capacitores ideais (Jiang et al., 2005).

Figura 84: Relação entre o teor de níquel e a resistência da camada externa de óxido na superfície dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, austenítico DIN W. Nr. 1.4970, DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio e AISI 316L.

Em solução PBS, também foi observada uma relação direta entre a R_{int} e o teor de cromo do material (Figura 85). O R_{int} das amostras de DIN W. Nr. 1.4460 solubilizado se destacam em relação aos outros materiais, enquanto o DIN 1.4460 alto N como recebido demonstrou a menor R_{int} . Estes dados são indicativos do efeito benéfico do nitrogênio solubilizado na matriz na resistência à corrosão deste material (Grabke, 1996, Hanninen et al., 2001, Sumita et al., 2004, Bayoumi e Ghanem, 2005, Baba e Katada, 2006, Lothongkum et al., 2006, Ha e Kwon, 2007, López et al., 2007). De acordo com Vanini *et al.*, (1994), Grabke (1996), Oh *et al.* (2004) e Jiang *et al.* (2005), nos aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, este elemento está presente nos filmes passivos, tanto na camada interna quanto na externa. Comparando os efeitos do tratamento de solubilização do DIN W. Nr. 1.4460 alto N, os resultados indicam uma influência mais significativa na camada interna do óxido que na externa. Segundo Vanini e co-autores (1994), nitretos são detectados por XPS apenas na camada interna do aço inoxidável austenítico Fe-17Cr-13Ni-0,15N. O aumento de R_{int} em uma ordem de grandeza em relação ao material como recebido aponta para a importância em se garantir a solubilização do nitrogênio nestes aços e para os possíveis efeitos de temperatura de operação, de tratamento térmico e de processamento de aços com alto nitrogênio na resistência à corrosão dos mesmos.

O aço DIN W. Nr. 1.4575 também apresentou uma camada interna de resistência alta (da ordem de $10^6 \Omega.cm^2$), provavelmente devido ao seu maior teor de cromo (Sato, 1990; Ramanathan, 1988; Marcus, 1998).

Figura 85: Relação do teor de cromo com a resistência da camada interna de óxido presente na superfície dos aços inoxidáveis superferrítico DIN W. Nr. 1.4575, do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970, do aço inoxidável dúplex DIN W. Nr. 1.4460 com alto teor de nitrogênio e do AISI 316L em solução PBS a 25 °C.

Comparando-se os valores de CPE_{int} dos aços estudados, nota-se que estes são todos da mesma ordem de grandeza ($10^{-5} \Omega.cm^2$). Além disso, observam-se na Tabela 26 comportamentos de um capacitor ideal para a camada interna sobre a maioria dos aços, à exceção do aço AISI 316L, sugerindo que a camada interna formada neste último é muito heterogênea.

Como pode ser visto nas Tabelas 5 e 7, a quantidade de cloretos presente em ambos os meios é muito semelhante. As principais diferenças na composição são as vitaminas e proteínas na solução de Hanks. No entanto, como já foi citado anteriormente, a literatura não chega a um consenso sobre a influência das proteínas na camada passiva (Williams et al., 1988, Rondelli et al., 2005, Frateur et al., 2006).

De acordo com os resultados deste trabalho, o aço DIN W. Nr. 1.4970 foi o que apresentou menor resistência à corrosão em comparação aos outros materiais ensaiados. O alto teor de níquel neste aço (15%) aparentemente não foi suficiente para compensar o efeito do seu teor de cromo inferior (14,6%) ao dos outros aços ensaiados. Além disso, o ensaio de citotoxicidade caracterizou este aço como citotóxico, devido à quantidade de produtos de corrosão liberados no meio de cultura, sendo, portanto, considerado inadequado para aplicações como biomaterial.

Os resultados para o aço DIN W. Nr. 1.4575 mostraram que este não é susceptível à corrosão por pite e, também, que sua camada interna possui elevada

resistência, tanto em presença de PBS quanto em solução de Hanks. Quando comparado aos outros materiais, seu alto teor de cromo (28,12%) é de importância fundamental para a sua maior resistência à corrosão. No entanto, sua estrutura superferrítica e, conseqüentemente, seu alto ferromagnetismo, o qualifica apenas para aplicações em implantes odontológicas (FLORES et al., 2004) ou outras aplicações de fácil remoção, como implantes faciais.

A *Incoloy* MA 956 apresentou uma característica particular que foi a de apresentar sempre apenas um pite por amostra após o ensaio de polarização. A indicação de elevada resistência à corrosão em ausência de potenciais aplicados, tanto em PBS quanto em solução de Hanks, deve-se em parte à presença de 5,5% de alumínio em sua composição. Teve as menores taxas de corrosão em ambos os meios e sua camada passiva de alta resistência foi responsável pela presença de apenas um pite em casa amostra. Do ponto de vista da biocompatibilidade, não apresentou citotoxicidade. No entanto, sua estrutura ferrítica e o alto ferromagnetismo, o qualificam para aplicações como biomaterial apenas em implantes odontológicas (FLORES et al., 2004) ou outras de fácil remoção.

O aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N é pouco susceptível à corrosão por pite. O aço como recebido apresentou os maiores potenciais de quebra da película passiva dentre os materiais estudados que desenvolveram pites e os pites formados apresentaram pequena dimensão, com diâmetros inferiores a 10 µm. A elevada resistência à corrosão deste aço foi observada tanto em PBS quanto em solução de Hanks. A presença de 0,87% de nitrogênio em solução foi de importância primordial para a propriedade de resistência à corrosão. Do ponto de vista da biocompatibilidade, este não é citotóxico. Além do mais, este aço é totalmente austenítico e, portanto, não apresenta ferromagnetismo (Machado e Padilha, 1996). Os resultados, portanto, apontam para a possibilidade de uso deste aço para a fabricação de biomateriais, entre estes, as implantes permanentes ou temporárias, desde que o nitrogênio encontre-se solubilizado.

Os resultados, portanto, indicam que em todos os meios as ligas estudadas encontram-se passivas, mas as características de proteção do filme passivo formado dependem da liga, observando-se que para algumas ligas a solução de Hanks resultou em filmes mais protetores, enquanto que para outras, foi na solução PBS que o filme passivo apresentou-se mais resistente.

6.3. Influência da microestrutura na resistência à corrosão: nitretos de cromo no aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4460 alto N

A influência da microestrutura na resistência à corrosão dos materiais é tão ou mais importante que a da composição. Os valores de resistência e capacitância ajustados pelos circuitos elétricos equivalentes mostraram que a presença de

precipitados de nitreto de cromo no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N foi um fator determinante na sua resistência à corrosão.

Os ensaios eletroquímicos mostraram que o tratamento de solubilização realizado no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N foi determinante na sua resistência à corrosão. Os resultados de EIE (Figura 50) mostram que as amostras solubilizadas apresentaram os maiores valores de ângulo de fase e de módulos de impedância dentre todos os materiais estudados. Além disso, os ensaios de polarização potenciodinâmica (Figura 51) mostraram que a taxa de corrosão do material diminuiu em uma ordem de grandeza após a solubilização e não foram observados pites nem indícios de corrosão na amostra solubilizada, após a polarização. Este material apresenta um valor de PRE superior a 40, quando calculado pelas Equações 3 ou 4, indicando uma alta resistência à corrosão por pite. No entanto, a microestrutura do material não é considerada neste cálculo. Os resultados deste trabalho mostraram que apenas a amostra como recebida foi susceptível à corrosão por pite e ficou comprovado que esta corrosão se iniciava na interface precipitado/matriz. Os precipitados eram Cr_2N e a corrosão prosseguia até a remoção dos mesmos.

De acordo com Vanini *et al.*, (1994), Grabke (1996), Oh *et al.* (2004) e Jiang *et al.* (2005), o nitrogênio está presente no filme passivo dos aços inoxidáveis e aparece em maior quantidade na camada interna. Os valores de resistência e C e CPE indicados na Tabela 26 confirmam estes dados da literatura, indicando que a solubilização influencia mais a resistência da camada interna do que a externa.

Os resultados obtidos por SVET mostraram que a amostra solubilizada apresentou menor quantidade de áreas catódicas e anódicas que a como recebida. No entanto, as densidades de corrente máximas obtidas são muito baixas quando comparadas à literatura. Simões e co-autores (2007) supõem que estes valores não estariam ligados ao processo de corrosão e sim à movimentação dos íons Na^+ e Cl^- para compensar o excesso de carga nas regiões catódicas e anódicas.

As análises feitas por SECM revelam que a amostra solubilizada tem superfície menos ativa que a como recebida. A solução próxima à superfície desta última teve menor concentração de oxigênio dissolvido e maior quantidade de íons Fe^{+3} . Além disso, mapeamentos de corrente aferidos a cada dez minutos mostraram que a corrosão localizada se inicia na interface precipitado/matriz e acarreta na remoção dos nitretos. Os mapas da Figura 67 provam que as correntes anódicas representadas em vermelho mudam de posição ao longo do tempo, indicando que há repassivação da matriz após a remoção do precipitado. Nos mapas, há uma aparente orientação dos precipitados, que também está de acordo com a literatura (Machado e Padilha, 1996).

6.4. Comparação do DIN W. Nr. 1.4460 alto N e do AISI 316L

Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que o aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado é mais resistente à corrosão que o aço AISI 316L em solução PBS, a 25 °C (Figuras 50 e 51). Em MEM, o AISI 316L teve menores

módulos de impedância, comportamento menos capacitivo em baixas frequências, maiores potenciais e correntes de corrosão (Figuras 69 a 71). Além disso, o DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado não foi susceptível a corrosão por pite (Figura 72), enquanto o AISI 316L apresentou pite com diâmetros superiores a 400 µm (Figura 73).

O SECM demonstrou que o AISI 316L tem uma superfície mais ativa que o DIN W. Nr. 1.4460 alto N. Os dados obtidos mostraram que há uma baixa concentração de oxigênio na solução próxima à superfície do AISI 316L, em relação ao DIN W. Nr. 1.4460 alto N (Figura 75). Os mapas de corrente comprovaram ainda que houve uma grande concentração de íons Fe^{+3} na região do AISI 316L, e ausência destes íons na solução próxima ao DIN W. Nr. 1.4460 alto N (Figuras 77 e 78).

Os resultados obtidos com o método de Mott-Schottky (Tabela 15) mostram que o número de dopantes no aço inoxidável AISI 316L nas condições de ensaio adotadas é de até uma ordem de grandeza (número de doadores) maior que no DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado. Trabalhos recentes mostram que a densidade de doadores nos filmes passivos sobre o AISI 316L formados em soluções aquosas de $\text{pH} = 8$, é da ordem de 10^{20} cm^{-3} (Montemor et al., 2000). Valores desta ordem também foram calculados para filmes formados sobre o mesmo tipo de aço em solução de Hanks a 37 °C (Antunes, 2006). Observa-se, portanto, concordância entre os resultados do presente trabalho e os da literatura no que se refere à densidade de doadores no filme passivo. A quantidade de receptores estimada no presente estudo, entretanto foi uma ordem de grandeza inferior aos de algumas publicações (Montemor et al., 2000), sendo da ordem de 10^{19} cm^{-3} , indicando menor quantidade de defeitos e, portanto, maior resistência à corrosão da camada interna de óxido, em relação à externa e em relação a dados publicados (Da Cunha Belo et al., 1998; Montemor et al., 2000; Antunes, 2006).

Segundo a literatura (Da Cunha Belo et al., 1998), quanto maior a concentração de dopantes, maior é a tendência à corrosão por pite do material. Ensaio realizados no Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies (Labcorts) do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN usando a liga PM 2000 e o aço inoxidável AISI 316L em PBS a 25 °C, também indicaram números de receptores uma ordem de grandeza inferior aos da literatura. Esta discrepância pode ser atribuída à diferença na solução adotada no presente trabalho (PBS), rica em fosfato, e que pode atuar como inibidor de corrosão de materiais ferrosos e favorecer o processo de repassivação (Franklin et al., 1991 e 1992, Bastos et al., 2006). Rubio et al. (2002) demonstraram que após 2 horas de imersão em PBS, a camada de óxido sobre o aço inoxidável 304 contém fosfato adsorvido.

O valor máximo da capacitância, representativo do potencial de banda plana obtido neste trabalho foi de $U_{fb} = -0,35 V_{ECS}$, em todas as amostras testadas. A existência de inclinações positivas e negativas nos gráficos de Mott-Schottky é devido ao caráter duplex do filme, onde a camada interna é uma região semicondutora tipo-p rica em óxido de cromo e a externa, uma região semicondutora tipo-n, composta principalmente por óxidos de ferro (Montemor et al., 2000, Ge et al., 2003, Shahryari e Omanovic, 2007).

O aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado apresentou a maior resistência à corrosão entre os ensaiados. Este aço foi também o que mostrou menor quantidade de dopantes (receptores e doadores) em comparação com os demais testados e com resultados da literatura (Montemor et al., 2000, Ge et al., 2003, Antunes, 2006). Os resultados de Mott-Schottky também mostraram que o tratamento de solubilização do DIN 1.4460 alto N afetou a concentração de defeitos do filme passivo, interferindo tanto na camada interna quanto na externa deste filme.

Em resumo, todos os testes comparativos feitos com o DIN W. Nr. 1.4460 alto N e o comercial AISI 316L revelam que este último apresenta menor resistência à corrosão por pites. Este fator, aliado à ausência de fases ferromagéticas e ao comportamento considerado não-citotóxico do DIN W. Nr. 1.4460 alto N, faz com que este material possa ser considerado como um possível substituto do AISI 316L.

7. CONCLUSÕES

- Os resultados mostraram a influência dos meios de ensaio adotados na resistência à corrosão dos materiais testados. Dentre as soluções adotadas, o meio de cultura (MEM), mais complexo, que causou a formação de uma camada gelatinosa precipitada na superfície dos aços ensaiados. Este precipitado afetou os resultados dos ensaios eletroquímicos e chamou atenção para a necessidade de se usar uma configuração de célula que evitasse a deposição de uma camada de precipitados na superfície das amostras ensaiadas.
- O uso da SVET não foi eficiente no estudo da corrosão localizada do aço inoxidável DIN 1.4460 alto N.
- O SECM permitiu a detecção de íons Fe^{+3} e de oxigênio dissolvidos na solução. Além disso, foi de extrema importância no estudo corrosão localizada do DIN W. Nr. 1.4460 alto N, devido ao mapeamento de corrente durante o processo de nucleação e repassivação dos pites.
- O teor de cromo presente nos materiais influenciou diretamente na resistência à corrosão dos mesmos. No entanto, outros elementos de liga, como Al e N também afetaram as propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis testados.
- Foi proposto um circuito elétrico que considera um modelo de camada dupla para a película passiva formada por uma camada de óxido interna rica em cromo e outra externa rica em ferro e níquel. Este modelo foi adequado para a camada passiva formada sobre os aços DIN W. Nr. 1.4575, 1.4970 E 1.4460 alto N, em PBS e solução de Hanks. Este modelo é composto por dois componentes R-CPE ou R-C, em série, onde o elemento de fase constante (CPE) ao invés de capacitância, representa o desvio de um capacitor ideal devido aos defeitos presentes na camada passiva.
- A *Incoloy* MA 956 teve sua camada passiva ajustada por um circuito equivalente simples R-CPE, indicando que a resistência da camada externa é elevada a ponto de não haver resposta da camada interna na faixa de frequência investigada.
- A presença de nitretos de cromo (Cr_2N) no aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido causou uma grande diminuição em sua resistência à corrosão, e influenciou principalmente na resistência da camada interna da película passiva.
- O aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 é citotóxico e, portanto não pode ser usado como biomaterial.
- Devido ao ferromagnetismo, os aços ferríticos DIN W. Nr. 1.4575 e *Incoloy* MA 956 apenas podem ser usados em aplicações em que possam ser facilmente removidos em caso de necessidade de um exame de ressonância magnética pelo paciente implantado, como por exemplo, para implantes dentárias.

- O aço DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado é um potencial candidato para substituição do aço AISI 316L em implantes como os ortopédicos, sejam estes removíveis ou permanentes.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Influência das proteínas na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4575, 1.4460 alto N e *Incoloy* MA 956.
- Análise química da camada passiva formada em meios aquosos nos aços inoxidáveis DIN W. Nr. 1.4575, 1.4079 e 1.4460 alto N.
- Estudo detalhado da composição química da camada passiva formada em meios aquosos da *Incoloy* MA 956.
- Análise dos produtos de corrosão do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 e maiores esclarecimentos sobre a causa de sua citotoxicidade.
- Uso da SVET para o estudo da corrosão localizada dos aços inoxidáveis, com aplicação de potencial na amostra.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASOLO, J. A., GARCÍA-BÓRQUEZ, A., KESTERNICH, W. Transmission electron microscopy characterization of radiation-induced precipitates with high energy ions in stabilized austenitic steels. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 22, n. 2, 2002.

ABIMO - Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos e Odontológicos, Hospitalares e de Laboratórios. www.abimo.org.br, jan 2006.

ABREU, C. M., CRISTÓBAL, M. J., LOSADA, R., NÓVOA, X. R., PENA, G., PÉREZ, M. C. The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 15, pp. 2991-3000, 2006.

AKID, R., GARMA, M. Scanning vibrating reference electrode technique: a calibration study to evaluate the optimum parameters for maximum signal detection of point source activity. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17-18, pp. 2873-2879, 2004.

ANDRADE, T. F. **Precipitação de fase de laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**. 2006. 71p. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

ANGLADA, M.; RODRIGUEZ, J.; ISALGUÉ, A. Influence of the plastic strain amplitude on the stability of the spinodal microstructure in the cyclic deformation of a Fe-28Cr-2Mo-4Ni-Nb alloy. **Scripta Metallurgica**, v. 23, n. 9, pp. 1633-1638, 1989.

ANTUNES, R. A. **Caracterização do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico para aplicações biomédicas com revestimentos PVD de TiN, TiCN e DLC**. 2006. Tese (doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

ASAMI, K., HASHIMOTO, K., MASUMOTO, T., SHIMODARA, S. ESCA study of the passive film on an extremely corrosion-resistant amorphous iron alloy. **Corrosion Science**, v. 16, n. 12, pp. 909-914, 1976.

ASAMI, K., HASHIMOTO, K., SHIMODAIRA, S. XPS determination of compositions of alloy surfaces and surface oxides on mechanically polished iron-chromium alloys. **Corrosion Science**, v. 17, n. 7, pp. 713-723, 1977.

ASAMI, K., HASHIMOTO, K., SHIMODAIRA, S. An XPS study of the passivity of a series of iron-chromium alloys in sulphuric acid. **Corrosion Science**, v. 18, n. 2, pp. 151-160, 1978.

ASSIS, S. L., ROGERO, S. O., PADILHA, A. F., COSTA, I. In vitro corrosion resistance of a superferritic stainless steel in Hank's solution. **Proceedings of COBEM 2003 (17th International Congress of Mechanical Engineering)**, Novembro 10-14, 2003, São Paulo, Brazil.

ASSIS, S. L., ROGERO, S. O., ANTUNES, R. A., PADILHA, A. F., COSTA, I. A comparative study of the in vitro corrosion behavior and cytotoxicity of a superferritic stainless steel, a Ti-13Nb-13Zr alloy and an austenitic stainless steel in Hank's solution. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 73B, n. 1, pp. 109-116, 2005.

ASSIS, S. L. **Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície**. Tese (doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

AZEVEDO, C. R. F., HIPPERT Jr, E. Failure analysis of surgical implants in Brazil. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, n. 6, pp. 621-633, 2002.

AZUMI, K. OHTSUKA, T., SATO, N. Impedance of iron electrode passivated in borate and phosphate solutions. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 27, n. 5, pp. 382-392, 1986.

BABA, H.; KATADA, Y. Effect of nitrogen on crevice corrosion in austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 48, n. 9, pp. 2510-2524, 2006. BAGNALL, R. D. Implant biocompatibility. **Biomaterials**, v. 1, n. 2, pp. 97-99, 1980.

BAILEY, L. O., LIPPIATT, S., BIANCANELLO, F. S., RIDDER, S. D., WASHBURN, N. R. The quantification of cellular viability and inflammatory response to stainless steel alloys. **Biomaterials**, v. 26, n. 26, pp. 5296-5302, 2005.

BANDEL, G.; TOFAUTE, W. Die versprödung von hochlegierten chromstählen im temperatargebiet um 500 °C. **Archiv für das Eisenhüttenwesen**, v. 15, n. 7, pp. 307-319, 1942.

BARDOS, D. I. Stainless steels in medical devices. **Handbook of Stainless Steel**. Cap. 42, 1977.

BARKER, A. L., GOLSALVES, M., MACPHERSON, J. V., SLEVIN, C. J., UNWIN, P. R. Scanning electrochemical microscopy: beyond the solid/liquid interface. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, n. 1-3, pp. 223-240, 1999.

BARLTROP, J. A., OWEN, T. C., CORY, A. H., CORY, J. G. 5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2(4,5-dimethylthiazol)-3-(4-sulphophenyl) tetrazolium, inner salt (MTS) and related analogs of 3-(4,5-dimethylthiazol)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) reducing to purple water-soluble formazans as cell-viability indicators. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 1, n. 11, pp. 611-614, 1991.

BASTOS, A. C., SIMÕES, A. M., CONZÁLEZ, S., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., SOUTO, R. M. Imaging concentration profiles of redox-active species in open-circuit corrosion processes with the scanning electrochemical microscope. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 11, pp. 1212-1215, 2004.

BASTOS, A. C., SIMÕES, A. M., GONZÁLEZ, S., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., SOUTO, R. M. Application of the scanning electrochemical microscope to the examination of organic coatings on metallic substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 3, pp. 177-182, 2005.

BASTOS, A. C., FERREIRA, M. G., SIMÕES, A. M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. **Corrosion Science**, v. 48, n. 6, pp. 1500-1512, 2006.

BAYOUMI, F. M., GHANEM, W. A. Effect of nitrogen on the corrosion behaviour of austenitic stainless steel in chloride solutions. **Materials Letters**, v. 59, n. 26, pp. 3311-3314, 2005.

BEDER, O. E., EADE, G. An investigation of tissue tolerance to titanium metal implants in dogs. **Surgery**, v. 39, n. 3, pp. 470-473, 1956.

BÖHM, S., McMURRAY, H. N., POWELL, S. M., WORSLEY, D. A. Photoelectrochemical investigation of corrosion using scanning electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 14, pp. 2165-2174, 2000.

BOJINOV, M. A surface charge approach to the growth and relation in anodic passive films on metals. **Materials Science Forum**, v. 185-188, pp. 601-610, 1995.

BOJINOV, M, BETOVA, I., FABRICIUS, G., LAITINEN, T., RAICHEFF, R., SAARIO, T. The stability of the passive state of iron-chromium alloys in sulphuric acid solution. **Corrosion Science**. v. 41, n. 8, pp. 1557-1584, 1999.

BONNEFOIS, B.; SOULIGNAC, P.; CATELIN, D. Some beneficial effects of nitrogen alloying on the weldability of stainless steels. In: J. Foct and A. Hendry, ed., **HNS88 (High Nitrogen Steels)**, London, Institute of Metals, pp. 81-83, 1989.

BONORA, P. L., DEFLORIAN, F., FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7-8, pp. 1073-1082, 1996.

BOREFREUD, E., PUERNER, J.A. A simple quantitative procedure using monolayer cultures for cytotoxicity assay (HTD/NR-90). **Journal of Tissue Culture Methods**, v. 9, pp. 7-9, 1984.

BRANDI, S. D. **Estudo da Soldabilidade do aço inoxidável Dúplex DIN W. Nr 1.4462 (UNS S31803)**, 1992. 265p. Tese (doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1992.

BRANEMARK, P. I., ADELL, R., ALBREKTSSON, T., LEKHOLM, U., LUNDKVIST, S., ROCKLER, B. Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulous ness. **Biomaterials**, v. 4, n. 1, pp. 25-28, 1983.

BROWN, S. A., MERRITT, K. Fretting corrosion in saline and serum. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 15, n. 4, pp. 479-488, 1981.

BRUNDLE, C. R.; EVANS Jr., C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization**, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992.

BUNDY, K. J. In vivo. **Corrosion test and standards - Applications and Interpretation**. Cap. 42, pp. 411 - 419, 1975.

BUNDY, K. J., DILLARD, J., LUEDEMANN, R. Use of a.c. impedance methods to study the corrosion behaviour of implant alloys. **Biomaterials**. v., 14, n. 7, pp. 529-536, 1993.

BURSTEIN, G. T., VINES, S. P. Repetitive nucleation of corrosion pits on stainless steel and the effects of surface roughness. ***Journal of Electrochemical Society***, v. 148, pp. B504-B516, 2001.

CAMPBELL, R. D. Ferritic Stainless Steel Welding Metallurgy, ***Key Engineering Materials***, v. 69-70, pp. 167-216, 1992.

CARMEZIM, M. J., SIMÕES, A. M., FIGUEREDO, M. O., DA CUNHA BELO, M. Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel. ***Corrosion Science***, v. 44, n. 3, pp. 451-465, 2002.

CARMEZIM, M. J., SIMÕES, A. M., MONTEMOR, M. F., DA CUNHA BELO, M. Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel. ***Corrosion Science***, v. 47, n. 3, pp. 581-591, 2005.

CASTLE, J. E., CLAYTON, C. R. The use of X-ray photo-electron spectroscopy in the analyses of passive layers on stainless steel. ***Corrosion Science***, v. 17, n. 1, pp. 7-26, 1977.

CHAO, C. Y., LIN, L. F., MACDONALD, D. D. A Point defect model for anodic passive films I. Film growth kinetics. ***Journal of Electrochemical Society***, v. 128, n. 6, pp. 1187-1194, 1981.

CHIAVERINI, V. ***Aços Carbono e Aços Liga***. São Paulo: ABM. 1965. pp. 368-372.

CHOU, T. S.; BHADSHIA, H. K. D. H. Crystallographic texture in mechanically alloyed oxide dispersion-strengthened MA956 and MA957 steels. ***Metallurgical Transactions A***, v. 24, n. 4, pp. 773-779, 1993.

CHOU, T. S.; BHADSHIA, H. K. D. H. Dynamic recrystallization in hot deformed oxide dispersion strengthened MA 956 and MA 957 alloys. ***Materials Science and Technology***, v. 11, n. 3, pp. 1129-1138, 1995.

CHOU, T. S. Recrystallisation behavior and grain structure in mechanically alloyed oxide dispersion strengthened MA956 steel. ***Materials Science and Engineering A***, v. 223, n. 1-2, pp. 78-90, 1997.

CLAYTON, C. R., MARTIN, K. G. Evidence of anodic segregation of nitrogen in high nitrogen stainless steels and its influence on passivity. In: J. Foct and A. Hendry, ed., ***HNS88 (High Nitrogen Steels)***, London, Institute of Metals, pp. 256-260, 1989.

COOK, S. D., RENZ, E. A., BARRACK, R. L., THOMAS, K. A., HARDING, A. F., HADDAD, R. J., MILICIC, M. Clinical and metallurgical analysis of retrieved internal fixation devices. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 194, 1985.

COOK S. D., THOMAS, K. A., HARDING, A. F., COLLINS, C. L. RAY, HADDAD, J., MILICIC, M., FISCHER, W. L. The in vivo performance of 250 internal fixations devices: a follow-up study. **Biomaterials**, v. 8, n. 3, pp. 177-184, 1987.

DA CUNHA BELO, M., WALLS, M., HAKIKI, N. E., CORSET, J., PICQUENARD, E., SAGON, G., NOËL, D. Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment. **Corrosion Science**, v. 40, n. 2-3, pp. 447-463, 1998.

CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A., SZOT, K., WASILKOWSKA, A., GIL, A., QUADAKKERS, W. J. Microscopy (AFM, TEM, SEM) studies of oxide scale formation on FeCrAl based ODS alloys. **Solis State Ionics**, v. 117, n. 1-2, pp. 13-20, 1999.

DA SILVA, P. S. C. P. **Análise de Falhas de Componentes Mecânicos em Serviço**, Apostila, Escola Politécnica - Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999. 180p.

DAVIES, J. R. Metallurgy and properties of wrought stainless steels. In: **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels**, ASM International, Ohio, pp. 13-65, 1994.

DANZIG, L. A., WOO, S. L-Y, AKESON, W. H., JEMMOTT, G. F., WICKHAM, M. G. Internal fixation plates after fifty-six years of implantation: Report of a case. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 149, junho, pp. 201-206, 1980.

DEVGE, C., TJELLSTRÖM, A., NELLSTRÖM, H. Magnetic Resonance Imaging in patients with dental implants: a clinical report. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**. v. 12, n. 3, 1997.

DI PAOLA, A., DI QUARTO, F., SUNSERI, C. A photoelectrochemical characterization of passive films on stainless steels. **Corrosion Science**, v. 26, n. 11, pp. 935-948, 1986.

DUCHEYNE, P., DE MEESTER, P., AERNOUDT, E., MARTENS, M., MULIER, J. C. Fatigue fractures of the femoral component of Charnley

and Charnley-Müller type total hip prostheses. **Journal of Biomedical Materials Research Symposium**, v. 9, n. 4, pp. 199-219, 1975.

ESCUDERO, M. L.; GONZÁLEZ-CARRASCO, J. L. *In vitro* corrosion behavior of MA 956 superalloy. **Biomaterials**, v. 15, n. 14, pp. 1175-1180, 1994.

ESCUDERO, M. L., GONZÁLEZ-CARRASCO, J. L., GARCÍA-ALONSO, C., RAMÍREZ, E. Electrochemical impedance spectroscopy of preoxidized MA 956 superalloy during *in vitro* experiments. **Biomaterials**, v. 16, n. 9, pp. 735-740, 1995.

ESCUDERO, M. L., LÓPEZ, M. F., RUIZ, J., GARCÍA-ALONSO, M. C., CANAHUA, H. Comparative study of the corrosion behavior of MA-956 and conventional biomaterials. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 31, n. 3, pp. 313-317, 1996.

ESCUDERO, M. L., GARCÍA-ALONSO, M. C., RUIZ, J., CANAHUA, H. Effect of environment changes on the corrosion behaviour of Al₂O₃/MA 956 system. **Materials and Corrosion**, v. 51, pp. 343-438, 2000.

ETIENNE, M., SCHULTE, A., SCHUHMANN, W. High resolution constant-distance mode alternating current scanning electrochemical microscopy (AC-SECM). **Electrochemistry Communications**. v. 6, n. 3, pp. 288-293, 2004.

EVANS, E. J., BENJAMIN, M., The effect of grinding conditions on the toxicity of cobalt-chrome-molybdenum particles *in vitro*. **Biomaterials**, v. 8, n. 5, pp. 377-384, 1987.

FERREIRA, M. G. S., DA CUNHA BELO, M., HAKIKI, N. E., GOODLET, G., MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M. P. Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and alloy 600. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, pp. 433-440, 2002.

FISHER, R. M.; DULLIS, E. J.; CARROLL, K. G. Identification of the precipitate accompanying 885 °F embrittlement in chromium steels. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME (Journal of Metals)**, v. 197, pp. 690-695, 1953.

FLORES, M. S., CIAPETTI, G., GONZÁLEZ-CARRASCO, J. L., MONTEALEGRE, M. A., MULTIGNER, M., PAGANI, S., RIVERO, G. Evaluation of magnetic behaviour and *in vitro* biocompatibility of ferritic PM2000 alloy. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 5, pp. 559-565, 2004.

FOLKHARD, E. ***Welding metallurgy of stainless steels***, Wien, New York: Springer-Verlag, 1988. pp. 140-143.

FONTANA, M. G. ***Corrosion Testing***, Third Edition, McGraw-Hill, pp. 398-399, 1987.

FRANKLIN, M. J., WHITE, D. C., ISAACS, H. S. Pitting corrosion by bacteria on carbon steel, determined by the scanning vibrating electrode technique. ***Corrosion Science***, v. 32, n. 9, pp. 945-952, 1991.

FRANKLIN, M. J., WHITE, D. C., ISAACS, H. S. A study of carbon steel corrosion inhibition by phosphate ions and by an organic buffer using a scanning vibrating electrode. ***Corrosion Science***, v. 33, n. 2, pp. 251-260, 1992.

FRATEUR, I., LARTUNDO-ROJAS, L., MÉTHIVIER, C., GALTAYRIES, A., MARCUS, P. Influence of bovine serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of an iron-chromium alloy. ***Electrochimica Acta***, v. 51, n. 8-9, pp. 1550-1557, 2006.

FRICKER, D. C., SHIVANATH, R. Fretting corrosion studies of universal femoral head prostheses and cone taper spigots. ***Biomaterials***, v. 11, n. 7, pp. 495-500, 1990.

GARCÍA-ALONSO, M. C., GONZÁLEZ-CARRASCO, J. L., ESCUDERO, M. L., CHAO, J. Oxidation behavior of fine-grain MA 956 superalloy. ***Oxidation of Metals***, v. 53, n. 1-2, pp. 77-98, 2000.

GARCÍA-ALONSO, M. C., ESCUDERO, M. L., GONZÁLEZ-CARRASCO, J. L. Evaluation of the scale integrity in the Al₂O₃/MA 956 system at different polarisation by using EIS. ***Materials and Corrosion***, v. 52, n. 7, pp. 524-530, 2001.

GE, H. ZHOU, G., WU, W. Passivation model of 316 stainless steel in simulated cooling water and the effect of sulfide on the passive film. ***Applied Surface Science***, v. 211, n. 1-4, pp. 321-334, 2003.

GERISCHER, H. Models for the discussion of the photo-electrochemical response of oxide layers on metals. ***Corrosion Science***, v. 29, n. 2-3, pp. 257-266, 1989.

GINESAN, P.; SMITH, G. D. Oxide scale formation on selected candidate combustor alloys in simulated gas turbine environments. ***Journal of Materials Engineering***, v. 9, pp. 337-343, 1988.

GONZÁLEZ, J. E. G., MIRZA-ROSCA, J. C. Study of the corrosion behaviour of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 471, n. 2, pp. 109-115, 1999.

GONZÁLEZ-CARRASCO, J. L., MONTEALEGRE, M. A., GARCÍA-ALONSO, M. C., CHAO, J. Influence of grain size on the oxidation behaviour of MA 956. ***Materials and Corrosion***, v. 52, n. 11, pp. 860-864, 2001.

GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., BURSTEIN, G. T., GONZÁLEZ, S., SOUTO, R. M. Imaging metastable pits on the austenitic stainless steel in situ at the open-circuit corrosion potential. ***Electrochemistry Communications***, v. 6, n. 7, pp. 637-642, 2004.

GRABKE, H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels. ***ISIJ International***, v. 36, n. 7, pp. 777-786, 1996.

HA, H. Y., KWON, H. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels. ***Electrochimica Acta***, v. 52, n. 5, pp. 2175-2180, 2007.

HAKIKI, N. E., BOUDIN, S., RINDOT, B., DA CUNHA BELO, M. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. ***Corrosion Science***, v. 37, n. 11, pp. 1809-1822, 1995.

HAKIKI, N. E., DA CUNHA BELO, M. Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels. Influence of the alloying elements. ***Journal of Electrochemical Society***, v. 145, n. 11, pp. 3821-3829, 1998.

HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. ***Materials Science and Engineering C***, v. 24, n. 6-8, pp. 745-752, 2004.

HANNINEN, H. ROMU, J., ILOLA, R., TERVO, J., LAITINEN, A. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties. ***Journal of Materials Processing Technology***, v. 117, n. 3, pp. 424-430, 2001.

HENCH, L. L., ETHRIDGE, E. C. Biomaterials: the interfacial problem. ***Advances in Biomedical Engineering***, v. 5, pp. 35-150, 1975.

High-pressure nitrogen alloying of steels, ***Technology News***, Bureau of Mines, United States Department of the Interior, n. 412, 1992.

HIROMOTO, S., NODA, K., HANAWA, T. Development of electrolytic cell with cell-culture for metallic biomaterials. **Corrosion Science**, v. 44, n. 5, pp. 955-965, 2002.

HITCHMAN, M. L. **Measurement of Dissolved Oxygen**, Wiley & Sons, NY, p. 22, 1978.

HUNTZ, A. M.; MESSAOUDI, K.; LESSAGE, B. Diffusion and growth mechanism of Al₂O₃ scales on ferritic Fe-Cr-Al alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 247, n. 1-2, pp. 248-262, 1998.

HUPALO, M. F. **Estudos de encruamento, recristalização e textura na superliga Incoloy MA 956**, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

HUPALO, M. F., TERADA, M., KLIAUGA, A. M., PADILHA, A. F. Microstructural characterization of INCOLOY alloy MA 956, **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, Darmstadt, Germany, v. 34, n. 5, pp. 505-508, 2003.

IIMURO, F. T. Magnetic Resonance Imaging artifacts and the magnetic attachment system. **Dental Materials Journal**. v. 13, n. 1, pp. 76-88, 1994.

IMAM, M. A, FRAKER, A. C., GILMORE, C. M. Corrosion fatigue of 316L stainless steel, Co-Cr-Mo alloy and ELI Ti-6Al-4V. **Corrosion and Degradation of Implant Materials**, Syrett BC, pp. 128-143, 1979.

ISO 10.993 - **Biological evaluation of medical devices** - part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods, pp. 1-7, 1992.

JANG, H., KWON, H. In situ study on the effects of Ni and Mo on the passive film formed on Fe-20Cr alloys by photoelectrochemical and Mott-Schottky techniques. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, n., pp. 120-125, 2006.

JIANG, S., MA, X., SUN, Y., SUN, M. Corrosion behavior of AISI302 steel treated by elevated temperature nitrogen plasma immersion ion implantation. **Scripta Materialia**. V. 53, pp. 1427-1432, 2005.

KESTERNICH, W., MEERTENS, D. Microestrutural evolution of a titanium-stabilized 15Cr-15Ni steel. **Acta Metallurgica**, v. 34, n. 6, pp. 1071-1082, 1986.

KHAN, M. A., WILLIAMS, R. L., WILLIAMS, D. F. The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. **Biomaterials**, v. 20, n. 7, pp. 631-637, 1999

KIESHERYER, H.; BRANDIS, H. Untersuchung von phasengleichgewichten in dreistoffsystem eisen-chrom-molybdän im festen zustand. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 67, pp. 258-263, 1976.

KING, D. The physician's bookshelf. **California Medicine**, v. 91, n. 5, pp. 303-304, 1959.

KWAK, J., LEE, C. BARD, A. J. Scanning electrochemical microscopy, **Journal of Electrochemical Society**, v. 137, n. 5, pp. 1481-1484, 1990.

LANDOULSI, J., GENET, M. J., RICHARD, C., EL KIRAT, K., PULVIN, S., ROUXHET, P. G. Evolution of the passive film and organic constituents at the surface of stainless steel immersed in fresh water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, n. 2, pp. 278-289, 2008.

LAVOS-VALERETO, I. C.; COSTA, I.; WOLYNEC, S. The electrochemical behavior of Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in Hank's solution, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 63, n. 5, pp. 664-670, 2002.

LAVOS-VALERETO, I. C., WOLYNEC, S., RAMIRES, I., GUASTALDI, A. C., COSTA, I. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 1, pp. 55-59, 2004.

LEE, J. B. Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 2-3, pp. 224-234, 2006.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 84th edition, CRC Press, Florida, 2003.

LIN, L. F., CHAO, C. Y., MACDONALD, D. D. A point defect model for anodic passive films II. Chemical breakdown and pit initiation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 128, n. 6, pp. 1194-1198, 1981.

LISTER, T. E., PINHERO, P. J. The effect of localized electric fields on the detection of dissolved sulfur species from Type 304 stainless steel

using scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta*, v. 48, n. 17, pp. 2371-2378, 2003.

LIU, C., BI, Q., LEYLAND, A., MATTHEWS, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling. *Corrosion Science*, v. 45, n. 6, pp.1243-1256, 2003.

LLEWELLYN, D. T. Nitrogen in steels, *Ironmaking and Steelmaking*, v. 20, pp. 35-41, 1993.

LÓPEZ, D., FALLEIROS, N. A., TSCHIPTSCHIN, A. P. Corrosion-erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels. *Wear*, v. 263, n. 1-6, pp. 347-354, 2007.

LÓPEZ, M. F., GUTIÉRREZ, A., GARCÍA-ALONSO, M. C., ESCUDERO, M. L. Surface analysis of a heat-treated, Al-containing, iron-based superalloy. *Journal of Materials Research*, v. 13, n. 12, pp. 3411-3416, 1998.

LOTHONGKUM, G., WONGPANYA, P., MORITO, S., FURUHARA, T., MAKI, T. Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution. *Corrosion Science*, v. 48, n. 1, pp. 137-153, 2006.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: old problems and new developments. *Electrochimica Acta*. V. 35, n. 10, pp. 1483-1492, 1990.

MACHADO, I. F. **Reações de precipitação no estado sólido em aço 25%Cr-5,5%Ni contendo 0,9% de nitrogênio**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Precipitation behaviour of 24%Cr-5.5%Ni austenitic stainless steel containing 0.87 nitrogen, *Steel Research*, v. 67, pp. 285-290, 1996.

MACHADO, I. F.; KLIAUGA, A. M.; PADILHA, A. F. Precipitation behaviour of a nitrogenated surface layer of 1.4462 duplex stainless steel. *Steel Research*, v. 69, pp. 381-386, 1998.

MACHADO, I. F. **Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos-austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio**, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Aging behaviour of 25Cr –17Mn high nitrogen duplex stainless steel, **ISIJ International (Japan)**, v. 40, n. 7, pp. 719-724, 2000.

MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Os novos aços inoxidáveis contendo alto nitrogênio. **Revista Oesp Metal Mecânica**, São Paulo, Brasil, v. 6, n. 39, pp. 78-80, 2002.

MANSFELD, F., SHIH, H. Detection of pitting with electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology**, v. 138, n. 5, pp. 1171-1172, 1988.

MAO, B. W., REN, B., CAI, X. W., XIONG, L. H. Electrochemical oscillatory behaviour under a scanning electrochemical microscopic configuration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 394, n. 1-2, pp.155-160, 1995.

MARCUS, P. Surface science approach of corrosion phenomena. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 1-2, pp. 109-118, 1998.

MARTIN, R. D., UNWIN, P. R. Scanning electrochemical microscopy: theory and experiment for the positive feedback mode with unequal diffusion coefficients of the redox mediator couple. **Journal of Electrochemical Chemistry**, v. 439, n. 1, pp. 123-136, 1997.

MARTINI, E. M. A., MULLER, I. L. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 42, n. 3, pp. 443-454, 2000.

MARCINKOWSKI, M. J., FISCHER, R. M., SZIRMA, E. A. Effect of 500°C aging on the deformation behaviour of an iron-chromium alloy. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v. 230, pp. 676-689, 1964.

McKAY, D. R. **Electro Aço Altona S.A.**, Comunicação pessoal, 2001.

McNAMARA A., WILLIAMS, D. F. Enzyme histochemistry of the tissue response to pure metal implants. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 18, pp. 185-206, 1984.

MEARS, D. C. Metals in medicine and surgery. **International Metals Reviews**, v. 128, pp. 119-155, 1977.

MILLER, M. K., HYDE, J. M., CEREZO, A., SMITH, G. D. W. Comparison of low temperature decomposition in Fe-Cr and duplex

stainless steels. **Applied Surface Science**, v. 87-88, n. 2, pp. 323-328, 1995.

MILLER, M. K.; RUSSELL, K. F. Comparison of the rate of decomposition in Fe-45%Cr, Fe-45%Cr-5%Ni and duplex stainless steels. **Applied Surface Science**, v. 94-95, n. 1-4, pp. 398-402, 1996.

MIODOWNIK, M. A.; MARTIN, J. W.; LITTLE, E. A. Secondary recrystallization of two oxide dispersion strengthened ferritic superalloys: MA 956 and MA 957. **Materials Science and Technology**, v. 10, pp. 102-109, 1994.

MIRKIN, M. V., HORROCKS, B. R. Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscope. **Analytica Chimica Acta**, v. 406, n. 2, pp. 119-146, 2000.

MONTEMOR, M. F., FERREIRA, M. G. S., HAKIKI, N. E., DA CUNHA BELO, M. Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments. **Corrosion Science**, v. 42, n. 9, pp. 1635-1650, 2000.

MUTLU, S., ÇÖKELILER, D., MUTLU, M. Modification of food contacting surfaces by plasma polymerization technique. Part II: static and dynamic adsorption behavior of a model protein "bovine serum albumin" on stainless steel surface. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, pp. 494-499, 2007.

MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Reviews**, v. 43, pp. 101-141, 1998.

NANA, S.; CORTIE, M. B. Retardation of intermetallic phase formation in experimental superferritic stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 9, pp. 2436 - 2444, 1996.

NEW, P. F. J., ROSEN, B. R., BRADY, T. J., BUONANNO, F. S., KISTLER, J. P., BURT, C. T., HINSHAW, W. S., NEWHOUSE, J. H., POHOST, G. M., TAVERAS, J. M. Potential hazards and artifacts of ferromagnetic and nanoferromagnetic surgical and dental materials and devices in Nuclear Resonance Imaging. **Radiology**, v. 147, pp. 139-148, 1983.

NEWELL, H. D. Properties and characteristics of 27% chromium-iron. **Metal Progress**, v. 50, pp. 997-1035, 1946.

NIELSEN, K. Corrosion of metallic implants. **British Corrosion Journal**, v. 22, n. 4, pp. 272-278, 1987.

NINGSHEN, S., MUDALI, U. K., MITTAL, V. K., KHATAK, H. S. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, pp. 481-496, 2007.

NORRIS, B. Fabrication and evaluation of ODS structural sandwich panels for lightweight, very high temperature, aerospace applications. In: **14th International Plansee Seminar '97**. Vol. 1: Metallic high temperature materials, pp. 263-268, Plansee AG, Reutte, Tyrol, Austria, 1997.

OH, K. T., KIM, K. M., KIM, K. N. Properties of super stainless steel (UNS No. S32050) wire for orthodontic application. **Journal of Dental Research**, v. 80, n. 4, p. 1355, 2001.

OKAMOTO, G. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. **Corrosion Science**, v. 13, n. 6, pp. 471-489, 1973.

OKAZAKI, Y., GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v. 26, n. 1, pp. 11-21, 2005.

OLSSON, C. O. A. Passive films on stainless steels – chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, pp. 1093-1104, 2003.

ORÉFICE, R. L., PEREIRA, M. M., MANSUR, H. S. **Biomateriais – Fundamentos e Aplicações**. Cultura Médica, pp. 1-58, 185-531, 2006.

ORELLANA, L. M., PÉREZ, F. J., GÓMEZ, C. The effect of nitrogen ion implantation on the corrosion behaviour of stainless steels in chloride media. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, pp. 1609-1615, 2005.

OROZCO, C. P. O. **Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão a plasma sobre aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio**. Tese (doutorado), EPUSP, São Paulo, 2005.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia – microestrutura e propriedades**. Ed. Hemus, São Paulo, 1997.

PADILHA, A. F., SCHANZ, G. Precipitation of a boride phase in 15%Cr,-15%Ni-Mo-Ti-B austenitic stainless steel (DIN 1.4970). **Journal of Nuclear Materials**. v. 95, n. 3, pp. 229-238, 1980.

PADILHA, A. F. **Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen rostfreien 15%Cr-15%Ni-1,2%Mo-Stahles (DIN 1.4970)**, Tese (Doutorado), Universität Karlsruhe, Germany, 1981, 123p.

PADILHA, A. F. Efeito de alguns tratamentos térmicos e mecanotérmicos sobre o comportamento em tração e fluência a 600°C de aço inoxidável austenítico estabilizado com Titânio. **Metalurgia ABM**, v. 39, n. 309, pp. 413-418, 1983.

PADILHA, A. F.; PIMENTA Jr., F. C.; REICK, W. A comparative study on the precipitation of the sigma phase in a superferritic and in a duplex stainless steel, **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 92, pp. 351-354, 2001.

PADILHA, A. F. Aços inoxidáveis: histórico e desenvolvimento. In: **Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos**, Rio de Janeiro. Organizado por I. Bott (PUC-RJ), pp. 126-139, 2002.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, Tokyo, v. 42, n. 4, pp. 325-337, 2002.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Annealing of cold-worked austenitic stainless steels. **ISIJ International**, Tokyo, v. 43, n. 2, pp. 135-143, 2003.

PAN, J., THIERRY, D., LEYGRAF, C. Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: Blue coloration and clinical relevance. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 30, pp. 393-402, 1996.

PAN, J., LEYGRAF, C., THIERRY, D., EKTESSABI, A. M. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂ films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 35, n. 3, pp. 309-318, 1997.

PAN, J., KARLEN, C., ULFVIN, C. Electrochemical study of resistance to localized corrosion of stainless steels for biomaterial applications. **Journal of Electrochemical Society**, v. 147, pp. 1021-1025, 2000.

PANT, P., DAHLMANN, P., SHLUMP, W., STEIN, G. A new nitrogen alloying technique – a way to distinctly improve the properties of austenitic stainless steel. **Steel Research**, v. 58, n. 1, pp. 18-25, 1987.

PÉREZ, P, HAANAPPEL, V. A. C., STROOSNIJDER, M. F. Formaton of an alumina layer on a FeCrAlY alloy by thermal oxidation potential medical implant applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, pp. 207-215, 2001.

PIMENTA Jr, F. C. **Transformações de Fase no Estado Sólido do Aço Inoxidável Superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb (DIN W. Nr. 1.4575)**. 2001. 113p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

PIMENTA Jr., F. C.; PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Sigma phase precipitation in a superferritic stainless steel, **Materials Science Forum** (Zurique), v. 426-43, pp. 1319-1324, 2003.

POHLER, O. E. M. Failures of metallic orthopedic implants. **ASM Handbook**, v. 11, pp. 670-694, 1986.

POLEUNIS, C., RUBIO, C., COMPÈRE, C., BERTRAND, P. ToF-SIMS chemical mapping study of protein adsorption onto stainless steel surfaces immersed in saline aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 203-204, pp. 693-697, 2003.

POLO, J. L., CANO, E., BASTIDAS, J. M. An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 537, n. 1-2, pp. 183-187, 2002.

PRESSER, R., SILCOCK, J. M. Aging behaviour of 18Mn-18Cr high nitrogen austenitic steel for end rings. **Metal Science**, v. 17, pp. 241-247, 1983.

QUADAKKERS, W. J., HOLZBRECHER, H., BRIEFS, K. G., BESKE, H. Differences in growth mechanisms of oxide scales formed on ODS and conventional wrought alloys. **Oxidation of Metals**, v. 32, n. 1-2, pp. 67-88, 1989.

RAE, T. The action of cobalt, nickel and chromium on phagocytosis and bacterial killing by human polymorphonuclear leucocytes; its relevance to infection after total joint arthroplasty. **Biomaterials**, v. 4, n. 3, pp. 175-180, 1983.

RAE, T. The biological response to titanium and titanium-aluminum-vanadium alloy particles I. **Biomaterials**, v. 7, n. 1, pp. 30-36, 1986.

RAE, T The biological response to titanium and titanium-aluminum-vanadium alloy particles II. **Biomaterials**, v. 7, n. 1, pp. 37-40, 1986.

RAJENDRAN, L., ANANTHI, S.P. Analysis of positive feedback currents at the scanning electrochemical microscope. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 561, n. 1, pp. 113-118, 2004.

RAMANARAYANAN, T. A., RAGHAVAN, M., PETKOVIC-LUTON, R. The characteristics of alumina scales formed on Fe-based Yttria-dispersed alloys. **Journal of Electrochemical Society**, v. 131, n. 4, pp. 923-931, 1984.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. Ed Hemus, São Paulo, 1988.

RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., LEMONS, J. E., **Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine**, Academic Press, Cap. 2, pp. 37-50, 1996.

READ, H. G.; MURAKAMI, H. Microestrutural influences on the decomposition of an Al-containing ferritic stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 94-95, n. 2, pp. 334-342, 1996.

READ, H. G.; MURAKAMI, H.; HONO, K. Al partitioning in MA 956 and ODS ferritic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 36, n. 2, pp. 355-361, 1997.

REED, R. P. Nitrogen in austenitic stainless steels, **JOM (The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society)**, v. 41, n. 3, pp. 16-21, 1989.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steels, v. 3, n. 8, **Metalurgia International**, pp. 46-50, 1990.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Recrystallization of duplex stainless steels. Novos Tipos de Aço e suas Aplicações: Tratamento Térmico. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 49. São Paulo, 1994. **Anais**. São Paulo: ABM, 1995. pp. 326-336.

RONDELLI, G., VICENTINI, B., CIGADA, A. Localised corrosion tests on austenitic stainless steels for biomedical applications. **British Corrosion Journal**, v. 32, n. 3, pp.193-196, 1997.

RONDELLI, G., TORRICELLI, P., FINI, M., GIARDINO, R. In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopedic applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 7, pp. 739-744, 2005.

RÖSSEL, C. M. Development of a cast, cathodically modified superferritic stainless steel for sulphuric acid applications. In: STAINLESS STEEL WORLD 1999 CONFERENCE. **Anais**. Holanda, 1999. pp. 655-665.

RUBIO, C., COSTA, D., BELLON-FONTAINE, M. N., RELKIN, P., PRADIER, C. M., MARCUS, P. Characterization of bovine serum albumin adsorption on chromium and AISI 304 stainless steel, consequences for the *Pseudomonas fragi* K1 adhesion. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 24, n. 3-4, pp. 193-205, 2002.

SAKIYAMA, T., TOMURA, J., IMAMURA, K., NAKANISHI, K. Adsorption characteristics of bovine serum albumin and its peptide fragments on a stainless steel surface. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 33, n. 2, pp. 77-84, 2004.

SATO, N. An overview on the passivity of metal. **Corrosion Science**, v.31, pp. 1-19, 1990.

SCALES, J. T., WINTER, G. D., SHIRLEY, H. T. Corrosion of orthopaedic implants. **Journal of Bone and Joint Surgery**, v. 41B, n. 4, pp.810-820, 1959.

SCHULTZE, J. W., LOHRENGEL, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, pp. 2499-2513, 2000.

SCOTT, E. R., WHITE, H. S. Scanning electrochemical microscopy of a porous membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 58, n. 1, pp. 71-87, 1991.

SELZER, Y., MANDLER, D. A novel approach for studying charge transfer across an interface of two immiscible solutions using the scanning electrochemical microscope. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 409, n. 1-2, pp. 15-17, 1996.

SHAO, Y., MIRKIN, M. V. Scanning electrochemical microscopy (SECM) of facilitated ion transfer at the liquid/liquid interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 439, n. 1, pp. 137-143, 1997.

SHAHRYARI, A., OMANOVIC, S. Improvement of pitting corrosion resistance of a biomedical grade 316LVM stainless steel by

electrochemical modification of the passive film semiconducting properties. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 1, pp. 76-82, 2007.

SHELLOCK, F. G., CURTIS, J. S. MR Imaging and biomedical implants, materials, and devices: an update review. **Radiology**, v. 180, pp. 541-550, 1991.

SHETTLEMORE, M. G., BUNDY, K. J. Examination of in vivo influences on bioluminescent microbial assessment of corrosion product toxicity. **Biomaterials**, v. 22, n. 16, pp. 2215-2228, 2001.

SHI, F., WANG, L. J., CUI, W. F., LIU, C. M. Precipitation behavior of M_2N in a high-nitrogen austenitic stainless steel during isothermal aging. **Acta Metallurgica**, v. 20, n. 2, pp. 95-101, 2007.

SHIH, C., SHIH, C., SU, Y., SU, L. H. J., CHANG, M., LIN, S. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications. **Corrosion Science**, v. 46, n. 2, pp. 427-441, 2004.

SIMMONS, J. W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 207, n. 2, pp. 159-169, 1996.

SIMÕES, A. M., BASTOS, A. C., FERREIRA, M. G., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., GONZÁLEZ, S., SOUTO, R. M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron-zinc cell. **Corrosion Science**, v. 49, pp. 726-739, 2007.

SINIBALDI, K., ROSEN, H., LIU, S., DEANGELIS, M. Tumors associated with metallic implants in animals. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, n. 118, pp. 257-266, 1976.

SIVAKUMAR, M., MUDALI, U. K., RAJESWARI, S. Compatibility of ferritic and duplex stainless steel as implant materials: in vitro corrosion performance. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 22, pp. 6081-6086, 1993.

SMITH, W. F., HASHEMI, J. **Foundations of Materials Science and Engineering**, 4ª edição, ed. Mc Graw-Hill, 2006.

SOURISSEAU, T., CHAVEAU, E., BAROUX, B. Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media. **Corrosion Science**, v. 47, n. 5, pp. 1097-1117, 2005.

SOUSA, S. R., BARBOSA, M. A. Corrosion resistance of titanium CP in saline physiological solutions with calcium phosphate and proteins. **Clinical Materials**, v. 14, n. 4, pp. 287-294, 1993.

SOUTO, R. M., GONZÁLEZ-GARCIA, Y., GONZÁLEZ, S., BURSTEIN, G. T. Damage to paint coatings caused by electrolyte immersion as observed in situ by scanning electrochemical microscopy. **Corrosion Science**, v. 46, n. 11, pp. 2621-2628, 2004.

SOUTO, R. M., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., GONZÁLEZ, S. In situ monitoring of electroactive species by using the scanning electrochemical microscope. Application to the investigation of degradation processes at defective coated metals. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, pp. 3312-3323, 2005.

SPEIDEL, M. O. Properties of high nitrogen steels. In: G. Stein and H. Witulski, ed. **HNS90 (High Nitrogen Steels)**. Düsseldorf, Verlag Stahleisen, pp. 128-131, 1990.

SPEIDEL, M. O.; PEDRAZZOLI, R. M. High nitrogen stainless steels in chloride solutions, **Materials Performance**, v. 31, n. 9, pp. 59-62, 1992.

Stainless Steel: Tables of Technical Properties. Euro Inox – The European Stainless Steel Development Association. **Materials and Applications Series**. v. 5.

STEIGERWALD, R. F.; DUNDAS, H. J.; REDMOND, R. D.; DAVISON, R. M. The physical metallurgy of Fe-Cr-Mo ferritic stainless steels. In: STAINLESS STEEL 77. **Anais**. Inglaterra, 1978. pp. 57-76.

STEINBECK, G. Stand und Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der nichtrostenden Stähle, **Nichtrostende Stähle im Kraftwerks-und Anlagenbau**, VDI Verlag, pp. 1-25, 1994.

SUMITA, M., HANAWA, T., TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials - review. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, n. 6-8, pp. 753-760, 2004.

SUNDARESAN, R., FROES, F. H. Mechanical Alloying. **Journal of Metals**, v. 39, n. 8, pp. 22-27, 1987.

TANG, Y-C., KATSUMA, S., FUJIMOTO, S., HIROMOTO, S. Electrochemical study of Type 304 and 316L stainless steels in simulated body fluids and cell cultures. **Acta Biomaterialia**, v. 2, n. 6, pp. 709-715, 2006.

TARR, R. R., JORGE, R., LATTA, L. L., GHANDUR-MNAYMNEH, L. Histopathology and metallurgical analysis of a removed Lane plate at 53 years postimplantation: A case report. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 17, pp. 785-792, 1983.

TERADA, M. **Estudo da fragilização de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W. Nr. 1.4575 (28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb) e INCOLOY MA 956 (20%Cr-5%Al-Ti-Y₂O₃)**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

TERADA, M., SAIKI, M., COSTA, I. PADILHA, A. F. Avaliação da resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável 15Cr-15Ni estabilizado com titânio (DIN 1.4970). International Nuclear Atlantic Conference. **Anais**. 2005.

TERADA, M., ANTUNES, R. A., PADILHA, A. F., COSTA, I. Corrosion resistance of three austenitic stainless steels for biomedical applications, **Materials and Corrosion**, v. 58, n. 10, pp. 762-766, 2007.

TRÖSKEN, F.; PANT, P.; STEIN, G. Welding steels nitrogen-alloyed beyond the solubility limit. In: J. Foct and A. Hendry, ed., **HNS88 (High Nitrogen Steels)**, London, Institute of Metals, pp. 87-91, 1989.

TSUCHIYA, H., FUJIMOTO, S., CHIHARA, O., SHIBATA, T. Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 27, pp. 4357-4366, 2002.

UCHIDA, H., YAMASHITA, M., INOUE, S., KOTERAZAWA, K. In-situ observations of crack nucleation and growth during stress corrosion by scanning vibrating electrode technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 319-321, pp. 496-500, 2001.

VAN ENCKEVORT, H. J., DASS, D. V., LANGDON, A. G. The adsorption of bovine serum albumin at the stainless-steel/aqueous solution interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 98, n. 1, pp. 138-143, 1984.

VANINI, A. S., AUDOUARD, J. P., MARCUS, P. The role PF nitrogen in the passivity of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 36, n. 11, pp. 1825-1834, 1994.

VERSACI, R. A., CLEMENS, D., QUADAKKERS, W. J. Distribution and transport of yttrium in alumina scales on iron-base ODS alloys. **Solid State Ionics**, v. 59, n. 3-4, pp. 235-242, 1993.

VILLANUEVA, D. M. E. **Precipitação de fase sigma em três aços inoxidáveis: austenítico, superferrítico e dúplex**. Tese (Doutorado), EPUSP, São Paulo, 2005.

WALCZAK, J., SHAHGALDI, F., HEATLEY, F. In vivo corrosion of 316L stainless-steel hip implants: morphology and elemental compositions of corrosion products. **Biomaterials**, v. 19, n. 1-3, pp. 229-237, 1998.

WALLINDER, D., PAN, J., LEYGRAF, C., DELBLANC-BAUER, A. EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation. **Corrosion Science**, v. 41, n. 2, pp. 275-289, 1999.

WASSILEW, C., SCHNEIDER, W., EHRLICH, K. Creep and creep-rupture properties of type 1.4970 stainless steel during and after irradiation. **Radiation Effects**, v. 101, pp. 210-219, 1986.

WILLIAMS, D. F. **Corrosion of implant materials**, pp. 238-266, 1976.

WILLIAMS, D. F. Implantable prostheses. **Physics in Medicine and Biology**, v. 25, n. 4, pp. 611-636, 1980.

WILLIAMS, D. F., CLARK, G. F. C. The corrosion of pure cobalt in physiological media. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 6, pp. 1675-1682, 1982.

WILLIAMS, D. F. Review: Tissue-biomaterial interactions. **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 11, pp. 3421-3445, 1987

WILLIAMS, R. L., BROWN, S. A., MERRITT K. Electrochemical studies on the influence of proteins on the corrosion of implant alloys. **Biomaterials**, v. 9, n. 3, pp. 181-186, 1988.

WILLIAMS, R. L., WILLIAMS, D. F. Albumin adsorption on metal surfaces. **Biomaterials**, v. 9, n. 3, pp. 206-212, 1988.

WINTER, G. D. Tissue reactions to metallic wear and corrosion products in human patients. **Journal of Biomedical Materials Research Symposium**, v. 8, n. 5, pp. 11-26, 1974.

WIPF, D. O. Initiation and study of localized corrosion by scanning electrochemical microscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 93, n. 5, pp. 251-261, 1994.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, EDUSP, São Paulo, 2003.

WOODS, T. O. Stainless steels for medical and surgical applications. In: **ASTM Symposium**, EUA, pp. 82-90, 2002.

www.uniscan.com. Acessado em dezembro de 2007.

www.msstate.edu. Acessado em fevereiro 2007.

www.specialmetals.com Acessado em abril 2006.

XIE, J., ALPAS, A. T., NORTHWOOD, D. O. A mechanism for the crack initiation of corrosion fatigue of Type 316L stainless steel in Hank's solution. **Materials Characterization**, v. 48, n. 4, pp. 271-277, 2002.

XULIN, S., ITO, A., TATEISHI, T., HOSHINO, A. Fretting corrosion resistance and fretting corrosion product cytocompatibility of ferritic stainless steel. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 34, n. 1, pp. 9-14, 1997.

ZAPFFE, C. A., WORDEN, C. O. **Welding Journal**, v. 30, n. 1, p. 47, 1951.

ANEXO 1

Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rsol	Free(+)	80,77	0,7323	0,90665
Rext	Free(+)	47404	5769,1	12,17
CPEext-T	Free(+)	4,0959E-5	1,1194E-6	2,733
CPEext-P	Free(+)	0,78691	0,0037235	0,47318
Rint	Free(+)	2,0157E5	20807	10,322
CPEint-T	Free(+)	9,9615E-5	9,0716E-6	9,1067
CPEint-P	Fixed(X)	0,93023	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,0042416

Weighted Sum of Squares: 0,32236

Data File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\20112w.t

Circuit Model File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\two layer

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente do 316L. Após 72 h de imersão em solução de Hanks a 37 °C.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rsol	Free(+)	103,4	0,45973	0,44461
Rext	Free(+)	1,1929E5	10782	9,0385
CPEext-T	Free(+)	3,5441E-5	4,9924E-7	1,4087
CPEext-P	Fixed(X)	0,82701	N/A	N/A
Rint	Free(+)	4,6169E5	19786	4,2856
Cint	Free(+)	7,022E-5	3,5338E-6	5,0325

Chi-Squared: 0,0018787

Weighted Sum of Squares: 0,15217

Data File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\20910w.t

Circuit Model File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\two layer

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente do DIN 1.4970. Após 72 h de imersão em solução de Hanks a 37 °C.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_{sol}	Free(+)	117	0,33968	0,29032
R_{ext}	Free(+)	33387	2158,4	6,4648
CPE_{ext} -T	Free(+)	2,2037E-5	4,7179E-7	2,1409
CPE_{ext} -P	Free(+)	0,8114	0,0030987	0,3819
R_{int}	Free(+)	1,8032E7	1,0374E6	5,7531
CPE_{int} -T	Free(+)	5,4289E-6	2,3856E-8	0,43943
CPE_{int} -P	Fixed(X)	0,9217	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,00049625

Weighted Sum of Squares: 0,0397

Data File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\LF003Av

Circuit Model File: J:\Sergio\Ajuste\modelos-Xltwo layers - H.mdl

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente do DIN 1.4575. Após 72 h de imersão em solução de Hanks a 37 °C.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_{sol}	Free(+)	66,87	0,16113	0,24096
CPE_{ext} -T	Free(+)	3,4847E-5	7,1787E-7	2,0601
CPE_{ext} -P	Free(+)	0,80147	0,0011325	0,1413
R_{ext}	Free(+)	1,0066E5	5772,4	5,7346
CPE_{int} -T	Free(+)	8,0334E-5	4,3263E-6	5,3854
CPE_{int} -P	Fixed(X)	0,86619	N/A	N/A
R_{int}	Free(+)	3,307E5	13750	4,1578

Chi-Squared: 0,00031801

Weighted Sum of Squares: 0,025441

Data File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\LFN1280

Circuit Model File: J:\Sergio\Ajuste\modelos - 316L\two layers 316L Ge

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente do DIN 1.4460 alto N. Após 72 h de imersão em solução de Hanks a 37 °C.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_{sol}	Free(+)	18,3	0,719	0,6042
R_{ext}	Free(+)	,74E5	22481	2,4162
CPE_{ext-T}	Free(+)	,27E-5	5,4276E-8	0,4339
CPE_{ext-P}	Fixed(X)	,80	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,0019811

Weighted Sum of Squares: 0,16443

Data File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\LF001Av

Circuit Model File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\two layer

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente da Incoloy MA 956. Após 72 h de imersão em solução de Hanks a 37 °C.

ANEXO 2

Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rsol	Free(+)	59,44	0,34196	0,5753
Rext	Free(+)	20620	1322,6	6,4142
CPEext-T	Free(+)	3,4784E-5	1,3441E-6	3,8641
CPEext-P	Fixed(X)	0,82061	N/A	N/A
Rint	Free(+)	7,1889E5	28835	4,011
CPEint-T	Free(+)	2,7139E-5	4,3771E-7	1,6128
CPEint-P	Free(+)	0,82739	0,0039622	0,47888

Chi-Squared: 0,0013821

Weighted Sum of Squares: 0,11056

Data File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\PBS imp\LFR110
 Circuit Model File: J:\Sergio\Ajuste\modelos-X\two layers - H.mdl
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente do AISI 316L. Após 24 h de imersão em solução PBS a 25 °C.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_{sol}	Free(+)	105,9	0,32776	0,3095
CPE_{ext} -T	Free(+)	0,00013642	3,2939E-6	2,4145
CPE_{ext} -P	Fixed(X)	0,8445	N/A	N/A
R_{ext}	Free(+)	22734	3250,6	14,298
CPE_{int} -T	Free(+)	6,7296E-5	1,3749E-6	2,0431
CPE_{int} -P	Fixed(X)	0,99944	N/A	N/A
R_{int}	Free(+)	9,5959E5	1,025E5	10,682

Chi-Squared: 0,00075115

Weighted Sum of Squares: 0,017276

Data File: J:\resultados IPEN\m398\LF149199
 Circuit Model File: J:\Sergio\Ajuste\modelos - 316L\two layers 316L Ge
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente do DIN W. Nr. 1.4575. Após 24 h de imersão em solução PBS a 25 °C.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_{sol}	Free(+)	37,73	0,20443	0,54182
R_{ext}	Free(+)	58633	4850,4	8,2725
CPE_{ext} -T	Free(+)	5,0326E-5	5,2069E-7	1,0346
CPE_{ext} -P	Fixed(X)	0,81508	N/A	N/A
R_{int}	Free(+)	7,7283E5	55061	7,1246
C_{int}	Free(+)	6,6657E-5	1,8116E-6	2,7178

Chi-Squared: 0,0019866

Weighted Sum of Squares: 0,16092

Data File: c:\users\masato\desktop\maysa\pbs imp\LF31012w

Circuit Model File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\two layer

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente do DIN W. Nr. 1.4970. Após 24 h de imersão em solução PBS a 25 °C.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_{sol}	Free(+)	43,92	0,30764	0,70046
R_{ext}	Free(+)	73075	3517,2	4,8131
CPE_{ext} -T	Free(+)	2,4293E-5	2,0976E-7	0,86346
CPE_{ext} -P	Fixed(X)	0,84982	N/A	N/A
R_{int}	Free(+)	5,8037E5	42741	7,3644
C_{int}	Free(+)	6,2647E-5	2,0075E-6	3,2045

Chi-Squared: 0,0030109

Weighted Sum of Squares: 0,23786

Data File: c:\users\masato\desktop\maysa\pbs imp\LFPB2174

Circuit Model File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\two layer

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente do DIN W. Nr. 1.4460 alto N como recebido. Após 24 h de imersão em solução PBS a 25 °C.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_{sol}	Free(+)	29,13	0,10894	0,37398
R_{ext}	Free(+)	83983	11337	13,499
CPE_{ext} -T	Free(+)	7,3083E-5	8,6325E-7	1,1812
CPE_{ext} -P	Fixed(X)	0,795	N/A	N/A
R_{int}	Free(+)	3,121E6	2,2095E5	7,0795
C_{int}	Free(+)	3,2266E-5	4,0642E-7	1,2596

Chi-Squared: 0,0010814

Weighted Sum of Squares: 0,08759

Data File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\PBS imp\LFNS02

Circuit Model File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\circuitos\two layer

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente do DIN W. Nr. 1.4460 alto N solubilizado. Após 24 h de imersão em solução PBS a 25°C.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_{sol}	Free(+)	16,84	0,10182	0,60463
C_{dl-T}	Free(+)	7,4616E-5	3,3983E-7	0,45544
C_{dl-P}	Fixed(X)	0,88668	N/A	N/A
τ	Free(+)	7,862E5	67372	8,5693

Chi-Squared: 0,0036207

Weighted Sum of Squares: 0,30052

Data File: C:\Users\Masato\Desktop\Maysa\PBS imp\LFMA19

Circuit Model File: J:\Sergio\Ajuste\modelos-X\one layer.mdl

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 0

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste do circuito equivalente da *Incoloy* MA 956. Após 24 h de imersão em solução PBS a 25 °C.