INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO FRENTE À CORROSÃO DE UM
AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS COM
REVESTIMENTOS PVD DE TiN, TiCN E DLC**

Renato Altobelli Antunes

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

**Orientadora:
Dra. Isolda Costa**

**São Paulo
2006**

AGRADECIMENTOS

À Dra. Isolda Costa por sua orientação, seu apoio e sua confiança sempre presentes.

Ao amigo Dr. Ronaldo Ruas da Brasimet S. A., por sua ajuda imprescindível e constante na aplicação dos revestimentos de TiN, TiCN e DLC em todas as amostras ao longo do trabalho. Sem ele, este trabalho não teria sido possível.

À minha esposa Msc. Mara Cristina Lopes de Oliveira por sua ajuda e seu companheirismo que sempre nos mantiveram unidos ao longo deste trabalho.

Ao amigo e técnico do Laboratório de Corrosão do IPEN Olandir Vercino Correa por sua ajuda fundamental.

À Dra. Olga Zazuco Higa do IPEN por sua ajuda e orientação nos testes de citotoxicidade e genotoxicidade.

Ao amigo Dr. Sérgio Luiz de Assis pelas valiosas discussões.

Ao técnico do Laboratório de Difração de Raios-X do IPEN René Ramos de Oliveira pelas análises por difratometria de raios-X.

Aos técnicos do Laboratório de Microscopia & Microanálise do IPEN Celso Vieira de Moraes, Glauson Aparecido Ferreira e Nildemar Aparecido Messias pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao pessoal do Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da USP, em especial aos técnicos Leandro Justino de Paula e Jovanio Oliveira Santos pelas medidas de dureza. À Dra. Maria Cristina Moré Farias pela ajuda com a obtenção e análise dos resultados de ensaio de desgaste.

À Dra. Andréa Cecília Dorió Rodas, aluna de pós-doutorado do IPEN, pela ajuda na obtenção e interpretação dos resultados do teste de genotoxicidade.

À Dra. Márcia Rizzutto do Instituto de Física da USP (IFUSP) pela ajuda na obtenção e análise dos resultados de PIXE.

À Msc. Solange G. Lorenzetti pela ajuda na preparação experimental de uma grande etapa do trabalho, especialmente com relação à solução de Hanks.

À Dra. Mitiko Saiki do IPEN pela análise química por ativação com nêutrons.

À Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria do Instituto de Química da USP (IQUSP) pela ajuda na obtenção dos espectros Raman.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

DEDICATÓRIA

**À minha esposa
Mara Cristina Lopes de Oliveira**

**Aos meus pais
Damastor e Heloísa**

“You are going to reap just what you sow”
(Lou Reed)

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO FRENTE À CORROSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS COM REVESTIMENTOS PVD DE TiN, TiCN E DLC

Renato Altobelli Antunes

Biomateriais metálicos devem apresentar uma combinação de propriedades como resistência à corrosão, biocompatibilidade e resistência mecânica. Os aços inoxidáveis austeníticos, especialmente do tipo AISI 316L, aliam estas propriedades com a possibilidade de fabricação a um baixo custo. No entanto, são susceptíveis à corrosão nos fluidos fisiológicos e seus produtos de corrosão podem causar reações alérgicas ou infecciosas nos tecidos vizinhos ao implante. No presente trabalho, a aplicação de revestimentos obtidos por processos de deposição física de vapor (PVD) sobre um aço inoxidável austenítico do tipo AISI 316L foi realizada a fim de aumentar sua resistência à corrosão e biocompatibilidade. Os filmes depositados foram de nitreto de titânio (TiN), carbonitreto de titânio (TiCN) e de carbono tipo diamante (DLC). Estes materiais têm alta dureza e resistência ao desgaste, além de biocompatibilidade intrínseca, características altamente desejáveis para aplicações biomédicas.

A caracterização do comportamento eletroquímico do aço com os três tipos de revestimentos mostrou que a presença de defeitos na superfície das camadas depositadas exerce uma influência negativa sobre a resistência à corrosão do substrato. A presença dos defeitos foi evidenciada por microscopia eletrônica de varredura. Foi proposto um mecanismo, com base nos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica, para explicar a evolução do comportamento eletroquímico do aço com os diferentes revestimentos ao longo do tempo de imersão.

Foram também empregados dois tratamentos de passivação da superfície do aço em soluções de ácido sulfúrico e ácido nítrico, a fim de aumentar a resistência à corrosão do substrato. Os resultados indicaram que os tratamentos

utilizados não foram eficientes para melhorar esta característica, mas podem ser modificados visando um desempenho superior.

As propriedades eletrônicas dos filmes passivos formados, tanto sobre o aço sem tratamento de passivação como sobre o aço passivado, foram estudadas utilizando a abordagem de Mott-Schottky. Os filmes apresentaram um caráter duplex, mostrando comportamento de um semicondutor altamente dopado acima e abaixo do potencial de banda plana. A concentração de dopantes no filme passivo foi associada à resistência à corrosão do material.

Os três revestimentos PVD investigados apresentaram comportamento não citotóxico. Considerando a diminuição do coeficiente de atrito do aço 316L, os revestimentos de TiCN e o DLC foram os mais eficientes. Estas características, aliadas ao fator custo, sugerem que a aplicação comercial destes materiais sobre implantes ortopédicos pode ser viável. No entanto, a resistência à corrosão, conforme a avaliação realizada no presente estudo, não foi adequada quando comparada ao desempenho do aço sem nenhum tipo de revestimento. Ao final do texto, são apresentadas algumas sugestões a fim de conseguir um desempenho superior para a capacidade protetora dos revestimentos PVD.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF THE CORROSION BEHAVIOR OF AN AUSTENITIC STAINLESS STEEL FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS COATED WITH TiN, TiCN AND DLC PVD COATINGS

Renato Altobelli Antunes

Metallic biomaterials must present a combination of properties such as corrosion resistance, biocompatibility and mechanical resistance. Austenitic stainless steels, especially AISI 316L combine these properties with the easy of fabrication at low cost. However, they are prone to corrosion in physiological solutions. Furthermore, their corrosion products may lead to infectious or allergic reactions in the tissues around the implant device. In the present work, coatings produced by physical vapour deposition (PVD) methods have been applied on the surface of a 316L stainless steel to increase its corrosion resistance and biocompatibility. Three thin films were tested: titanium nitride (TiN), titanium carbonitride (TiCN) and diamond-like carbon (DLC). These materials present high hardness, wear resistance and intrinsic biocompatibility that are key features when considering biomedical applications.

The characterization of the electrochemical behavior of the stainless steel coated with the three different films showed that the presence of surface defects are deleterious to the corrosion resistance of the substrate. These defects were observed using scanning electron microscopy. The evolution of the electrochemical behavior of the coated steel was explained through a mechanism based on the experimental results obtained using electrochemical impedance spectroscopy.

Two different passivation treatments were carried out on the stainless steel surface, either in sulfuric or nitric acid solutions, to increase its corrosion resistance. The results suggested that these treatments were not efficient, but may be modified to improve its performance.

The electronic properties of the passive films of the non-passivated and passivated stainless steel were studied using the Mott-Schottky approach. The

films presented a duplex character. Below the flatband potential the behavior is typical of a highly doped type-p semiconductor. Above the flatband potential is typical of a highly doped type-n semiconductor. The doping concentration in the passive film was determined and associated with the corrosion resistance of the substrate.

All PVD coatings investigated showed non-cytotoxic behavior. DLC and TiCN coatings decreased the friction coefficient of the stainless steel substrate. These properties allied with the stainless steel low cost recommend their commercial use for implants materials purposes. Nevertheless the corrosion resistance presented by the coated-steel was inferior to that of the bare steel and should be improved. At the end of the present text, some suggestions are proposed in order to improve the corrosion protection performance of the PVD coatings.

SUMÁRIO	
AGRADECIMENTOS	II
DEDICATÓRIA	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	X
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Informações Básicas	7
3.2 Mecanismos e causas de falhas dos implantes de aço inoxidável	9
3.3 Comportamento eletroquímico	12
3.4 Biocompatibilidade	16
3.5 Estrutura do filme passivo	20
3.5.1 Composição do filme passivo e resistência à corrosão	23
3.5.2 Propriedades eletrônicas do filme passivo	30
3.6 Técnicas de modificação de superfície: aumento da resistência à corrosão e da biocompatibilidade dos implantes de aço inoxidável	39
3.6.1 Revestimentos por processo de deposição física de vapor (PVD – Physical Vapour Deposition)	44
3.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – Modelamento com Circuitos Elétricos Equivalentes	65
3.7.1 Modelamento com circuitos elétricos equivalentes para metais passivos sem revestimento	67
3.7.2 Modelamento com circuitos elétricos equivalentes para metais com revestimentos	73
3.8 Passivação da superfície do aço 316L	79
4. MATERIAIS E MÉTODOS	82
4.1 Material	82
4.2 Revestimentos	82
4.3 Passivação	84

4.4	Análise microestrutural	85
4.5	Corrosão intergranular	85
4.6	Difratometria de raios-x (DRX)	86
4.7	Espectroscopia Raman	86
4.8	Ensaio de adesão	86
4.9	Nanodureza	89
4.10	Ensaio de Desgaste (esfera contra disco)	90
4.11	Teste de citotoxicidade <i>in vitro</i>	91
4.12	Genotoxicidade	93
4.13	Análise química por ativação com nêutrons	97
4.14	Medidas de PIXE	98
4.15	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	100
4.16	Ensaio eletroquímicos	101
4.16.1	Porosidade	101
4.16.2	Potencial versus tempo de imersão	102
4.16.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (eie)	103
4.16.4	Polarização potenciodinâmica	104
4.16.5	Propriedades eletrônicas do filme passivo (gráficos de Mott-Schottky)	104
5.	RESULTADOS	111
5.1	Análise Microestrutural	111
5.2	Corrosão intergranular	112
5.3	Difratometria de raios-x	114
5.4	Espectroscopia raman	117
5.5	Teste de Adesão (método do riscamento - <i>scratch test</i>)	122
5.6	Nanodureza	125
5.7	Ensaio de desgaste (esfera contra disco)	128
5.8	Ensaio de citotoxicidade	134
5.9	Teste de genotoxicidade	135
5.10	Análise química da solução por ativação com nêutrons	137
5.11	Emissão de raios-X induzida por prótons (PIXE)	139

5.12 Microscopia eletrônica de varredura	149
5.13 Determinação da Porosidade dos Revestimentos PVD	160
5.14 Potencial de circuito aberto versus tempo de imersão	167
5.15 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	170
5.16 Polarização potenciodinâmica	187
5.17 Propriedades Eletrônicas do Filme Passivo – Gráficos de Mott-Schottky	191
6. DISCUSSÃO	210
6.1 Ajuste dos dados de EIE com circuitos elétricos equivalentes	210
6.2 Variação dos parâmetros dos circuitos elétricos equivalentes com o tempo de imersão para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e passivado em soluções de HNO ₃ 30%v e H ₂ SO ₄ 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos	244
6.3 Variação dos parâmetros dos circuitos elétricos equivalentes com o tempo de imersão para o aço 316L sem tratamento de passivação com revestimentos de TiN, TiCN e DLC	250
6.4 Porosidade	256
6.5 Polarização potenciodinâmica	262
6.6 Propriedades eletrônicas do filme passivo	269
6.7 Considerações finais	279
7. CONCLUSÕES	281
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	284
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	285
APÊNDICE	309

1. Introdução

O uso de materiais em aplicações biomédicas é antigo. Existem registros de que romanos, chineses e astecas utilizavam ouro em tratamentos dentários mais de 2000 mil anos atrás. Dentes de marfim ou madeira e olhos de vidro são outros exemplos encontrados ao longo da história da humanidade. No início do século XX, foram relatados os primeiros casos do uso de placas metálicas de fixação para fraturas de ossos longos. Nos anos de 1930, tem-se o registro das primeiras juntas artificiais de aços inoxidáveis e ligas de Co-Cr-Mo. Durante a Segunda Guerra Mundial, verificou-se que o polímero poli(metacrilato de metila) (PMMA) não causava reação inflamatória quando em contato com tecidos. Os primeiros enxertos vasculares, utilizando o tecido “dracon” foram feitos nos anos de 1950. Na década de 1960, surgem as primeiras válvulas cardíacas. As juntas artificiais cimentadas para prótese total de quadril foram desenvolvidas por John Charnley, na Inglaterra, em 1961. Ainda hoje, o projeto de Sir Charnley é base para o desenvolvimento de novas estruturas de fixação e cimentação neste tipo de implante. Na Figura 1.1, é mostrada uma foto deste dispositivo, atualmente conhecido como implante Charnley.

Figura 1.1. Implante Charnley de aço inoxidável desenvolvido na década de 1960.

Foi somente há 19 anos, na Primeira Conferência de Consenso *da European Society for Biomaterials* que o termo "Biomaterial" foi definido de uma forma

racional e mundialmente aceita. Posteriormente, esta definição foi refinada na Segunda Conferência de Consenso da mesma sociedade. Abaixo, são mostradas as duas definições estabelecidas pela *European Society for Biomaterials*, além de outras quatro mencionadas apenas para comparação.

- i) *Biomaterial é um material não vivo usado em um dispositivo médico, com a intenção de interagir com sistemas biológicos* - I Consensus Conference on Definitions in Biomaterials - European Society for Biomaterials, 1987;
- ii) *Biomaterial é um material que deve formar uma interface com sistemas biológicos para avaliar, tratar, crescer ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo* - II Consensus Conference on Definitions in Biomaterials - European Society for Biomaterials, 1991; essa é uma versão refinada da definição acima de modo que a referência a materiais não viáveis foi removida, tornando as funções dos biomateriais mais explícitas. Essa é a definição recomendada.
- iii) *Biomaterial é um material sintético, natural ou modificado com a intenção de estar em contato e interagir com o sistema biológico*; ISO Technical Report; essa definição não é recomendada, pois implica que os tecidos são biomateriais, o que não é verdade, e devido à ambigüidade causada pelo termo "em contato".
- iv) *Biomaterial é qualquer substância (que não uma droga), sintética ou natural, que pode ser usada como um sistema ou parte de um sistema que trata, cresce ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo*; Dorland Medical - Note; essa definição não é recomendada, pois não faz qualquer referência a uma interface com tecidos e, além disso, inclui qualquer componente eletrônico de um marca-passos como biomaterial (normalmente, esse tipo de dispositivo não é considerado um biomaterial);
- v) *Biomaterial é um material sólido que ocorre em sistema biológico e é constituído por organismos vivos tais como quitina, fibrina ou osso*; essa

definição não é recomendada, pois enfoca materiais de origem biológica (bio-materiais) em vez dos materiais utilizados em dispositivos médicos.

- vi) *Biomaterial é uma substância inerte, sistêmica e farmacologicamente projetada para implantação ou incorporação por sistemas vivos*; essa definição é ultrapassada, remetendo à época em que se pensava que um biomaterial deve ser inerte para conseguir uma característica de biocompatibilidade; atualmente, a possibilidade de crescimento ósseo (osseointegração) tornou essa definição incorreta.

Williams (1987) coloca, ainda, outras características que se inserem na definição recomendada pela Conferência *da European Society for Biomaterials*: biomateriais são aqueles utilizados em aplicações médicas, dentárias, farmacêuticas e veterinárias e que entram em contato íntimo e prolongado com tecidos do corpo, sendo, geralmente, implantados nesses tecidos (Williams, 1987).

Os biomateriais metálicos devem apresentar propriedades como biocompatibilidade, resistência à corrosão e resistência mecânica. O termo biocompatibilidade é definido como a capacidade de um material induzir uma resposta apropriada do hospedeiro em uma aplicação específica (Ratner et al. 1996; Hildebrand 2006). Os metais comumente utilizados para implantes ortopédicos são os aços inoxidáveis austeníticos, as ligas de cobalto-cromo e as ligas de titânio (Gallardo et al. 2004).

Os aços inoxidáveis apresentam boas características de resistência mecânica, porém sua resistência à corrosão é a mais baixa entre esses materiais. Entretanto, seu uso ainda é bastante difundido, tanto em próteses de uso permanente como em estruturas de fixação (pinos, parafusos) de uso temporário. Isto ocorre, especialmente, devido ao custo mais baixo em relação aos outros materiais (Kannan et al. 2003).

Apesar de sua resistência à corrosão mais elevada que os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto-cromo e de titânio podem apresentar alguns problemas para aplicações in vivo. Ligas de titânio são mais susceptíveis ao desgaste do que os aços inoxidáveis, gerando, assim, maiores quantidades de partículas metálicas

(Xulin et al. 1997; Oh et al. 2002). Windler et al. (2003), por exemplo, verificaram que a liga Ti-6Al-7Nb apresentou uma taxa de corrosão significativamente mais elevada, sob condições de desgaste, do que o aço inoxidável 316L e a liga Co-28Cr-6Mo. Esse comportamento foi explicado pelos autores considerando dois fatores: (a) durante o desgaste, a camada de óxido de titânio formada é relativamente mais macia em comparação aos outros materiais testados, sendo mais facilmente destruída e, (b) as densidades de corrente mais altas são geradas durante o desgaste em razão dos quatro elétrons de valência necessários para a repassivação do titânio (a camada passiva é formada principalmente por TiO_2).

Embora as ligas de cobalto-cromo, em geral, sejam conhecidas por possuir excelente resistência à corrosão e ao desgaste, elas produzem, ocasionalmente, partículas e liberam íons em suas proximidades pelo mecanismo de corrosão por atrito ou desgaste. Também existem relatos de que partículas destas ligas, preparadas a partir de testes de desgaste in vitro, foram muito tóxicas para macrófagos (células que eliminam corpos estranhos dos líquidos corporais) e a injeção intramuscular destas partículas produziu sarcomas locais em animais. Em algumas operações de revisão, reações locais de tecido foram associadas com implantes de Co-Cr. O cobalto pode ser carcinogênico baseado em experimentos com animais e pode causar danos hereditários em células humanas (Xulin et al. 1997).

Todos os implantes entram em contato com células vivas, tecidos e fluidos biológicos, os quais constituem sistemas dinâmicos e, até certo ponto, de natureza agressiva para os metais. Uma falha em serviço ocorre quando estes aparatos são prematuramente removidos do corpo do paciente por não desempenharem sua função satisfatoriamente, em decorrência de corrosão ou fratura. Em toda falha de um implante, o paciente experimenta o trauma de cirurgias repetidas e dor acentuada durante o processo de rejeição.

Os aços inoxidáveis possuem uma resistência à corrosão relativamente elevada, a qual é devida a um filme passivo muito fino, rico em óxido de cromo, formado naturalmente sobre a superfície do material (Abreu et al. 2006). Segundo vários autores, este filme exibe um caráter duplex, com uma região interna

formada essencialmente de óxido de cromo e outra, externa, consistindo de uma mistura de óxidos de ferro e níquel. A estequiometria da camada interna é aproximadamente constante e se relaciona a Cr_2O_3 . A camada externa muda sua estequiometria e densidade atômica em função de parâmetros externos, como potencial e tempo de passivação. Este processo está relacionado à existência de diferentes formas de compostos de ferro, como Fe_3O_4 e $\text{Fe}(\text{OH})_2$, em baixos potenciais, e Fe_2O_3 e FeOOH em potenciais anódicos suficientemente elevados. A característica protetora do filme se deve à camada interna (Milosev e Strehblow 2000).

No entanto, vários trabalhos na literatura indicam problemas de corrosão dos aços inoxidáveis para aplicações cirúrgicas, especialmente o aço AISI 316L, devido à quebra desta película passiva (Giordani et al. 2003; Sumita et al. 2004). Estudos *in vitro* sobre a corrosão de aços inoxidáveis em soluções fisiológicas mostram que elementos tóxicos como Cr, Ni e Mo estão presentes, tanto em solução, como nos produtos de corrosão. A presença destes íons pode resultar no aparecimento de reações inflamatórias e, em casos extremos, na perda do implante (Fathi et al. 2003; Urban et al. 2003).

Diferentes técnicas de modificação de superfície podem ser utilizadas para proteger a superfície do aço inoxidável contra a corrosão e também para conferir melhores propriedades de biocompatibilidade. Entre as possibilidades estão adição de elementos de liga, modificação superficial por implantação de íons (nitrogênio, por exemplo) e deposição de revestimentos por uma variedade de técnicas de aplicação (plasma-spray, deposição física de vapor, deposição química de vapor, sol-gel, método biomimético, laser pulsado).

Apesar dos problemas associados ao uso de implantes de aço inoxidável 316L, esse material ainda é um dos mais utilizados, tanto em aplicações ortopédicas como em estruturas de fixação. O Sistema Único de Saúde, no Brasil, só paga implantes de aço inoxidável, devido às vantagens incontestáveis de custo desse material em relação às ligas de titânio e cobalto-cromo. Assim, existe um mercado amplo e carente de materiais com melhores características de resistência à corrosão e de biocompatibilidade para uso em aplicações biomédicas. No Brasil,

estima-se que o mercado de implantes ortopédicos alcança a cifra de U\$ 64 milhões ao ano¹ e que existam cerca de 200 mil pessoas vivendo em cadeiras de rodas por falta de um implante ortopédico². Em 2004, as cirurgias ortopédicas representaram 5% do orçamento de R\$ 12 bilhões destinados a gastos com ortopedia pelo Ministério da Saúde, que significam R\$ 645 milhões².

2. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram a investigação do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico 316L para aplicações biomédicas, com diversos tipos de revestimentos, a determinação da resistência ao desgaste apresentada pelo aço sem e com os revestimentos, além da avaliação da toxicidade in vitro dos produtos de corrosão que podem ser liberados nos fluidos corpóreos.

O presente estudo será fundamentado no aço inoxidável 316L, recoberto com revestimentos de nitreto de titânio (TiN), carbonitreto de titânio (TiCN) e carbono tipo diamante (DLC), depositados por processos PVD (deposição física de vapor). Os revestimentos foram escolhidos devido às suas características de resistência à corrosão e ao desgaste, além da biocompatibilidade. As técnicas de aplicação utilizadas são comerciais e permitem a produção em grande escala das peças revestidas para atender a uma possível demanda pelos implantes de aço inoxidável com superfície modificada.

Outra técnica de modificação de superfície empregada no trabalho foi a passivação da superfície do aço para comparação de sua resistência à corrosão com as peças revestidas.

Como objetivos específicos, o trabalho envolveu os seguintes itens:

- a) Recobrimento de peças do aço inoxidável 316L com os revestimentos de nitreto de titânio, carbonitreto de titânio e de carbono tipo diamante (DLC) aplicados por processos de deposição física de vapor.
- b) Passivação da superfície do aço.

- c) Caracterização do comportamento frente à corrosão das peças com superfície modificada e também de peças sem nenhum tipo de modificação, avaliando-se a susceptibilidade à corrosão em solução fisiológica.
- d) Caracterização química dos produtos de corrosão lixiviados nos meios de ensaio, por meio de análise por ativação com nêutrons.
- e) Investigação das propriedades eletrônicas do filme passivo formado sobre o aço 316L sem tratamento de passivação e passivado em diferentes condições.
- f) Avaliação da adesão, dureza e resistência ao desgaste dos revestimentos PVD.
- g) Determinação da biocompatibilidade *in vitro* do aço inoxidável 316L sem revestimento e com os revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Informações Básicas

Mudali et al. (2003) publicaram uma revisão bastante completa e recente sobre a corrosão de implantes metálicos, enfocando especialmente os aços inoxidáveis. Os autores descrevem os materiais utilizados, as causas de falhas, as formas de corrosão normalmente apresentadas pelos implantes, os métodos de proteção contra a corrosão e de melhorar as características de biocompatibilidade. Diversas técnicas de aplicação de revestimentos protetores são descritas.

Uma revisão sobre os diferentes tipos de biomateriais e suas propriedades foi feita por Nielsen (1987). O autor considera os diversos usos desses materiais (placas, próteses totais de quadril, joelho, parafusos, válvulas cardíacas e aplicações dentárias) e a necessidade de uma combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Os possíveis problemas associados aos implantes metálicos são também comentados: reações alérgicas ou infecciosas, fadiga, desgaste e corrosão. Os materiais citados no texto são aços inoxidáveis, ligas de cobalto-cromo e titânio e suas ligas. Entre eles, os aços inoxidáveis possuem a menor resistência à corrosão. No entanto, segundo os autores, todos os materiais metálicos utilizados como implantes apresentam algum tipo de

deficiência, do ponto de vista de suas características de corrosão. Os aços inoxidáveis são sensíveis à corrosão localizada, as ligas de cobalto-cromo são susceptíveis à corrosão por fadiga e as ligas de titânio, embora apresentem uma camada passiva altamente estável nos meios fisiológicos, podem desprender íons em tecidos adjacentes.

Disegi e Eschbach (2000) publicaram um artigo sobre o uso de aços inoxidáveis como biomateriais. O texto fornece uma perspectiva bastante ampla sobre essa aplicação dos aços inoxidáveis, abordando temas como composição química, microestrutura, propriedades mecânicas e tendências de desenvolvimento. Os autores ressaltam a combinação de características adequadas de biocompatibilidade, resistência à corrosão, propriedades mecânicas e custo baixo como pontos favoráveis ao uso de implantes de aço inoxidável, principalmente para estruturas de fixação. O desenvolvimento de materiais sem níquel é citado como um avanço tecnológico dos implantes de aços inoxidáveis. Essa classe de aços apresenta melhores propriedades de resistência à corrosão e menor risco de reações alérgicas decorrentes da presença de níquel no organismo humano.

Azevedo e Hippert Jr. (2002) publicaram um trabalho sobre análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil. Os autores investigaram falhas de duas placas femorais fabricadas em aço inoxidável, um parafuso de aço inoxidável, uma placa maxilo-facial para reconstrução de mandíbula em titânio comercialmente puro e diversos fios de Nitinol (ligas Ti-Ni de efeito memória de forma). As falhas das placas de aço inoxidável ocorreram por mecanismo de fadiga-atrito, enquanto o parafuso de aço inoxidável apresentou fratura por um mecanismo de fadiga. A fratura, neste caso, foi nucleada em diversos pontos, provavelmente devido à presença de defeitos de fabricação, associados a problemas de projeto da peça, na qual havia concentração exagerada de tensões. A falha da placa maxilo-facial de titânio ocorreu por corrosão associada à fadiga, em decorrência de corrosão localizada e trincas intergranulares. Já as falhas dos fios de Nitinol foram causadas por sobrecarga, devida à intensa formação de corrosão por pite durante

serviço. A formação de pites foi associada com a presença de defeitos superficiais de fabricação.

Uma revisão sobre técnicas de avaliação de biomateriais metálicos *in vitro* foi publicada por Hanawa (2002). O autor cita aspectos relativos à corrosão e análise eletroquímica em soluções que simulam fluidos fisiológicos, superfície dos materiais metálicos (mudanças de composição no filme passivo), fadiga e atrito, testes de citotoxicidade (viabilidade celular) e adesão celular. A importância da realização desses testes é ressaltada, pois permite a obtenção de dados para o desenvolvimento de novos materiais com melhores características biomédicas.

3.2 Mecanismos e causas de falhas dos implantes de aço inoxidável

Sivakumar e Rajeswari (1992) investigaram os mecanismos de causas de falhas em implantes de aços inoxidáveis. Os autores avaliaram um parafuso de fixação intramedular. Foram encontrados pites nas extremidades da peça e muitas trincas associadas a eles. A morfologia das trincas era transgranular e ramificada, sugerindo que a falha ocorreu por corrosão sob tensão. A análise dos produtos de corrosão no interior dos pites revelou a presença de quantidades substanciais de cloreto, enxofre, além de cálcio e fósforo. Análise química do implante após falha mostrou que o teor de molibdênio estava abaixo de 2%. Um exame microscópico indicou que o teor de inclusões da peça estava acima do limite máximo recomendado pela norma ASTM.

Em outro estudo, Sivakumar et al. (1995) estudaram as causas da falha de uma prótese de fêmur de aço inoxidável. Houve fratura da prótese. Análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou a presença de microtrincas, cuja nucleação ocorreu nas extremidades da peça. Havia muitos pites nessas extremidades e as trincas estavam associadas a eles. A morfologia das trincas indicou que a falha ocorreu por corrosão associada à fadiga do implante. Assim como no trabalho descrito acima, o teor de molibdênio da peça, após falha, estava abaixo do limite mínimo recomendado de 2% (ASTM), o que pode ter levado à diminuição da resistência à corrosão por pite do aço.

Giordani et al. (2004) investigaram o mecanismo de falha do aço inoxidável ISO 5832-9 em solução de NaCl 0,9%p a 37°C. Os autores verificaram que a falha ocorreu por um mecanismo de fadiga associada à corrosão, como resultado da nucleação e propagação de trincas em regiões de inclusões não metálicas ricas em alumínio.

As causas de falha de um implante tipo placa de aço inoxidável 316L foram investigadas por esse mesmo grupo (Sivakumar et al. 1994A). Os autores avaliaram a composição química do implante, a resistência à corrosão por pite em solução de Hanks e a resistência à corrosão intergranular. Os resultados indicaram um aumento no teor de cromo e níquel da placa após o período em que esteve implantada no paciente. Não foi constatada a precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grãos. O potencial de pite da placa apresentou pequena elevação em relação ao material não implantado, o que foi atribuído ao maior teor de cromo e níquel identificado na análise química. Os autores concluíram que a falha prematura da peça ocorreu por fadiga devido à fixação não adequada da placa ao osso do paciente.

Em um estudo bastante similar ao descrito acima, os mesmos autores analisaram as causas de falha em uma prótese de joelho feita de aço inoxidável 316L (Sivakumar et al. 1994B). Também foram realizados ensaios para verificar as características de resistência à corrosão intergranular e por pite, bem como um exame microscópico da superfície do implante após falha. A falha da prótese ocorreu como resultado de um processo inadequado de soldagem durante a fabricação da peça. A formação de macrocavidades, porosidade e ferrita delta foi constatada. Esses problemas podem ser evitados quando procedimentos adequados de soldagem são utilizados. No entanto, os autores sugerem o uso de próteses fabricadas como uma peça única, por processos de forja, sem necessidade de soldar partes diferentes, evitando assim os problemas verificados na peça analisada.

Cahoon e Nolte (1981) analisaram o comportamento de corrosão associada à fadiga de um aço inoxidável cirúrgico tipo 316L em solução fisiológica sintética. Os resultados foram comparados com o mesmo material testado ao ar. A

resistência à fadiga é de 10-15% inferior para o aço em solução fisiológica do que para o aço ao ar. A susceptibilidade à corrosão em frestas em um ambiente, como é o caso do aço 316L na solução salina utilizada por Cahoon e Nolte, pode determinar a ocorrência de fadiga associada à corrosão nesse ambiente.

Outro trabalho sobre investigação de causa de falhas de implantes de aço inoxidável 316L foi conduzido por Bombara e Cavallini (1977). O tipo de peça analisada foi um parafuso de fixação. Os autores assumem que existem frestas nos parafusos implantados no corpo humano, dando origem a um número de sítios críticos em que o acesso do oxigênio é bastante limitado. Isso poderia levar, por meio de células de aeração diferencial, a um acúmulo progressivo de íons Cl^- nas regiões anódicas locais, diminuindo o potencial de pite. A falha em serviço dos parafusos de aço 316L pareceu ser resultado de corrosão sob tensão fraturante a partir da formação de pites nas frestas. O alto teor de inclusões de enxofre no aço seria responsável por sua susceptibilidade à corrosão por pite.

He et al. (2001) investigaram os mecanismos responsáveis pela sinergia entre atrito e corrosão para três biomateriais metálicos em solução salina. Os materiais testados foram aço inoxidável 316L, liga cobalto-cromo e Ti-6Al-4V. Sob condições de corrosão associada ao atrito, a taxa de corrosão foi significativamente aumentada para os três materiais. As perdas de massa foram 412, 956 e 864 vezes superiores em relação a condições de corrosão pura (isto é, apenas imersão em solução salina) para o aço 316L, a liga cobalto-cromo e a liga Ti-6Al-4V, respectivamente. O aço 316L apresentou a maior taxa de corrosão por atrito entre os três materiais, provavelmente devido à sua susceptibilidade à corrosão em frestas.

Geringer et al. (2005) também avaliaram os efeitos de corrosão por atrito sobre o aço inoxidável AISI 316L em contato com PMMA (polimetacrilato de metila), simulando o uso desse material em aplicações ortopédicas como prótese total de quadril. Segundo os autores, a degradação da camada passiva do aço por atrito causa dissolução anódica que é fortemente acelerada pela característica confinada (fresta) da região de contato. Em outro trabalho, os mesmos autores (Geringer et al. 2006) avaliaram o efeito da variação do potencial aplicado sobre a

resistência à corrosão por atrito do par 316L/PMMA. Próximo a $-600\text{mV}_{\text{ECS}}$ a evolução do pH dentro da área de contato é mínima e a deterioração é muito pequena, devido à baixa solubilidade dos íons metálicos e à repassivação da película passiva. Em potenciais acima de $-600\text{mV}_{\text{ECS}}$, o pH diminui dentro da área de contato. Conseqüentemente, a dissolução metálica aumenta, a repassivação é mais lenta e ocorre um aumento da corrente passiva.

Xie et al. (2002) propuseram um mecanismo para a iniciação de trincas de corrosão associada à fadiga no aço inoxidável tipo 316L, em solução de Hanks. Segundo os autores, as trincas iniciais foram geradas a partir do ataque nos contornos de grãos devido à corrosão intergranular dentro de pites. Essas trincas se propagam, então, para uma trinca de fadiga principal com a aplicação de tensões cíclicas, levando à falha por fratura dos implantes. Com a propagação de uma trinca transgranular, pites são gerados devido ao fluxo de solução corrosiva dentro da trinca. Ocorre, então, corrosão intergranular dentro desses pites devido à presença de solução agressiva. A tensão cíclica promove tanto corrosão por pite quanto intergranular durante o teste de corrosão associada à fadiga. O potencial de quebra da película passiva diminui e as densidades de corrente de corrosão por pite e intergranular aumentam com a aplicação das tensões cíclicas. As trincas iniciais são geradas facilmente ao longo dos contornos de grãos eletroquimicamente ativos com a multiplicação e acúmulo de defeitos em linha (discordâncias).

3.3 Comportamento eletroquímico

A simulação de soluções fisiológicas *in vitro* normalmente é feita com soluções salinas (NaCl) em que são adicionadas outras espécies. Essa simplificação pode causar diferenças entre os resultados obtidos *in vitro* e a resposta *in vivo* de um biomaterial. Espécies orgânicas, como proteínas podem desempenhar um papel importante na dissolução de metais. Sua adição em eletrólitos de teste permite a obtenção de dados mais próximos de um comportamento real *in vivo*. Do mesmo modo, cálcio e fósforo são encontrados *in*

vivo e podem ter influência sobre o comportamento eletroquímico dos metais. Sousa e Barbosa (1991) estudaram o comportamento eletroquímico de um aço AISI 316L em soluções de NaCl 0,9%p, contendo fosfato de cálcio ou fosfato de cálcio em conjunto com proteínas. Foram realizados experimentos potencioestáticos e de polarização galvanostática. As curvas galvanostáticas permitiram identificar os potenciais de quebra da película passiva (formação de pites) e de repassivação. O potencial de quebra aumentou nas soluções com fosfato de cálcio e foi ainda maior na solução contendo também proteína. Curvas de polarização anódica também foram obtidas. A mesma tendência observada nos experimentos galvanostáticos, ou seja, aumento do potencial de pite para as soluções contendo fosfato de cálcio e proteína, foi observada. Os autores, no entanto, consideraram os resultados das curvas de polarização anódica menos claros, pois os valores de densidade de corrente passiva são muito próximos para os três tipos de soluções avaliados. Por meio de experimentos potencioestáticos, os autores sugerem que há um espessamento do filme passivo nas soluções contendo fosfato de cálcio e proteína.

Um outro estudo sobre o comportamento eletroquímico de aços inoxidáveis para uso como implante, em solução de NaCl contendo íons de cálcio, fosfato e proteínas foi conduzido por Arumugam et al. (1998). Dois tipos de aços foram comparados: 316L e 316L com nitrogênio. Os autores utilizaram curvas de polarização cíclica e análise química da solução para verificar os teores de elementos lixiviados para o eletrólito em decorrência de processos corrosivos. Os resultados indicaram um efeito positivo da adição de nitrogênio ao aço inoxidável, o qual mostrou maior resistência à corrosão por pite do que o aço 316L comum. A adição de íons de cálcio e fosfato à solução de NaCl deslocou o potencial de repassivação para valores mais nobres, inibindo a cinética de crescimento de pites. Já a adição de proteínas à solução salina provocou uma diminuição significativa do potencial de pite para ambos os aços testados. O desprendimento de íons foi pequeno na solução contendo íons de cálcio e fosfato, enquanto, em presença de proteína, esse processo foi acelerado.

A resistência à corrosão de diferentes biomateriais metálicos foi caracterizada por Gurappa (2002). Os materiais avaliados foram titânio comercialmente puro, Ti-6Al-4V, aço inoxidável 316L e liga cobalto-cromo, em solução de Hanks a 37°C. Testes potenciodinâmicos foram realizados para determinar os potenciais de quebra da película passiva e as taxas de corrosão. A técnica de polarização potenciodinâmica cíclica foi empregada para avaliar a resistência à corrosão por pite e em fresta dos materiais. Os resultados indicaram que o aço 316L apresenta taxa de corrosão mais elevada e menor potencial de quebra da película passiva em relação aos demais biomateriais testados. As curvas de polarização cíclica, por sua vez, mostraram também que o aço 316L é susceptível à corrosão por pite e em fresta, fato não observado para as ligas cobalto-cromo e Ti-6Al-4V.

Cheng et al (1990) compararam o comportamento eletroquímico de um aço inoxidável 316L com o de quatro tipos de aços inoxidáveis duplex, em solução de Hanks. As principais diferenças de composição entre os aços duplex e o aço 316L são o teor de níquel mais baixo e os teores de cromo e enxofre mais elevados. O comportamento eletroquímico foi avaliado por técnicas de polarização potenciodinâmica cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A resistência à corrosão localizada também foi avaliada. Os autores verificaram que não houve evidências de corrosão em fresta ou por pite para nenhum dos aços testados, em solução de Hanks. O filme passivo sobre o aço 316L se mostrou mais estável e compacto, apresentando maior resistência de polarização. Os autores sugerem que o teor de enxofre mais elevado dos aços duplex pode ser responsável por sua resistência à corrosão inferior à do aço 316L.

O desempenho ante a corrosão *in vitro* dos aços inoxidáveis 316L, ferrítico e duplex foi investigado por Sivakumar et al. (1993). As amostras foram passivadas em ácido nítrico antes da realização dos ensaios eletroquímicos. Foram obtidas curvas de polarização anódica cíclica para avaliar a corrosão por pite dos materiais testados, em solução de Hanks, a 37°C. Além da corrosão por pite, a corrosão em fresta foi também avaliada e a composição química do eletrólito foi analisada para verificação dos teores de elementos ferro, cromo e

níquel lixiviados dos aços para o meio de ensaio. Os resultados indicaram que o aço ferrítico não apresentou corrosão localizada, mesmo na presença de frestas. A resistência à corrosão tanto do aço ferrítico como do aço duplex foi superior à do aço 316L. A análise química da solução mostrou que houve um desprendimento muito baixo de íons dos aços duplex e ferrítico em comparação ao aço 316L.

O comportamento de corrosão *in vitro* de implantes dentários de aço inoxidável recobertos com biocerâmicas e metais foi estudado por Fathi et al. (2003). Os autores avaliaram três tipos de revestimentos sobre aço inoxidável 316L: hidroxiapatita (HA), titânio (Ti) e uma camada dupla de HA/Ti. O revestimento de hidroxiapatita foi produzido pela técnica de plasma-spray, enquanto a camada de titânio foi depositada por processo PVD (deposição física de vapor). A camada duplex foi feita pela aplicação de HA produzido por plasma-spray sobre um filme de titânio depositado por processo PVD sobre o aço 316L. A caracterização estrutural foi feita por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. O comportamento eletroquímico foi investigado por polarização potenciodinâmica, usando soluções de Ringer e de NaCl 0,9%p como eletrólitos. Os resultados indicaram que a camada duplex de HA/Ti diminuiu significativamente a densidade de corrente de corrosão do aço 316L em relação ao material não revestido ou recoberto apenas com hidroxiapatita. O revestimento de titânio também teve um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão do aço 316L. Os autores sugerem que a camada duplex pode ser usada sobre o aço 316L para implantes endodônticos, atingindo duas metas simultaneamente: melhora da resistência à corrosão e da osseointegração do implante.

Seah e Chen (1993) estudaram as características de corrosão de um aço inoxidável tipo 316, titânio sólido e titânio poroso, em solução de NaCl 0,9%p, a 37°C. A resistência à corrosão foi avaliada por meio de curvas de polarização anódica. Os resultados indicaram que a quebra do filme passivo do aço 316 ocorre para um potencial de 0,36V, enquanto para o titânio esse potencial chega a 2V. O titânio poroso mostrou maior susceptibilidade à corrosão que o titânio sólido, em razão da maior área exposta ao meio corrosivo no caso do material poroso.

A resistência à corrosão associada ao atrito e a citocompatibilidade dos produtos de corrosão de um aço inoxidável ferrítico foram avaliadas por Xulin et al. (1997). O material caracterizado foi um aço inoxidável tipo 317L com teor de níquel bastante reduzido e alto teor de cromo. O teste de corrosão associada ao atrito foi do tipo pino contra placa (*pin on plate*). A citocompatibilidade foi avaliada utilizando células fibroblásticas (L929) e osteoblásticas (MC3T3-E1) de camundongo. O novo aço sem níquel mostrou maior resistência à corrosão por atrito e seus produtos de corrosão provocaram menos danos às células do que o aço 317L comum. Esses resultados indicam que é possível melhorar o aço inoxidável para uso como biomaterial.

Duisabeau et al. (2004) investigaram o efeito do ambiente (ar ou solução fisiológica) sobre a resistência à corrosão associada ao atrito de implantes de Ti-6Al-4V e aço inoxidável 316L. Segundo os autores, o aço inoxidável 316L exibe melhor comportamento em relação à liberação de partículas, tanto sob atrito (ao ar) como sob condições de corrosão associada ao atrito (em solução fisiológica de Ringer).

3.4 Biocompatibilidade

O potencial trombogênico de óxidos superficiais sobre implantes de aço inoxidável foi caracterizado por Shih et al (2003). As peças testadas foram catéteres de aço inoxidável 316L para aplicação coronária. Os autores mediram o potencial de circuito aberto e a densidade de corrente em função do tempo de imersão, em solução de Ringer. Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas para investigar a cinética da interface óxido/eletrólito. A caracterização microestrutural do filme de óxido foi feita por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de elétrons Auger (AES) e de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os catéteres foram testados em três condições distintas: passivado com óxido amorfo (AO), passivado com óxido policristalino (PO) e como recebido (AS). A análise por AES mostrou que a composição química dominante nas amostras AS e PO mostrava óxido de ferro na superfície. Oxigênio também foi encontrado

na superfície PO. Por outro lado, a amostra AO apresentou uma superfície rica em cromo e oxigênio. As densidades de corrente medidas em relação ao tempo de imersão foram mais baixas para a amostra AO. Um outro fator indicativo de um desempenho superior da amostra AO foi o valor mais alto de resistência e mais baixo de capacitância obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. O grau de trombogenicidade determinado pelos autores mostrou uma concordância com os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica, ou seja, a amostra AO, com maior resistência à corrosão, apresentou o menor grau de trombogenicidade.

Morais et al. (1998) avaliaram os efeitos de produtos de corrosão de um aço inoxidável 316L na formação de osso sob condições de teste *in vitro*. Células ósseas de ratos foram cultivadas em condições experimentais que favoreciam a proliferação e diferenciação de osteoblastos, na ausência e na presença de produtos de corrosão de aço 316L. As culturas de células foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que uma concentração de produtos de corrosão de 0,01% não causou efeitos biológicos detectáveis nas culturas de células. O aumento da concentração para 0,1% prejudicou o comportamento osteoblástico e uma concentração de 1% de produtos de corrosão provocou morte celular.

O efeito dos produtos de corrosão do aço inoxidável AISI 316L sobre a proliferação e diferenciação celular de osteoblastos (células formadoras de tecido ósseo) foi investigado por Fernandes (1999). Os osteoblastos desempenham uma série de funções no processo de formação dos tecidos ósseos que vão desde a síntese de componentes da matriz de colágeno até a interação com hormônios e fatores de crescimento atuantes no metabolismo ósseo. Os resultados obtidos pela autora mostraram que os produtos de corrosão do aço tiveram efeitos prejudiciais sobre a proliferação e diferenciação celular e a capacidade de formar uma matriz óssea. Esses efeitos foram dependentes das concentrações de íons de ferro, cromo e níquel.

Tracana et al. (1995) analisaram as alterações causadas por produtos de corrosão de aço inoxidável AISI 316L sobre as células do baço de camundongos.

O aço 316L foi eletroquimicamente dissolvido em uma solução fisiológica salina (solução salina balanceada de Hanks – HBSS) por meio de um processo cronoamperométrico por imposição de uma corrente constante externa de 0,5 mA. Um determinado volume da solução foi, então, injetado subcutaneamente nos camundongos. Os baços foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica para determinar os teores de Fe, Ni e Cr. Os resultados indicaram que houve acúmulo de produtos de corrosão no baço dos animais, os quais provocaram alterações histológicas e mudanças nas populações celulares como a morte de linfócitos.

Em outro trabalho, Pereira et al. (1995) utilizaram a mesma metodologia descrita acima (injeção intracutânea de extratos de Fe, Cr e Ni obtidos em solução HBSS, após dissolução cronoamperométrica de aço AISI 316L) para avaliar os efeitos citotóxicos de produtos de corrosão do aço 316L sobre o fígado de camundongos. Os autores verificaram um aumento no tamanho do fígado, devido à absorção de água e outros fluidos. Isso está, provavelmente, relacionado ao acúmulo de cromo que altera a pressão osmótica das células do fígado. Como este órgão funciona como um filtro para o sangue, alterações morfológicas são preocupantes e podem prejudicar seu funcionamento.

A resposta celular induzida por contato com íons metálicos foi estudada por Granchi et al. (1998) O principal objetivo dos autores foi determinar se os efeitos citotóxicos dos íons desprendidos de implantes metálicos são devidos a necrose ou apoptose. Necrose pode ser produzida por infecções virais, hipertermia e exposição a agentes químicos tóxicos. Células que sofrem apoptose ou “morte celular programada” mostram um padrão característico de mudanças estruturais no núcleo e no citoplasma, incluindo fragmentação da molécula de DNA. Os autores avaliaram extratos de cromo, níquel e cobalto por serem metais amplamente empregados em implantes ortopédicos e dentários e por seus produtos de corrosão serem associados a complicações clínicas, como reações teciduais adversas e perda de componentes de próteses. Os resultados indicaram que os produtos de corrosão dos três metais tiveram efeito citotóxico sobre células mononucleares isoladas. O efeito predominante (necrose ou apoptose) dependia

do tipo de íon, da concentração do extrato e do tempo de contato com as células mononucleares.

Bailey et al. (2005) quantificaram a viabilidade celular e a resposta inflamatória de colônias celulares induzida por contato com o aço inoxidável AISI 316L e um aço inoxidável nitretado. As células que tiveram contato com o aço 316L apresentaram maiores alterações morfológicas e maior necrose do que aquelas que tiveram contato com o aço nitretado.

A morfologia e a composição química de produtos de corrosão de implantes de quadril de aço inoxidável tipo 316L foram avaliadas por Walzack et al. (1998). Os testes foram realizados em implantes recuperados de pacientes e com sinais de corrosão. As técnicas investigativas utilizadas foram microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os autores verificaram que os produtos de corrosão apresentam uma estrutura lamelar, cuja composição consistia de cromo e enxofre ou ferro e fósforo. Também foram encontradas quantidades variáveis de cálcio e cloro em todas as camadas, porém não foram encontrados sinais de níquel, apesar de sua presença em todas as ligas avaliadas.

A biocompatibilidade de amostras de aço inoxidável 316L, Ti-6Al-4V e Ti-5Al-2,5Fe com superfícies modificadas por meio de diferentes técnicas foi avaliada *in vitro* por Leitão et al. (1998). As ligas de titânio e algumas amostras de aço 316L foram modificadas pela implantação de íons nitrogênio. Outras amostras de aço 316L foram recobertas com nitrogênio ou carbono pela técnica de *sputtering*. Ambos os tipos de amostras foram inoculados com células de rato (osteoblastos) de modo a estudar a interface da superfície com a cultura de células e avaliar sua biocompatibilidade. Os autores utilizaram microscopia eletrônica de varredura para verificar se houve crescimento de tecido ósseo sobre os materiais testados. Os resultados indicaram que apenas para as amostras recobertas com nitrogênio pela técnica de *sputtering* não houve crescimento de tecido ósseo. Foi observada maior produção de glóbulos sobre os metais implantados com íons nitrogênio, indicando que a formação de osso é mais provável sobre esse tipo de superfície modificada, tanto para as ligas de titânio

como para o aço 316L. As células cresceram de maneira heterogênea sobre o aço 316L recoberto pela técnica de *sputtering*, sugerindo que, nessa condição superficial, o material não é adequado para uso em aplicações biomédicas. Em outro trabalho (Feng et al. 2003), conduzido sobre titânio puro, verificou-se que, quanto maior a rugosidade superficial e a presença de grupos superficiais OH, maior a adesão de osteoblastos e maior a atividade celular. Esse fato estaria associado à natureza polar dos grupos OH e das células, produzindo uma afinidade química entre ambos (força polar).

Kim et al. (2005) verificaram o efeito positivo da adição de molibdênio sobre a resistência à corrosão localizada do aço inoxidável AISI 316L. No entanto, um ensaio de citotoxicidade in vitro mostrou que um aumento nos teores de molibdênio e níquel no aço levou a um aumento no desprendimento de íons metálicos e do índice de citotoxicidade em comparação ao aço 316L convencional.

O desprendimento de íons de implantes de aços inoxidáveis em aplicações ortodônticas foi estudado por Staffolani et al. (1999). Foram testados os aços 304 e 316 utilizados em aparelhos ortodônticos. O teste foi conduzido da seguinte maneira: as peças foram mergulhadas em soluções ácidas (ácido tartárico, cítrico e ascórbico) orgânicas e inorgânicas, com pH variando entre 3,5 e 6,5. O desprendimento de níquel e cromo foi determinado utilizando-se um espectrofotômetro de emissão atômica. Os autores acompanharam o desprendimento diário desses íons e concluíram que o teor desprendido a partir das peças ortodônticas foi bastante inferior ao teor ingerido por uma pessoa em uma dieta normal. Baseados nesse fato, os autores sugerem que o uso dos aços 304 e 316, nas condições testadas, não deve trazer problemas aos pacientes nas aplicações ortodônticas.

3.5 Estrutura do filme passivo

Segundo Marcus (1998), alguns fatores que influenciam o crescimento, a estabilidade e a quebra de camadas finas de óxidos são composição química, estados de valência, espessura, estratificação de fases (estruturas em multi-

camadas), cristalinidade, rugosidade e presença de defeitos. Os defeitos como lacunas, por exemplo, seriam sítios preferenciais para interação da superfície passivada com íons Cl^- , caso estes estejam presentes na solução em contato com o metal passivo, e assim poderiam contribuir para a quebra localizada do filme passivo.

Sato (1990) publicou um extenso trabalho sobre a passividade dos metais, considerando os processos de crescimento e quebra dos filmes passivos de óxidos. Segundo o autor, o crescimento do filme ocorre por transporte iônico. Íons oxigênio migram através da interface óxido/metál e reagem com íons metálicos para formar a parte interna do filme. Íons metálicos migram através da interface óxido/eletrolito e reagem com íons oxigênio ou outros ânions presentes no eletrolito para formar uma parte externa da camada de óxido. Quando a camada passiva possui uma espessura fina, apresenta características amorfas. Tensões compressivas internas criadas no filme durante seu crescimento podem torná-la parcialmente cristalina, influenciando as propriedades eletrônicas e a resistência à corrosão. Do ponto de vista da permeabilidade iônica seletiva, o filme passivo pode ser caracterizado por uma estrutura bipolar. Essa estrutura consiste de um excesso de íons metálicos ou lacunas de oxigênio na camada interna (carga positiva - permeabilidade seletiva a ânions) e um excesso de íons oxigênio ou lacunas de íons metálicos na camada externa (carga negativa - permeabilidade seletiva a cátions). A carga negativa na camada mais externa evita a incorporação de ânions agressivos no filme e aumenta a resistência à corrosão.

Em relação à quebra dos filmes passivos, Sato descreve três processos diferentes: (1) mecânico; (2) eletrônico e (3) iônico. O primeiro está relacionado à nucleação de trincas no filme devido a tensões internas desenvolvidas durante seu crescimento. O segundo envolve o desenvolvimento de uma corrente eletrônica ("avalanche eletrônica") em filmes espessos. O terceiro processo parece ser mais adequado para descrever a quebra localizada dos filmes passivos sobre aços inoxidáveis: a quebra iônica começa com a competição por adsorção entre íons hidroxila e ânions agressivos como íons Cl^- , na interface óxido/eletrolito. A adsorção local de cloretos pode introduzir lacunas de íons metálicos, as quais

migram para formar um aglomerado de lacunas na interface óxido/metal ou induzir tensões mecânicas suficientes para a formação de microtrincas, levando à quebra localizada do filme. Independentemente do mecanismo de quebra, o estágio final é a exposição de uma pequena área da superfície metálica ao eletrólito. Na maioria dos casos, a quebra ocorre preferencialmente em regiões de defeitos superficiais, tais como inclusões não metálicas.

Schultze e Lohrengel (2000) publicaram uma interessante revisão sobre a estabilidade, reatividade e quebra de filmes passivos. Especificamente sobre a quebra da passividade, os autores citam três possíveis mecanismos: (1) quebra dielétrica caracterizada por um grande aumento espontâneo local da condutividade do filme passivo; (2) destruição por íons agressivos (corrosão por pite), citando o efeito de íons Cl^- que podem provocar a quebra da passividade devido a um mecanismo de penetração/dissolução ou de quebra/adsorção; no primeiro caso, íons Cl^- migram ou se difundem através da camada de óxido, desestabilizando-a e causando sua dissolução; no segundo mecanismo, inicialmente o filme de óxido sofre uma quebra como consequência de tensões mecânicas e, depois, íons Cl^- são adsorvidos no metal base acelerando sua dissolução; (3) quebra catódica devido à evolução de hidrogênio em potenciais abaixo de 0V.

O crescimento de filmes passivos sobre superfícies metálicas foi modelado por Chao et al. (1981). O modelo foi chamado Modelo de Defeito Pontual (*Point Defect Model*) e se baseia em quatro suposições: (1) sempre que o potencial aplicado é mais nobre que o potencial de Flade (potencial de passivação) do metal, um filme passivo irá se formar em sua superfície; (2) assume-se que o filme contém uma alta concentração de defeitos pontuais (lacunas de íons metálicos ou de íons oxigênio); (3) os filmes passivos são caracterizados por elevados campos elétricos (da ordem de 10^6 V.cm^{-1}); assume-se que a resistência do campo é da mesma ordem daquela requerida para a ruptura dielétrica. Desse modo, o filme passivo se comporta como um semicondutor incipiente porque é estável próximo à ruptura dielétrica; a resistência do campo é independente da espessura do filme; (4) assumindo que os filmes passivos sejam semicondutores incipientes,

considera-se que os elétrons e os buracos eletrônicos no filme estejam em estado de equilíbrio e as reações eletroquímicas que os envolvem são cineticamente controladas na interface metal/filme ou filme/solução. Por outro lado, assume-se que a etapa controladora da velocidade de reação para aqueles processos que envolvem lacunas de íons metálicos ou de íons oxigênio seja o transporte dessas lacunas através do filme. Essa suposição implica que as lacunas de íons metálicos e de íons de oxigênio estejam em equilíbrio tanto na interface metal/filme como na interface filme/solução. Com base nessas suposições, os autores desenvolveram expressões matemáticas para a cinética de crescimento do filme passivo e, em uma segunda publicação (Lin et al. 1981), complementaram o modelo para a quebra do filme e a iniciação de pites. Posteriormente, esse modelo foi utilizado para a interpretação de dados de espectroscopia de impedância eletroquímica em filmes passivos sobre níquel em soluções tamponadas de fosfato e borato (Macdonald e Smedley 1990a e b). Macdonald (1992) estendeu os conceitos analisando camadas passivas sobre tungstênio.

Uma outra abordagem, denominada abordagem da carga superficial, foi proposta por Bojinov (1995) para o crescimento de filmes passivos anódicos sobre metais. O filme passivo seria representado como uma estrutura de um semiconductor tipo-n – isolante - semiconductor tipo-p (n-i-p) dopado com a injeção de lacunas de oxigênio (doadores) na interface filme/substrato durante o crescimento do filme e lacunas de íons metálicos (receptores) na interface filme/eletrólito, durante a dissolução do filme. Assumindo que o transporte de lacunas de íons metálicos é mais lento do que sua taxa de aniquilação na interface metal/filme, elas se acumulam na interface filme/solução. Segundo Ahn e Kwon (2005), apesar da abordagem de Bojinov se basear no Modelo de Defeito Pontual, seu tratamento matemático é mais adequado para a determinação da difusividade dos defeitos pontuais nos filmes passivos de metais.

3.5.1 Composição do filme passivo e resistência à corrosão

Olsson e Landolt (2003) investigaram a estrutura e o crescimento dos filmes passivos sobre aços inoxidáveis. O trabalho é uma extensa revisão sobre os

métodos experimentais para estudo do filme passivo. Existem técnicas ex-situ como XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X), AES (espectroscopia de elétrons Auger), SIMS (espectroscopia de íon de massa secundária) e ISS (espectroscopia de espalhamento iônico) e in-situ como XANES (espectroscopia de absorção de raios-X) e análise química da solução. O filme também pode ser influenciado pelo ambiente (potencial, espécies em solução, pH, temperatura). Características microestruturais decorrentes da adição de diferentes elementos de liga também alteram a estrutura e composição química do filme passivo.

Leitão et al. (1997) investigaram o comportamento eletroquímico por meio de curvas de polarização cíclica e as modificações superficiais por análise com XPS de um aço inoxidável implantado com íons nitrogênio. Os testes eletroquímicos foram conduzidos em solução salina balanceada de Hanks (HBSS) a temperatura ambiente. Os valores de potencial de pite e densidade de corrente passiva obtidos a partir das curvas de polarização cíclica são similares para as amostras de aço 316L implantadas com íons nitrogênio e aquelas sem nenhum tratamento. Em relação à estrutura da camada superficial, a análise por XPS indicou um enriquecimento em fósforo e cálcio. A presença desses íons pode influenciar o comportamento in vivo dos implantes de aço inoxidável pois os fosfatos de cálcio aceleram a formação de osso em sua superfície.

Wallinder et al. (1999) avaliaram os efeitos do acabamento superficial, passivação em ácido nítrico e envelhecimento ao ar sobre a resistência à corrosão de um aço 316L. Os autores utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica para investigar o comportamento de corrosão e análise por XPS para estudar a composição química do filme passivo. Valores de resistência de polarização e densidade de corrente passiva indicaram que a resistência à corrosão é mais elevada para amostras com acabamento superficial mais liso. A corrosão mais acelerada das amostras com superfície rugosa pode estar relacionada à sua maior área superficial em relação às amostras com superfície mais lisa ou, ainda, ao grande número de sulcos que devem ter uma taxa de dissolução elevada. Outros parâmetros que influenciam a

resistência à corrosão do aço 316L são a concentração de ácido nítrico, o tempo de passivação e a temperatura da solução. Tempos mais longos e temperaturas mais elevadas (da ordem de 70°C) aumentam a resistência de polarização e diminuem a densidade de corrente passiva. Esse efeito benéfico pode ser atribuído ao espessamento do filme passivo e ao aumento do teor de cromo no filme. O envelhecimento ao ar após tratamento de passivação em solução de ácido nítrico aumentou a resistência de polarização. No entanto, o mesmo método de envelhecimento ao ar para amostra não passivada teve efeito insignificante sobre a resistência à corrosão do aço 316L.

Hultquist e Leygraf (1980) relacionaram a composição superficial de um aço inoxidável tipo 316L à iniciação do processo de corrosão em frestas. A análise de superfície foi feita por espectroscopia de elétrons Auger. Os testes eletroquímicos para verificação da iniciação de corrosão em frestas foram realizados em solução de cloreto de sódio. As frestas foram criadas por um anel de borracha pressionado contra a superfície plana da amostra de aço 316L. Os resultados mostraram que se o teor de níquel no filme protetor e o acabamento superficial são similares, existe uma relação direta entre o teor de cromo na superfície e a resistência à corrosão em frestas. Ligações de Cr-O ou Cr-OH no filme protetor dificultam o movimento de cátions para a solução, retardando a quebra local do filme.

A microestrutura e a resistência à corrosão de um aço inoxidável tipo 316L foram investigadas por Shieu et al. (1998). O enfoque do trabalho não é sobre aplicações biomédicas e sim industriais. Informações sobre a microestrutura e a composição química do filme de óxido superficial formado sobre o aço 316L foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de perda de energia eletrônica (EELS), respectivamente. Foi observado que o filme tem uma estrutura em multicamadas, sendo a camada superior composta de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, seguida por uma mistura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 . A análise química através da direção da espessura do filme revelou que o teor de oxigênio diminui à medida que se avança da superfície em direção à interface óxido/metal. Além disso, o teor de cromo no filme de óxido apresenta variação oposta, ou seja, é mais elevado próximo à interface óxido/metal e mais baixo à medida que se aproxima da

superfície. Essa deficiência do teor de cromo na camada de óxido pode ser prejudicial para a resistência à corrosão do aço 316L. Deve-se salientar, no entanto, que essas características se referem ao aço 316L depois de determinadas condições de imersão em solução de ácido sulfúrico e não em fluidos fisiológicos.

O filme passivo de aços inoxidáveis, formado em solução fisiológica contendo agente complexante, foi estudado por Milosev e Strehblow (2000) por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). O agente complexante utilizado foi citrato. Dois tipos de aços inoxidáveis foram testados: uma liga ortopédica Protema-42 e um aço AISI 304 comercial. As ligas foram polarizadas em diferentes potenciais de oxidação em uma câmara eletroquímica ligada ao espectrômetro. O filme passivo formado em solução fisiológica consiste de dois óxidos predominantes: de cromo e de ferro. Óxidos de níquel e molibdênio foram também detectados no filme. Os autores sugerem que a resistência à corrosão do aço cirúrgico é devida ao enriquecimento de óxidos em cromo e molibdênio na camada passiva e também ao enriquecimento de molibdênio e depleção de ferro na superfície metálica sob a camada passiva. A adição do agente complexante afeta significativamente o comportamento de passivação do aço ortopédico, pois altera a distribuição dos elementos dentro da camada passiva e abaixo dela, na superfície do metal.

Ektessabi et al. (2001) utilizaram fluorescência de raios-X e espectroscopia de absorção de raios-X (XANES) para investigar a distribuição e os estados químicos de traços dos elementos Fe, Cr e Ti incorporados em tecidos ao redor de um implante de quadril que apresentou falha. O objetivo do estudo foi investigar as interações entre materiais de implante e tecidos vivos. O implante foi retirado de uma paciente do sexo feminino com sintomas de artrose e era constituído por uma haste de liga de titânio, cabeça feita de aço inoxidável e acetábulo de polietileno. Tanto a haste como a cabeça estavam recobertos com hidroxiapatita. A espectroscopia de absorção de raios-X permitiu verificar as mudanças de estado químico do ferro, o que pode estar relacionado à dissolução do ferro a partir das partículas de aço inoxidável.

O estudo da interface entre o implante e o tecido vivo é importante para a compreensão das reações que ocorrem entre eles, no meio fisiológico. Técnicas como espectroscopia de elétrons Auger (AES) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) fornecem informações químicas da região de interface. Os aços inoxidáveis são amplamente aplicados como materiais para implantes ou como estruturas de fixação, tornando o estudo de sua interface um tópico essencial na área de biomateriais. Sundgren et al. (1985) estudaram a interface de implantes de aço inoxidável 316L com tecidos humanos por meio de espectroscopia de elétrons Auger e microscopia eletrônica de perfil profundo. A natureza e a espessura do filme de óxido sobre os implantes mostraram ser dependentes de sua localização no corpo. Antes dos materiais serem implantados, a camada de óxido tem uma espessura de 50 Å, constituída principalmente por óxido de cromo. Para implantes posicionados no osso cortical, a espessura da camada interfacial de óxido permanece inalterada, enquanto, na matriz óssea, há um aumento de três ou quatro vezes. Em ambos os casos, cálcio e fósforo são incorporados nos óxidos. Implantes localizados em tecidos moles têm uma camada de óxido interfacial com espessura superior àquela encontrada nas amostras ainda não implantadas (por volta do dobro da espessura). Nesse caso, não foi verificada a presença de cálcio e fósforo.

Castle e Clayton (1977) utilizaram XPS para analisar a camada passiva de um aço inoxidável austenítico comercial 18% de cromo e 8% de níquel. Foi feita a repassivação desse material em água desaerada, neutra, a temperatura ambiente. A camada passiva apresentou um caráter duplex, sendo que camada interna é rica em cromo. A camada externa é rica em íons OH^- e sua espessura aumenta quando a amostra é exposta a volumes maiores de água e não contém moléculas orgânicas. Este trabalho foi um dos primeiros a desenvolver uma metodologia de análise por XPS da camada passiva dos aços inoxidáveis. Uma das principais preocupações dos autores foi superar dificuldades experimentais encontradas até então.

O comportamento do cromo e do molibdênio no processo de corrosão localizada dos aços foi estudado por Yang et al. (1984). Os autores avaliaram o

comportamento eletroquímico de molibdênio e cromo puros e de alguns aços inoxidáveis sob condições similares às aquelas existentes dentro das células de corrosão oclusas dos aços. As soluções de ensaio foram de FeCl_2 e CrCl_3 desaeradas. Os filmes passivos foram analisados por AES e XPS. O filme superficial existente na região passiva em potenciais mais baixos (por volta de $-50\text{mV}_{\text{ECS}}$) mostrou a presença de Mo e oxigênio, mas não de ferro, sugerindo que o filme é bastante protetor, nesta faixa de potenciais. Para potenciais mais elevados ($+350\text{mV}_{\text{ECS}}$) foi verificada a presença de Fe, O e Cl na camada externa do filme passivo e de Mo e Cl na camada interna. Curvas de polarização anódica mostraram que o Cr é passivo para valores de pH superiores a 3,8. Para condições de pH mais baixo, o Cr^{3+} pode sofrer hidrólise promovendo corrosão localizada dos aços inoxidáveis. Nessas condições mais ácidas, o óxido de molibdênio (MoO_2) é estável e muito protetor, retardando a propagação da corrosão localizada.

A influência do molibdênio sobre o comportamento de passivação de ligas de níquel foi estudada por Clark et al. (1990). Foram realizados testes de polarização anódica potenciodinâmica cíclica em solução 4N de HCl a 30°C . Para uma razão Fe/Ni constante, a adição de molibdênio diminuiu o potencial de início da passivação e também a densidade de corrente passiva. O molibdênio contribuiria, portanto, para aumentar a estabilidade da camada passiva nos aços inoxidáveis. Qvarfort (1998) verificou que, durante o estágio inicial de propagação do pite em aços inoxidáveis, há a precipitação de uma camada de óxido porosa e espessa, rica em molibdênio nas paredes do pite. Essa camada diminui a taxa de corrosão, favorecendo a repassivação de pites metaestáveis.

Marcus (1994) propôs um mecanismo interessante para descrever o papel desempenhado pelo cromo e pelo molibdênio sobre a passividade dos aços inoxidáveis. A abordagem do autor se baseia em duas propriedades fundamentais dos metais que são as resistências das ligações oxigênio-metal e metal-metal. Um aumento da passivação é obtido com elementos que possuem uma elevada energia de ligação oxigênio-metal (alto calor de adsorção de oxigênio ou hidroxila) e uma baixa energia de ligação metal-metal. Isso ocorre porque a nucleação de

uma camada de óxido estável requer a quebra de ligações metal-metal. O principal exemplo dessa classe de elementos metálicos é o cromo que combina um elevado calor de adsorção de oxigênio e uma energia de ligação metal-metal relativamente baixa. Ainda segundo Marcus, os moderadores de dissolução ou bloqueadores são elementos com elevada energia de ligação metal-metal, pois essa característica aumenta a barreira de energia de ativação para a dissolução. Esse seria o papel desempenhado pelo molibdênio em razão da elevada energia da ligação Mo-Mo.

Zabel et al. (1988) investigaram, por espectroscopia de elétrons Auger (AES), o filme superficial de amostras de aço inoxidável 316L submetidas a corrosão *in vitro* e *in vivo*. O objetivo dos autores foi estudar as mudanças ocorridas no filme de óxido do aço inoxidável devido à exposição a soluções contendo cloretos e proteínas *in vitro* e a fluidos biológicos *in vivo*. Foi aplicado um potencial de +500mV_{ECS} por 30 minutos para acelerar o processo de corrosão anódica. Experimentos realizados em solução de cloreto de sódio (0,9%) indicaram pequena alteração na natureza do filme superficial em comparação com uma amostra de controle não atacada. A análise por AES de amostras imersas em solução de soro ou *in vivo* revelou que a espessura do filme passivo depende do ambiente corrosivo. Filmes de amostras imersas em soro ou *in vivo* foram similares ao filme da amostra de controle. Picos de cromo e níquel não foram observados após corrosão em soro e *in vivo*.

O filme passivo formado sobre aço inoxidável 316L em solução de ácido nítrico foi estudo por Wang et al. (2001). Os autores avaliaram o comportamento eletroquímico do aço 316L em solução de ácido nítrico por meio de curvas de polarização. A estrutura do filme passivo foi investigada por microscopia de força atômica e XPS. A resistência à corrosão foi significativamente melhorada após imersão das amostras na solução de ácido nítrico, especialmente em relação à formação de pites. Análise por XPS mostrou que foi formada uma camada estável mista. Compostos do tipo FeOOH ou Fe(OH)₃ e CrOOH e Cr(OH)₃ estavam na camada externa do filme passivo, a qual poderia promover a repassivação do filme passivo e aumentar a resistência à corrosão das amostras. Verificou-se a

presença de Mo^{6+} e Mo^{4+} na camada externa do filme passivo. A microscopia de força atômica mostrou que a superfície do aço 316L, após imersão na solução de ácido nítrico, apresentou menor rugosidade.

3.5.2 Propriedades eletrônicas do filme passivo

Segundo Lovrecek e Sefaja (1972), propriedades semicondutoras podem ser esperadas para um óxido defeituoso. Os autores estudaram a camada passiva sobre eletrodos de cromo, medindo a capacitância em solução 1N H_2SO_4 na faixa de frequências de 60-20.000Hz. A partir das medidas de capacitância, os autores calcularam a concentração de portadores de carga no filme e verificaram uma dependência linear desses valores com o inverso da temperatura. Esse comportamento é típico de semicondutores.

Além dessa referência, uma série de artigos encontrados na literatura analisa o comportamento semicondutor dos filmes passivos sobre os aços inoxidáveis, associando suas propriedades eletrônicas com a resistência à corrosão. Szklarska et al. (1991) estudaram os filmes de óxido formados sobre aço inoxidável AISI 304 exposto a água litiada em uma faixa de temperaturas entre 100 - 350°C. A composição do filme foi analisada por espectroscopia de elétrons Auger (AES) e o comportamento semicondutor pelas curvas de polarização anódica e catódica no sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. O comportamento de um semicondutor tipo-n foi diferenciado de um semicondutor tipo-p com base nos valores dos coeficientes de transferência de carga anódico (α_A) e catódico (α_C), dados pelas inclinações das curvas de polarização anódica e catódica. Valores pequenos de α_A ou $\alpha_A \leq \alpha_C$ caracterizam filmes cujo comportamento semicondutor é do tipo-n, enquanto para $\alpha_A \geq 0,4$ e $\alpha_A > \alpha_C$ o comportamento é o de um semicondutor tipo-p. A densidade de pites no filme passivo é maior quando o comportamento é de um semicondutor tipo-n. Variações de temperatura podem alterar a estrutura eletrônica do filme passivo, transformando um filme tipo-n em um filme tipo-p e vice-versa. No entanto, essa não é a abordagem mais frequente encontrada na literatura para o estudo das propriedades eletrônicas dos filmes passivos sobre aços inoxidáveis.

Segundo Hakiki et al. (1995), a estrutura eletrônica dos filmes passivos formados sobre aços inoxidáveis austeníticos pode ser descrita por um modelo de duas camadas. Uma camada externa de óxidos e hidróxidos de ferro (próxima à solução) que tem o comportamento de um semicondutor extrínseco tipo-n e uma camada interna de óxido de cromo que tem o comportamento de um semicondutor extrínseco tipo-p. Sato (1990) também cita essa característica dos óxidos de ferro e cromo em seu trabalho sobre a passividade dos metais. No caso de Hakiki et al. (1995), a composição do filme foi confirmada por espectroscopia de elétrons Auger (AES). Esses autores estudaram o filme passivo do aço inoxidável AISI 304 e ligas Fe-Cr com diferentes concentrações de cromo com o objetivo de verificar a influência desse elemento sobre as propriedades eletrônicas do filme. O estudo utilizou a abordagem de Mott-Schottky para determinar a estrutura eletrônica dos filmes. Esse método consiste em medidas de capacitância, utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica, em uma frequência específica, com o eletrodo de trabalho imerso no eletrólito a uma temperatura determinada. A interface filme passivo/eletrólito é descrita pela expressão de Mott-Schottky segundo a equação (1):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_q} \left(-U + U_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

Nessa expressão, C é a capacitância da interface filme/eletrólito, U é o potencial aplicado, C_H é a capacitância da dupla camada elétrica, ε é a constante dielétrica do filme passivo, ε_0 é a permissividade do vácuo, N_q é a densidade de dopantes a qual representa as densidades de doadores ou receptores para um semicondutor tipo-n ou tipo-p, respectivamente, q é a carga elementar (-e para os elétrons e +e para os buracos eletrônicos), k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e U_{FB} é o potencial de banda plana. O gráfico de $1/C^2$ vs. U é conhecido como gráfico de Mott-Schottky. A inclinação desse gráfico é associada com um semicondutor tipo-n (inclinação positiva) ou tipo-p (inclinação negativa). O

valor da inclinação fornece a concentração de dopantes N_q se a constante dielétrica ϵ do filme passivo é conhecida. A extrapolação do gráfico $1/C^2$ vs. U para $1/C^2 \rightarrow 0$ fornece o valor do potencial de banda plana U_{FB} (correspondente ao potencial em que não há excesso de carga no interior do semicondutor). Segundo Dean e Stimming (1987), a validade desse método se baseia nas suposições de que a capacitância da camada de carga espacial é muito menor do que a capacitância da dupla camada elétrica e que o eletrodo pode ser descrito em termos de um semicondutor com um estado ionizado doador ou receptor posicionado próximo à extremidade mais baixa da banda de condução ou próximo à extremidade mais alta da banda de valência.

No trabalho de Hakiki et al. (1995), o eletrólito utilizado foi uma solução tamponada de H_3BO_3 (0,05M) + $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (0,075M) com pH=9,2 desaerada com nitrogênio a temperatura ambiente. As amostras foram polarizadas por 2h a -0,3V, +0,3V e +0,8V antes das medidas de capacitância, a fim de representar diferentes regiões do filme passivo. Esse procedimento foi adotado tanto para o aço inoxidável AISI 304 como para as ligas Fe-Cr. Os autores concluíram que o comportamento de um semicondutor tipo-n é associado à camada mais externa do filme passivo, formada por óxidos de ferro. Por outro lado, na região mais rica em cromo (camada mais interna do filme), o comportamento é o de um semicondutor tipo-p.

A abordagem de Mott-Schottky é utilizada em diversos outros trabalhos encontrados na literatura para o estudo das propriedades eletrônicas dos filmes passivos formados sobre aços inoxidáveis e ferro (Montemor et al. 2000, Simões et al. 1990, Hakiki et al. 1998, Montemor et al. 1997, da Cunha Belo et al. 1998, Ahn e Kwon 2004, Carmezim et al. 2005). Normalmente, são utilizadas amostras imersas em soluções tamponadas à temperatura ambiente e desaeradas a fim de estudar o filme passivo em uma condição estável.

Da Cunha Belo et al. (1998), por exemplo, investigaram as propriedades eletrônicas do filme passivo formado sobre o aço inoxidável 316L em solução tamponada H_3BO_3 (0,05M) + $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (0,075M) com pH=9,2 desaerada com nitrogênio a temperatura ambiente. O filme passivo havia sido previamente

formado pela exposição das amostras do aço 316L a um ambiente típico de um reator nuclear a água pressurizada (PWR) por 2000h a 350h. O objetivo dos autores era correlacionar as propriedades do filme passivo com o processo de corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis utilizados em reatores nucleares. Além de medidas de capacitância com a abordagem Mott-Schottky, os autores também avaliaram a estrutura e composição do filme passivo utilizando microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman, difração de raios-X e microscopia de força atômica. O uso dessas técnicas analíticas permitiu a identificação de três regiões distintas para a camada passiva formada sobre o aço 316L nas condições estudadas: uma camada mais externa de $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$, uma camada intermediária de Fe_3O_4 e $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ e uma camada mais interna rica em óxido de cromo. Os resultados de capacitância foram muito semelhantes aos obtidos no trabalho de Hakiki et al. (1995) sobre o aço inoxidável AISI 304 e ligas Fe-Cr na mesma solução desaerada a temperatura ambiente. Na região mais rica em cromo (camada mais interna do filme), o comportamento é o de um semicondutor tipo-p, enquanto o comportamento de um semicondutor tipo-n é associado às camadas mais externa do filme passivo, formada por óxidos de ferro e níquel.

Simões et al. (1990) também utilizaram solução tamponada H_3BO_3 (0,05M) + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,075M) com pH=9,2 desaerada com nitrogênio a temperatura ambiente para estudar os filmes passivos formados sobre o aço inoxidável AISI 304. O mesmo grupo, em outro trabalho (Hakiki et al. 1998) utilizou as mesmas condições para avaliar as propriedades semicondutoras dos filmes passivos dos aços inoxidáveis AISI 316 e 304. Nesse caso, os resultados foram comparados com ligas de cromo, níquel e molibdênio de alta pureza a fim de comparar os resultados obtidos com os aços inoxidáveis e verificar a influência dos diferentes elementos de liga desses materiais nas propriedades eletrônicas do filme passivo. Em um outro trabalho do mesmo grupo (Montemor et al. 1997), o efeito do molibdênio sobre as propriedades semicondutoras dos filmes passivos formados sobre os aços inoxidáveis AISI 304 e 316 foram estudadas nas mesmas condições, ou seja, solução tamponada H_3BO_3 (0,05M) + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(0,075M) com pH=9,2 desaerada com nitrogênio a temperatura ambiente. O principal efeito do molibdênio foi a redução do número de espécies Fe^{+2} nas camadas externas do filme passivo ricas em óxido de ferro. Da Cunha Belo et al. (1999), estudando filmes passivos formados sobre ligas de níquel do tipo Alloy 600, também utilizaram a abordagem de Mott-Schottky, com medidas de capacitância em solução tamponada H_3BO_3 (0,05M) + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,075M) com pH=9,2 desaerada com nitrogênio a temperatura ambiente.

Trabalhando com o aço inoxidável 316L e ligas de níquel (Alloy 600 e Alloy 690), Montemor et al. (2000) investigaram a estrutura eletrônica e a composição química dos filmes de óxido formados sobre esses materiais em ambientes aquosos expostos a alta temperatura. A composição química foi analisada por espectroscopia de elétrons Auger (AES) e a estrutura eletrônica por medidas de capacitância (abordagem de Mott-Schottky) e fotocorrente. Para essas medidas, o eletrólito foi o mesmo citado no parágrafo anterior, já utilizado anteriormente pelo mesmo grupo de pesquisadores para avaliar as propriedades eletrônicas do filme passivo de outros materiais: solução tamponada H_3BO_3 (0,05M) + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,075M) com pH=9,2 desaerada com nitrogênio. O filme passivo sobre as ligas foi formado em solução de NaOH e H_2SO_4 com pH 8 e pH 10. As amostras imersas nessas soluções foram expostas a temperaturas elevadas (350°C por 720h para pH 8 e 320°C por 1000h para pH 10), simulando possíveis ambientes encontrados em linhas de água pressurizadas em reatores nucleares. As medidas eletroquímicas foram realizadas após esse pré-tratamento. Os resultados obtidos dos gráficos de Mott-Schottky ($1/C^2$ vs. U) indicaram que o comportamento de um semicondutor tipo-n é associado à camada mais externa do filme passivo, formada por óxidos de ferro. Por outro lado, na região mais rica em cromo (camada mais interna do filme), o comportamento é o de um semicondutor tipo-p. Resultados muito semelhantes foram encontrados pelo mesmo grupo de pesquisadores ao analisar a camada passiva formada sobre aços inoxidáveis passivados em condições diferentes (Montemor et al. 1997, Hakiki et al. 1998, Hakiki et al. 1995, Simões et al. 1990).

No entanto, é possível encontrar referências que utilizam outras condições. Ahn e Kwon (2004) investigaram as propriedades eletrônicas de filme passivo sobre Fe em solução tamponada de borato com pH 8.5. Porém, os autores avaliaram o efeito da temperatura sobre essas propriedades, realizando medidas de capacitância a 30°C, 50°C e 80°C. Nos gráficos de Mott-Schottky, a inclinação positiva verificada indicou que o filme passivo sobre ferro tem um comportamento de um semicondutor tipo-n e a densidade de doadores (dada pela inclinação da região linear dos gráficos) aumentou com a elevação da temperatura. Os autores, com base na literatura (Macdonald et al. 1992 e Liu e Macdonald 2001) assumiram que os doadores no filme passivo sobre ferro são lacunas de oxigênio.

Jang e Kwon (2006) estudaram os efeitos da incorporação de níquel e molibdênio no filme passivo formado sobre ligas Fe-20Cr por medidas fotoeletroquímicas e de Mott-Schottky. Em relação à estrutura do filme passivo, foi constatado que o filme sobre a liga Fe-20Cr-15Ni-4Mo consiste de uma estrutura de γ -Fe₂O₃ com incorporação de NiO e MoO (MoO₂ ou MoO₃). Com os gráficos de Mott-Schottky, os autores verificaram que esses filmes apresentaram comportamento de um semicondutor tipo-n, sendo que os doadores foram associados com lacunas de oxigênio e com íons Cr⁺⁶, dependendo da faixa de potencial.

Di Paola (1989) estudou as propriedades semicondutoras de filmes passivos em três aços inoxidáveis diferentes: um ferrítico com teor de intersticiais extra baixo preparado em laboratório (ELI – *extra low interstitials*), um superaustenítico comercial e um austenítico comercial (AISI 304). O autor utilizou medidas de capacitância e gráficos de Mott-Schottky para o estudo. As medidas foram realizadas em quatro eletrólitos diferentes, todos a temperatura ambiente: solução 1N de H₂SO₄ (pH=0.36), 1N de Na₂SO₄ tamponada a pH=6,5 e 8,4 por borato e 1N NaOH (pH=14). Os três aços inoxidáveis apresentaram uma relação linear com inclinação positiva nos gráficos de Mott-Schottky, indicando o comportamento de um semicondutor tipo-n. Um ponto interessante nesse trabalho é que o autor realizou as medidas em diferentes valores de frequência, mostrando que houve dispersão dos valores de capacitância com a frequência. Esse

comportamento pode ser atribuído a diversas causas como, por exemplo, à distribuição não uniforme de doadores no filme passivo ou à natureza amorfa do filme passivo. Em geral, os trabalhos encontrados na literatura não levam em conta a dispersão da capacitância com a frequência, empregando o valor de frequência fixo de 1kHz. Di Paola também utilizou esse método em seu trabalho, a fim de comparar valores de concentração de dopantes no filme (N_D) com aqueles encontrados na literatura. A concentração de dopantes encontrada, de 10^{20} - 10^{21} cm⁻³, apresenta excelente concordância com valores relatados na literatura. Castro e Vilche (1993), trabalhando com Fe e ligas Fe-Cr, também encontraram valores da mesma ordem para a concentração de dopantes nos filmes passivos desses materiais ao utilizar a abordagem de Mott-Schottky.

Em um trabalho posterior, Di Paola et al. (1991) concentraram seus estudos apenas no aço inoxidável AISI 304 imerso em solução 1M de NaClO₄ a temperatura ambiente e confirmaram os resultados obtidos anteriormente. Os autores utilizaram medidas fotoeletroquímicas e de capacitância (abordagem de Mott-Schottky) para estudar a estrutura eletrônica do filme passivo. O filme apresentou o comportamento de um semicondutor amorfo tipo-n, caracterizado pelos altos valores de concentração de dopantes e inclinação positiva no gráfico de Mott-Schottky ($1/C^2$ vs. U).

Carmezim et al. (2005) avaliaram o comportamento eletroquímico de filmes passivos formados sobre o aço inoxidável austenítico AISI 304 e o aço inoxidável ferrítico AISI 446 em soluções de pH entre 0,6 e 8,4 por medidas de capacitância e espectroscopia de fotocorrente. A composição dos filmes foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). O objetivo dos autores foi avaliar a influência da variação de pH sobre os filmes passivos. Para isso, as medidas de capacitância foram realizadas em três soluções diferentes: solução tamponada de borato-ácido bórico com pH 8,4, solução tamponada acetato-ácido acético com pH 4,5 e solução 0,5M H₂SO₄ com pH 0,6. Em relação à composição, o filme sobre ambos os aços, com pH mais alto é composto de uma camada externa rica em óxido de ferro e uma camada interna rica em óxido de cromo. Com a diminuição do pH, o teor de cromo no filme aumenta drasticamente,

levando a uma camada formada praticamente apenas por compostos de cromo em solução com pH 0,6. Utilizando gráficos de Mott-Schottky para os dois aços, os autores verificaram que a densidade de doadores de carga aumentou nos filmes passivos formados em ambos os aços para o pH 0,6. Esse comportamento sugeriu que o filme passivo é altamente condutor nesse pH para os dois aços.

Da Cunha Belo et al. (1998) avaliaram as características semicondutoras de filmes passivos formados sobre o aço inoxidável AISI 316L em solução de ácido nítrico utilizando água do mar artificial como eletrólito e não algum tipo de solução tamponada. Além disso, a solução não era desaerada mas sim borbulhada com ar para saturá-la com oxigênio. Outro ponto mencionado pelos autores foi o fato do eletrólito (solução de água do mar artificial) não ser esterilizado o que levou ao desenvolvimento de microorganismos. Esse fato foi proposital com o intuito de tornar a solução artificial mais próxima da água do mar real. No entanto, a concentração de bactérias encontrada na superfície do aço inoxidável exposto à água do mar artificial estava ainda muito abaixo da concentração encontrada na água do mar natural. A composição química dos filmes passivos foi analisada por espectroscopia de elétrons Auger (AES). Medidas de capacitância (abordagem de Mott-Schottky) e fotocorrente foram empregadas para a investigação das propriedades eletrônicas dos filmes. Apesar da solução totalmente diferente das soluções tamponadas normalmente utilizadas para o estudo das propriedades eletrônicas dos filmes passivos formados sobre aços inoxidáveis, os resultados obtidos por Da Cunha Belo et al. (1998) também identificaram duas regiões de inclinações distintas nos gráficos Mott-Schottky, indicando uma transição de um comportamento de um semicondutor tipo-n (associado à camada do filme rica em óxidos de ferro) para um semicondutor tipo-p (associado à camada do filme rica em óxidos de cromo).

É interessante citar, ainda, o trabalho de Noda et al. (1990). Esses autores estudaram as características de impedância de filmes passivos em ferro, em solução tamponada de borato e ácido bórico com pH=8,39. As propriedades eletrônicas de filmes espessos de Fe_2O_3 ou $\gamma\text{-FeOOH}$ depositados anodicamente sobre o eletrodo de ferro foram investigadas com gráficos de Mott-Schottky. Ao

utilizar a abordagem de Mott-Schottky para o filme passivo sobre o eletrodo de ferro, não foi observada uma relação linear no gráfico de $1/C^2$ vs. U , ou seja, não foi possível verificar o comportamento de um semicondutor de qualquer natureza na camada passiva do ferro, nas condições estudadas. Esse resultado contraria a literatura (Ahn e Kwon 2004). Noda et al. (1990) não citam em que frequência consideraram o valor de capacitância para a construção do gráfico de Mott-Schottky. Esse fator pode influenciar o resultado obtido. É importante mencionar que as referências consultadas, mais recentes do que a de Noda et al., atribuem o comportamento de um semicondutor tipo-n para o filme passivo formado sobre eletrodos de ferro em soluções tamponadas de borato e ácido bórico, segundo a relação de Mott-Schottky.

A abordagem de Da Cunha Belo et al. (1998) motivou um estudo semelhante para o aço inoxidável 316L. No trabalho aqui apresentado, as medidas de capacitância foram feitas em solução fisiológica de Hanks a 37°C, naturalmente aerada e com pH = 6,8 para o aço 316L sem revestimento e sem tratamento de passivação e também para o mesmo aço passivado em soluções de ácido nítrico ou ácido sulfúrico, conforme condições descritas na seção 4.16.5. A evolução do comportamento eletroquímico do aço foi acompanhada nessa solução ao longo de um período de imersão de 28 dias. Essas condições de ensaio para a obtenção dos gráficos de Mott-Schottky não foram encontradas na literatura. No entanto, as propriedades semicondutoras do filme passivo formado sobre o aço 316L em meio fisiológico são importantes para a correlação da resistência à corrosão desse material quando utilizado como implante no corpo humano. Decidiu-se, então, investigar o comportamento semicondutor do filme passivo formado sobre este material em um ambiente que simula o fluido fisiológico humano. Os detalhes sobre o procedimento experimental adotado e os resultados obtidos serão apresentados nas seções subseqüentes.

3.6 Técnicas de modificação de superfície: aumento da resistência à corrosão e da biocompatibilidade dos implantes de aço inoxidável

Um dos modos de reduzir a corrosão dos implantes cirúrgicos é pela seleção de uma liga apropriada com propriedades superficiais melhoradas pela adição de elementos de liga, os quais alteram a natureza, composição e estabilidade do filme passivo. Cuidados durante o processo de fabricação dos aços também podem ser importantes, evitando tratamento térmico inadequado, formação de fases secundárias nos contornos de grãos e promovendo o controle do teor de inclusões. O tratamento superficial com feixes de íons pode conferir propriedades superiores de resistência à corrosão, pois também altera a natureza, composição e a estabilidade dos filmes passivos.

Um modo alternativo de reduzir a corrosão e aumentar a biocompatibilidade é a deposição de revestimentos protetores. Existem muitas técnicas de aplicação de revestimentos, tais como deposição física de vapor (PVD), deposição química de vapor (CVD), plasma-spray, sol-gel e muitas outras. A seguir, são citados alguns trabalhos encontrados na literatura, nos quais são utilizadas técnicas de aplicação de revestimentos para proteger o aço inoxidável 316L contra corrosão, em meios fisiológicos, além de melhorar sua biocompatibilidade.

Prasad et al. (2005) utilizaram filmes de hexadimetilsiloxano (HMDSO) produzidos por deposição química de vapor para aumentar a biocompatibilidade do aço inoxidável 316L. Nesses filmes, a razão O_2 /HMDSO influencia propriedades como a dureza que é muito importante em aplicações biomédicas já que está relacionada à resistência ao desgaste do implante. Os autores verificaram que o filme com o valor mais baixo da razão O_2 /HMDSO (2:1) apresentou maior biocompatibilidade.

Kuroda et al. (2002) estudaram o comportamento de corrosão de um aço inoxidável austenítico com alto teor de nitrogênio e baixo teor de níquel (HNS) em soluções simuladoras de fluidos fisiológicos. Curvas de polarização anódica foram utilizadas para avaliar a resistência à corrosão do aço HNS em relação ao aço 316L comum. Foram empregados quatro eletrólitos distintos: solução de NaCl

0,9%p, solução de Hanks, solução tamponada de fosfato (PBS) e meio mínimo essencial (E-MEM), todas elas desaeradas, a 37°C. O aço HNS não apresentou corrosão por pites em nenhum dos eletrólitos considerados, enquanto o aço 316L sofreu ataque localizado. Além disso, as densidades de corrente passiva foram mais baixas, em todos os meios de ensaio, para o aço HNS em relação ao aço 316L comum. Esses resultados indicaram que o aço HNS apresenta potencial para uso como biomaterial. Lei e Zhu (2001), trabalhando também com um aço inoxidável austenítico com alto teor de nitrogênio, porém em solução de Ringer, verificaram que o material apresenta excelente resistência à corrosão por pites.

Um outro exemplo de modificação do aço 316L pela adição de elementos de liga é encontrado no trabalho de Thomann e Uggowitzer (2000). Esses autores compararam os aços inoxidáveis 316L comum, Rex734 (maior teor de cromo, nióbio e nitrogênio em relação ao aço 316L) e P558 (sem níquel e com alto teor de nitrogênio) em relação à sua resistência à corrosão associada ao desgaste. Os testes foram feitos em solução de Hanks, de água destilada e de NaCl 22%p. O melhor desempenho em relação à corrosão em frestas, por pites e resistência ao desgaste foi obtido pelo aço P558 enquanto o aço 316L comum apresentou a maior susceptibilidade a esses tipos de corrosão.

Meinert e Wolf (1998) tentaram melhorar a resistência à corrosão de implantes de aço inoxidável 316L com revestimentos aplicados pela técnica de *ion beam mixing*. Amostras de aço 316L foram submetidas a procedimentos de revestimento como evaporação seguida por *ion beam mixing* (IBD) e deposição assistida por feixe de íons (IBAD). Os metais depositados foram ouro, prata, cobre e zinco. Para evitar problemas de corrosão galvânica, uma camada de alumina foi depositada sobre a superfície das amostras de aço 316L antes da aplicação dos revestimentos metálicos. O comportamento de corrosão foi avaliado em solução de NaCl 0,9%p e em plasma humano, ambas à temperatura ambiente, por medidas de potencial de circuito aberto versus tempo de imersão, medidas cronoamperométricas e curvas de polarização potenciodinâmica. Os resultados mostraram que as densidades de corrente de corrosão eram mais elevadas em

solução de NaCl 0,9%p em relação ao plasma humano. A maior proteção contra corrosão foi obtida para o revestimento de prata/alumina.

Esses mesmos autores, em outro trabalho (Meinert et al. 1998), utilizaram a técnica IBAD para recobrir amostras de aço inoxidável 316L com diferentes materiais cerâmicos: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e SiO_2 . Esses revestimentos foram escolhidos devido a suas propriedades bioinertes ou bioativas. Sua camada superior foi dopada com prata para conferir características bactericidas. O comportamento eletroquímico de amostras com revestimentos cerâmicos puros e dopados foi investigado por polarização potenciodinâmica e medidas cronoamperométricas, usando plasma humano como eletrólito, a 37°C. Todos os tipos de revestimentos mostraram bom desempenho protetor em relação ao aço 316L não recoberto. O revestimento de SiO_2 , porém, apresentou delaminação durante os testes eletroquímicos. Os autores determinaram, ainda, o teor de prata dissolvida a partir dos revestimentos dopados, atribuindo melhores características de biocompatibilidade àqueles com menor quantidade de íons presentes em solução. Os melhores resultados, considerando resistência à corrosão e biocompatibilidade, foram obtidos para os revestimentos de ZrO_2 e TiO_2 dopados com prata.

Uma outra técnica de aplicação de revestimento, o método de sol-gel, foi estudada por Balamurugan et al. (2003) para proteção de aço inoxidável 316L em solução fisiológica. O processamento de filmes de sol-gel é uma alternativa para a obtenção de revestimentos cerâmicos com preciso controle químico e microestrutural, facilidade de fabricação e baixa temperatura de processo. A técnica pode ser utilizada para aplicações biomédicas. Os autores utilizaram revestimentos de zircônia produzidos por sol-gel sobre aço inoxidável 316L. As medidas eletroquímicas foram feitas em solução fisiológica de Ringer, utilizando a técnica de polarização anódica cíclica. Os revestimentos tiveram efeito intenso sobre as densidades de corrente na região passiva, diminuindo a taxa de corrosão, além de aumentar o potencial de quebra da película passiva. Em um trabalho mais recente, os mesmos autores (Balamurugan et al. 2006) verificaram que revestimentos de hidroxiapatita (HA) reforçados com ZrO_2 aplicados sobre o

aço inoxidável 316L pelo método de sol-gel diminuíram o desprendimento de íons metálicos desse material quando imerso em solução fisiológica de Ringer. O comportamento eletroquímico do aço 316L também foi alterado de modo favorável, apresentando maior potencial de quebra da película passiva e maior resistência de polarização quando recoberto com a camada de HA/ZrO₂. Os autores afirmam, no entanto, que nenhum dos dois revestimentos produziram o mesmo efeito quando aplicados isoladamente.

O revestimento da superfície de aço inoxidável 316L para uso em implantes também foi feito pela técnica de sol-gel por Gallardo et al. (2004). O material de revestimento, nesse caso foi SiO₂. Os autores avaliaram o comportamento eletroquímico in vitro de peças revestidas e não revestidas por espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica. Foi realizado ainda um teste in vitro, o qual consistiu na imersão de amostras revestidas em solução simuladora de fluido corpóreo (SBF) para verificar se ocorre formação de estruturas minerais biológicas, como as apatitas, na superfície. A camada de SiO₂ aumentou significativamente a resistência à corrosão do aço inoxidável 316L, porém não apresentou sinais de bioatividade (formação de fases minerais biológicas) no teste de imersão em solução SBF. Os autores indicam, assim, a aplicação desse material em estruturas de fixação temporária, nas quais não é necessária a osseointegração do implante.

Kannan et al. (2003) trabalharam com um outro tipo de revestimento: hidroxiapatita (HA) depositada eletroforeticamente sobre aço inoxidável 316L. Os autores avaliaram o comportamento eletroquímico desse sistema (316L/HA) em solução de Ringer, por meio de curvas de polarização anódica cíclica. Antes da aplicação do revestimento, algumas amostras de aço 316L foram passivadas em solução de ácido sulfúrico. Os resultados mostraram que houve uma sensível melhora na resistência à corrosão por pite do aço 316L passivado em H₂SO₄ e revestido com HA, superior à do aço 316L revestido com HA, mas sem tratamento prévio de passivação. Esse resultado sugere que a resistência à corrosão pode ser devida ao tratamento de passivação em H₂SO₄ e não ao revestimento de hidroxiapatita.

Macionczyk et al. (2001) modificaram a superfície de implantes de aço inoxidável pela deposição de uma camada de tântalo/óxido de tântalo, aplicada por um processo de deposição física de vapor. Esse revestimento tem a capacidade de repassivar em fluidos fisiológicos. A formação de trincas devido à deformação plástica do substrato é “consertada” devido à repassivação da camada interfacial de tântalo, reagindo com o eletrólito para criar óxido ou hidróxido de tântalo. Os produtos dessa reação fecham parcialmente as trincas devido a seu elevado volume específico. Os autores estudaram as características eletroquímicas da interface filme/substrato em solução fisiológica de NaCl 0,9%p, monitorando a variação de densidade de corrente em função da tensão aplicada sobre o filme protetor em um ensaio mecânico de flexão. Verificou-se que há um aumento acentuado no valor de densidade de corrente para um determinado nível de tensão, indicando a quebra da película passiva. No entanto, a densidade de corrente volta a diminuir, em um espaço de tempo curto (por volta de dois minutos), confirmando a capacidade de repassivação do filme em solução fisiológica.

A influência da implantação iônica de silício sobre a resistência à corrosão localizada de diferentes aços inoxidáveis foi estudada por Pérez et al. (2002). Os autores utilizaram amostras de aços inoxidáveis AISI 304, 316L, 317L e 430 imersas em solução de NaCl submetidas a testes de EIE, seguidos por observação em microscópio eletrônico de varredura e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os materiais mais resistentes, ou seja, aqueles com teor mais elevado de molibdênio e que possuem um filme passivo mais estável (316L e 317L) foram menos sensíveis à modificação superficial por implantação iônica.

Nesse trabalho, a técnica escolhida para aplicação de revestimentos protetores foi a deposição física de vapor (PVD). Os revestimentos escolhidos foram o TiN, TiCN e o revestimento de carbono tipo diamante (DLC).

A escolha se baseou nas informações encontradas na literatura em relação às características de resistência ao desgaste e à fadiga, resistência à corrosão e biocompatibilidade desses materiais. A subseção a seguir revisa a literatura sobre

os processos de deposição física de vapor e as propriedades dos revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

3.6.1 Revestimentos por processo de deposição física de vapor (PVD – Physical Vapour Deposition)

Processos PVD são processos de deposição nos quais os átomos ou moléculas de um material são vaporizados de uma fonte sólida ou líquida, transportados na forma de vapor através de um ambiente de plasma condensados sobre um substrato. Podem ser utilizados para depositar filmes de elementos, compostos cerâmicos e também alguns materiais poliméricos tais como policarbonato, poliamidas e poli(metacrilato de metila). A faixa típica de espessura dos depósitos varia de alguns poucos angstroms a milhares de angstroms, com uma taxa de deposição de 10-100Å/s (Mattox 2002). A maior vantagem dos processos PVD é sua grande flexibilidade na seleção de materiais para obter diferentes microestruturas, propriedades e taxas de deposição (Arthur et al. 1982).

Existem diferentes categorias de processos PVD: (a) evaporação a vácuo; (b) deposição de vapor a arco; (c) evaporação a vácuo assistida por plasma ou galvanização iônica (*ion plating*); d) *sputtering*. A principal diferença entre eles é a forma como o material sólido é evaporado.

A evaporação a vácuo é um processo PVD no qual o material originado de uma fonte de vaporização térmica atinge o substrato sem colisão com moléculas gasosas, no espaço entre a fonte e o substrato.

Na deposição de vapor a arco elétrico o vapor a ser depositado é formado a partir do anodo ou catodo de um arco elétrico de baixa tensão-alta corrente DC, em atmosfera gasosa sob baixa pressão. O método mais comum é a evaporação com arco elétrico catódico, em que um arco com alta densidade de corrente se move sobre a superfície de um eletrodo sólido (catodo) causando aquecimento local e vaporização. Nesse processo, certa quantidade de material é ejetada como glóbulos fundidos chamados de “macros” ou macropartículas. Esses glóbulos se depositam no filme de material e criam regiões inchadas, as quais, quando

deslocadas, formam pequenas cavidades. Essa é a principal desvantagem do processo. Esse foi o processo utilizado para a deposição do nitreto de titânio e do carbonitreto de titânio no trabalho aqui apresentado.

No processo de *sputtering*, as espécies em fase vapor são criadas por um processo físico de bombardeio da superfície com íons não reativos (normalmente de gases inertes como o argônio). Esses íons são acelerados por um plasma. O termo plasma se refere a um gás neutro de partículas ionizadas, formado e mantido por campos elétricos com corrente alternada ou contínua. A condição para que um gás possa ser definido como plasma é que a quantidade de cargas positivas seja praticamente igual à de cargas negativas, mantendo sua neutralidade. Isso é conhecido como comportamento coletivo das espécies carregadas eletricamente (Chapman 1980). A configuração mais comum para produção do plasma é conhecida como “*DC diode sputtering*” em que uma tensão negativa DC é aplicada a uma superfície condutora em um gás, formando o plasma, o qual preenche a câmara e íons positivos são acelerados até a superfície. O revestimento DLC testado neste trabalho foi aplicado por um processo de *sputtering* que será mais detalhado na seção 4 (Materiais e Métodos).

No processo *ion plating*, ocorre o bombardeio periódico do material a ser depositado sobre o substrato com partículas energéticas, a fim de modificar e controlar a composição e propriedades do filme. A fonte de material a ser depositado pode ser evaporação, *sputtering*, ablação a laser, erosão etc. As partículas energéticas usadas para o bombardeio são normalmente íons de um gás inerte ou reativo. O processo pode ser conduzido em um ambiente de plasma, onde os íons para o bombardeio são extraídos do próprio plasma ou pode ser feito em um ambiente de vácuo, onde os íons para o bombardeio são formados em uma pistola separada. Essa última configuração é conhecida como deposição assistida por feixe iônico (do inglês *ion beam assisted deposition* - IBAD). O processo mais comum é o baseado no plasma, sendo que o substrato atua como um catodo. A energia térmica fornecida em função do bombardeio iônico promove maior mobilidade dos átomos depositados na superfície, gerando assim

revestimentos com maior densidade, maior aderência, menor tensão interna e maior dureza.

a) Nitreto de Titânio (TiN)

O nitreto de titânio (TiN) pertence à família dos nitretos refratários de metais de transição e exibe propriedades tanto de compostos covalentes como metálicos. Apresenta boa condutividade elétrica e excelente adesão, o que o torna adequado para aplicações em microeletrônica, por exemplo, como barreira de difusão entre substratos de silício e metalizações de alumínio. A importância do TiN reside, sobretudo, em sua alta dureza, aliada à resistência ao desgaste e à corrosão, permitindo seu uso na produção de revestimentos e ferramentas de corte (Purushotam et al. 2003). A resistência à fadiga também pode ser aumentada com os revestimentos PVD de um modo geral, tanto de TiN como de TiCN e DLC (Teoh 2000). Além destas características, o nitreto de titânio apresenta biocompatibilidade intrínseca, sendo, por isto, adequado para uso em implantes ortopédicos. Um exemplo é o revestimento de cabeças de próteses de quadril para melhorar a resistência à fadiga e ao desgaste. Revestimentos duros de implantes dentários e ferramentas cirúrgicas dentais também podem ser de TiN.

No caso de processos PVD, a porosidade é praticamente inevitável. Como consequência, pode ocorrer corrosão localizada nos micro-defeitos do revestimento que chegam até o substrato metálico. Isto pode reduzir a vida útil do filme depositado, especialmente em ambientes industriais agressivos. No entanto, mesmo em ambientes de agressividade mais baixa, como em aplicações biomédicas, esses problemas também devem ser considerados. Elsener et al. (1989 e 1993) mostraram a presença de defeitos como poros, cavidades e estruturas colunares formados durante o processo de deposição. Tais defeitos poderiam favorecer a corrosão localizada do substrato.

Skoric et al. (2004), utilizando microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X, mostraram que a estrutura de uma camada de nitreto de titânio depositada por um processo convencional de deposição física de vapor

possui uma morfologia colunar e orientação preferencial nos planos cristalinos (111). Korhonen (1994) cita que, ao utilizar, para o substrato metálico, potenciais mais baixos e densidade de corrente mais elevada durante o processo de deposição da camada de nitreto de titânio, a taxa de deposição é mais lenta, a estrutura colunar desaparece gradualmente e a orientação preferencial muda para (200) ou (220). Essas alterações significam uma estrutura mais densa e compacta, características que contribuem para melhorar as propriedades de proteção contra corrosão do filme de nitreto de titânio.

Segundo Bellanger e Rameau (1995), estudos termodinâmicos indicaram que o nitreto de titânio não é muito estável em água e pode ser oxidado para um composto mais estável $\text{Ti}(\text{OH})_3$ e, depois, para $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com reação de evolução do hidrogênio. Elsener et al. (1993) identificaram TiO_2 e seus subóxidos e um oxinitreto com Ti em um estado de oxidação entre TiN e TiO_2 . Segundo Milosev et al. (1994), o óxido de titânio recobre parcialmente a superfície em potenciais transpassivos até $1,5V_{\text{ECS}}$ com $\text{pH}=5$. Um comportamento eletroquímico mais nobre seria devido à presença de uma camada enriquecida em nitrogênio.

Parâmetros utilizados no processo de deposição da camada de nitreto de titânio também influenciam seu desempenho protetor contra a corrosão. A densidade de corrente do plasma, por exemplo, pode modificar o grau de cristalização e gerar micro-defeitos no revestimento, tais como micro-vazios ao longo dos contornos de grão em depósitos de TiN (In et al. 1994). A formação de pites seria mais difícil em um depósito denso de TiN e mais fácil com a presença dos micro-vazios ao longo dos contornos de grãos. Um fator importante é a temperatura de deposição. Gröning et al. (1992) verificaram que a resistência à corrosão de um aço recoberto com TiN aumenta com o aumento da temperatura de deposição e um revestimento mais espesso reduz a taxa de corrosão. Devido à temperatura de deposição elevada, Cr e Mo podem difundir para a interface substrato/TiN e mesmo através da própria camada de TiN. Também a formação de óxido na interface é esperada pela difusão do oxigênio a partir do óxido passivo do aço. No trabalho aqui apresentado, entretanto, as variáveis de processo não foram alteradas por se tratar de uma instalação industrial com parâmetros de

processo definidos conforme o cliente. É preciso ressaltar que as deposições foram realizadas gentilmente pela empresa BRASIMET S. A., conforme a disponibilidade de seus equipamentos.

O comportamento eletroquímico de amostras de aço inoxidável AISI 630, utilizado na indústria nuclear, com revestimento de nitreto de titânio foi estudado por Bellanger e Rameau (1995). Os autores utilizaram polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica como métodos de investigação. Os experimentos foram conduzidos em meio radioativo (água usada em uma instalação de reprocessamento de trítio). Os resultados obtidos foram comparados com amostras do mesmo aço sem os depósitos de nitreto de titânio. Os autores verificaram que o potencial de corrosão das amostras recobertas com TiN foi mais nobre no meio sem adição de cloreto, fato atribuído à formação de TiO_2 . Além disso, a corrente de corrosão foi mais baixa e a resistência de transferência de carga mais alta. Foi identificado um comportamento difusivo nas amostras revestidas. Com adição de cloreto no meio de ensaio, o potencial de formação de pites foi mais baixo para as amostras com depósito de TiN, conforme mostrado nas curvas de polarização. Os autores sugeriram que este fato esteja relacionado à corrosão localizada mais intensa nos defeitos da camada superficial de nitreto de titânio.

Liu et al. (2001A) testaram revestimentos PVD de TiN em multicamadas para aumentar a resistência à corrosão de aço carbono. Segundo os autores, o uso de multicamadas melhorou a resistência à corrosão do substrato em relação aos revestimentos PVD aplicados em monocamadas porque (1) aumentou a espessura do filme, reduzindo a possibilidade da presença de defeitos que cheguem até o substrato metálico (poros, por exemplo); (2) os contornos de grãos descontínuos na estrutura colunar reduzem a formação de poros e (3) intercamadas alternadas de diferentes composições e comportamento elétrico podem redirecionar o fluxo de corrente entre o substrato e o revestimento (isso depende das fases presentes e de seus potenciais eletroquímicos).

Chenglong et al. (2005) estudaram a resistência à corrosão e a hemocompatibilidade do aço inoxidável cirúrgico AISI 316L com revestimento

multicamada de Ti/TiN por um processo PVD, em que a última camada era de nitreto de titânio. Como comparação, o revestimento de TiN monocamada também foi aplicado. Os resultados indicaram que o revestimento multicamada proporcionou maior resistência à corrosão localizada e melhor hemocompatibilidade em comparação ao revestimento de TiN monocamada. Esse comportamento foi atribuído à diminuição da porosidade e dos defeitos superficiais do filme no caso do revestimento multicamada Ti/TiN.

Liu et al. (2003) avaliaram o desempenho tribológico e eletroquímico de revestimentos PVD de nitreto de titânio sobre as cabeças de fêmur de próteses de Ti-6Al-4V. As características de corrosão foram avaliadas em solução 0,5M de NaCl por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. O revestimento apresentou falha de adesão após ser submetido a 50.000 ciclos de impacto. A falha foi atribuída à deformação plástica do substrato de Ti-6Al-4V, a qual não pôde ser acomodada pelo filme de TiN, causando a formação de redes de trincas. A taxa de corrosão foi reduzida aproximadamente em duas ordens de grandeza com a presença da camada de nitreto de titânio, a qual também elevou a resistência à corrosão por pite. Com o uso da espectroscopia de impedância eletroquímica os autores propuseram um circuito elétrico equivalente para modelar o comportamento eletroquímico das amostras com revestimento de TiN. Esse circuito é mostrado na Figura 3.6.1.

Figura 3.6.1. Circuito elétrico equivalente para sistema Ti-6Al-4V/TiN proposto por Liu et al. (2003).

Os parâmetros do circuito são R_e (resistência do eletrólito), R_p (resistência de poro), C_c (capacitância do revestimento), R_s (resistência do substrato) e C_s (capacitância do substrato). Segundo os autores, até o segundo dia de imersão, o

comportamento eletroquímico é devido somente à resposta do revestimento de TiN. Com o aumento do tempo de imersão, a capacitância do revestimento aumenta como resultado da maior área exposta do filme. Para períodos de imersão de 15 dias, não houve variação significativa nos valores de R_p e R_s , sugerindo que tanto o filme de TiN quanto o substrato de Ti-6Al-4V estavam estáveis, sem desenvolvimento de pites. Esse fato foi confirmado por espectroscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que o filme de nitreto de titânio pode ser usado para melhorar as propriedades de desgaste e corrosão das próteses de fêmur de Ti-6Al-4V. Entretanto, as falhas de adesão após testes de impacto confirmam a necessidade de desenvolver revestimentos com melhor capacidade de acomodar a deformação plástica do substrato.

Paschoal et al. (2003) investigaram as características de biocompatibilidade e corrosão de diferentes biomateriais metálicos recobertos com TiN. Os materiais testados foram aço inoxidável ASTM F-138, titânio puro, liga de Ti-6Al-4V e liga de cobalto-cromo. O revestimento de nitreto de titânio foi depositado por processo PVD, tendo uma espessura de 2,2 μm , aproximadamente. A biocompatibilidade foi avaliada por meio de testes de citotoxicidade, de irritação dérmica (em coelhos) e toxicidade sistêmica (reação de ratos ao fluido injetado). Os testes eletroquímicos foram realizados em solução aquosa de NaCl 0,9%p, com adição de 10% de soro bovino, a 36°C. As curvas de polarização potenciodinâmica indicaram maior resistência à corrosão para as amostras de aço inoxidável e liga de cobalto-cromo com revestimento em relação aos materiais não revestidos. Para o titânio e a liga Ti-6Al-4V não houve variação significativa da resistência à corrosão com a deposição do revestimento de nitreto de titânio. Em relação à biocompatibilidade do revestimento, os testes biológicos realizados não indicaram nenhum efeito adverso devido à lixiviação de íons a partir do nitreto de titânio.

A biocompatibilidade de revestimentos de nitreto de titânio sobre Ti-6Al-4V e Ti-5Al-2,5Fe foi investigada por Bordji et al. (1996). As técnicas de aplicação da camada de TiN foram duas: tratamento por difusão de plasma (PDT) e deposição química de vapor assistida por plasma (PACVD). Esses processos podem ser alternativas aos processos PVD. Os resultados dos testes de biocompatibilidade

mostraram que a liga Ti-5Al-2,5Fe teve uma resposta biológica similar à da liga Ti-6Al-4V após o tratamento de nitretação: a viabilidade e a proliferação celular foram reduzidas. Entretanto, a capacidade de síntese de proteínas e os osteoblastos não foram afetados.

Park et al. (2003) avaliaram a biocompatibilidade *in vitro* por meio do teste de citotoxicidade especificado pela norma ISO10993-5 e a resistência à corrosão de um revestimento de nitreto de titânio aplicado sobre instrumentos cirúrgicos de aço inoxidável pelo processo de deposição química de vapor assistida por plasma (PACVD). Os resultados mostraram que o filme de TiN não apresentou citotoxicidade e diminuiu a taxa de corrosão do aço inoxidável.

Paschoal (1998) estudou a resistência à corrosão de diferentes biomateriais revestidos com nitreto de titânio em meio fisiológico. O autor utilizou curvas de polarização potenciodinâmica, as quais foram obtidas em eletrólito composto por soro bovino diluído com soro fisiológico, a 37°C. Os materiais testados foram aço inoxidável tipo ASTM F-138, liga de cobalto-cromo, titânio e liga Ti-6Al-4V em duas condições superficiais distintas: com revestimento e sem revestimento de TiN. O revestimento foi obtido por processos de deposição física de vapor. A presença do revestimento foi efetiva para proteger o aço ASTM F-138 e a liga cobalto-cromo contra a corrosão, porém não alterou significativamente a resistência à corrosão do titânio e da liga Ti-6Al-4V.

Rocha et al. (2004) investigaram o comportamento de corrosão de filmes finos de TiN sobre o aço rápido AISI M2. Os autores avaliaram filmes de diferentes teores de nitrogênio e, conseqüentemente, com diferentes estruturas. Foi verificado que, quanto mais densa a estrutura, o que foi equivalente a teores mais elevados de nitrogênio, maior a resistência à corrosão. Esse comportamento foi atribuído ao fato de que a estrutura colunar típica dos filmes de TiN se torna mais densa com um aumento do teor de nitrogênio, dificultando a difusão de espécies agressivas até o substrato metálico.

A bioatividade de implantes de titânio revestidos com TiN foi estudada por Piscanec et al. (2004). O estudo foi motivado pela observação de ilhas de fases de fosfato de cálcio formadas espontaneamente sob condições fisiológicas sobre a

superfície de próteses de quadril de titânio recobertas com TiN. Isso indica um grau de bioatividade *in vivo* do TiN, ainda não relatado, o qual poderia ser de extrema importância no processo de osseointegração de implantes recobertos com esse material. Os autores utilizaram a técnica de XPS para investigar o estado de oxidação da camada de TiN sobre os implantes. Os dados revelaram a presença de uma fase TiO_xN_y . Foi proposto que os íons Ca^{2+} são adsorvidos espontaneamente sobre a superfície dessa fase de oxinitreto (TiO_xN_y). Desde que esse processo de adsorção dá início à nucleação de uma fase de fosfato de cálcio, os autores concluíram que as fases de TiO_xN_y podem ser sítios preferenciais para o crescimento heterogêneo de material ósseo sob condições fisiológicas.

Por outro lado, Turkan et al. (2006) não identificaram bioatividade em depósitos de TiN sobre uma liga CoCrMo. Os autores, utilizando espectroscopia de absorção atômica, identificaram a presença de compostos de fósforo e cálcio sobre a liga sem revestimento, porém não sobre a liga com revestimento de TiN, após imersão em solução simuladora de fluido fisiológico. No entanto, o desprendimento de íons metálicos potencialmente tóxicos de cromo e cobalto do substrato metálico foi reduzido com a presença da camada de TiN. Esse fato deve estar relacionado à estrutura densa do revestimento, em cuja superfície não foram identificados poros por microscopia eletrônica de varredura.

Ibrahim et al. (2002) investigaram a resistência à corrosão de um aço inoxidável 304 revestido com diferentes nitretos, em ambientes aquosos. As camadas de nitretos avaliadas foram TiN, (TiAl)N e CrN, depositadas por processo de deposição física de vapor. O comportamento eletroquímico foi avaliado por curvas de polarização potenciodinâmica e por polarização cíclica. Os revestimentos aumentaram significativamente a resistência à corrosão do aço inoxidável, porém mostraram susceptibilidade à corrosão localizada, devido à presença de defeitos microestruturais como poros. Os autores também chamam a atenção para a corrosão galvânica entre o revestimento e o substrato.

Shieu et al. (1997) avaliaram a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304 com revestimento de nitreto de titânio aplicado pelo processo de galvanização

iônica (*ion plating*). A falha da capacidade protetora do revestimento foi associada com o nível de tensões residuais no filme. Essa característica, por sua vez, está relacionada à presença de defeitos superficiais tais como micro-trincas que representam sítios preferenciais para o ataque corrosivo do substrato.

Também o comportamento de resistência ao desgaste associada à corrosão é influenciado pelo nível de tensões residuais no filme de nitreto de titânio (Rossi et al. 1999). O nível de tensões afeta a adesão do filme ao substrato e, conseqüentemente, sua capacidade de proteção contra corrosão.

A caracterização estrutural de revestimentos de nitreto (TiN, CrN) por XPS foi feita por Bertóti (2002). O desempenho desses revestimentos é dependente de suas propriedades mecânicas e também de sua composição química e estrutura cristalina, assim como da natureza e quantidade de impurezas. Em aplicações biomédicas, essas informações podem ser de extrema utilidade para melhorar o desempenho dos revestimentos de TiN. A técnica de XPS reflete as interações químicas em escala atômica (entre átomos vizinhos), fornecendo informações confiáveis sobre a estrutura de revestimentos amorfos ou nanocristalinos.

Liu et al. (1995) utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterizar revestimentos de nitreto de titânio aplicados por processo PVD sobre substratos de aço inoxidável AISI 316 e aço doce. Os testes foram conduzidos em solução de NaCl 3%p. Para o sistema aço 316/TiN, os diagramas de Nyquist indicaram uma resposta quase puramente capacitiva durante o período de imersão avaliado. Entretanto, com 500 horas de imersão, um pequeno semicírculo se desenvolveu, sugerindo o início do processo de corrosão. Os diagramas de Bode - ângulo de fase confirmaram essas características, apresentando valores de ângulo de fase próximos de -90° para períodos curtos de imersão, sendo que esse valor diminuiu acentuadamente para períodos mais longos, indicando o início do processo de corrosão. No caso do sistema aço doce/TiN, a resposta de impedância foi típica de uma superfície inerte, mas porosa, sobre um substrato ativo. Os autores sugerem que a corrosão para esse sistema foi dominada pelos defeitos pré-existentes na camada de TiN (poros), permitindo a penetração do eletrólito até o substrato metálico e subsequente formação de células galvânicas.

O desempenho do revestimento pode ser melhorado pelo controle de alguns parâmetros do processo PVD, como taxa de evaporação, temperatura e tempo de deposição, além do pré-tratamento superficial da amostra. Esses fatores influenciam no nível de porosidade, espessura, tensões residuais e compactação do revestimento.

As características eletroquímicas de revestimentos de TiN e TiAlN sobre um aço cementado tipo SB40-P40 foram investigadas por Souto e Alanyali (2000). Os revestimentos foram produzidos por processo PVD. Os testes eletroquímicos foram realizados em solução de NaCl 3%p, naturalmente aerada, a temperatura ambiente. As técnicas utilizadas foram polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As curvas de polarização indicaram que o aço com revestimento de TiN teve sua resistência à corrosão aumentada. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica evidenciaram que os revestimentos de TiN e TiAlN não são muito densos e apresentam defeitos. Desse modo, o eletrólito penetra em direção ao substrato, deteriorando o sistema com o aumento do tempo de imersão. O mecanismo proposto pelos autores para a falha das amostras revestidas é o de corrosão localizada. Para evitar esse problema, deve-se aperfeiçoar o processo de revestimento de modo a minimizar a existência de micro-defeitos na camada depositada.

Braic et al. (2006) verificaram que houve um aumento da biocompatibilidade das ligas Ti5Al2.5Fe e CoCrMo, representada por um aumento da viabilidade de hepatócitos, após deposição de revestimentos de TiN, TiAlN e TiN/TiAlN por processo PVD. Esse aumento foi mais significativo no caso da liga CoCrMo. Os autores mostraram, ainda, que houve um aumento da resistência à corrosão de ambas as ligas após a aplicação dos revestimentos.

Li et al. (2003) propuseram um mecanismo de corrosão para um substrato metálico de aço inoxidável martensítico com revestimento de nitreto de titânio aplicado por processo PVD. Esse mecanismo estaria relacionado à estrutura colunar do revestimento com defeitos superficiais (poros e micro-cavidades) inerentes ao método PVD. O filme de TiN é inerte e não participa do processo de corrosão. Nesse caso, os defeitos representam o único meio de acesso dos

agentes corrosivos ao substrato, sendo o principal fator que determina a resistência à corrosão do revestimento. Ocorreu corrosão por pite do substrato nesses locais. As micro-cavidades agiram como células oclusas, tendo efeitos catalíticos sobre o processo de corrosão do metal.

Yilbas et al. (1995) verificaram que a corrosão de Ti-6Al-4V com revestimento de TiN aplicado por processo PVD ocorre devido à formação de pites em defeitos da camada de TiN tais como trincas e micro-cavidades.

Do mesmo modo, Yang et al. (2005) atribuíram o processo de falha de um revestimento PVD de TiN sobre a liga cirúrgica NiTi à presença de micro-cavidades e macropartículas na superfície do revestimento. No início do período de imersão, o revestimento oferece boa proteção contra a corrosão. Com o aumento do tempo de imersão, no entanto, a solução penetra em direção à interface metal/revestimento através das micro-cavidades e macropartículas, levando à diminuição da capacidade protetora do revestimento.

Hübler et al. (2001) avaliaram a proteção contra corrosão e desgaste de implantes de fêmur de aço inoxidável 316L pela deposição de filmes finos. Um dos revestimentos testados foi o TiN depositado por um processo PVD (*DC magnetron sputtering*). Os resultados de resistência ao desgaste e à corrosão indicaram que os revestimentos de TiN são candidatos para aplicação como camada protetora sobre implantes de fêmur de aço 316L.

Outra aplicação biomédica de revestimento de nitreto de titânio é encontrada no trabalho de Starosvetski e Gotman (2001). Esses autores avaliaram o comportamento de corrosão de uma liga de memória de forma Ni-Ti, revestida com nitreto de titânio, produzido por um processo chamado PIRAC (*powder immersion reactive assisted coating*). Foi utilizada a solução fisiológica de Ringer como eletrólito. A liga sem tratamento se mostrou susceptível à corrosão por pite e foram encontrados íons de Ni e Ti na solução de Ringer, após 400h de imersão. Após a deposição do filme de TiN, houve queda nos valores de densidade de corrente de corrosão e não foram encontrados traços de íons de Ni e Ti na solução.

Puchi-Cabrera et al. (2004) mostraram que as propriedades de fadiga do aço inoxidável AISI 316L foram significativamente melhoradas com a aplicação de um revestimento de TiN por processo PVD. Tanto a vida em fadiga como o limite de resistência à fadiga foram mais elevados para o aço revestido. Os autores atribuíram esse fato à presença de tensões residuais compressivas no filme de nitreto de titânio. Godse e Santhanam (1996) também citam o elevado grau de tensões residuais compressivas como uma característica dos filmes PVD de TiN.

Um outro trabalho sobre esforços cíclicos em revestimentos de nitreto de titânio aplicado por processo PVD sobre aços inoxidáveis foi desenvolvido por Cairney et al. (2004). O objetivo dos autores foi investigar o mecanismo responsável pela falha do revestimento. Verificou-se, utilizando microscopia eletrônica de varredura, que a falha ocorreu nos contornos de grãos colunares do TiN sob ação da carga cíclica.

Vadiraj e Kamaraj (2006) mostraram que o uso de revestimento PVD de TiN sobre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb aumentou a resistência à fadiga e ao atrito em relação aos mesmos substratos não revestidos.

b) Carbonitreto de Titânio (TiCN)

Com características mecânicas e de biocompatibilidade similares às do nitreto de titânio, o TiCN é outro tipo de revestimento depositado por processos PVD que pode ter aplicações biomédicas. Sua estrutura é, normalmente, caracterizada por multicamadas, com diferentes relações entre carbono e nitrogênio, o que aumenta a tenacidade à fratura (Mattox 1995). Em relação ao nitreto de titânio, testes de nanoindentação mostraram que camadas de TiCN apresentam dureza mais elevada, o que pode aumentar a resistência à fadiga e ao desgaste (Fang et al. 2004).

Estudos cristalográficos de Schneider et al. (1995) mostraram que, em revestimentos estequiométricos de TiCN produzidos por processo PVD, apenas a fase TiN está presente. Morfologicamente, a estrutura é densa e colunar. Quanto maior o teor de carbono, maior a tendência de formação de vazios, o que pode

influenciar a resistência à corrosão. Na literatura, há poucas informações sobre o comportamento frente à corrosão de implantes recobertos com este material, em soluções que simulam fluidos fisiológicos ou mesmo sobre sua biocompatibilidade (Hollstein e Louda 1999). Existem trabalhos acerca de sua resistência à corrosão (Feng et al. 2003, Surviliene et al. 2004, Precht et al. 1996). O enfoque, no entanto, é voltado para aplicações industriais como ferramentas, por exemplo. O potencial de uso de filmes de TiCN sobre a superfície de materiais metálicos usados como implantes e a escassez de informações sobre seu comportamento em meios fisiológicos motivaram sua escolha para investigação neste trabalho.

Hollstein e Louda (1999) estudaram revestimentos biocompatíveis de TiAlN e TiCN depositados por processos PVD sobre aço inoxidável. O enfoque do trabalho foi no uso desses revestimentos para proteção de instrumentos cirúrgicos contra oxidação decorrente de repetidas operações de esterilização e também na diminuição do brilho desses instrumentos, o que pode atrapalhar a visão do cirurgião durante uma incisão. Uma camada intermediária de nióbio também foi adicionada entre o substrato de aço inoxidável e o revestimento PVD para melhorar a resistência à corrosão. Outra característica avaliada foi a difusão de níquel através dos revestimentos, elemento que pode causar reações alérgicas. Tanto o revestimento de TiAlN como o de TiCN apresentaram desempenho satisfatório em relação a suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade, confirmando a possibilidade de uso em escala comercial como revestimentos de instrumentos cirúrgicos.

Constable et al. (1999) estudaram revestimentos duros depositados por processo PVD por microscopia Raman. O trabalho descreve os modos de vibração das moléculas de revestimentos de TiN, ZrN, TiAlN, TiZrN e TiCN. Não é o escopo desse trabalho de doutorado pormenorizar as características espectroscópicas dos revestimentos. Entretanto, é importante conhecer o uso da espectroscopia Raman como técnica de caracterização dos revestimentos duros depositados por processos PVD.

Os efeitos de revestimentos PVD sobre a resistência à corrosão de aço inoxidável 304 foram investigados por Feng et al. (2003). Os autores avaliaram

filmes de TiCN, CrN e DLC (revestimento de carbono tipo diamante), em soluções aquosas de NaCl, HCl e H₂SO₄. As técnicas utilizadas foram perda de massa e polarização anódica. Os resultados indicaram que os três tipos de revestimentos foram efetivos para diminuir a taxa de corrosão do aço 304, nos eletrólitos testados. O melhor desempenho foi apresentado pelo revestimento DLC.

As propriedades de proteção de revestimentos compósitos de carbonitreto de titânio-cromo sobre um aço contendo 94%p de ferro foram estudadas por Survilene et al. (2004). Os autores utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica, curvas de polarização anódica e névoa salina para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos, em soluções de H₂SO₄ e Na₂SO₄. Nesse trabalho, é interessante observar os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os diagramas de Nyquist indicaram que um aumento do teor de TiCN no filme provocou um aumento de sua capacidade protetora, diminuindo a deterioração do sistema aço/revestimento. A corrosão do sistema é discutida em termos de defeitos no revestimento, os quais são parcialmente bloqueados nos primeiros dias de imersão e, após 6 dias, ocorre uma diminuição no valor de ângulo de fase do diagrama de Bode e deslocamento da constante de tempo para frequências mais elevadas. Isso sugere que ocorre deterioração na interface revestimento/metal.

Donnelly et al. (2000) compararam as propriedades mecânicas e tribológicas de revestimentos PVD de TiCN e TiN. Os resultados indicaram que os revestimentos de TiCN apresentam maior dureza que o TiN para espessuras maiores que 2,0 µm. Além disso, os autores mostraram o coeficiente de atrito do TiCN é mais baixo e a resistência ao desgaste é superior ao TiN.

Precht et al. (1996) estudaram as propriedades mecânicas e estruturais e a resistência à corrosão de revestimentos de TiC_xN_{1-x} depositados por processos PVD sobre aço rápido. Foram avaliados revestimentos de TiC, TiCN e TiN, em solução de ácido fosfórico. A caracterização eletroquímica foi realizada por meio de curvas de polarização. A presença dos revestimentos aumentou a resistência à corrosão do substrato metálico. Houve variação, no entanto, entre a capacidade de proteção de cada um dos tipos de filme aplicados. Os autores discutem essas

diferenças em termos de defeitos na superfície dos filmes, decorrentes do processo de fabricação.

A caracterização mecânica, estrutural, química e de resistência à corrosão de revestimentos de TiCN depositados por processo PVD sobre aço rápido e aço médio carbono foi realizada por Senna et al. (1997). O comportamento eletroquímico foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica em solução 0,5M de Na₂SO₄. Os autores mostram diagramas de Nyquist, nos quais a resistência à corrosão (o raio do semicírculo do arco capacitivo) diminui com o aumento do teor de carbono no revestimento de TiCN. Como a camada de revestimento é considerada quimicamente inerte, isso significaria que devem existir trincas e poros através dos quais o eletrólito penetraria, atacando o substrato. Esses defeitos seriam conseqüências da elevada dureza e tensões residuais com o aumento do teor de carbono. Com o aumento do tempo de imersão, os sinais de degradação são ainda mais evidentes nos diagramas de Nyquist, com uma diminuição ainda maior do raio do arco capacitivo. A superfície do revestimento apresentava pites, trincas e óxidos de titânio e de ferro, identificados pela técnica de EDS.

Polcar et al. (2006) investigaram os mecanismos de desgaste de filmes de TiCN sobre um aço austenítico a temperaturas elevadas. Os autores concentraram o foco de sua investigação em uma das principais qualidades dos revestimentos PVD de TiCN, ou seja, no aumento da resistência ao desgaste de superfícies metálicas utilizadas como ferramentas, aplicação em que a peça é submetida a temperaturas elevadas devido a esforços de atrito. Mesmo quando se considera uma aplicação como revestimento sobre próteses ortopédicas, em que a temperatura não é um fator crítico, as informações obtidas por Polcar et al. são importantes, pois o mecanismo de desgaste do filme de TiCN foi também avaliado a temperatura ambiente. Os autores mostraram que a falha por desgaste, em temperaturas inferiores a 200°C, não ocorre por delaminação do revestimento, mas sim por deformação plástica.

Liskiewicz et al. (2005) investigaram o comportamento de fadiga associada a condições cíclicas de atrito contra esferas de alumina em revestimentos PVD de

TiCN, TiC e TiN. O mecanismo de falha do revestimento de TiCN foi atribuído a um desgaste progressivo acelerado pelo trincamento durante o ensaio de atrito.

c) Revestimentos de carbono tipo diamante (DLC – diamond like carbon coatings)

Revestimentos de carbono tipo diamante (DLC) também são caracterizados por inércia química, resistência ao desgaste e à corrosão (Sheeja et al. 2004). Couvrat et al. (1995), por exemplo, verificaram que a aplicação de um revestimento DLC por processo de deposição química de vapor (CVD) sobre o aço inoxidável AISI 316L aumentou a resistência à corrosão localizada em solução fisiológica.

Os revestimentos DLC parecem ser materiais adequados para uso como filmes protetores em implantes. Desde o início da década de noventa existem estudos apontando para esta possibilidade. Embora possam ser encontrados trabalhos sobre a biocompatibilidade desse tipo de revestimento na literatura (Grill 2003; Cui e Li 2000), a quantidade de estudos sobre seu comportamento de corrosão em meios que simulam fluidos fisiológicos é escassa. Em razão disso, os filmes de DLC foram escolhidos como um dos revestimentos a serem avaliados neste trabalho.

A possibilidade de uso de revestimentos de carbono tipo diamante (DLC) para aplicações ortopédicas foi avaliada por Sheeja et al. (2004). O estudo foi conduzido com ligas de Co-Cr-Mo revestidas com DLC aplicado pela técnica FCVA (*filtered cathodic vacuum arc*), a qual produz revestimentos amorfos com superfície suave. Foram realizados testes de biocompatibilidade, dureza, desgaste, além da observação morfológica por microscopia de força atômica. Os resultados mostraram que o material revestido com DLC apresentou menor desgaste em relação à liga não revestida, sendo um indicativo importante de que o DLC pode ser utilizado em aplicações ortopédicas. Além disso, o material revestido apresentou maior dureza e melhor biocompatibilidade (provocou menos mortalidade celular) que o não revestido.

Em outro trabalho, o mesmo grupo (Sheeja et al. 2005) estudou a influência do revestimento DLC sobre o comportamento de desgaste do par Co-Cr-Mo/PEUAPM (polietileno de ultra alto peso molecular). O enfoque do trabalho é no uso desses materiais em próteses totais de quadril. Os autores verificaram que o desempenho do par só foi satisfatório, ou seja, diminuindo o coeficiente de atrito e aumentando a resistência ao desgaste, quando ambas as superfícies (da liga Co-Cr-Mo e do polietileno) foram recobertas com um filme DLC com alta dureza, baixa rugosidade e pequeno nível de tensões residuais.

Grill (2003) publicou uma revisão sobre os revestimentos de carbono tipo diamante como materiais biocompatíveis. O autor descreve as características de biocompatibilidade desse material, bem como suas propriedades de resistência ao desgaste e adesão. São citados diversos trabalhos, nos quais o revestimento de DLC melhora a biocompatibilidade do implante metálico e sua resistência ao desgaste. Segundo o autor, a adesão da camada de DLC ao substrato metálico é um fator primordial para que o revestimento tenha um desempenho satisfatório. Um modo de melhorar a adesão entre o filme de DLC e a superfície metálica é pelo uso de camadas intermediárias como tântalo, silício ou cromo e também pelo ajuste dos parâmetros do processo de deposição. Em consequência dessas propriedades, há uma grande possibilidade de aplicações na área biomédica para os revestimentos de carbono tipo diamante. Alguns exemplos são em implantes metálicos, ortopédicos e coronários, sobre produtos médicos poliméricos como sondas, cateteres e lentes de contato para aumentar a rigidez e a atividade antibacteriana.

Cui e Li (2000) publicaram um outro trabalho de revisão sobre a biocompatibilidade de revestimentos de carbono tipo diamante. O artigo traz informações sobre estrutura dos filmes de DLC, alguns exemplos sobre os diversos métodos de aplicação existentes, aplicações na área médica e biocompatibilidade. Propriedades como alta dureza, baixo coeficiente de atrito, inércia química, elevada resistividade elétrica, transparência ótica e impermeabilidade os tornam materiais atraentes para o campo biomédico. Além disso, apresentam alta biocompatibilidade, pois só possuem os elementos

carbono, hidrogênio e nitrogênio, os quais são biologicamente compatíveis, em sua estrutura química.

O comportamento frente à corrosão de uma liga Co₂₈Cr₆Mo revestida com DLC foi estudado por Reisel et al. (2004). Foram realizados testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,89%p, tanto para a liga revestida como para a liga não revestida. Duas diferentes espessuras de revestimento foram testadas, 0,8μm e 2,7μm. O revestimento foi produzido pela técnica de deposição de plasma. Além dos ensaios eletroquímicos, os autores também caracterizaram a microestrutura por espectroscopia Raman e mediram a dureza dos filmes de DLC, obtendo maior dureza para o revestimento mais fino. Os resultados indicaram que os filmes de DLC de ambas as espessuras aumentaram significativamente o potencial de quebra da película passiva da liga de Co₂₈Cr₆Mo. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que para a espessura de 2,7μm a camada de DLC apresenta menor quantidade de defeitos, após o teste de polarização do que a camada mais fina de 0,8μm. É importante salientar, no entanto, que um aumento ainda maior da espessura de revestimento provavelmente não traria efeitos benéficos adicionais. Pelo contrário, poderia ser prejudicial ao introduzir maior nível de tensões residuais, além de reduzir a aderência.

Zeng et al. (2003) estudaram as características eletroquímicas de filmes de DLC por impedância eletroquímica. Os autores avaliaram o revestimento de DLC para aplicações eletroquímicas (como em semicondutores e dielétricos) e não biomédicas. Entretanto, é interessante mencionar esta referência devido ao uso da espectroscopia de impedância eletroquímica como técnica de caracterização do comportamento eletroquímico do sistema substrato/DLC. No caso, o material do substrato foi silício. Os testes foram realizados em solução de 0,5M de H₂SO₄. A estrutura do revestimento foi investigada por espectroscopia Raman. O DLC consiste de uma mistura de ligações sp³ e sp², e existem várias estruturas diferentes. Assim, o formato e as posições dos picos nos espectros Raman podem ser diferentes, daí o uso dessa técnica para analisar a microestrutura do revestimento DLC. Em relação aos resultados de espectroscopia de impedância

eletroquímica, os diagramas de Nyquist indicaram que houve um aumento significativo da resistência à corrosão do substrato de silício devido à presença do filme de DLC. Houve aumento da resistência de polarização e diminuição da capacitância do sistema silício/DLC em relação ao silício não revestido.

Reuter et al. (2006) testaram a resistência ao desgaste de revestimentos DLC com diferentes teores de ligações sp^3 . Esse parâmetro foi obtido por espectroscopia Raman. Foi verificado que os revestimentos com teores mais baixos (1-2%) ou mais altos (~70%) de ligações sp^3 apresentaram as menores taxas de desgaste. Um teor alto de ligações sp^3 significa um revestimento de dureza elevada, enquanto aqueles revestimentos com os teores mais baixos são os mais macios. No caso dos revestimentos mais macios, os autores atribuíram a boa resistência ao desgaste à presença de dopantes metálicos na camada DLC, que agem como uma intercamada entre o substrato metálico e o revestimento, melhorando sua adesão.

O mecanismo de formação de pites em níquel com revestimento DLC, produzido por um método de implantação iônica, foi estudado por Lillard et al. (1997). Segundo os autores, em soluções contendo íons Cl^- , a quebra ocorre em micro-defeitos (poros) presentes no filme, os quais são inerentes ao processo de deposição. Esses defeitos expõem o substrato metálico à solução. A dissolução de Ni e a redução do oxigênio podem ocorrer simultaneamente. Porém, como a difusão é restrita pelas dimensões do poro, a concentração de oxigênio diminui. Para manter a neutralidade de cargas, íons Cl^- da solução migram para o poro, diminuindo o potencial de pite do níquel.

Morshed et al. (2003A) avaliaram os efeitos de um tratamento superficial sobre a adesão de filme de DLC depositado em substrato de aço inoxidável 316L, para aplicações ortopédicas. Entre os fatores que influenciam a adesão do revestimento ao substrato estão nível de tensões no filme, contaminação e ligação química entre o filme e o substrato, propriedades físicas e rugosidade do substrato. O tratamento superficial do substrato de aço 316L foi o bombardeamento com um feixe neutro de argônio. Estudos realizados por espectroscopia de infravermelho revelaram que a composição do filme de óxido do

aço é dependente do tempo e intensidade de bombardeamento do feixe de argônio. A utilização de espectroscopia Raman permitiu acompanhar as mudanças estruturais decorrentes do tratamento superficial com feixe de argônio em função de mudanças na razão entre as ligações sp^3 e sp^2 . Os autores mediram a adesão por dois métodos: Rockwell C e arrancamento (*pull-off test*). Os resultados mostraram que o tratamento superficial aumentou a adesão do filme de DLC ao substrato de aço inoxidável 316L. Em outro trabalho (Morshed et al. 2003B), esses autores avaliaram a relação entre tensão e adesão do mesmo tipo de revestimento sobre aço inoxidável 316L cirúrgico, bem como sua estrutura. Quanto maior a tensão residual na camada de DLC, menor sua adesão ao substrato.

Os mesmos autores (Morshed et al. 2003C) publicaram um outro artigo sobre pré-tratamentos para aumentar a adesão de revestimentos DLC em biomateriais metálicos (aço inoxidável 316L, ligas de cobalto-cromo e Ti-6Al-4V). O pré-tratamento superficial incluiu o ataque da superfície das ligas metálicas por feixe iônico de argônio por tempos diferentes. Independentemente do tipo de material do substrato, verificou-se que existe um tempo ótimo de ataque. Os autores correlacionaram, ainda, a qualidade da adesão do filme ao substrato com a estrutura química do filme. Essa estrutura foi analisada por espectroscopia Raman. Segundo os autores, um filme com elevado teor de ligações sp^3 possui mais tensões internas e, conseqüentemente, menor adesão.

A biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo* de implantes de aço inoxidável austenítico revestidos com filme de DLC foi investigada por Dowling et al. (1997). O teste *in vitro* foi feito por estudos mutagênicos e adesão celular (fibroblastos humanos), enquanto o teste *in vivo* foi feito em ovelhas, com a introdução de cilindros de aço 316L revestidos com DLC no osso cortical e no tecido muscular desses animais. Em ambos os testes, os implantes tiveram resposta não tóxica, indicando sua biocompatibilidade. Além disso, a realização de um ensaio para verificação da resistência ao desgaste das peças revestidas mostrou um nível de desgaste significativamente mais baixo em relação a peças sem revestimento de DLC.

Rodil et al. (2001) estudaram a biocompatibilidade de filmes de carbono sobre aço inoxidável 316L usando testes *in vitro*. Foram testados filmes de carbono amorfo (também chamado DLC), de nitreto de carbono amorfo (a-CN) e carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e também de titânio. Os testes *in vitro* foram conduzidos com linhas de cultura de células de osteoblastos humanos e fibroblastos. Os melhores resultados de adesão e proliferação dos osteoblastos (células formadoras de material ósseo) foram obtidos para o revestimento de carbono amorfo (DLC).

Kim et al. (2005) avaliaram o comportamento eletroquímico de filmes DLC com incorporação de silício sobre o aço inoxidável 316L. Diferentes potenciais do substrato metálico foram utilizados nos processos de deposição das camadas. Os resultados indicaram que a incorporação de silício e potenciais mais altos aplicados ao substrato metálico resultaram em maior resistência à corrosão e menor porosidade. Além disso, diminuíram a área delaminada de revestimento e sua absorção de água. Zeng et al. (2002), trabalhando com filmes DLC depositados sobre silício, também demonstraram o efeito positivo que a ausência de poros tem sobre a resistência à corrosão do substrato.

Dahm e Dearnley (2005) submeteram revestimentos DLC e de TiN aplicados por processos PVD sobre um aço inoxidável austenítico a abrasão para simular danos durante aplicação em próteses ortopédicas. Testes de corrosão por polarização cíclica em solução fisiológica a 37°C nas amostras danificadas por abrasão mostraram que a corrosão do substrato metálico pode ser mais intensa nas amostras revestidas, dependendo do processo de aplicação. Esse fato deve ser levado em conta para o uso prolongado desses revestimentos em aplicações biomédicas.

3.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – Modelamento com Circuitos Elétricos Equivalentes

Os resultados obtidos com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) podem ser modelados e interpretados com circuitos elétricos

equivalentes, representando as características físicas e elétricas da interface eletroquímica. O comportamento eletroquímico de metais recobertos com revestimentos orgânicos ou inorgânicos é extensivamente estudado na literatura com o auxílio de circuitos elétricos equivalentes para modelamento dos dados obtidos com EIE. Matematicamente, existe um grande número de circuitos elétricos equivalentes com a mesma impedância para toda a faixa de frequências investigada. Esses circuitos são conhecidos como circuitos idênticos, ambíguos ou degenerados (Fletcher 1994). Alguns trabalhos têm como objetivo realizar uma distinção entre esses circuitos (Silverman 1991; Berthier et al. 2001). Por exemplo, Berthier et al. (2001) utilizaram um método teórico para distinguir entre circuitos que apresentam a mesma impedância e contêm elementos de fase constante (CPEs). Independentemente das particularidades de um sistema eletroquímico, para a escolha correta do circuito, todas as informações sobre o sistema, incluindo aquelas obtidas utilizando-se métodos não eletroquímicos, são muito importantes (Bonora et al. 1996).

Os modelos de circuitos elétricos equivalentes utilizam uma combinação de elementos como resistores, capacitores, elementos de fase constante (CPEs) ou elementos de Warburg e devem respeitar duas condições, segundo Bonora et al. (1996):

i) Todos os elementos do circuito proposto devem ter um significado físico claro. Devem estar associados com propriedades físicas do sistema que podem gerar esse tipo de resposta elétrica.

ii) O circuito deve gerar espectros, os quais com valores adequados dos elementos são diferentes dos resultados experimentais apenas por uma pequena quantidade (o erro é aceitável não somente se é pequeno, mas também se a sua variação é aleatória com a frequência). O circuito deve ser o mais simples possível, ou seja, se, após a eliminação de um elemento do circuito, a condição previamente definida ainda é válida, então o circuito deve ser simplificado.

Quando um sistema eletroquímico real é avaliado por EIE, utiliza-se em vez de um capacitor, um elemento de fase constante (CPE) para o modelamento com

circuitos elétricos equivalentes. A impedância desse elemento (Z_{CPE}) é dada pela seguinte relação:

$$Z_{CPE} = \left(\frac{1}{Y_0} \right) (j\omega)^{-n} \quad (2)$$

Na equação (2), Y_0 e n são constantes do CPE, $j = \sqrt{-1}$ e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência). Geralmente $0 < n < 1$. Quando $n = 1$, $Y_0 = C$, o CPE é equivalente a um capacitor perfeito. Se $n = 0$, CPE é um resistor puro. Quando $n = 1/2$, o CPE é representado pelo elemento de Warburg (W) para modelar o comportamento difusivo através de uma camada de óxido ou de revestimento superficial (Liu et al. 2003A).

Na literatura, são encontradas diversas referências sobre o uso de circuitos elétricos equivalentes para modelar o comportamento eletroquímico de metais passivos, como é o caso do aço inoxidável 316L estudado nesse trabalho e de metais com diversos tipos de revestimentos (orgânicos e inorgânicos). As duas subseções a seguir trazem um relato sobre as principais referências consultadas a fim de fornecer subsídios para a posterior discussão dos resultados obtidos para o aço 316L, sem revestimento e com revestimento.

3.7.1 Modelamento com circuitos elétricos equivalentes para metais passivos sem revestimento

A estabilidade do filme passivo formado sobre aço inoxidável AISI 304 exposto a uma solução 1N de H_2SO_4 naturalmente aerada foi estudada por Okamoto e Shibata (1970). Os autores utilizaram elipsometria e medidas de impedância para relacionar a espessura do filme passivo com valores de capacitância. Os filmes passivos foram previamente formados por polarização em diferentes potenciais dentro da faixa de passividade do aço. Os autores modelaram o comportamento eletroquímico da superfície do aço 304 com o

circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 3.7.1. No circuito, considerando um filme heterogêneo com água retida em seu interior, C_f é a capacitância do filme passivo, C_a é a capacitância da dupla camada elétrica em uma região da superfície não recoberta pelo filme e R_{sol} é a resistência do eletrólito.

Figura 3.7.1. Circuito elétrico equivalente proposto por Okamoto e Shibata (1970) para o comportamento eletroquímico do aço inoxidável AISI 304 em solução 1N de H_2SO_4 .

Os resultados obtidos indicaram que a capacitância do filme diminui com o aumento da espessura para potenciais mais negativos. Em potenciais mais positivos, no entanto, mesmo para um aumento da espessura do filme, os valores de capacitância são mais altos. Esse aumento foi explicado pelo aumento no valor da capacitância da dupla camada devido à absorção pelo filme de um ânion tal como o SO_4^{2-} .

Outros modelos foram testados para o modelamento do comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis por circuitos elétricos equivalentes. Um trabalho muito interessante foi publicado por Ge et al. (2003). Esses autores estudaram a passivação do aço inoxidável 316 em solução que simula água de refrigeração utilizada em usinas geradoras de energia e o efeito de sulfetos sobre o filme passivo. Segundo os autores, a formação e dissolução do filme passivo devem ocorrer em três etapas: (1) átomos metálicos penetram na interface metal/filme a partir da rede cristalina do metal em direção ao filme passivo; (2) processo de transferência de massa dos íons dentro do filme passivo; (3) processo de transferência de carga na interface filme/solução. Quatro circuitos elétricos equivalentes foram considerados para modelar o comportamento

eletroquímico do aço inoxidável 316 no meio testado. Esses circuitos são apresentados na Figura 3.7.2.

Figura 3.7.2. Modelos de circuitos elétricos equivalentes testados por Ge et al. (2003) para modelar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 316 em solução que simula água de refrigeração utilizada em usinas geradoras de energia.

No modelo mostrado na Figura 3.7.2(a), R_s é a resistência da solução, R e Q são a resistência e a capacitância do filme passivo, respectivamente, considerando um elemento de fase constante em lugar de um capacitor puro. A difusão de íons metálicos e lacunas de oxigênio no filme passivo é levada em conta no modelo da Figura 3.7.2(b) com a introdução de uma impedância de Warburg (Z_f) em série com a resistência de transferência de carga (R_1). No modelo da Figura 3.7.2(c), um elemento de fase constante Q_2 é utilizado para modelar o movimento de íons ou lacunas através do filme, R_s é a resistência da solução, R_1 é a resistência de transferência de carga através das interfaces e Q_1 representa a capacitância total do filme passivo. Esse modelo foi proposto por Martini e Muller (2000), estudando o filme formado sobre ferro em solução de borato. No circuito da Figura 3.7.2(d), dois elementos RQ paralelos são utilizados para representar as atividades eletroquímicas do filme passivo e da interface filme/solução. R_1 e Q_1 são a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica, respectivamente. R_2 e Q_2 são a resistência do filme passivo e a capacitância do filme passivo, respectivamente. No trabalho de Ge et al., os

melhores resultados de ajuste foram obtidos para o circuito apresentado na Figura 3.7.2(d).

O circuito mostrado na Figura 3.7.2(a) foi utilizado por González et al. (1998) para o aço inoxidável AISI 316 sem revestimento em água do mar esterilizada. Os autores consideraram uma camada compacta de óxido na superfície do aço, a qual domina a resposta de impedância nas condições testadas. Hong et al. (1996) ajustaram os resultados de impedância eletroquímica obtidos para o aço inoxidável AISI 304 em solução 0.5M de NaCl na faixa de potenciais de -250 a -200mV_{ECS} com esse mesmo circuito.

O mesmo circuito da Figura 3.7.2(d) foi utilizado por Rondelli et al. (2004) para modelar o comportamento eletroquímico de um aço inoxidável austenítico sem adição de níquel para fins biomédicos. Os autores investigaram a evolução dos parâmetros com o tempo de imersão em quatro eletrólitos diferentes: solução tamponada de fosfato (PBS), MEM (minimum essential medium), MEM + soro fetal bovino e MEM + soro fetal bovino + fibroblastos. Esse circuito foi proposto originalmente por Pan et al. (1999) para simular dados de titânio em soluções salinas. Pode ser interpretado como uma representação elétrica de um modelo de camada de óxido com caráter duplex, consistindo de uma camada interna compacta que age como barreira às espécies agressivas do eletrólito e uma camada externa porosa. Rondelli et al. (2004) consideraram que a camada de óxido sobre o aço inoxidável tem um caráter duplex, com base na literatura (Hakiki et al. 1995), sendo uma camada interna composta de Cr₂O₃ e uma camada externa de Fe₂O₃. Os resultados experimentais nos quatro meios testados foram ajustados satisfatoriamente com esse circuito.

Blengino et al. (1995) estudaram as camadas de corrosão desenvolvidas em ferro exposto a soluções contendo carbonato-bicarbonato na faixa de potencial de transição ativo-passiva. Os autores avaliaram a composição das camadas por microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de infravermelho (IRS) e espectrometria de energia dispersiva (EDS). O comportamento elétrico foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica. O circuito elétrico

equivalente mostrado na Figura 3.7.3 foi utilizado para simular os dados experimentais.

Figura 3.7.3. Circuito elétrico equivalente utilizado por Blengino et al. (1995) para simular dados de EIE obtidos para ferro em solução contendo carbonato.

A capacitância C_1 refletiria o comportamento interfacial de uma camada condutora de produtos de corrosão e a capacitância C_2 estaria relacionada à relaxação de espessura do filme passivo sob essa camada de produtos de corrosão.

Gaberscek e Pejovnik (1995) avaliaram o uso da espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar a passivação espontânea de metais em eletrólitos. Particularmente, o comportamento do zinco em solução de bórax foi investigado. Duas teorias são citadas: (a) ocorre um espessamento uniforme do filme passivo a partir de um filme precursor e (b) a superfície metálica não está passivada no momento de sua imersão no eletrólito; após um período de indução, o filme passivo começa a crescer e gradualmente se espalha sobre toda a superfície do metal. Um terceiro é citado, consistindo de uma combinação dos outros dois. Em relação aos aços inoxidáveis, o primeiro modelo é mais adequado, ou seja, o material já está passivo quando é imerso no eletrólito. No caso do trabalho de Gaberscek e Pejovnik (1995), os dados experimentais obtidos por EIE para o zinco logo após imersão no eletrólito (estado não passivado) foram ajustados adequadamente com um circuito elétrico equivalente composto pela resistência do eletrólito em série com um elemento RC, assim como o circuito mostrado na Figura 3.7.2(a). Por outro lado, o mesmo circuito não teve um ajuste satisfatório para o zinco já passivado, após a imersão no eletrólito. Nesse caso, o

ajuste foi bem-sucedido com um circuito como aquele mostrado na Figura 3.7.2(d), composto pela resistência do eletrólito e dois elementos RC em série. Esse mesmo circuito foi proposto por Ge et al. (2003) e Rondelli et al. (2004) para modelar o comportamento eletroquímico de aços inoxidáveis austeníticos. Pérez et al. (2002), estudando os aços inoxidáveis AISI 316L e 317L imersos por 1 hora em solução de NaCl também utilizaram o mesmo circuito para ajustar os pontos experimentais.

Um estudo de impedância eletroquímica do eletrodo de ferro passivado em soluções de borato e fosfato foi realizado por Azumi et al. (1986). O comportamento de impedância foi modelado com um circuito elétrico equivalente idêntico ao mostrado na Figura 3.7.2(d), ou seja, com a resistência da solução ligada em série a dois circuitos RC. Segundo os autores, na região de frequências mais altas, a resposta de impedância é devida à interface filme passivo/solução (elementos C_H e R_H), enquanto, na região de baixa frequência, a resposta de impedância é referente ao filme passivo (elementos R_L e C_L).

Outros circuitos foram propostos por Szalkowska et al. (2003). Esses autores avaliaram as propriedades protetoras de revestimentos de SiO_2 e TiO_2 obtidos pelo método sol-gel sobre o aço inoxidável AISI 403. O comportamento eletroquímico foi analisado por espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica em solução 0,5M de H_2SO_4 . Os autores modelaram os resultados de EIE com circuitos elétricos equivalentes, tanto para o aço sem revestimento como para o aço com revestimento. Os circuitos são mostrados na Figura 3.7.4.

O circuito da Figura 3.7.4(a) foi o mais adequado para ajustar os dados experimentais do aço sem revestimento após 4 horas de imersão. R_1 representa a resistência do eletrólito, R_2 a resistência de transferência de carga e Q_3 a capacitância da dupla camada elétrica (elemento de fase constante). Após 24 horas de imersão, esse circuito se mostrou inadequado para ajustar os dados experimentais. O circuito da Figura 3.7.4(b) forneceu o melhor ajuste. R_1 é a resistência do eletrólito, C_2 corresponde à capacitância da camada de óxido sobre a superfície do aço, R_3 é a resistência dos poros da camada de óxido, W_6 é o

elemento de Warburg, utilizado para modelar um comportamento difusivo em frequências baixas, R_4 é a resistência de transferência de carga e Q_5 é a capacitância da dupla camada elétrica. No caso do aço com revestimento, o circuito mostrado na Figura 3.7.4(c) foi adequado para todos os períodos de imersão até 24 horas. Nesse circuito, C_1 é a capacitância do revestimento, R_2 é a resistência do eletrólito nos defeitos da camada de revestimento (resistência de poro), R_3 e Q_4 modelam a resistência e capacitância da camada passiva de óxido sob o revestimento, R_5 é a resistência de transferência de carga e Q_6 é a capacitância da dupla camada elétrica.

Figura 3.7.4. Circuitos elétricos equivalentes utilizados por Szalkowska et al. (2003) para modelar dados de EIE obtidos para o aço inoxidável AISI 403 em solução 0,5M de H_2SO_4 : (a) aço sem revestimento após 4 horas de imersão; (b) aço sem revestimento após 24 horas de imersão; (c) aço com revestimento de SiO_2 ou TiO_2 aplicado por sol-gel imerso por 24 horas.

3.7.2 Modelamento com circuitos elétricos equivalentes para metais com revestimentos

Mansfeld et al. (1982) propuseram um circuito elétrico equivalente para modelar o comportamento eletroquímico de um metal com revestimento orgânico (Figura 3.7.5). O circuito é composto pela resistência do eletrólito, seguido por uma capacitância (capacitância do revestimento - C_c) em paralelo com uma

resistência (resistência de poro ou resistência do revestimento R_p) e, finalmente, um elemento Z que representa o processo eletroquímico na interface com o metal. A definição de Z distingue os circuitos propostos na literatura. De acordo com o circuito mostrado na Figura 3.7.5, o fluxo de íons e o processo de corrosão estão localizados sob o revestimento e não são homogêneos sobre a superfície. Isso ocorre porque se considera que o processo de corrosão se dê na base dos defeitos do revestimento e não envolve toda a área que está sob teste (a reação faradaica estaria em série com a capacitância do revestimento).

Figura 3.7.5. Circuito elétrico equivalente proposto por Mansfeld et al. (1982) para modelar o comportamento eletroquímico de um metal com revestimento orgânico.

O elemento Z , que modela a reação de corrosão no circuito da Figura 3.7.5, pode assumir duas configurações segundo Mansfeld et al. (1982) e Kendig et al. (1983). No primeiro modelo sugerido por esses autores, o elemento Z é composto por uma capacitância (capacitância da dupla camada elétrica C_{dl}) em paralelo com uma resistência (resistência de transferência de carga R_{ct}), descrevendo a reação eletroquímica sob controle de ativação (ver Figura 3.7.6(a)). Hu et al. (2005) citam esse modelo e estendem seus conceitos para camadas de revestimentos pigmentadas com óxido de ferro. Le Thu et al. (2006) utilizaram o mesmo circuito como ponto de partida para ajustar dados experimentais de impedância eletroquímica obtidos de diferentes revestimentos orgânicos sobre aço carbono, com as amostras imersas em água do mar artificial e sob condições de proteção catódica. Para períodos curtos de imersão, o ajuste foi bem-sucedido. Para períodos mais longos de imersão, novos elementos foram adicionados ao circuito. Esse mesmo circuito é também descrito por Grundmeier et al. (2000) como o

modelo de impedância de um revestimento orgânico que contém defeitos, em contato com um eletrólito condutor.

Na segunda configuração do elemento Z, os autores (Mansfeld et al. 1982) consideram um elemento de Warburg, sugerindo que um processo difusivo controle o comportamento eletroquímico da interface. Esse circuito é mostrado na Figura 3.7.6(b). Há, ainda, uma outra proposição para a interface revestimento/metal. Segundo Greenen et al. (1990), em vez do elemento de Warburg substituir a capacitância da dupla camada elétrica e a resistência de transferência de carga, ele seria adicionado em série com a resistência de transferência de carga no circuito (Figura 3.7.7).

Figura 3.7.6. Circuitos elétricos equivalentes propostos por Mansfeld et al (1982) e Kendig et al. (1983).

Figura 3.7.7. Circuito elétrico equivalente proposto por Greenen et al. (1990) para modelar o comportamento eletroquímico de um aço com revestimento orgânico.

Na mesma referência de Bonora et al. (1996), são citados exemplos de propriedades físicas obtidas dos circuitos elétricos equivalentes. A primeira a ser descrita é a capacitância do revestimento (C_c). A penetração do eletrólito através de defeitos presentes na camada de revestimento leva a um aumento no valor da capacitância. A variação desse valor ao longo do tempo de imersão pode trazer

informações sobre a redução da resistência do filme à difusão de íons. Além disso, a diminuição do valor da capacitância do revestimento também está relacionada à perda de adesão com o substrato. O trabalho de Bonora et al. (1996) tem como foco o comportamento eletroquímico de metais com camadas protetoras de revestimentos orgânicos. No entanto, os conceitos gerais comentados sobre os elementos dos circuitos elétricos equivalentes podem ser extrapolados para o caso de metais com revestimentos protetores que não sejam orgânicos, como é o caso dos filmes depositados por processos PVD. Outra propriedade avaliada pelos autores foi a resistência de poro (R_p). Assumindo poros cilíndricos, esse parâmetro pode ser utilizado para determinar a área de defeitos em revestimentos (Deflorian et al. 1993A; Armstrong et al. 1992A). Seu valor pode ser calculado a partir da equação (3), em que R_p é a resistência de poro, A_d é a área delaminada do revestimento, d é a espessura do revestimento e ρ_0 é a resistividade do revestimento (estimada a partir de períodos de imersão longos):

$$R_p = \frac{\rho_0 d}{A_d} \quad (3)$$

Os processos de corrosão na superfície do metal são descritos pelo parâmetro R_{ct} (resistência de transferência de carga). R_{ct} é inversamente proporcional à taxa de corrosão e à área sob corrosão da superfície do metal (Amirudin e Thierry 1995). Por fim, os autores comentam sobre a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}). Esse parâmetro é relacionado à delaminação do revestimento (Deflorian et al. 1993B; Armstrong e Wright 1992). Um revestimento que apresenta forte adesão ao substrato metálico age como uma barreira ao contato elétrico entre o eletrólito e o metal. Assim, um aumento no valor do parâmetro C_{dl} ao longo do tempo de imersão sugere a ocorrência de delaminação da camada de revestimento.

No caso de revestimentos inorgânicos, o ajuste dos resultados experimentais obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica é realizado, geralmente, com os circuitos propostos por Mansfeld et al. (1982). Yao

et al. (2005), por exemplo, avaliaram o comportamento eletroquímico por EIE de revestimentos cerâmicos compostos por Al_2TiO_5 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e rutilo (TiO_2) sobre a liga Ti-6Al-4V. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que o revestimento tem uma estrutura duplex, sendo uma camada externa porosa e uma interna compacta. O ajuste foi realizado com o circuito proposto previamente por Mansfeld et al. (1982) para o comportamento de um substrato metálico com revestimento orgânico, considerando um elemento de Warburg para modelar processos difusivos na camada de revestimento (Figura 3.7.6(b)). Esse mesmo circuito foi utilizado por Liu et al. (2003A e 2003B) para ajustar os dados de impedância eletroquímica do aço inoxidável AISI 316L com revestimento de nitreto de titânio aplicado por um processo PVD.

Uma variação do circuito mostrado na Figura 3.7.6(a) foi utilizada por Liu et al. (2001) para ajustar os dados de impedância eletroquímica de um aço carbono com revestimento PVD de nitreto de titânio. Os autores propuseram um elemento de Warburg em série com a resistência do substrato metálico (R_s) para modelar processos de difusão através do filme de nitreto de titânio, permitindo o acesso de espécies agressivas do eletrólito ao substrato. Esse circuito foi utilizado, considerando um substrato metálico ativo como o aço carbono e é mostrado na Figura 3.7.8. Yang et al. (2005) utilizaram o mesmo circuito para ajustar os dados de impedância eletroquímica obtidos para a liga cirúrgica NiTi com revestimento PVD de TiN em solução fisiológica a 37°C. O elemento de Warburg (W) seria apropriado para descrever os fenômenos de difusão através das micro-cavidades presentes no revestimento de nitreto de titânio.

Figura 3.7.8. Circuito elétrico equivalente proposto por Liu et al. (2001) para um aço carbono com revestimento de TiN depositado por processo PVD.

O comportamento eletroquímico do aço AISI 316L com revestimento de titânio aplicado por um processo PVD foi estudado por Khelifaoui et al. (2006) em solução de NaCl 9 g.L^{-1} a 37°C . Foi utilizado um circuito elétrico equivalente similar ao mostrado na Figura 3.7.2(a) para o aço inoxidável sem revestimento. Os autores verificaram que o filme de titânio estava uniformemente distribuído sobre a superfície do aço 316L. O ajuste foi conseguido considerando a resistência da solução em série com um elemento RQ paralelo, o qual modelava a resistência da camada de depósito de titânio e sua capacitância. A resistência do filme aumentou com o tempo de imersão, indicando a característica passiva protetora do óxido de titânio.

Merl et al. (2004) avaliaram a resistência à corrosão de substratos de aço carbono e aço inoxidável AISI 304 com revestimentos de Cr(C,N) aplicados por processo PVD por espectroscopia de impedância eletroquímica. Para ambos os tipos de substrato metálico, os dados experimentais foram ajustados com um circuito elétrico equivalente idêntico ao proposto por Mansfeld et al. (1982) para um substrato metálico com revestimento orgânico contendo defeitos (Figura 3.7.6(a)). Os autores consideraram a resistência do eletrólito em série com uma combinação paralela de dois elementos RC. A capacitância referente às frequências mais baixas foi associada com a capacitância da dupla camada elétrica, em paralelo com um elemento resistivo atribuído às reações de transferência de carga. Os elementos C_{coat} e R_{coat} referentes à região de frequência mais alta foram atribuídos à capacitância do revestimento PVD na interface com o eletrólito e à resistência dos poros presentes na camada de revestimento. O mesmo circuito foi utilizado por Lopez et al. (2004) para ajustar os dados experimentais de impedância eletroquímica obtidos para um ímã permanente do tipo $\text{Nd}_{30}\text{-Dy}_5\text{-Fe-Al}_{0.4}\text{-B}$ com revestimentos duplex, sendo uma primeira camada de aço inoxidável e uma segunda camada de nitreto de titânio aplicado por processo PVD. Wan et al. (2004) também utilizaram esse circuito para ajustar os dados de impedância eletroquímica obtidos para a liga Ti-6Al-4V com revestimento de TiN e Ti-O/TiN aplicados pela técnica de implantação iônica por imersão em plasma (IIIP ou 3IP). Em outro trabalho, Vacandio et al. (2000)

obtiveram um ajuste adequado com esse circuito para o aço inoxidável AISI 304 recoberto com filme de AlN depositado por um processo PVD. O mesmo circuito foi utilizado para ajustar os dados de impedância eletroquímica de revestimentos de TiN sobre Ti-6Al-4V (Liu et al. 2003C) e sobre o aço inoxidável AISI 316 (Liu et al. 1995).

3.8 Passivação da superfície do aço 316L

Uma camada de óxido estável sobre a superfície metálica passivada aumenta sua resistência à corrosão, tornando-a relativamente inerte em soluções fisiológicas. A passividade pode ser aumentada por modificações de espessura, morfologia e composição química da camada de óxido superficial por diferentes tratamentos. Esses tratamentos podem ser térmicos, eletroquímicos ou químicos, como a passivação em ácido nítrico. Shih et al. (2004) investigaram as diferenças de comportamento de corrosão *in vitro* de fios de aço inoxidável passivados por diferentes métodos. Outro objetivo foi analisar a microestrutura e composição química dessas camadas de óxido por espectroscopia de elétrons Auger (AES), XPS e microscopia eletrônica (transmissão e varredura). Os métodos de passivação foram os seguintes: aço termicamente oxidado (amostra PO), aço passivado de modo a obter um óxido amorfo (amostra AO) e o aço eletropolido em solução de glicerina-ácido fosfórico (amostra EP). A resistência à corrosão dessas amostras foi avaliada por curvas de polarização anódica cíclica. Todas as amostras se mostraram susceptíveis à corrosão por pite, exceto a amostra com óxido amorfo superficial (AO), fato confirmado por microscopia eletrônica de varredura. A análise por AES mostrou que a camada de óxido das amostras EP e PO era rica em óxido de ferro, enquanto o óxido de cromo foi a fase dominante encontrada na superfície da amostra AO. Esse óxido é protetor e, além disso, os autores sugerem que a pequena concentração de defeitos verificada em sua superfície também pode ser um fator que contribui para o excelente desempenho do óxido amorfo.

Tverberg e Kerber (1998) utilizaram a técnica de XPS para avaliar a composição da camada passiva do aço inoxidável 316L submetido a um tratamento de passivação em solução de ácido nítrico 20%v a 58°C por diferentes períodos de tempo (1, 5, 15, 30 e 60 minutos). Os autores verificaram que os teores de ferro, silício, níquel e molibdênio diminuíram com o aumento do tempo de passivação. Os teores de oxigênio e cromo, assim como a razão Cr/Fe aumentaram com o tempo de passivação. O mecanismo sugerido para a passivação foi a oxidação do cromo metálico para seu óxido trivalente. Resultados semelhantes foram obtidos pelos mesmos autores (Kerber e Tverberg 2000), utilizando, além de XPS, AES como técnicas analíticas para verificar a composição da camada de óxido do aço inoxidável 316L submetido a tratamento de passivação em solução de ácido nítrico. A exposição de amostras passivadas ao ensaio de névoa salina (ASTM B-117) mostrou que as melhores condições de passivação foram apresentadas pelo material passivado em solução 20%v de HNO_3 a uma temperatura entre 50 e 60°C. Segundo a literatura (Milosev e Strehblow 2000), a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos é devida, principalmente, a uma camada interna de óxido de cromo. Então, o tempo de passivação na solução de ácido nítrico é um fator importante para aumentar a resistência à corrosão do aço inoxidável 316L.

Uma alternativa investigada por Lee e Lai (2003) para aumentar a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316L foi o processo de eletropolimento. Os autores obtiveram um aumento significativo da resistência à corrosão localizada para um período de eletropolimento de 5 minutos em um eletrólito composto por uma mistura de água deionizada, ácido sulfúrico, glicerina e ácido fosfórico a 60°C. Técnicas de análise de superfície (XPS e AES) mostraram que houve um enriquecimento em cromo na camada passiva do aço após o processo de eletropolimento.

Kannan et al. (2005) utilizaram diferentes tratamentos de passivação em solução de ácido nítrico para aumentar a resistência à corrosão do aço inoxidável 316L. Amostras do aço 316L foram imersas em soluções cujo teor de ácido variava de 10 a 50%v por 1 hora a temperatura ambiente. Experimentos de

polarização anódica cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em solução de Ringer (NaCl–8,6 g/L, CaCl₂·2H₂O–0,66 g/L and KCl–0,6 g/L). Em relação ao aço não tratado, todas as amostras submetidas ao tratamento de passivação, em qualquer uma das concentrações de ácido nítrico testadas, apresentaram maior potencial de quebra da passividade e uma faixa passiva mais ampla. A solução com 40%v de HNO₃ produziu os melhores resultados.

Noh et al. (2000) investigaram a resistência à corrosão por pite de aço inoxidável 316 após passivação em ácido nítrico. As amostras de aço 316 foram submetidas ao tratamento de passivação a temperatura ambiente em soluções de ácido nítrico com concentrações de até 50%, por 1h. Os potenciais de pite foram medidos em solução 1M de NaCl, a 70°C e apresentaram variação com a concentração de ácido nítrico: houve aumento para concentrações de até 25% e queda do potencial para concentrações acima desse patamar. Os tratamentos de passivação também aumentam o teor de cromo no filme passivo e removem inclusões de MnS. Os autores sugerem que o principal fator para o aumento do potencial de pite após tratamento de passivação é a remoção das inclusões de MnS. A faixa de concentrações de ácido nítrico mais efetiva foi de 20-25%.

4. Materiais e Métodos

4.1 Material

O material metálico avaliado nesse trabalho é um aço inoxidável austenítico 316L para aplicações biomédicas, cuja composição química é mostrada na Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1. Composição química do aço inoxidável utilizado.

	C	Si	S	P	Cr	Mn	Cu	Ni	Mo	N	Fe
Massa (%)	0,007	0,037	0,002	0,007	17,40	1,780	0,030	13,50	2,120	0,070	Bal.

4.2 Revestimentos

A deposição dos revestimentos foi feita sobre o aço 316L por processos de deposição física de vapor (PVD), na empresa Brasimet, em São Paulo. As amostras utilizadas foram cilindros de 10 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro. Essas amostras foram usinadas a partir de uma barra de 6,35 mm de diâmetro e polidas mecanicamente. Antes da deposição as amostras foram limpas segundo o procedimento abaixo:

- 1) Limpeza em tanque de desengraxante a 60° C com ultra som por 3 minutos;
- 2) Enxágüe;
- 3) Limpeza em tanque de detergente a 60°C com ultrassom por 3 minutos;
- 4) Enxágüe em água deionizada por 90 minutos.

Os revestimentos de nitreto de titânio (TiN) e carbonitreto de titânio (TiCN) foram aplicados pelo processo PVD de evaporação por arco catódico. A espessura da camada, em ambos os casos, é de 2 µm. Nesse método, após a limpeza, as peças são colocadas em suportes apropriados e levadas à câmara de

deposição (selada e evacuada a 10^{-5} mbar). As peças são aquecidas através de resistências a uma temperatura de 450°C durante aproximadamente 2 horas. Um potencial negativo é aplicado a elas na presença de um plasma de Ar^+ para complemento da limpeza. Este procedimento tem a duração de aproximadamente 40 minutos.

Após esta etapa, as peças estão prontas para receber o revestimento. O fluxo de argônio é interrompido, os catodos são ligados, gerando um arco-elétrico sobre o titânio (alvo) juntamente com a entrada de nitrogênio. No caso do revestimento de TiCN, o gás acetileno também é injetado na câmara de deposição. O titânio sublima, e se ioniza positivamente devido ao alto potencial gerado nos catodos. Há a formação de um plasma no interior da câmara, composto pelos gases mais titânio ionizado. Durante o percurso entre a fonte e o substrato, polarizado com potencial negativo, o titânio se liga com o nitrogênio formando o nitreto de titânio e a deposição do filme no substrato ocorre em função da diferença de potencial. Os parâmetros de deposição são mostrados na Tabela 4.2.1.

Após a deposição, a peça é resfriada lentamente na câmara sob vácuo para evitar o aparecimento de trincas no revestimento já que os coeficientes de expansão térmica do nitreto de titânio e do carbonitreto de titânio são substancialmente menores que o do metal usado como substrato.

O revestimento de carbono tipo diamante (DLC) foi aplicado pelo processo de *magnetron sputtering*. Mais especificamente, o revestimento consiste em um DLC contendo carboneto de tungstênio (W-DLC). A espessura da camada é de aproximadamente 2 μm . O processo de deposição foi realizado em um sistema de *sputtering* usando um alvo de carboneto de tungstênio com 99,99% de pureza. A pressão do processo foi constante (8×10^{-3} mbar). Uma potência de 8kW foi aplicada ao alvo. A temperatura da amostra foi constante (por volta de 180°C). No processo de deposição, a concentração de acetileno foi de 70sccm e a concentração de argônio de 200sccm (sccm = *standard cubic centimeters per minute*).

Tabela 4.2.1. Principais parâmetros do processo PVD utilizado para deposição dos revestimentos de TiN e TiCN.

Parâmetro	Valor típico
Pressão de revestimento	10^{-2} mbar
Tensão nas peças	200 V
Corrente nos evaporadores	50 A
Temperatura do substrato	450 - 500 °C
Tempo para revestimento - para uma camada de 2µm	1,5 hora
Tempo de resfriamento	2 horas

4.3 Passivação

Com o intuito de aumentar a resistência à corrosão localizada do aço 316L, algumas amostras foram passivadas em duas condições distintas:

- (i) Imersas em solução de ácido nítrico (HNO_3) 30% v por períodos de 10 minutos e 60 minutos, a temperatura ambiente;
- (ii) Imersas em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 15% v por períodos de 10 minutos e 60 minutos, a temperatura ambiente.

Foram realizados ensaios eletroquímicos com as amostras passivadas e não revestidas a fim de avaliar influência do pré-tratamento de passivação sobre a resistência à corrosão do aço 316L .

Ao longo de todo o texto, o aço que não sofreu nenhum dos tratamentos de passivação descritos acima é chamado de “aço sem tratamento de passivação”.

4.4 Análise Microestrutural

A estrutura de um aço inoxidável para aplicação como implante, segundo a norma ASTM F-138 deve ser completamente austenítica, isenta de ferrita delta. A verificação foi feita segundo o procedimento de ataque metalográfico 13b da norma ASTM E407-99 (ataque eletrolítico em solução aquosa de ácido oxálico 10%v durante um minuto).

4.5 Corrosão Intergranular

A resistência à corrosão intergranular do aço 316L foi avaliada com base em duas metodologias: segundo o teste do ácido oxálico descrito na Prática A da norma ASTM A 262-02a e pelo teste de reativação potenciodinâmica (método DL-EPR). Este último método é uma modificação da norma ASTM G 108-94, utilizando porém o mesmo eletrólito (solução 0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN a 30°C). A taxa de varredura durante a polarização foi de $1,67 \text{ mV.s}^{-1}$. O teste foi realizado utilizando-se um potenciostato/galvanostato EG&G modelo 273A, eletrodo de referência de calomelano saturado e um fio de platina como contra-eletrodo. O teste é iniciado no potencial de circuito aberto do material. A seguir, é realizada uma polarização no sentido anódico (etapa de ativação) até +300mV acima do potencial de circuito aberto. Ao atingir este valor, o potencial é revertido até o potencial de circuito (etapa de reativação). O pico da corrente anódica na etapa de ativação (i_a) é comparado ao pico da corrente anódica na etapa de reativação (i_r). A razão i_r/i_a é chamada grau de sensitização, sendo um parâmetro utilizado para quantificar a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos.

Em ambos os casos, as amostras do aço foram previamente sensibilizadas a 675°C por 1 hora em um forno resistivo, segundo recomendam as referidas normas.

A morfologia do aço após os testes foi observada em um microscópio ótico marca Leica.

4.6 Difractometria de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina do aço 316L sem revestimento e sem tratamento de passivação foi avaliada por difratometria de raios-X. Amostras do aço submetido aos diferentes tratamentos de passivação descritos na seção 4.3 também foram testadas. Foram analisadas, ainda, amostras do aço com revestimentos de TiN, TiCN e DLC a fim de identificar as fases presentes nos filmes. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku-D-Max 2000 do laboratório de Difração de Raios-X do IPEN. A faixa de ângulos investigada foi de 5° a 100°, utilizando radiação Cu-K α de comprimento de onda 0,154nm.

4.7 Espectroscopia Raman

Espectros Raman dos revestimentos DLC, TiCN e TiN foram obtidos por meio de um equipamento Raman Renishaw acoplado a um microscópio Olympus e equipado com uma câmera tipo CCD (600 x 400 pixels) pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP, em São Paulo. As amostras foram excitadas com laser de argônio de comprimento de onda 514 nm. Uma lente de 80x foi utilizada para focar o laser (ca. 0.4mW) sobre as amostras. A faixa espectral investigada foi de 200 a 1500 cm⁻¹ para os revestimentos de TiN e TiCN e de 900 a 2000 cm⁻¹ para o revestimento DLC ambas com 3 aquisições de 200s cada.

4.8 Ensaio de Adesão

A adesão é uma das principais propriedades que um filme depositado sobre um substrato qualquer deve apresentar em qualquer aplicação tecnológica. Uma aderência insuficiente pode levar a falhas prematuras devido a fraturas interfaciais (Zaidi et al. 2006). O teste do riscamento (*scratch test*) é amplamente utilizado para avaliar esta propriedade em filmes produzidos por processos PVD (Sui e Cai 2006). O princípio do teste é o seguinte: é feito contato entre um penetrador de

diamante do tipo Rockwell C (cônico, com extremidade esférica de raio igual a 0,2 mm) e a superfície do revestimento. Uma força normal é aplicada e progressivamente aumentada. Simultaneamente ao início da aplicação da força a amostra é movida com uma velocidade linear constante até que se atinja a carga máxima previamente determinada para o ensaio. Após o término do teste, a superfície da amostra é avaliada qualitativamente em um microscópio ótico com relação à ocorrência ou não de falha de adesão do filme ao substrato. O modo de falha é classificado em dois tipos distintos: modo coesivo e modo adesivo. O primeiro é relacionado a uma boa adesão, sendo caracterizado pela permanência do filme ao longo de toda a trilha do risco, ou seja, o substrato não é exposto. O segundo está relacionado a uma adesão de qualidade mais baixa, sendo caracterizado pela delaminação do filme em regiões vizinhas ao risco, expondo o substrato. Nas Figuras 4.8.1 e 4.8.2 são mostradas fotos com exemplos de falhas coesiva e adesiva em revestimentos PVD.

Figura 4.8.1. Falha coesiva em revestimento PVD submetido ao teste de riscamento (o substrato não é exposto ao longo do risco).

Considerando o uso dos filmes PVD testados no presente trabalho em aplicações biomédicas, a adesão é uma propriedade importante e foi avaliada, utilizando-se para isto o teste do riscamento (*scratch test*). O equipamento utilizado no teste foi um CSEM-REVETEST pertencente ao Centro Metalúrgico da empresa Brasimet S. A., em São Paulo (Figura 4.8.3).

Figura 4.8.2. Falha adesiva em revestimento PVD submetido ao teste de riscamento (o substrato é exposto ao longo do risco).

Figura 4.8.3. Foto do equipamento utilizado no teste de adesão dos filmes de TiN, TiCN e DLC.

Foram testadas amostras com filmes de TiN, TiCN e DLC. As cargas máximas utilizadas foram de 70 N e 100 N, sendo 5 riscos por amostra. O comprimento de cada risco foi de 5 mm. A adesão dos filmes foi qualitativamente avaliada pela observação do modo de falha após o teste, utilizando um microscópio ótico.

4.9 Nanodureza

Foram realizadas medidas de nanodureza nas camadas de TiN, TiCN e DLC depositadas conforme descrito no item 4.2. As medidas foram feitas em amostras imersas por 28 dias em solução de Hanks a 37°C. O equipamento utilizado foi um nanodurômetro Fischerscope modelo H100V pertencente ao Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP. Um programa registra a profundidade de penetração em função da carga aplicada. Os parâmetros utilizados para as medidas são apresentados na Tabela 4.9.1. A dureza (H) é determinada a partir da seguinte relação:

$$H = \frac{P_{máx}}{A} \quad (4)$$

Tabela 4.9.1. Parâmetros utilizados para as medidas de nanoindentação.

Número de medidas	15
Espaçamento entre medidas (μ)	10
Carga Máxima (mN)	10
Tempo de Manutenção à Carga Máxima (s)	20

Na equação (4), A é a área da marca de impressão causada pelo penetrador Vickers no filme e $P_{máx}$ é a carga máxima utilizada durante o teste.

Além da dureza, o módulo de elasticidade dos revestimentos após imersão em solução de Hanks a 37°C por 28 dias foi determinado utilizando a equação (5), conhecida como equação de Hertz:

$$\frac{(1-\nu^2)}{E} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} - \frac{1}{E_r} \quad (5)$$

Nesta equação, ν é o coeficiente de Poisson do revestimento (TiN, TiCN ou DLC), E é o módulo de elasticidade do revestimento, ν_i é o coeficiente de Poisson do diamante (penetrador Vickers utilizado na medida de dureza), E_i é o módulo de elasticidade do diamante e E_r é o módulo de elasticidade reduzido relativo ao conjunto revestimento/diamante.

Com relação aos coeficientes de Poisson de cada revestimento, foram utilizados os seguintes valores, com base na literatura: $\nu_{\text{TiN}} = 0,19$ (Franco, 2003; Fang et al., 2004), $\nu_{\text{TiCN}} = 0,18$ (Fang et al., 2004) e $\nu_{\text{DLC}} = 0,20$ (Zhang et al., 2006). O coeficiente de Poisson e o módulo de elasticidade adotados para o diamante foram $\nu_i = 0,07$ e $E_i = 1029$ GPa, respectivamente (Franco, 2003).

O valor de E_r foi determinado com o uso do procedimento de calibração desenvolvido por Oliver e Pharr (1992) e de algumas modificações implementadas pela equipe do LFS, a partir dos resultados experimentais obtidos de cada amostra. Esse parâmetro depende do tipo de penetrador, da área real de contato e da rigidez de contato.

Os valores de nanodureza (H) e módulo de elasticidade (E) foram utilizados para determinar a razão H/E de cada um dos revestimentos. Esta razão é uma indicação qualitativa da resistência ao desgaste dos materiais (Leyland e Matthews 2000). Quanto mais alto seu valor maior será a recuperação elástica do material e a carga necessária para produzir deformação plástica, ou seja, maior será a resistência ao desgaste.

4.10 Ensaio de Desgaste (esfera contra disco)

Foi utilizado um tribômetro Plint modelo TE66 pertencente ao Laboratório de Fenômenos de Superfície do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP para avaliar a resistência ao desgaste do aço 316L

sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC. As amostras eram discos de 100 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. O teste é baseado na geometria esfera contra disco. O disco (amostra) é preso no suporte giratório do tribômetro. Contra ele, foi colocada uma esfera de nitreto de silício com 6,35mm de diâmetro. A carga aplicada sobre o disco pela esfera foi de 10 N. A velocidade de rotação do disco foi de 50 rpm. O raio de rotação feito pela esfera era de 25mm. A duração total de cada teste foi de 30 minutos. Após os testes, os discos foram fotografados em um microscópio ótico para avaliar os danos provocados pela esfera sobre sua superfície.

4.11 Teste de citotoxicidade *in vitro*

A norma ISO 10993 formula as regras e sugere alguns testes para avaliar os efeitos biológicos adversos de materiais (metais, cerâmicas, polímeros ou compósitos) utilizados em dispositivos médicos. Segundo a parte 1 da referida norma, o teste de citotoxicidade *in vitro* deve ser um dos ensaios iniciais para avaliar a biocompatibilidade de qualquer biomaterial. Após a verificação da ausência de toxicidade, o estudo da biocompatibilidade do biomaterial pode prosseguir com a realização de outros ensaios *in vitro* (genotoxicidade, hemocompatibilidade, etc.) e *in vivo* em animais de laboratório (sensibilidade, implante, etc.). Algumas vantagens do teste de citotoxicidade incluem a rapidez, a sensibilidade (capacidade de distinguir entre materiais tóxicos e não tóxicos) e o baixo custo.

Os testes de citotoxicidade *in vitro* se baseiam no contato do biomaterial ou do seu extrato com uma cultura celular de mamíferos. As alterações celulares são verificadas por diferentes mecanismos tais como a incorporação de um corante vital ou a inibição da formação de colônias celulares. A viabilidade celular é o parâmetro mais utilizado para avaliar a toxicidade do material. As membranas celulares podem ser danificadas por muitas substâncias, resultando na diminuição da captura de um corante vital. Assim, a quantificação das células vivas,

danificadas ou mortas pode ser efetuada pela intensidade de cor da cultura celular em um espectrofotômetro (Rogerio et al. 2003).

No presente trabalho, o teste de citotoxicidade *in vitro* foi baseado na avaliação quantitativa de células viáveis depois de expostas ao extrato do biomaterial, por incubação com um corante supravital chamado MTS (3-(4,5-dimetiltiazol-2-y)5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfofenil-2H-tetrazolio) e um reagente de acoplamento eletrônico PMS (metassulfato de fenazina). O MTS é bio reduzido por células a um produto formazan que é solúvel no meio de cultura do tecido. A análise colorimétrica do corante incorporado é, então, realizada. A quantidade de MTS (marcador da viabilidade celular) absorvida pela população de células, é diretamente proporcional ao número de células viáveis na cultura. A toxicidade induzida pela amostra sob teste é medida em uma faixa de concentrações de extrato do biomaterial e a concentração que produz uma redução em 50% da absorção de MTS é tomada como o parâmetro de toxicidade (Cory et al. 1991).

O extrato do aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC foi preparado de acordo com a norma ISO 10993-5, que preconiza uma razão entre a área da superfície e o volume do veículo de extração no intervalo de 0,5 a 6,0 cm²/mL. Amostras de 4 cm² foram esterilizadas por autoclavagem a 120⁰ C por 20 min e então 4 mL de RPMI 1640 foram adicionados e incubados a 37⁰ C por 48 h. O extrato obtido foi empregado no teste de citotoxicidade com uma cultura de células de ovário de hamster chinês (CHO K1).

As células CHO foram cultivadas em meio RPMI 1640 contendo 10% de soro fetal bovino (SFB) e 1% de antibiótico (penicilina/estreptomicina). Uma microplaca de cultura celular com 96 poços foi preparada com diluições crescentes (100, 50, 25, 12,5, e 6,25%) do extrato do biomaterial (50 µl/poço, 4 poços/cada diluição). Em seguida, 50 µl da suspensão celular (3000 células) foram dispensadas nos poços. Colunas de controle de quatro poços foram preparadas com o meio sem células (branco) e meio mais células (controle negativo). A microplaca foi incubada sob atmosfera úmida de 5% de CO₂. Após 72h, 20 µl de uma mistura (20:1) de 0,2% de MTS e 0,09% de PMS em PBS (solução

tamponada de fosfato) foi adicionada aos poços e deixada por 2 h. A incorporação do corante foi medida pela leitura de absorbância a 490nm em leitor de microplacas contra a coluna do branco. O índice de citotoxicidade (IC_{50%}) foi estimado por interpolação, como a concentração do extrato que resulta em 50% de inibição da absorção de MTS, após a construção de um gráfico com a média de porcentagem de células vivas contra a concentração do extrato (%). Paralelamente ao ensaio, uma solução de fenol 0,3% e uma placa de titânio foram usadas, respectivamente, como controles positivo e negativo.

4.12 Genotoxicidade

Segundo Johnson et al. (1998), agente genotóxico é aquele que causa mutação, ou seja, alteração em qualquer parte da estrutura do DNA de uma célula que resulta em mudanças permanentes hereditárias da função celular. Quando se considera a aplicação de um biomaterial, a parte 3 da norma ISO 10993 recomenda a realização de testes que sejam capazes de avaliar sua genotoxicidade. A avaliação da biocompatibilidade de um material projetado para entrar em contato íntimo com o corpo humano, seja de modo temporário ou permanente, sem considerar seus possíveis efeitos sobre o material genético das células é incompleta. Daí a importância da realização do teste de genotoxicidade.

Porém, antes de descrever o teste, é preciso comentar que ele foi realizado apenas para o aço 316L com revestimento de TiCN. O teste é bastante laborioso, especialmente a etapa de avaliação dos núcleos celulares. Por esta razão, apenas um dos revestimentos foi avaliado. A escolha do TiCN se baseou no fato de que a literatura científica traz informações mais escassas sobre seu uso em aplicações biomédicas quando comparadas aos revestimentos de TiN e DLC.

Os testes citogenéticos *in vitro* fornecem informações sobre o potencial mutagênico de agentes químicos e físicos. Neste trabalho, foi utilizado o teste do micronúcleo. Ele é um teste de mutagenicidade utilizado para a detecção de substâncias químicas que induzem a formação de pequenos fragmentos de DNA envolvidos por membranas, tais como micronúcleos no citoplasma de células

mitóticas. Esses micronúcleos podem se originar de fragmentos cromossômicos acêntricos ou de cromossomos inteiros que não foram incluídos no núcleo principal. O ensaio tem, portanto, o potencial de detectar a atividade tanto de espécies clastogênicas (produzem quebras cromossômicas) quanto aneugênicas (interferem na mitose celular). Ambas as espécies afetam a divisão celular, provocando alterações cromossômicas. A citocalasina B (Figura 4.12.1a), um composto inibidor da polimerização da proteína actina, leva ao bloqueio da citocinese (contração do citoplasma e clivagem da célula em duas células filhas), mas não da divisão celular. Isso resulta em um acúmulo de células binucleadas a partir de células que passaram por apenas um ciclo de divisão. A presença dos micronúcleos é, portanto, um indicativo de alterações cromossômicas, enquanto a presença de células binucleadas indica um processo normal de divisão celular (Fenech 2000).

Segundo a metodologia recomendada para o teste, uma cultura celular deve ser exposta às amostras sob teste na presença e na ausência de um sistema de ativação metabólica apropriado. O sistema mais usado é uma fração pós-mitochondrial co-fator-suplementada (S9) obtida a partir do fígado de roedores tratados com agentes indutores de enzimas (OECD 2004). Esse sistema contém uma mistura de diversas enzimas e é capaz de converter espécies químicas não mutagênicas em mutagênicas, após a ativação metabólica. Daí a recomendação de seu uso no teste. Para ser considerado não genotóxico, o agente sob estudo não deve induzir alterações cromossômicas mesmo após o contato com o sistema de ativação metabólica.

São empregados também controles positivos (substâncias potencialmente genotóxicas). Na presença de S9 (com ativação metabólica), o controle positivo é o composto benzopireno (clastogênico). Sua estrutura é mostrada na Figura 4.12.1b. Na ausência de S9, os controles positivos são a mitomicina C (clastogênico) e a colchicina (aneugênico), cujas estruturas são mostradas nas Figuras 4.12.1c e 4.12.1d, respectivamente.

4.12.1 Cultura celular

Foram usadas células de ovário de hamster chinês (CHO-K1). Elas foram mantidas em meio RPMI 1640 suplementado com antibióticos e antimicóticos (100 unidade/mL de penicilina, 100 µg/mL de estreptomicina e 0.025 µg/mL de anfotericina), 1mM de glutamina e 10% de soro fetal bovino a 37°C em uma atmosfera de umidade de 5% de CO₂. Para os experimentos, as células foram colhidas usando 0,05% de tripsina e 0,02% de EDTA em solução tamponada de fosfato com pH 7,4.

Figura 4.12.1. Estruturas químicas: a) citocalasina B; b) benzopireno; c) mitomicina C e d) colchicina.

4.12.2 Procedimento de Teste

O procedimento seguido foi o teste do micronúcleo *in vitro* como recomendado pelas normas ISO 10993-3 e OECD-487. O teste foi realizado em placas de cultura de 6 poços com e sem sistema de ativação metabólica S9. As células CHO-K1 foram cultivadas até uma concentração de 5×10^4 células/poço e incubadas por 24 horas a 37°C em uma atmosfera de umidade de 5% de CO₂. O meio de cultura foi removido das placas e as células foram incubadas com as

soluções controles, e com as concentrações de 100% e 33% dos extratos do aço 316L com revestimento de TiCN.

Ensaio com ativação metabólica S9

O sistema de ativação metabólica S9 foi adicionado às placas, as quais incluíram benzopireno como controle positivo. As culturas foram levadas à incubadora por 4 horas. Após o período de tratamento, a cultura celular foi removida por aspiração e as células foram lavadas com solução tamponada de fosfato (PBS) de pH 7,4 e preenchidas com o meio completo contendo citocalasina B (3 µg /ml). As culturas foram, então, mais uma vez levadas à incubadora por um período adicional de 20h. A seguir, as células foram submetidas a um procedimento de subcultura, como descrito abaixo para a preparação de lâminas para análise em microscópio ótico.

Ensaio sem ativação metabólica S9

Placas contendo o extrato do aço 316L com revestimento de TiCN em concentrações de 100% e 33% além de mitomicina C (MMC) e colchicina como controles foram incubadas por 4h com as células. Em seguida, uma solução de citocalasina B foi adicionada aos poços até uma concentração final de 3µg / mL. As culturas foram então novamente incubadas por um período de 20h. Após esta incubação, as células foram submetidas a um procedimento de subcultura, como descrito abaixo, para a preparação de lâminas para análise em microscópio ótico.

Preparação das lâminas e análise

A suspensão celular foi inicialmente lavada com 5mL de uma solução salina 0,9%p e, após 5 minutos, as células foram fixadas pela adição de 5mL de metanol/ácido acético (3:1 em volume) por 5 minutos. As células foram tratadas com a solução fixadora por mais 3 vezes, sendo centrifugadas e suspensas por sucção e expulsão com uma pipeta Pasteur. Finalmente, foram distribuídas sobre lâminas úmidas e limpas de vidro identificadas e colocadas sobre um banho termostatizado a 65°C por 3 minutos. Após a secagem em temperatura ambiente,

as lâminas foram coradas por 15 minutos com Giemsa 5%, lavadas em água destilada, codificadas e analisadas em um microscópio ótico com 400x de aumento. As células mononucleadas, binucleadas e multinucleadas foram contadas para determinação do índice de proliferação celular (IPC) conforme a equação (6). Exemplos destes tipos de células são mostrados na Figura 4.12.2. Para análise estatística foi usada a proporção binomial.

$$IPC = \frac{n^{\circ} \text{ de células mononucleadas} + 2 \times n^{\circ} \text{ células binucleadas} + 3 \times n^{\circ} \text{ de células multinucleadas}}{\text{número total de células}} \quad (6)$$

Figura 4.12.2. Fotos mostrando exemplos das células contadas para determinação do índice de proliferação celular no teste de genotoxicidade: (a) células binucleadas com um micronúcleo e mononucleadas; b) célula binucleada sem micronúcleo.

4.13 Análise química por ativação com nêutrons

Amostras do aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC foram imersas por até 28 dias em solução de Hanks a 37°C. A análise química da solução de Hanks foi feita para o período de imersão de 28 dias, a fim de verificar a presença de produtos de corrosão lixiviados para a solução.

Para determinação dos elementos nos produtos de corrosão, 500 microlitros de cada amostra foram pipetados e secos em cápsulas de polietileno de alta pureza. Depois, foram irradiados no reator nuclear IEA-R1 juntamente com

os padrões sintéticos dos elementos também em cápsulas. Foram realizadas irradiações de 16h sob fluxo de nêutrons térmicos de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após tempos adequados de decaimento, as medições das atividades gama induzidas das amostras e padrões foram realizadas utilizando um detector de Ge hiperpuro da marca Canberra, acoplado a um processador integrado de sinais modelo 1510 e placa analisador multicanal sistema 100, também da Canberra. Os espectros de raios gama obtidos foram processados utilizando um programa de computação apropriado. Os radioisótopos formados foram identificados pela meia-vida e energias dos raios gama e as concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo. Para os elementos não detectados nas amostras foram calculados os valores de limites de detecção dos elementos segundo o critério de Currie (1968).

4.14 Medidas de PIXE

O PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) é um método físico de análise quantitativa multielementar, não destrutivo e de alta sensibilidade. Consiste em irradiar por feixe de íons (H^+ , He^+ , etc) a amostra a ser analisada, visando induzir-lhe a emissão do espectro de raios-X característicos, cuja detecção de energia é feita com detector de Si(Li). O método é limitado pela absorção na janela do detector, detectando e quantificando elementos com $Z > 10$ (Z = número atômico do elemento), sendo mais sensível na faixa $20 < Z < 40$ e $Z > 70$, em que pode atingir limite de detecção da ordem de ppm (10^{-6} g/g). A produção de raios-X ocorre em virtude da interação entre partículas ionizadas aceleradas e os átomos do alvo induzindo a emissão de raios-X característicos do elemento irradiado. Esta interação cria pelo menos um buraco na camada eletrônica interna do átomo alvo ficando este em estado excitado. O retorno para um nível de energia fundamental ocorre por meio da transição de elétrons de camadas superiores para o buraco eletrônico existente. O acelerador utilizado neste trabalho pertence ao Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), no Instituto de Física da USP (IFUSP). Recentemente foi instalada no LAMFI uma linha de feixe externo onde o

feixe de próton de 2.4 MeV, após passar por uma janela de Kapton de 50 μ m, atinge as amostras no ar com energia de aproximadamente 1.0 MeV. A câmara, construída no IFUSP, contém um porta-amostra linear com dezoito posições. Na Figura 4.14.1 é mostrada a estação PIXE do LAMFI. O porta-amostra é mostrado na Figura 4.14.2.

Figura 4.14.1. Estação PIXE localizada no LAMFI.

Figura 4.14.2. Câmara PIXE com o suporte posicionado em seu interior.

O resultado obtido é um espectro da intensidade de contagem (raios-X detectados) em função do número do canal. Os picos no espectro são característicos dos raios-X emitidos por elementos específicos. A partir da área de cada pico, as concentrações de cada elemento (em ppm ou $\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra são determinadas, utilizando a relação mostrada na equação (7):

$$t_z = \frac{1}{Y_{ef}} \left(\frac{N_x}{Q} \right) \quad (7)$$

Nesta equação, t_z é a concentração do elemento na amostra, Y_{ef} é o rendimento do elemento (obtido por uma curva de calibração), N_x é o número de raios-X detectados (assumido como a área do pico no espectro PIXE) e Q é a carga coletada. Além da equação (4) é também utilizado um fator de correção calculado por um programa de computador chamado CLARA. Maiores detalhes sobre este programa podem ser encontrados no trabalho de Aburaya et al. (2006).

Utilizando a metodologia descrita acima, foram analisadas amostras do aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC antes da imersão e após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C. A intenção das medidas foi verificar se houve incorporação de elementos presentes na solução na superfície das amostras após a imersão, tais como P e Ca.

4.15 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 foi utilizado para observar a morfologia das amostras do aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC. Foram observadas amostras submetidas a diferentes condições de ensaios eletroquímicos, as quais serão comentadas na apresentação dos resultados. Para algumas amostras, a composição química foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

4.16 Ensaios eletroquímicos

4.16.1 Porosidade

Segundo Ahn et al. (2004), a resistência à corrosão de um substrato revestido por um método PVD é limitada tanto pela resistência à corrosão intrínseca do próprio filme como por sua porosidade. Entre os métodos eletroquímicos utilizados para estimar a porosidade destes revestimentos, o mais difundido é aquele proposto por Elsener et al. (1989) que faz uso da seguinte equação:

$$P = \left(\frac{R_{p,s}}{R_p} \right) \times 10^{-|\Delta E_{corr}|/b_a} \quad (8)$$

A porosidade do revestimento é estimada a partir da alteração do potencial de corrosão ($\Delta E_{corr} = E_{corr,substrato} - E_{corr,substrato+revestimento}$) causada pela presença do revestimento e de medidas individuais da resistência de polarização (R_p) do substrato sem revestimento e com revestimento. Nessa equação, $R_{p,s}$ é a resistência de polarização do substrato, R_p é a resistência de polarização do substrato com revestimento e b_a é o declive anódico de Tafel para o aço sem revestimento. Os valores da resistência de polarização podem ser obtidos pelas técnicas de polarização linear ou espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O método da polarização linear é válido apenas se a corrente de polarização do revestimento é desprezível comparada ao substrato e nenhum fenômeno de passivação do substrato ocorre no eletrólito teste (Weng et al. 1996). Esta equação foi empregada por diversos autores para avaliar a porosidade de revestimentos PVD (Maeng et al. 2006, Lins et al. 2006, Vacandio et al. 2000, Liu et al. 2003A).

A porosidade dos revestimentos de TiN, TiCN e DLC foi avaliada utilizando a equação proposta por Elsener et al. (1989). Os valores de resistência de polarização (R_p) foram obtidos pelos métodos da polarização linear e por EIE. No

caso da determinação por EIE, os valores foram obtidos a partir de ajustes com circuitos elétricos equivalentes para períodos de imersão de 1 hora de cada amostra no eletrólito. Os circuitos utilizados, os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância) dos dados experimentais e ajustados e os valores de cada parâmetro dos circuitos são mostrados na seção 5.13.

Para o teste, o substrato utilizado foi de aço carbono 1005 cuja composição química é mostrada na Tabela 4.16.1 e não de aço inoxidável 316L a fim de evitar o uso de um substrato passivo no eletrólito teste.

Tabela 4.16.1. Composição química do aço carbono 1005.

	C	Si	S	P	Cr	Mn	Fe
Massa (%)	0,04	<L.D*	0,008	0,018	0,02	0,24	Bal.

*** Limite de detecção = 0,01%Si**

As amostras do aço carbono 1005 foram cortadas a partir de uma chapa de 1mm de espessura e lixadas em papel de carbeto de silício até #2000. A deposição dos revestimentos foi realizada do mesmo modo descrito na seção 4.2. A área exposta ao eletrólito era de aproximadamente $0,78\text{cm}^2$. O eletrólito utilizado foi uma solução 0,5 M de NaCl, naturalmente aerada a temperatura ambiente. As amostras permaneceram imersas por 1h antes do ensaio. Os valores de $R_{p,s}$ e b_a foram determinados separadamente. O equipamentos utilizados foram um potenciostato EG&G modelo 273A acoplado a um analisador de respostas em frequência Solartron 1255.

4.16.2 Potencial vs. Tempo de Imersão

A variação do potencial com o tempo de imersão em solução de Hanks (solução comercial adquirida junto ao Instituto Adolfo Lutz em São Paulo), naturalmente aerada a 37°C foi acompanhada ao longo de 14 horas para o aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC. O mesmo

procedimento também foi adotado para o aço passivado nas diferentes condições descritas na seção 4.3. A composição química da solução de Hanks é mostrada na Tabela 4.16.2.

Tabela 4.16.2. Composição química da solução de Hanks.

Componente	NaCl	KCl	MgSO ₄ .7H ₂ O	CaCl ₂ .2H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	KH ₂ PO ₄	C ₆ H ₁₂ O ₆ H ₂ O	Fenol vermelho 1%	pH
Concentração (mol.L ⁻¹)	0,1369	0,0054	0,0008	0,0013	0,0003	0,0004	0,0050	0,0071	6,8

4.16.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O comportamento eletroquímico do aço 316L sem revestimento e com os três tipos de revestimentos utilizados nesse trabalho foi acompanhado ao longo de 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C. Os espectros de impedância foram obtidos após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão. Foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Os dados foram obtidos por meio de um analisador de respostas em frequência Solartron 1255 acoplado a um potenciostato EG&G modelo 273A. A amplitude do sinal de perturbação foi de 10mV e a faixa de frequências investigada foi de 100kHz a 10mHz, com 6 pontos por década de frequência.

O ajuste dos espectros de impedância com circuitos elétricos equivalentes foi realizado para o aço sem revestimento e com os revestimentos de TiN, TiCN e DLC e para o aço passivado em soluções de HNO₃ 30%v e H₂SO₄ a temperatura ambiente por 10 minutos, utilizando o programa Zview® para períodos de imersão selecionados.

Em todos os ajustes, em vez de utilizar capacitores ideais para modelar a capacitância dos sistemas eletroquímicos, foram empregados elementos de fase constante (CPEs) a fim de considerar o desvio do comportamento ideal que ocorre nos sistemas reais. Este procedimento é amplamente difundido na literatura e melhora sensivelmente a qualidade dos ajustes. O elemento CPE é definido em termos da admitância Y (inverso da impedância) como:

$$Y = Y_0 (j\omega)^n \quad (9)$$

Nesta equação, j é a unidade imaginária, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência), Y_0 é a constante do CPE e n é a potência do CPE ($0 \leq n \leq 1$). Se $n = 1$, tem-se um capacitor ideal, se $n = 0$ tem-se um resistor.

4.16.4 Polarização potenciodinâmica

Os testes de polarização potenciodinâmica foram realizados em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C, por meio de um potenciostato EG&G modelo 273A, utilizando um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo.

Foram testadas amostras do aço 316L sem revestimento, sem revestimento e passivadas em HNO_3 e H_2SO_4 segundo as condições descritas na seção 4.3 e com revestimento de TiN, TiCN e DLC. A área das amostras era de aproximadamente $1,3 \text{ cm}^2$. As curvas de polarização foram obtidas após 28 dias de imersão.

Todas as curvas de polarização foram obtidas no sentido anódico, a partir do potencial de circuito aberto até 1400 mV_{ECS}, com taxa de varredura de 1 mV.s^{-1} .

4.16.5 Propriedades eletrônicas do filme passivo (gráficos de Mott-Schottky)

A discussão dos resultados obtidos nos gráficos de Mott-Schottky sobre as propriedades eletrônicas do filme passivo do aço inoxidável 316L envolve alguns conceitos básicos sobre semicondutores. A compreensão de tais conceitos é muito útil para o entendimento dos dados encontrados na literatura relativa às propriedades eletrônicas dos aços inoxidáveis, sendo também essencial para explicar os resultados mostrados na seção 5.17. A seguir, são descritos os principais conceitos utilizados para a análise das propriedades eletrônicas dos filmes passivos investigados neste trabalho.

É interessante relembrar as duas definições iniciais mais básicas que serão amplamente empregadas nesta seção: semicondutor tipo-p e semicondutor tipo-n.

Um semiconductor extrínseco tipo-p é aquele que apresenta excesso de cargas positivas. No caso de um óxido semiconductor, como é considerado o filme passivo sobre os aços inoxidáveis, o excesso de cargas positivas no semiconductor tipo-p, os chamados receptores ou aceitadores, é dado por lacunas ou buracos eletrônicos. Um semiconductor extrínseco tipo-n é aquele que apresenta excesso de cargas negativas. Associando este conceito, mais uma vez, ao filme passivo sobre os aços inoxidáveis, o excesso de cargas negativas é dado por lacunas de íons metálicos. Tanto os buracos eletrônicos como as lacunas de íons metálicos atuam como portadores de carga em um semiconductor e são chamados de dopantes.

A terminologia dos semicondutores define um parâmetro chamado potencial de banda plana (U_{FB}) como aquele potencial em que não há acúmulo de carga elétrica no semiconductor. Esta condição corresponde no gráfico de Mott-Schottky ao valor em que a capacitância é máxima, ou seja, o valor de potencial quando se faz uma extrapolação para $1/C^2 \rightarrow 0$. Segundo da Cunha Belo et al. (1998A), este potencial pode ser considerado como um potencial de proteção do metal, acima do qual pode ocorrer corrosão por pite do metal passivo.

Outra definição importante é a do nível ou energia de Fermi. A uma temperatura de 0 K, a matéria ocupa os estados de mais baixa energia possível. Todos os elétrons irão ocupar os estados quânticos de mais baixa energia. No caso de semicondutores, a banda de valência estará totalmente preenchida por elétrons e a banda de condução totalmente vazia com todos os estados desocupados. Para uma temperatura muito maior que $T = 0$ K utiliza-se a função estatística de probabilidade de ocupação dos estados, de Fermi-Dirac. Esta função mostra que, quando a temperatura aumenta, sua variação deixa de ser abrupta em um nível de energia $E = E_F$, sendo E_F = energia de Fermi. Assim, nem todos os estados com energia abaixo de E_F permanecem ocupados e nem todos os estados com energia acima de E_F ficam desocupados, como era a situação para $T = 0$ K. Um semiconductor do tipo-n apresenta o nível de Fermi próximo à banda de condução, enquanto no tipo-p ele está próximo à banda de valência.

Como o filme passivo sobre os aços inoxidáveis é considerado um semicondutor altamente dopado com características tanto de tipo-n como de tipo-p, é interessante também conhecer a definição de junção p-n. Neste tipo de dispositivo semicondutor, há um deslocamento entre os elétrons e os buracos eletrônicos dentro das regiões p e n. Este processo dá origem a uma corrente denominada corrente de difusão. Durante o deslocamento dos portadores de carga, elétrons e buracos se recombinam, anulando suas cargas, surgindo ao lado da junção uma região neutra, ou seja, de carga nula, denominada camada de carga espacial ou barreira de potencial, também conhecida como barreira Schottky. À medida que os elétrons e os buracos vão se recombinando, ocorre um aumento da barreira de potencial até atingir um ponto de equilíbrio, isolando um material do outro. A barreira Schottky age como um contato retificador, ou seja, permite o fluxo de corrente elétrica sob uma condição de potencial positivo (*forward bias*) e bloqueia o fluxo de corrente quando o potencial é revertido.

Um semicondutor é caracterizado por níveis de energia, os quais são descritos por bandas de energia. As bandas de energia a serem consideradas são a de condução e a de valência. Para um semicondutor, a banda de condução está parcialmente preenchida com elétrons ou parcialmente vazia, apresentando uma energia E_c . A banda de valência, por sua vez, está completamente preenchida com elétrons e sua energia é dada por E_v . A diferença de energia entre elas é chamada de banda proibida (E_g), sendo $E_g = E_c - E_v$. O nível de energia intrínseco E_i está localizado próximo ao centro da banda proibida. Se o semicondutor é colocado em contato com um eletrólito desenvolve-se uma dupla camada elétrica na interface entre eles, resultando em uma queda de potencial não uniforme através do semicondutor. Esta queda de potencial abaixo da superfície do semicondutor está associada à chamada região de carga espacial. Estes conceitos são importantes para a introdução de duas condições diferentes de polarização a que um semicondutor pode ser submetido. Quando se aplica uma tensão mais alta que o potencial de banda plana do semicondutor ($U > U_{FB}$), o topo da banda de valência é encurvado para cima e se aproxima do nível de Fermi. Os portadores majoritários de carga são atraídos pelo campo elétrico e se

acumulam perto da interface entre o metal e o semicondutor. Esta situação é conhecida como condição de acumulação do semicondutor. Quando uma tensão mais baixa que o potencial de banda plana é aplicada ($U < U_{FB}$), as bandas de energia são curvadas para baixo e os portadores majoritários são expulsos. Este é o chamado estado de depleção. Estas características são válidas para um semicondutor tipo-p. Para um semicondutor tipo-n, as considerações são inversas, ou seja, para $U > U_{FB}$ tem-se a condição de depleção e para $U < U_{FB}$ tem-se a condição de acumulação. Os dois estados estão esquematizados na Figura 4.16.1 para um semicondutor tipo-p.

A junção entre um metal e um semicondutor resulta em um contato ôhmico (contato em que a tensão é independente da resistência) se a barreira Schottky é nula ou negativa. Neste caso, os portadores de carga são livres para fluir para dentro ou para fora do semicondutor de modo que existe uma resistência mínima ao longo do contato.

Uma última definição é a de nível de energia profundo. O termo profundo se refere a um nível de energia distante das extremidades das bandas de valência e condução, ou seja, próximo ao nível de energia intrínseco (centro da banda proibida). Normalmente, a existência de níveis profundos está relacionada à introdução de impurezas metálicas no semicondutor.

Segundo Hakiki et al. (1995), a estrutura eletrônica dos filmes passivos formados sobre aços inoxidáveis austeníticos pode ser descrita por um modelo de duas camadas. Uma camada externa de óxidos e hidróxidos de ferro (próxima à solução) que tem o comportamento de um semicondutor extrínseco tipo-n e uma camada interna de óxido de cromo que tem o comportamento de um semicondutor extrínseco tipo-p.

Figura 4.16.1. Diagramas de energia para um semiconductor tipo-p, esquematizando: a) região de acumulação e b) região de depleção.

Normalmente, a abordagem de Mott-Schottky é utilizada para determinar essas propriedades. O método consiste em medidas de impedância, em uma

freqüência específica, com o eletrodo de trabalho imerso no eletrólito a uma temperatura qualquer e determinação dos valores de capacitância. A interface filme passivo/eletrólito é descrita pela expressão de Mott-Schottky segundo a equação (10):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_q} \left(-U + U_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \quad (10)$$

Nessa expressão, C é a capacitância da interface filme/eletrólito, U é o potencial aplicado, ε é a constante dielétrica do filme passivo, ε_0 é a permissividade do vácuo, N_q é a densidade de dopantes a qual representa as densidades de doadores ou receptores para um semicondutor tipo-n ou tipo-p, respectivamente, q é a carga elementar (-e para os elétrons e +e para os buracos eletrônicos), k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e U_{fb} é o potencial de banda plana. O gráfico de $1/C^2$ vs. U é conhecido como gráfico de Mott-Schottky. A inclinação desse gráfico é associada com um semicondutor tipo-n (inclinação positiva) ou tipo-p (inclinação negativa). O valor da inclinação fornece a concentração de dopantes N_q (doadores no caso de um semicondutor tipo-n ou receptores no caso de um semicondutor tipo-p) se a constante dielétrica ε do filme passivo é conhecida.

A abordagem de Mott-Schottky foi utilizada para investigar as propriedades eletrônicas do filme passivo formado sobre o aço 316L em solução de Hanks naturalmente a 37°C. Os eletrodos foram cortados a partir de uma barra de seção circular na forma discos com área de 0,78cm² exposta ao eletrólito, embutidos a frio em resina epóxi e polidos em pasta de diamante até 1µm. O aço passivado nas soluções de HNO₃ 30%v e H₂SO₄ 15%v por 1 hora também foi avaliado.

As medidas de capacitância foram realizadas a 1 kHz. A polarização foi aplicada em passos sucessivos de 50 mV_{ECS} na direção catódica a partir do potencial de +250 mV_{ECS} (potencial que está na região passiva do aço testado, segundo curvas de polarização potenciodinâmica previamente obtidas) até

-1000mV_{ECS}. Foi utilizado um equipamento Gamry PCI4/300. Os períodos de imersão avaliados foram 1, 7, 14, 21 e 28 dias para o aço sem tratamento de passivação. Para o aço passivado nas duas diferentes condições os períodos foram de 1, 14 e 28 dias.

A concentração de dopantes no filme passivo foi determinada com os valores de inclinação obtidos dos gráficos de Mott-Schottky e utilizando os seguintes valores para os parâmetros da equação (10): $q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{F.cm}^2$ (Martini and Muller 2000); $\epsilon = 12$ (Ahn and Kwon 2004; Lovrecek and Sefaja 1972) tanto para o óxido de ferro (Fe_2O_3) como para o óxido de cromo (Cr_2O_3).

5. Resultados

5.1 Análise Microestrutural

Na Figura 5.1.1 é mostrada uma micrografia ótica da microestrutura do aço inoxidável 316L após ataque eletrolítico em solução aquosa de ácido oxálico 10%v por 1 minuto. O objetivo da análise foi confirmar se a estrutura do material é adequada para que seu uso possa ser considerado em aplicações biomédicas. Segundo a norma ASTM F-138 que estabelece as características de composição química e microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos para aplicações biomédicas, a microestrutura deve ser totalmente austenítica, isenta de ferrita delta. A estrutura do material é típica da austenita, conforme se observa na Figura 5.1.1.

Figura 5.1.1. Micrografia ótica da superfície do aço inoxidável 316L após ataque eletrolítico segundo procedimento 13b da norma ASTM E407-99.

5.2 Corrosão Intergranular

Na Figura 5.2.1 é mostrada uma micrografia ótica do aço inoxidável 316L após teste de corrosão intergranular segundo a norma ASTM A262.

Figura 5.2.1. Micrografia ótica da superfície do aço inoxidável 316L após ataque eletrolítico segundo a norma ASTM A 262.

A classificação da microestrutura, segundo a norma ASTM A 262 é feita com base nas seguintes características:

- a) Estrutura do tipo degrau (*step structure*): são observados degraus entre os grãos, sem valas (*ditches*);
- b) Estrutura do tipo vala (*ditch structure*): um ou mais grãos são totalmente circundados por valas;
- c) Estrutura mista (*dual structure*): algumas valas estão presentes, porém não circundam completamente um grão.

Um material que apresenta estrutura do tipo degrau não está sensitizado, indicando que os contornos de grãos estão livres de precipitados de carbonetos de cromo. Em contrapartida, a estrutura do tipo vala é indicativa de que estes carbonetos precipitaram nos contornos de grão após o aquecimento prévio do material a 675°C por 1 hora conforme recomenda a norma ASTM A 262.

A análise metalográfica do aço submetido ao ataque em ácido oxálico, após tratamento a 675°C por 1h, mostrou que sua estrutura é classificada como do tipo degrau (Figura 5.2.1) segundo a norma ASTM A 262, indicando sua baixa tendência à corrosão intergranular.

Além do teste do ácido oxálico, a resistência à corrosão intergranular do aço 316L também foi avaliada pelo teste de reativação potenciodinâmica de duplo ciclo (DL-EPR). O resultado é mostrado na Figura 5.2.2. Observa-se que o material avaliado apresenta um pequeno pico de corrente de reativação, indicando sua baixa tendência à corrosão intergranular.

Figura 5.2.2. Curva de polarização obtida no teste DL-EPR para o aço 316L previamente aquecido a 675°C por 1 hora.

Os valores de i_r e i_a foram obtidos diretamente dos dados experimentais no programa CorrWare. O grau de sensitização (GS), correspondente à relação i_r/i_a média de três amostras ensaiadas foi de $0,0083 \pm 0,0007$. Segundo a literatura (PARANZINI 2005), uma relação i_r/i_a entre 0,002 a 0,07 é típica de uma estrutura do tipo degrau. O valor encontrado no presente trabalho está em boa concordância, portanto, com o resultado obtido pela norma ASTM A262 e indica um material com pouca tendência à sensitização. Este fato está relacionado ao baixo teor de carbono do aço 316L testado (0,007% - ver Tabela 4.1.1).

5.3 Difratometria de raios-X

O difratograma obtido para o aço 316L sem revestimento é mostrado na Figura 5.3.1. Os picos da austenita estão indicados na própria figura. Observa-se o pico mais intenso correspondente ao plano cristalino com orientação (111) que é o plano mais densamente compactado da estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) da austenita.

Figura 5.3.1. Difrátograma do aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento.

Os difratogramas obtidos para o aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC são apresentados na Figura 5.3.2.

Figura 5.3.2. Difratogramas do aço 316L sem tratamento de passivação, sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

O difratograma do aço 316L sem revestimento foi colocado para comparação com aqueles obtidos para as amostras com filmes de TiN, TiCN e DLC. A estrutura totalmente austenítica do aço 316L foi confirmada com a análise por difratometria de raios-X, com orientação preferencial nos planos (111). Nenhuma fase ferrítica foi identificada por esta técnica. Os picos principais estão assinalados no difratograma mostrado na Figura 5.3.2 (curva verde).

O revestimento de nitreto de titânio apresenta uma forte orientação (111), conforme verificado em seu difratograma. O plano (111) é o mais densamente empacotado e possui a energia superficial mais baixa, sendo, por isso, favorecido (Schneider et al. 1995). Segundo a literatura (Korhonen 1994; Li et al. 2003 e Yang et al. 2005), essa orientação é característica de um crescimento colunar da estrutura do filme. Esse tipo de estrutura está associado com uma camada relativamente porosa e pouco compacta, a qual favorece a penetração de um

eletrólito agressivo até o substrato metálico. Outras propriedades como dureza, adesão e resistência à fadiga também são afetadas pela orientação da estrutura do filme de TiN (Skoric et al. 2004). Os picos do TiN referentes às orientações (200) e (222) estão presentes com menor intensidade no difratograma. O pico mais intenso do substrato de aço 316L também aparece, com uma intensidade pouco superior ao pico (200) do TiN.

O revestimento de TiCN é menos cristalino que o TiN, mas as fases presentes são as mesmas. O pico mais intenso é o da fase TiN (111). No entanto, esta orientação é menos intensa para o TiCN. Schneider et al. (1995) associaram essa diminuição da orientação (111) em um revestimento de TiCN à presença de carbono na camada. Os demais picos do TiN com orientações (200) e (222) aparecem com intensidade reduzida. O pico mais intenso do substrato também está presente no difratograma do TiCN com intensidade pouco superior à do pico (200) do TiN. Assim como a orientação preferencial (111) favorece o crescimento da estrutura de modo colunar no caso do nitreto de titânio, o mesmo ocorre com o carbonitreto de titânio. Do mesmo modo, a resistência à corrosão do substrato metálico é diretamente influenciada pela porosidade associada à estrutura colunar.

O revestimento de DLC apresenta um caráter mais amorfo quando comparado aos demais filmes, fato que é consistente com a literatura (Morshed et al. 2003). Apenas o pico mais intenso do substrato de aço 316L com orientação (111) pode ser identificado.

Na Figura 5.3.3, são mostrados os difratogramas do aço 316L sem tratamento de passivação e após os diferentes tratamentos de passivação utilizados nesse trabalho.

Com relação às amostras submetidas aos diferentes tratamentos de passivação nenhuma alteração foi verificada com relação à orientação preferencial do pico (111) da austenita. Os demais picos do substrato sem tratamento de passivação também estão presentes em todas as amostras submetidas aos diferentes tratamentos de passivação, mostrando que nenhuma fase foi preferencialmente dissolvida durante esses tratamentos.

Figura 5.3.3. Difrátogramas do aço 316L sem tratamento de passivação e após os diferentes tratamentos de passivação utilizados nesse trabalho.

5.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos revestimentos de TiN, TiCN e DLC são apresentados na Figura 5.4.1. Os picos identificados nas Figuras 5.4.1c, 5.4.1d e 5.4.1f foram obtidos por um processo de ajuste do espectro originalmente obtido, traçando uma linha base com o programa OriginPro 7.5 a fim de tornar os picos mais evidentes, facilitando a caracterização da estrutura dos revestimentos. Os espectros originais das amostras com revestimentos de TiN e TiCN são mostrados nas Figuras 5.4.1a e 5.4.1b, respectivamente. O espectro mostrado na Figura 5.4.1e é o espectro original da amostra com revestimento de DLC.

Figura 5.4.1. Espectros Raman dos revestimentos de: (a) TiN (espectro original); (b) TiCN (espectro original); (c) TiN (após construção da linha base) ;(d) TiCN (após construção da linha base); (e) DLC (espectro original) e f) DLC, traçando uma linha base na região do espectro entre 900 e 1600 cm^{-1} para definir as intensidades das bandas D e G com maior precisão.

Segundo Constable et al. (1999), os espectros Raman de TiN são compostos por um grupo de bandas devidas a transições acústicas na região entre $150\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, conhecidas como LA e TA e um outro grupo de linhas devidos a modos óticos de vibração na região de $400\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$, conhecidas como LO e TO. Transições de segunda ordem surgem em frequências espectrais mais elevadas e são conhecidas como A+O ou LA+TO (banda em 836 cm^{-1}) e 2O ou 2TO (banda em 1122 cm^{-1}). Como pode ser verificado no espectro obtido para o TiN mostrado na Figura 5.4.1c, as posições das bandas estão em excelente concordância com os resultados da literatura e são típicas de um revestimento de estrutura cristalina cúbica de faces centradas com defeitos. A estrutura CFC do revestimento foi confirmada por difratometria de raios-X. A presença de defeitos no filme será mostrada na seção 5.12 (Microscopia Eletrônica de Varredura).

No espectro do TiCN, os modos acústicos e óticos estão presentes assim como no espectro do TiN. As posições das bandas principais são muito próximas àquelas identificadas no espectro do TiN, o que está de acordo com o trabalho de Constable et al. (1999). A principal diferença está relacionada à menor intensidade das bandas acústicas no revestimento de TiCN. Esse fato é atribuído por Constable et al. à presença do carbono, o qual é um átomo relativamente leve e pequeno, ocupando posições dos átomos de nitrogênio na estrutura do revestimento e contribuindo para intensificar os modos óticos em vez dos acústicos.

Segundo Lobo et al. (2005), os espectros Raman de todos os materiais carbonosos apresentam picos característicos na região entre $1000\text{ e }1800\text{ cm}^{-1}$. Os espectros de DLC, especificamente consistem em bandas largas, típicas de materiais amorfos. Três bandas podem ser identificadas no espectro mostrado na Figura 5.4.1f. A banda a 1545 cm^{-1} é conhecida como a banda gráfica G, a banda a 1328 cm^{-1} se refere à chamada banda D, e a banda menos intensa a 1160 cm^{-1} é chamada D', sendo associada ao diamante amorfo ou nanocristalino (De Barros e Vandenbulcke 2000). As posições dessas bandas estão em excelente concordância com a literatura (Morshed et al. 2003, Lobo et al. 2005).

Ainda sobre os resultados de espectroscopia Raman é importante mencionar que os revestimentos amorfos de carbono como o DLC são compostos por uma mistura de ligações sp^3 (ligações do tipo diamante) e sp^2 (ligações do tipo grafite). O teor de ligações sp^3 no revestimento influencia propriedades como adesão e dureza e depende da razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) no filme. Conseqüentemente, é importante conhecer esse valor quando se considera o uso do DLC em aplicações biomédicas. Ferrari e Robertson (2000) propuseram um método para a determinação do teor de ligações sp^3 a partir desta razão. O método foi baseado em estudos da estrutura eletrônica de compostos desordenados de carbono como é o revestimento DLC, considerando a teoria de orbitais com ligações de carbono σ e π e também o espalhamento Raman por carbono desordenado e seus modos vibracionais. Os autores desenvolveram um modelo em três estágios, definindo uma trajetória de “amorfização” (*amorphization trajectory*) do revestimento de carbono. O estágio 1 é representado pela transição entre grafite totalmente cristalino e grafite nanocristalino, sendo o teor de ligações do tipo sp^3 igual a 0%. O estágio 2 é representado pela transição entre o grafite nanocristalino e o carbono amorfo (a-C), com um teor máximo de 20% de ligações do tipo sp^3 . O estágio 3 é a transição entre o carbono amorfo (a-C) e o carbono amorfo tetraédrico (ta-C) com um teor de ligações sp^3 superior a 20%. Estas porcentagens são relacionadas à posição da banda G e ao valor da relação I_D/I_G no filme. Os autores estabeleceram uma relação gráfica direta com os valores da relação I_D/I_G e da posição da banda G no eixo das ordenadas contra o teor de ligações sp^3 no eixo das abscissas. O gráfico obtido é reproduzido na Figura 5.4.2.

Com base no espectro Raman do revestimento DLC testado no presente trabalho (Figura 5.4.1f) a relação entre as intensidades das bandas G e D é dada por:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{170,1}{253,6} = 0,67$$

Figura 5.4.2. Modelo de três estágios desenvolvido por Ferrari e Robertson para determinar o teor de ligações sp^3 em revestimentos carbonosos a partir de espectros Raman. Adaptado de Ferrari e Robertson (2000).

Para a avaliação do teor de ligações sp^3 no revestimento DLC testado o estágio 1 foi desconsiderado pois se refere a revestimentos totalmente cristalinos com o carbono na forma de grafite. Como é amplamente conhecido na literatura (Ferrari e Robertson 2001; Morshed et al. 2003; Lobo et al. 2005), o revestimento DLC tem um caráter tipicamente amorfo. Os resultados obtidos por difratometria de raios-X (Figura 5.3.2) também confirmam este fato. Assim, apenas os estágios 2 e 3 foram considerados para a determinação do teor de ligações sp^3 . Verifica-se, com auxílio da Figura 5.4.2, que uma relação de $I_D/I_G=0,67$ corresponde a um teor de ligações sp^3 pouco superior a 10%. Segundo Ferrari e Robertson (2000) este valor é típico de revestimentos DLC depositados por processo PVD de *sputtering*, como é o caso do filme testado no presente trabalho.

5.5 Teste de Adesão (método do riscamento - *scratch test*)

Na Figura 5.5.1, é mostrada uma micrografia ótica da amostra com filme de TiCN submetida ao teste de riscamento com carga máxima de 70 N.

Figura 5.5.1. Micrografia do filme de TiCN após teste de adesão pelo método do riscamento (*scratch test*). Carga máxima de 70N.

O valor da carga máxima de 70 N utilizado para a amostra com filme de TiCN foi suficiente para provocar a falha de adesão (modo coesivo). Como pode ser observado na Figura 5.5.1, não houve exposição do substrato, porém houve fratura adjacente à região do risco. Algumas regiões fraturadas estão indicadas na própria Figura 5.5.1. Com carga máxima de 100 N, o modo de falha também foi coesivo, de forma muito semelhante à mostrada na Figura 5.5.1. Por esta razão, esta foto não é aqui apresentada.

O filme de DLC, por outro lado, não apresentou falha de adesão tanto com a carga máxima de 70 N como com a de 100N. Na Figura 5.5.2, é mostrada uma

micrografia ótica da amostra com filme DLC submetida ao teste de riscamento com carga máxima de 100 N. A foto obtida com carga máxima de 70 N é muito semelhante e, por esta razão, não é apresentada.

Figura 5.5.2. Micrografia do filme de DLC após teste de adesão pelo método do riscamento (*scratch test*). Carga máxima de 100N.

Sui e Cai (2006) obtiveram resultados semelhantes para a adesão de filmes de DLC produzidos pela técnica de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) sobre ligas NiTi. Esses autores verificaram que não houve falha de adesão para cargas superiores a 100 N. No trabalho aqui apresentado, a carga máxima não foi elevada acima de 100 N devido ao risco de danificar a ponta do penetrador de diamante utilizado no teste. Portanto, os resultados obtidos são apenas comparativos em relação à adesão dos filmes na carga máxima de 100 N. Ainda assim, as informações são importantes para auxiliar na determinação de qual dos

filmes apresenta a melhor combinação de propriedades quando se considera seu uso como revestimentos sobre implantes ortopédicos.

Na Figura 5.5.3, é mostrada uma micrografia ótica da amostra com filme de TiN submetida ao teste de riscamento com carga máxima de 100 N.

Figura 5.5.3. Micrografia do filme de TiN após teste de adesão pelo método do riscamento (*scratch test*). Carga máxima de 100N.

Assim como ocorreu com o filme de DLC, o filme de TiN não apresentou falha de adesão tanto com a carga máxima de 70 N como com a carga de 100 N. Apenas a foto da amostra submetida à carga máxima de 100 N (Figura 5.5.3) é apresentada. Heinke et al. (1995) também verificaram boa adesão de filmes de TiN produzidos por um processo de deposição física de vapor sobre o aço cromo SAE 52100. Esses autores atribuíram um caráter dúctil à camada de TiN, verificando pequenas delaminações com a aplicação de uma carga máxima de 100 N.

Segundo Bull et al. (2003), os principais fatores que afetam a carga crítica em que ocorre a falha de adesão de um filme submetido ao teste de riscamento são o tipo de substrato, a espessura do revestimento e a presença de tensões residuais resultantes do atrito entre o penetrador de diamante e o filme. Como os três tipos de revestimentos testados têm espessura muito próxima (entre 2 e 3 micrometros) e o substrato foi o mesmo nos três casos, a maior contribuição para a diferença de adesão verificada entre os filmes de TiCN, TiN e DLC deve ser resultante do nível de tensões residuais. A camada de TiCN apresentou a adesão mais baixa. Não foi possível diferenciar a aderência relativa entre os filmes de TiN e DLC.

5.6 Nanodureza

Os resultados das medidas de nanodureza dos revestimentos de TiN, TiCN e DLC, após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C, são mostrados na Tabela 5.6.1.

Tabela 5.6.1. Resultados das medidas de nanodureza dos revestimentos de TiN, TiCN e DLC após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

	Nanodureza Vickers (H) (GPa)	Módulo de Elasticidade (E) (GPa)	Razão H/E
TiN	19,50	432,9	0,045
TiCN	18,58	332,3	0,059
DLC	5,413	83,77	0,065

Os resultados obtidos mostraram que o revestimento DLC apresenta dureza mais baixa entre os três tipos avaliados. O valor de 5,413 GPa é próximo ao valor encontrado por Pauschitz et al. (2003) para um filme de DLC depositado por um processo de deposição química de vapor assistido por plasma (PACVD) que foi de 6,12 GPa. Parâmetros como o potencial do substrato durante a deposição e a espessura do revestimento, bem como o tipo de processo de deposição podem

influenciar as propriedades mecânicas da camada depositada (Cho et al., 1999). Sabendo destas possibilidades e considerando que o revestimento obtido por Pauschitz et al. foi obtido por um processo de deposição química de vapor enquanto o filme aqui avaliado foi obtido por um processo PVD de *sputtering*, os dados apresentam excelente concordância. A influência do tipo de processo de deposição também se torna evidente ao consultar o trabalho de Jiang et al., (2005). Estes autores encontraram uma dureza de 7,8 GPa para um filme de DLC depositado por uma técnica de deposição física de vapor (Deposição a Arco Induzida por Laser Pulsado).

Outro ponto a ser analisado é a variação da dureza de filmes de DLC dependendo das condições de envelhecimento a que são submetidos. A literatura (Baek et al., 2006) mostra que filmes de DLC com espessura de 1,5 μm submetidos a diferentes condições de envelhecimento, em temperaturas que variavam de 250 a 450°C por períodos de até 48h, apresentaram queda nos valores de dureza e módulo de elasticidade. Valores de dureza tão baixos quanto 2,8 GPa foram obtidos em amostras envelhecidas a 300°C por 48 horas. É evidente que a temperatura de 37°C a que as amostras testadas no presente trabalho foram submetidas é muito inferior às condições de envelhecimento adotadas por Baek et al. Porém, é provável que o período de imersão de 28 dias a 37°C possa ter provocado alterações, mesmo que sutis, nas propriedades mecânicas do revestimento de DLC e também nos filmes de TiN e TiCN. A possível variação de propriedades mecânicas com o tempo de imersão, no entanto, não foi avaliada neste trabalho. O objetivo principal dos testes de nanodureza foi comparar o desempenho relativo dos três tipos de revestimentos.

Assim como o valor de dureza, o módulo de elasticidade do filme de DLC foi o mais baixo entre os três tipos de revestimentos. O valor de 83,77 GPa está próximo aos resultados publicados por Chung et al. (2001), Cho et al. (1999) e Pauschitz et al. (2003) que foram de 66, 90 e 76,4 GPa, respectivamente.

Os valores de dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos de TiN e TiCN são significativamente mais elevados do que aqueles apresentados pelo filme de DLC. Fang et al. (2004) avaliaram as propriedades mecânicas de filmes

de TiN e TiCN produzidos por deposição química de vapor por nanoindentação. Os autores encontraram valores de dureza de 14,09 e 11,02 GPa para o TiN e TiCN, respectivamente. Comparando com os resultados obtidos neste trabalho, tanto a dureza do TiN como do TiCN são mais baixas. O mesmo ocorre com os valores de módulo de elasticidade publicados por Fang et al. de 199,28 e 180,25 GPa para o TiN e TiCN, respectivamente. Segundo Yeon et al. (2004) o valor do módulo de elasticidade do nitreto de titânio pode variar entre 100 e 700 GPa, dependendo do modo de deposição. Esses autores encontraram um valor de aproximadamente 20 GPa para a dureza de uma camada de TiN com espessura de 1 μm depositada por uma técnica PVD de *sputtering* e, para o módulo de elasticidade, um valor superior a 370 GPa. Ambos estão em excelente concordância com os valores encontrados no trabalho aqui apresentado.

Sobre o filme de TiCN, Miao et al. (2004) encontraram valores de módulo de elasticidade na faixa de 300 a 350 GPa para revestimentos preparados por uma técnica PVD e valores de nanodureza entre 40 e 50 GPa. Os elevados valores de dureza foram atribuídos pelos autores a um efeito endurecedor da alta radiação de plasma utilizada no processo de deposição.

Os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) trazem informações importantes sobre a rigidez e a resistência à deformação plástica dos revestimentos. No entanto, a relação entre estas duas propriedades é uma indicação qualitativa da resistência ao desgaste do material (Leyland e Matthews 2000). Sua análise pode, assim, revelar uma característica interessante do material que não ficaria evidente ao se observar apenas cada valor isoladamente. Então, quando a razão H/E dos revestimentos de TiN, TiCN e DLC é analisada segundos os valores mostrados na Tabela 5.6.1, o melhor desempenho está associado ao revestimento que apresentou os menores valores isolados de dureza e módulo de elasticidade, porém a relação H/E mais alta. Qualitativamente, portanto, considerando os valores de H/E espera-se que o revestimento DLC confira maior resistência ao desgaste ao aço 316L do que os revestimentos de TiN e TiCN. Esta suposição necessita de uma confirmação quantitativa que será

mostrada na seção 5.7 sobre os resultados dos ensaios de desgaste conduzidos também no LFS.

5.7 Ensaio de desgaste (esfera contra disco)

A variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento é mostrada na Figura 5.7.1 para o aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

Figura 5.7.1. Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

É preciso chamar a atenção a dois fatos mostrados na Figura 5.7.1. O primeiro é relativo ao aço inoxidável 316L sem revestimento. Seu coeficiente de atrito teve um aumento contínuo no início do ensaio até que houve uma interrupção prematura quando a distância percorrida era de aproximadamente 6m. Tal distância é equivalente a um período de teste entre 1 e 2 minutos. A interrupção foi intencionalmente provocada pelo operador do equipamento de ensaio de desgaste. Esta atitude foi tomada porque houve uma trepidação

excessiva da máquina em função do atrito intenso entre a esfera e o disco, resultando no arrancamento de material do disco pela esfera. Tomou-se a decisão, portanto, de interromper o teste, preservando o funcionamento da máquina. O segundo ponto a ser comentado é relativo ao disco de aço 316L com revestimento de TiN. Como observado na Figura 5.7.1, o teste foi interrompido quando a distância de deslizamento era de aproximadamente 55m, o que equivale a um período de ensaio entre 6 e 7 minutos. O coeficiente de atrito apresentado pelo filme de TiN durante este período de tempo teve uma oscilação significativa, alcançando picos de máximo entre 0,6 e 0,7. A interrupção do teste se deu pelo mesmo motivo associado ao aço sem revestimento, ou seja, houve uma trepidação constante e excessiva do equipamento em razão do atrito entre a esfera e o disco com revestimento de TiN. A fim de preservar a integridade do equipamento, decidiu-se pelo encerramento prematuro do teste.

Ainda sobre a Figura 5.7.1, verifica-se que o coeficiente de atrito dos revestimentos de TiCN e DLC apresentam uma variação menos brusca ao longo do teste, além de valores mais baixos em relação ao aço sem revestimento e com revestimento de TiN. Assim, para estas duas camadas os ensaios não foram interrompidos, prosseguindo até o tempo total de 30 minutos, correspondente a uma distância de deslizamento de 289m. As curvas completas referentes ao aço com revestimentos de TiCN e DLC são mostradas na Figura 5.7.2.

Figura 5.7.2. Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o aço 316L com revestimentos de TiCN e DLC. Curvas completas.

O revestimento de DLC apresentou o menor coeficiente de atrito. Este fato era esperado e está relacionado a uma resistência ao desgaste mais elevada deste tipo de filme. Como observado na seção 5.6, a camada de DLC apresentou o valor mais alto para relação H/E entre os três tipos de filmes PVD. Segundo a literatura, quanto mais alta esta relação maior a resistência ao desgaste associada ao material (Leyland e Matthews 2000; Batista et al. 2003).

Do mesmo modo, o revestimento de TiCN apresentou o segundo valor mais baixo de coeficiente de atrito. Na sequência, o coeficiente de atrito do TiN foi o mais alto entre os três revestimentos PVD. Esta característica indica que sua resistência ao desgaste é a menor entre as camadas avaliadas. A associação com o valor da relação H/E mostrada na Tabela 5.6.1 confirma, assim, os dados da literatura, ou seja, o filme com menor relação H/E (TiN) apresentou o maior coeficiente de atrito. Embora as diferenças relativas à variação do coeficiente de atrito sejam evidentes entre os três tipos de camadas PVD avaliadas, possibilitando uma classificação com base em sua capacidade de aumento da resistência ao desgaste do substrato metálico, os danos provocados pela esfera de nitreto de silício nos filmes não foram significativos, especialmente para o TiCN e o DLC. Quando a superfície de cada disco foi observada em um microscópio ótico, após os ensaios, verificou-se que a pista de desgaste, para os filmes de TiCN e DLC, apresentava degradação menos intensa quando comparada com aquela produzida pelo atrito da esfera contra o filme de TiN. Além disso, o tempo de ensaio foi consideravelmente mais curto no caso do disco revestido com TiN. Estes fatores refletem o coeficiente de atrito mais elevado do TiN em relação aos demais filmes PVD, conforme mostrado na Figura 5.7.1. Takadoun et al. (1996) encontraram resultados semelhantes para a resistência ao desgaste de filmes de TiN, TiCN e DLC, ou seja, o pior comportamento foi verificado para o TiN. Donnelly et al. (2000), investigando as propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de TiCN e TiN, mostraram que o coeficiente de atrito do TiCN é mais baixo que o do TiN. Na literatura, o desempenho superior do TiCN e do DLC é associado à presença de carbono que age como um lubrificante, diminuindo o atrito e o desgaste (Vancoille et al. 1993; Bergmann et al. 1990). As micrografias

ópticas obtidas para o aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC, após o ensaio de desgaste são mostradas nas Figuras 5.7.3 a 5.7.7.

É importante ressaltar que o aço 316L sem revestimento apresentou um comportamento sob atrito inferior quando comparado ao aço com qualquer um dos revestimentos. A deterioração verificada na pista de desgaste deste material, após o ensaio (Figura 5.7.3), foi muito mais acentuada em relação às amostras revestidas com TiN, TiCN e DLC. Este comportamento indica que os filmes PVD avaliados são eficientes para promover um aumento da resistência ao desgaste do aço 316L. Mesmo a camada de nitreto de titânio, a qual teve um desempenho ruim quando comparada aos outros dois filmes PVD, suportou um período mais longo de ensaio do que o aço 316L sem revestimento, indicando que também melhora a resistência ao desgaste deste material. Tal propriedade é essencial quando se considera o uso de um material em aplicações ortopédicas.

Figura 5.7.3. Micrografia ótica mostrando a pista de desgaste produzida no ensaio de esfera contra disco conduzido com o aço 316L sem revestimento.

Figura 5.7.4. Micrografia ótica mostrando uma outra região da pista de desgaste produzida no ensaio de esfera contra disco conduzido com o aço 316L sem revestimento.

Figura 5.7.5. Micrografia ótica mostrando a pista de desgaste produzida no ensaio de esfera contra disco conduzido com o aço 316L com revestimento de TiN.

Figura 5.7.6. Micrografia ótica mostrando a pista de desgaste produzida no ensaio de esfera contra disco conduzido com o aço 316L com revestimento de TiCN.

Figura 5.7.7. Micrografia ótica mostrando a pista de desgaste produzida no ensaio de esfera contra disco conduzido com o aço 316L com revestimento de DLC.

5.8 Ensaio de citotoxicidade

Na Figura 5.8.1 são mostradas as curvas de viabilidade celular do aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC obtidas do teste de citotoxicidade.

Figura 5.8.1. Curvas de viabilidade celular do aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC obtidas do teste de citotoxicidade.

Todos os revestimentos testados e o aço sem revestimento apresentaram um comportamento não citotóxico, com $IC_{50\%} > 100$, de modo semelhante ao controle negativo. Confirmando a confiabilidade dos resultados obtidos, o controle positivo apresentou um efeito citotóxico com $IC_{50\%} = 15$. O ensaio de citotoxicidade na avaliação biológica é uma varredura toxicológica que pode prever a biocompatibilidade dos materiais nas condições testadas. Seu procedimento é especificado na parte 5 da norma ISO 10993. Esses resultados são uma indicação primária de que tanto o aço sem revestimento, como os revestimentos de TiN, TiCN e DLC são adequados para o uso em aplicações biomédicas. Park et al. (2003), Rodil et al. (2003) e Precht et al. (1997) citam a biocompatibilidade como

uma característica intrínseca de revestimentos de TiN, DLC e TiCN. No entanto, uma avaliação mais completa com ensaios *in vivo* é necessária para confirmar essas indicações. No trabalho aqui desenvolvido, porém, os ensaios *in vivo* não foram executados.

5.9 Teste de genotoxicidade

Na tabela 5.9.1 são mostrados os valores do índice de proliferação celular (IPC) e o correspondente percentual de micronúcleos em células binucleadas no teste de genotoxicidade. Os valores do IPC foram calculados conforme a equação (6) da seção 4.12.

Tabela 5.9.1. Resultados do índice de proliferação ($IPC \pm \delta$) no teste de genotoxicidade.

Agente	Com S9		Sem S9	
Meio (cultura celular)	$1,92 \pm 0,013$	$2,25 \pm 0,66$	$1,91 \pm 0,013$	$2,00 \pm 0,62$
Extrato (concentração de 100%)	$1,94 \pm 0,0052$	$3,27 \pm 0,50$	$2,02 \pm 0,0023$	$1,93 \pm 0,49$
Extrato (concentração de 33%)	$1,91 \pm 0,015$	$2,91 \pm 0,77$	$1,99 \pm 0,025$	$1,74 \pm 0,27$
Benzopireno	$1,79 \pm 0,00086$	$3,01 \pm 0,08$	----	----
Mitomomicina C	----	----	$1,65 \pm 0,014$	$3,30 \pm 0,15$
Colchicina	----	----	$1,35 \pm 0,022$	$4,91 \pm 0,22$

Na presença do sistema de ativação metabólica S9, os valores do índice de proliferação celular (IPC) dos extratos obtidos a partir do TiCN são próximos ao valor determinado para o meio de cultura celular, tanto para a concentração de 33% como para a de 100%. O controle positivo (benzopireno) apresentou valor mais baixo do IPC, confirmando seu caráter genotóxico.

Sem a presença do sistema de ativação metabólica S9, os valores do IPC para os extratos obtidos do TiCN são um pouco mais elevados do que o valor determinado para o meio de cultura. Os controles positivos (mitomicina C e colchicina) apresentaram valores significativamente mais baixos do IPC.

Com relação à frequência de micronúcleos em células binucleadas, no ensaio com S9 observa-se que os valores referentes aos extratos do aço 316L com revestimento de TiCN estão dentro dos erros associados ao experimento tanto quando comparados ao controle negativo (meio) como ao controle positivo (benzopireno). Já no ensaio sem S9, o caráter não genotóxico do aço com filme de TiCN é mais evidente. A frequência de micronúcleos está de acordo com o meio de cultura celular e abaixo dos controles positivos.

Na Figura 5.9.1, é mostrada a representação gráfica do índice de proliferação celular obtido no teste de genotoxicidade, conforme valores mostrados na Tabela 5.9.1.

Figura 5.9.1. Representação gráfica dos resultados do teste de genotoxicidade com o índice de proliferação celular ($IPC \pm \delta$): 1 - meio (cultura celular); 2 - controles positivos: (◆) mitomicina C; 3 - extrato (concentração de 100%); 4 - extrato (concentração de 33%); 5 - controles positivos: (◆) colchicina e (■) benzopireno.

Esses resultados indicam que o filme de TiCN não se mostrou genotóxico segundo a metodologia utilizada no teste de genotoxicidade. Aliados aos resultados do teste de citotoxicidade, estes dados confirmam que o carbonitreto de titânio apresenta biocompatibilidade e seu uso para aplicações biomédicas pode ser considerado. É importante ressaltar que nenhum trabalho foi encontrado na literatura sobre os possíveis efeitos genotóxicos do TiCN. O resultado aqui obtido é, portanto, uma indicação valiosa de que seus efeitos sobre o material genético das células não são mutagênicos, ou seja, não provocam alterações cromossômicas. Como não foi encontrado nenhum outro trabalho que tenha utilizado o teste de genotoxicidade *in vitro* para a avaliação da biocompatibilidade do TiCN, os resultados aqui obtidos não puderam ser comparados aos de outros autores. Todavia, foi possível confirmar que a metodologia utilizada é capaz de diferenciar entre um composto genotóxico e um não genotóxico, como verificado por diversos autores para várias substâncias químicas diferentes (Garrigue et al. 2006, Phelps et al. 2002, Garriot et al. 2002, Parry e Parry 2006).

Tal fato, no entanto, não exclui a necessidade de uma avaliação biológica mais completa com ensaios *in vivo*. Como já comentado na seção 5.8, os ensaios *in vivo* não foram realizados no trabalho aqui apresentado.

5.10 Análise química da solução por ativação com nêutrons

Os elementos analisados foram os principais elementos de liga presentes no aço inoxidável 316L: cromo, ferro, níquel e molibdênio. Além disso, a concentração de tungstênio foi analisada na amostra DLC e a concentração de titânio nas amostras de TiCN e TiN. Os resultados mostrados na Tabela 5.10.1 são os limites de detecção da técnica em cada caso.

Nenhum dos elementos foi encontrado em concentrações acima do limite de detecção da técnica de análise química por ativação com nêutrons. É preciso considerar esses resultados com cautela. O fato dos produtos de corrosão do aço 316L não terem sido detectados em nenhuma das amostras avaliadas não significa que não houve lixiviação de íons agressivos para a solução de Hanks. A

lixiviação pode ter acontecido em níveis inferiores aos do limite de detecção da técnica utilizada. Outro ponto a ser considerado é que as amostras avaliadas foram soluções nas quais os materiais permaneceram imersos por um período de 28 dias. Em uma aplicação real de implantes permanentes, os períodos de imersão seriam, sem dúvida, muito superiores.

Tabela 5.10.1. Tabela mostrando os limites de detecção de elementos obtidos pelo método de análise por ativação com nêutrons.

Elemento ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	DLC	TiCN	TiN	316L
Cr	< 4,8	< 5,4	< 4,0	< 4,0
Fe	< 0,3	< 0,4	< 0,3	< 5,6
Mo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,15
Ni	< 0,2	< 2,8	< 0,2	< 2,5
W	< 1,1	----*	----*	----*
Ti	----*	< 17	< 12	----*

* Indica que não foi realizada a determinação do limite de detecção

Ainda assim, o fato dos produtos de corrosão não terem sido encontrados é uma indicação favorável com relação à estabilidade tanto da camada passiva do aço 316L como dos filmes de TiN, TiCN e DLC nas condições testadas. Esses resultados também ajudam a explicar os testes de citotoxicidade: como a quantidade de produtos de corrosão é muito pequena ou inexistente, a viabilidade celular não seria afetada por elementos tóxicos presentes no extrato utilizado para o teste de citotoxicidade. Obviamente esta comparação é apenas qualitativa, pois os testes de citotoxicidade foram realizados com extratos que permaneceram apenas 72 horas em contato com as amostras, segundo recomenda a norma ISO 10993 e não 28 dias como no caso das amostras submetidas à análise química por ativação com nêutrons.

5.11 Emissão de raios-X induzida por prótons (PIXE)

Os espectros de emissão de raios-X obtidos para o aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC antes da imersão em solução de Hanks a 37°C são mostrados nas Figuras 5.11.1 a 5.11.4. Os picos mais intensos de energia estão identificados nos próprios espectros.

A sensibilidade da técnica PIXE se torna evidente ao analisar os espectros de cada amostra. O silício aparece em todos os espectros. Porém, a maior fração de sua intensidade está, muito provavelmente, relacionada à poeira aderida à superfície das amostras e não à sua participação como impureza na composição do aço 316L. A região de soma (*pile up*), também presente em todos os espectros, ocorre quando dois fótons de raios-X entram simultaneamente no detector e são interpretados como um único fóton. Os demais picos presentes em todos os espectros são característicos do aço 316L (Fe, Cr, Ni e Mo). No espectro do aço com revestimento de DLC o pico do tungstênio aparece à esquerda da região de soma. Nos espectros das amostras com revestimentos de TiCN e TiN, o pico do titânio está presente de forma mais intensa.

Figura 5.11.1. Espectro de emissão de raios-X do aço 316L sem revestimento antes da imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.11.2. Espectro de emissão de raios-X do aço 316L com revestimento de TiN antes da imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.11.3. Espectro de emissão de raios-X do aço 316L com revestimento de TiCN antes da imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.11.4. Espectro de emissão de raios-X do aço 316L com revestimento de DLC antes da imersão em solução de Hanks a 37°C.

Os espectros de emissão de raios-X obtidos para o aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC após 28 dias imersão em solução de Hanks a 37°C são mostrados nas Figuras 5.11.5 a 5.11.8. Nestas figuras, os espectros das amostras que não foram imersas em solução de Hanks também foram colocados. Desta maneira, foi possível evidenciar se houve diferença de concentração entre os elementos presentes na superfície das amostras antes e após imersão. Especialmente os picos referentes ao cálcio e ao fósforo foram observados e estão identificados nos próprios espectros. A incorporação destes elementos em solução fisiológica é uma característica desejável para os biomateriais pois está associada a uma possível bioatividade, ou seja, capacidade de interagir com o tecido ósseo vizinho, formando uma ligação forte com ele. Por exemplo, Piscanec et al. (2004) identificaram bioatividade *in vivo* em um implante de titânio com revestimento de TiN.

Figura 5.11.5. Espectros de emissão de raios-X do aço 316L sem revestimento antes e após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.11.6. Espectros de emissão de raios-X do aço 316L com revestimento de TiN antes e após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.11.7. Espectros de emissão de raios-X do aço 316L com revestimento de TiCN antes e após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.11.8. Espectros de emissão de raios-X do aço 316L com revestimento de DLC antes e após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Comparando-se os espectros obtidos para o aço 316L sem revestimento (Figura 5.11.5), observa-se que a única diferença visível se refere ao pico do fósforo. Este elemento está presente na amostra que ficou imersa 28 dias em solução de Hanks a 37°C, mas não aparece no espectro da amostra que não foi imersa. Como o fósforo faz parte da composição da solução de Hanks, pode-se supor que foi incorporado na camada de óxido do aço 316L ao longo dos 28 dias de imersão. O pico associado ao cálcio é mais intenso na amostra que ficou imersa, sugerindo que também pode ter havido incorporação deste elemento ao longo do período de imersão.

Os espectros do aço com revestimentos de TiN e TiCN (Figuras 5.11.6 e 5.11.7, respectivamente), por outro lado, não apresentaram diferenças perceptíveis após o período de imersão. Aparentemente, não houve incorporação significativa de nenhum dos elementos presentes em solução na superfície das amostras.

Com relação aos espectros do aço com revestimento de DLC, há uma diferença clara com relação ao pico do potássio. Este elemento aparece de forma mais intensa no espectro da amostra que permaneceu imersa por 28 dias antes da análise. Tal fato sugere que houve incorporação de potássio no filme de DLC ao longo do período de imersão.

Os valores das concentrações de cada elemento nas amostras, calculados conforme descrito na seção 4.14, podem confirmar as avaliações qualitativas indicadas nos espectros de emissão de raios-X. As concentrações dos elementos principais presentes em cada amostra analisada por PIXE, antes e após imersão em solução de Hanks, são mostradas nas Tabelas 5.11.1 a 5.11.4. É preciso chamar a atenção para uma característica apresentada nestas tabelas: para algumas amostras as análises foram feitas em triplicata e, para outras, em duplicata. Inicialmente, a programação de análises previa que todas fossem feitas em triplicata. Entretanto, não houve tempo disponível de equipamento para isto e para algumas amostras, as análises foram feitas apenas em duplicata.

Tabela 5.11.1. Concentrações dos principais elementos detectados por PIXE nas amostras de aço 316L sem revestimento antes e após imersão em solução de Hanks por 28 dias a 37°C.

Elemento	Concentração (% em massa)				
	316L – não imersas		316L - imersas		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
P	-----	-----	0,05	0,12	0,09
Ca	0,02	0,02	0,06	0,04	0,03
Fe	60,8	60,5	60,7	60,3	60,4
Cr	21,0	21,0	21,1	20,8	20,8
Ni	13,1	13,2	13,0	13,3	13,3
Mo	1,86	1,86	1,91	1,97	1,97

Ao avaliar os dados obtidos para o aço 316L sem revestimento (Tabela 5.11.1), observa-se que o fósforo está presente apenas nas amostras imersas em solução de Hanks. Este fato confirma a indicação dos espectros mostrados na Figura 5.11.5. Com relação ao cálcio, este elemento está presente como impureza nas amostras não imersas. Nas amostras imersas, sua concentração é ligeiramente mais elevada. Obviamente, o erro associado a cada medida deve ser considerado, mas pode ter ocorrido uma pequena incorporação de cálcio na camada de óxido do aço 316L ao longo da imersão. No entanto, é preciso ressaltar que as amostras que permaneceram imersas não são as mesmas avaliadas antes da imersão. O ideal, para confirmar se houve incorporação de elementos presentes em solução teria sido a realização das análises com as amostras antes da imersão e, depois, colocar estas mesmas amostras em solução. Então, ao final do período de imersão determinado, realizar novas análises com as mesmas amostras. Infelizmente, por problemas de prazo, não houve tempo para realizar as medidas segundo esta metodologia. Portanto, amostras diferentes foram usadas. Ainda assim, o resultado obtido é interessante, pois a literatura não aponta o aço 316L como um material bioativo. Então, a possibilidade de que este material pode ter um comportamento bioativo, conforme sugerido pelos valores de concentração da Tabela 5.11.1, abre uma nova vertente de pesquisa que deverá ser seguida a partir destes resultados iniciais. A

confirmação destes dados com novas análises de PIXE pode representar uma contribuição científica significativa na área de biomateriais.

As concentrações de ferro, cromo, níquel e molibdênio não mostram alterações significativas quando as amostras imersas são comparadas às amostras que não foram imersas. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos com a técnica de análise química da solução por ativação com nêutrons (seção 5.10). Conforme mostrado naquela seção, nenhum dos elementos de liga do aço 316L sem revestimento foi encontrado, em valores acima do limite de detecção da técnica, na solução de Hanks, após 28 dias de imersão do metal a 37°C. Consequentemente, pode-se afirmar que não deve ter havido lixiviação dos elementos constituintes da amostra para a solução de Hanks. Se houvesse uma diminuição dos teores de ferro, cromo, níquel e molibdênio no aço 316L após o período de imersão avaliado, seria muito provável que estes elementos fossem encontrados em solução. Como isto não ocorreu, a hipótese de lixiviação dos elementos para a solução pode ser descartada.

Os valores de concentração de cada elemento nas amostras do aço 316L com revestimento de TiN antes e após imersão não indicaram que houve incorporação de fósforo ou cálcio (Tabela 5.11.2). O fósforo foi identificado como impureza em ambos os tipos de amostras, ou seja, naquelas que foram imersas e também nas que não foram imersas. Porém, as concentrações são muito próximas e não se pode afirmar que houve incorporação deste elemento devido ao período de imersão em solução fisiológica. O cálcio também aparece como impureza tanto nas amostras imersas como nas amostras não imersas.

Ainda sobre o aço com camada de TiN, é interessante citar também a reprodutibilidade dos resultados apresentados pelo método PIXE. Quando as amostras não imersas são consideradas, os teores dos elementos são próximos tanto para a amostra 1 como para a amostra 2. O mesmo ocorre quando os valores referentes às não imersas são observados. Apenas os teores de titânio de algumas amostras apresentam uma discrepância mais significativa. Esta diferença pode ser devida ao próprio processo de deposição física de vapor. Um outro fator a ser considerado é a limitação do método PIXE em detectar elementos com

número atômico (Z) abaixo de 15. É o caso do nitrogênio (Z=14) presente no filme de TiN. A não detecção deste elemento influencia os valores mostrados na Tabela 5.11.2.

Tabela 5.11.2. Concentrações dos principais elementos detectados por PIXE nas amostras de aço 316L com revestimento de TiN antes e após imersão em solução de Hanks por 28 dias a 37°C.

Elemento	Concentração (% em massa)				
	TiN – não imersas		TiN - imersas		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
P	0,04	0,02	0,04	0,06	0,04
Ca	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
Fe	55,2	56,4	56,1	54,1	54,8
Cr	17,6	18,3	18,2	17,2	17,4
Ni	12,6	12,9	12,7	12,5	12,4
Mo	1,67	1,69	1,69	1,65	1,64
Ti	9,96	7,81	8,41	11,5	10,9

Os resultados apresentados pelas amostras do aço 316L com revestimento de TiCN (Tabela 5.11.3) são muito semelhantes àqueles obtidos para as amostras revestidas com TiN. Também não foi verificada nenhuma possibilidade de incorporação de elementos presentes em solução à superfície das amostras, após o período de 28 dias de imersão. A presença de fósforo e cálcio foi verificada, em nível de impureza, tanto nas amostras não imersas como nas amostras imersas. Assim, os resultados obtidos por PIXE não permitiram associar nenhum grau de bioatividade aos filmes de TiN e TiCN. Assim como comentado com relação aos resultados obtidos para a camada de TiN, a presença dos elementos leves N (Z=14) e C (Z=12) não é detectada pelo método PIXE o que influencia os valores mostrados na Tabela 5.11.3.

Para as amostras do aço 316L com revestimento de DLC (Tabela 5.11.4), algumas características interessantes podem ser apontadas. Com relação às amostras imersas, a concentração de fósforo da amostra 1 é alta, enquanto na amostra 2 este elemento não foi identificado. Aparentemente, pode ter ocorrido

incorporação de fósforo apenas na superfície da amostra 1. Este fato sugere que, mesmo quando há incorporação dos elementos presentes em solução, isto não ocorre da mesma forma para todas as amostras. Tanto a amostra 1 como a amostra 2 permaneceram imersas no mesmo recipiente, durante o mesmo período (28 dias), em contato com a mesma solução (solução de Hanks) e a uma mesma temperatura (37°C). Ainda assim, apesar de todas as condições de imersão serem exatamente as mesmas, houve uma diferença bastante significativa entre as concentrações de fósforo apresentadas por cada amostra. A estrutura dos filmes de DLC sobre cada amostra está, muito provavelmente, relacionada a este comportamento. A superfície da camada de revestimento PVD apresenta defeitos intrínsecos decorrentes do processo de deposição (seção 5.12). Mesmo quando as amostras são revestidas em uma mesma operação, segundo as mesmas condições, posicionadas lado a lado dentro da mesma câmara, podem ocorrer algumas diferenças de crescimento de camada que levam à formação de um nível mais alto de porosidade para uma delas em relação à outra. Assim, quando estas amostras são imersas em solução fisiológica, pode haver uma incorporação diferenciada de elementos presentes em solução à superfície de cada uma. Esta hipótese poderia explicar a diferença encontrada para os teores de fósforo e também de cálcio entre as amostras 1 e 2 que foram imersas em solução de Hanks. De qualquer modo, é importante salientar que pode ter havido incorporação tanto de fósforo como de cálcio nos filmes de DLC. Assim como já comentado para o aço 316L sem revestimento, esta possível bioatividade apresentada pelo DLC precisa ser confirmada com novas análises. Ainda sobre os resultados apresentados na Tabela 5.11.4 é importante ressaltar novamente que o método PIXE não detecta a presença de elementos leves como o carbono ($Z=12$) presente na estrutura do revestimento DLC. Esta limitação influencia os valores mostrados na Tabela 5.11.4.

Tabela 5.11.3. Concentrações dos principais elementos detectados por PIXE nas amostras de aço 316L com revestimento de TiCN antes e após imersão em solução de Hanks por 28 dias a 37°C.

	Concentração (% em massa)				
Elemento	TiCN – não imersas		TiCN - imersas		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
P	0,03	0,04	0,05	0,04	0,03
Ca	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Fe	57,6	58,6	58,5	58,3	58,2
Cr	19,1	19,6	19,6	19,5	19,4
Ni	13,0	13,0	13,0	13,0	12,8
Mo	1,73	1,80	1,76	1,76	1,77
Ti	5,46	3,62	3,93	4,07	4,62

Tabela 5.11.4. Concentrações dos principais elementos detectados por PIXE nas amostras de aço 316L com revestimento de DLC antes e após imersão em solução de Hanks por 28 dias a 37°C.

	Concentração (% em massa)				
Elemento	DLC – não imersas			DLC - imersas	
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2
P	0,12	-----	-----	0,14	-----
Ca	0,01	0,01	0,01	0,02	0,20
Fe	55,4	53,9	53,0	52,6	52,8
Cr	18,6	18,2	17,9	17,7	17,8
Ni	8,0	11,8	11,4	11,4	11,6
Mo	1,62	1,31	1,34	1,48	1,29
W	5,69	5,24	5,85	5,84	5,78

5.12 Microscopia eletrônica de varredura

A superfície do aço 316L sem revestimento, antes e após 28 dias de imersão na solução de Hanks a 37°C é mostrada na figura 5.12.1.

Figura 5.12.1. (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do aço 316L sem revestimento, antes da imersão em solução de Hanks, a 37°C; (b) Mesma amostra do item (a), após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Antes da imersão, a superfície é homogênea. As marcas de usinagem podem ser identificadas e não são observados sinais de deterioração decorrentes de corrosão (figura 5.12.1a). Essa característica não se mantém após um período de 28 dias de imersão. Foram observados alguns pequenos pontos de corrosão localizada sobre a superfície da amostra além de algum material depositado sobre a superfície do aço, o qual pode ser originado da própria solução de Hanks.

Micrografias de MEV do aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC foram obtidas antes da imersão em solução de Hanks a fim de observar características morfológicas que pudessem influenciar seu comportamento eletroquímico. Na Figura 5.12.2 são mostradas as micrografias do TiN e TiCN, enquanto a superfície do DLC é apresentada nas micrografias da Figura 5.12.3, referentes às amostras no estado como foram recebidas, ou seja, antes da imersão em solução de Hanks.

Como era esperado, a presença de microdefeitos superficiais foi constatada nos três tipos de filmes: TiN, TiCN e DLC. Esses defeitos são representados por microcavidades (*pinholes*) e macropartículas (partículas fundidas durante o processo de evaporação do alvo metálico nos processos PVD que podem se depositar sobre a superfície da peça revestida). As macropartículas podem dar origem a porosidade, gerando novos caminhos de acesso do eletrólito ao substrato metálico, prejudicando sua resistência à corrosão. Como já mencionado anteriormente, essas características são inerentes aos processos PVD. Chenglong et al. (2005) e Yang et al. (2005) encontraram características muito semelhantes às mostradas na Figura 5.12.2a para camadas de nitreto de titânio depositadas por processos PVD. Liu et al. (2003B) relataram a presença de cavidades da ordem de 3µm na superfície de um revestimento PVD de nitreto de titânio. Elsener et al. (1989) e Liu et al. (1995) também fazem referência à presença de defeitos nas camadas de filmes obtidos por processos PVD, os quais são inerentes ao processo de deposição e associam o comportamento ante a corrosão dos substratos metálicos com a presença destes defeitos.

Figura 5.12.2. Micrografias de MEV do aço 316L com revestimentos de: (a) TiN; (b) TiCN. Fotos obtidas antes da imersão das amostras em solução de Hanks.

Como pode ser observado na Figura 15.12.3, a camada de DLC apresenta uma superfície mais irregular quando comparada aos filmes de TiN e TiCN, principalmente com relação à presença de macropartículas.

Figura 5.12.3. Micrografias de MEV do aço 316L com revestimento: (a) DLC e (b) DLC (mesma foto mostrada em (a), com aumento maior). Fotos obtidas antes da imersão da amostra em solução de Hanks.

Na Figura 5.12.4 são mostradas as micrografias de MEV do aço 316L com revestimentos de TiN e TiCN após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.12.4. Micrografias de MEV do aço 316L com revestimentos de: (a) TiN e (b) TiCN após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Quando comparadas às superfícies antes da imersão (Figura 15.2.2), não houve um aumento perceptível no número das microcavidades nos filmes de TiN e TiCN. Porém, suas dimensões são maiores após 28 dias de imersão.

Na Figura 5.12.5 são mostradas as micrografias de MEV do aço 316L com revestimento de DLC após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.12.5. Micrografias de MEV do aço 316L com revestimento de DLC após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Em relação às fotos mostradas na Figura 5.12.3, referentes ao aço com revestimento de DLC antes da imersão em solução de Hanks, após 28 dias de imersão, as microcavidades na camada de DLC apresentaram um aumento de tamanho.

Tanto para os filmes de TiN e TiCN como para o de DLC, o aumento de tamanho das microcavidades deve estar relacionado à ação agressiva dos íons cloreto presentes na solução de Hanks.

Na Figura 5.12.6 são apresentadas micrografias de MEV, mostrando a seção transversal de amostras do aço 316L com revestimentos de TiN e TiCN antes da imersão em solução de Hanks. As camadas de TiN e TiCN podem ser

observadas na interface com o substrato de aço, conforme indicado pelas setas na própria Figura 5.12.6. A identificação das camadas foi confirmada com o uso de espectroscopia de elétrons por energia dispersiva (EDS).

Figura 5.12.6. Micrografias de MEV, mostrando a seção transversal de amostras do aço 316L com revestimentos de (a) TiN e (b) TiCN antes da imersão em solução de Hanks.

Podem ser observadas irregularidades nas camadas de TiN e TiCN, as quais podem ter sido causadas durante a operação de corte das amostras.

Na Figura 5.12.7 é apresentada uma micrografia de MEV, mostrando a seção transversal do aço 316L com revestimento de DLC antes da imersão em solução de Hanks. A camada de DLC pode ser observada na interface com o substrato de aço, conforme indicado pelas setas na própria Figura 5.12.7. A identificação da camada foi confirmada com o uso de espectroscopia de elétrons por energia dispersiva (EDS). A camada apresenta trincas e microcavidades.

Figura 5.12.7. Micrografia de MEV, mostrando a seção transversal do aço 316L com revestimento de DLC antes da imersão em solução de Hanks.

Aço AISI 316L passivado

Na Figura 5.12.8 são mostradas micrografias de MEV do aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 1 hora antes da imersão e após imersão em solução de Hanks a 37°C por 28 dias. No caso das amostras passivadas por 10 minutos as fotos foram muito semelhantes e não serão apresentadas. Pode-se observar que o período de imersão teve uma influência insignificante sobre a morfologia da superfície do aço passivado.

Figura 5.12.8. Micrografias de MEV do aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 1 hora: (a) antes da imersão e (b) após imersão em solução de Hanks a 37°C por 28 dias.

Na Figura 5.12.9 são mostradas micrografias de MEV do aço 316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 1 hora antes da imersão e após imersão em solução de Hanks a 37°C por 28 dias. No caso das amostras passivadas por 10 minutos as fotos foram muito semelhantes e não serão apresentadas.

Figura 5.12.9. Micrografias de MEV do aço 316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 1 hora: (a) antes da imersão e (b) após imersão em solução de Hanks a 37°C por 28 dias.

Não foi observada a formação de pites sobre a superfície do aço passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 1 hora após 28 dias de imersão. Assim como no caso do aço passivado em solução de H_2SO_4 , o período de imersão teve uma influência insignificante sobre a morfologia da superfície do aço passivado.

5.13 Determinação da Porosidade dos Revestimentos PVD

A porosidade dos revestimentos foi determinada utilizando a equação (8) da seção 4.16.1. Os valores de $R_{p,s}$ e R_p foram obtidos pela técnica de polarização linear e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). No caso da polarização linear, os valores foram determinados diretamente com o *software* Corrview. No caso da técnica de EIE, os valores foram obtidos a partir de ajustes dos dados experimentais com circuitos elétricos equivalentes. Segundo Ahn et al. (2004), a resistência de polarização total deve incluir a resistência do revestimento com seus poros (R_{poro}) e a resistência da interface entre as regiões do filme que apresentam defeitos e o substrato (R_{ct} – resistência de transferência de carga), ou seja, $R_p = R_{\text{poro}} + R_{\text{ct}}$. Os valores mostrados na Tabela 5.13.5 foram obtidos utilizando este método.

Conforme citado na seção 4.16, o método da polarização linear é válido apenas se a corrente de polarização do revestimento é desprezível comparada ao substrato e nenhum fenômeno de passivação do substrato ocorre no eletrólito teste (Weng et al. 1996). Por isto, o substrato escolhido para realização dos ensaios eletroquímicos para determinação da porosidade dos revestimentos PVD foi um aço carbono 1005. Na Figura 5.13.1 são mostrados os circuitos elétricos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono 1005 sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

Em ambos os circuitos a resistência R_1 é a resistência do eletrólito. Para o aço carbono 1005 sem revestimento, o elemento CPE_1 foi utilizado para modelar a capacitância da dupla camada elétrica considerando um desvio em relação ao

comportamento de um capacitor ideal. O elemento R_2 está associado à resistência de transferência de carga, modelando os processos interfaciais entre o eletrólito e o aço 1005.

Para os ajustes do aço 1005 com revestimentos de TiN e DLC, o elemento CPE_1 está associado à capacitância do filme, enquanto R_2 é referente à resistência de poro (R_{poro}), associada com os defeitos presentes tanto na camada de TiN como na DLC, os quais foram observados nas micrografias de MEV mostradas na seção 5.12. Já para o aço 1005 com filme de TiCN, o circuito equivalente apresenta uma constante de tempo adicional, representada pelos elementos CPE_2 e R_3 . Os elementos CPE_1 e R_2 têm os mesmos significados do circuito utilizado para ajustar os dados do aço com filmes de TiN e DLC. O elemento CPE_2 está associado com a capacitância da dupla camada elétrica, enquanto R_3 é a resistência de transferência de carga, modelando os processos de corrosão na base dos defeitos do filme de TiCN, na interface entre o substrato e o filme. A presença desta segunda constante de tempo apenas no ajuste do aço 1005 com filme de TiCN sugere que ele seja mais poroso do que os revestimentos de TiN e DLC. Assim, após 1 hora de imersão, o TiN e o DLC ainda não apresentariam uma resposta eletroquímica relativa à interface entre o substrato de aço 1005 e os defeitos no filme, em função de sua menor porosidade.

Figura 5.13.1. Circuitos elétricos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais de EIE, a partir dos quais foram determinados os valores de resistência de polarização para o cálculo da porosidade dos revestimentos PVD utilizados neste trabalho: (a) circuito utilizado para o aço carbono 1005 sem revestimento e com revestimentos de TiN e DLC; (b) circuito utilizado para o aço carbono com revestimento de TiCN.

Na Figura 5.13.2 são mostrados os diagramas de impedância experimentais e ajustados (ângulo de fase e módulo de impedância) para o aço carbono 1005 sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC. Os diagramas foram obtidos para os eletrodos imersos por 1 hora em solução 5%p de NaCl naturalmente aerada a temperatura ambiente.

Figura 5.13.2. Diagramas de impedância experimentais e ajustados (Bode, ângulo de fase e módulo de impedância) para: (a) aço carbono 1005 sem revestimento e com revestimentos de (b) TiN, (c) TiCN e (d) DLC.

Observa-se que os dados ajustados apresentaram uma boa concordância com os valores determinados experimentalmente. As porcentagens de erro entre os valores ajustados e os experimentais são mostradas nas Tabelas 5.13.1 a 5.13.4.

Na tabela 5.13.1 são mostrados os valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 5.13.1(a) para o aço carbono 1005 sem revestimento.

Tabela 5.13.1. Valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 5.13.1(a) para o aço carbono 1005 sem revestimento.

Elemento	Liberdade	Valor	Erro	Erro (%)
$R_{sol} (\Omega.cm^2)$	($\pm$)	31,82	0,26723	0,83982
CPE1-T ($cm^{-2}s^{-n}\Omega$)	($\pm$)	0,000673	6,7996E-6	1,0103
CPE1-P	Fixo (x)	0,78394	N/A	N/A
$R2 (\Omega.cm^2)$	($\pm$)	5831	117,78	2,0199
Chi-quadrado: 0,011097				

Na tabela 5.13.2 são mostrados os valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 5.13.1(a) para o aço carbono 1005 com revestimento de TiN.

Tabela 5.13.2. Valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 5.13.1(a) para o aço carbono 1005 com revestimento de TiN.

Elemento	Liberdade	Valor	Erro	Erro (%)
$R_{sol} (\Omega.cm^2)$	($\pm$)	22,8	0,13682	0,60009
CPE1-T ($cm^{-2}s^{-n}\Omega$)	($\pm$)	0,00015612	8,4024E-7	0,5382
CPE1-P	Fixo (x)	0,84258	N/A	N/A
$R2 (\Omega.cm^2)$	($\pm$)	7786	78,48	1,008
Chi-quadrado: 0,0019801				

Na tabela 5.13.3 são mostrados os valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 5.13.1(b) para o aço carbono 1005 com revestimento de TiCN.

Tabela 5.13.3. Valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 5.13.1(b) para o aço carbono 1005 com revestimento de TiCN.

Elemento	Liberdade	Valor	Erro	Erro (%)
$R_{sol} (\Omega.cm^2)$	($\pm$)	32,39	0,2256	0,69651
CPE1-T ($cm^{-2}s^{-n}\Omega$)	($\pm$)	0,00037688	1,7911E-5	4,7524
CPE1-P	Fixo (x)	0,78285	N/A	N/A
$R2 (\Omega.cm^2)$	($\pm$)	53,02	5,3027	10,001
CPE2-T ($cm^{-2}s^{-n}\Omega$)	($\pm$)	0,00046515	1,772E-5	3,8095
CPE2-P	Fixo (x)	0,79084	N/A	N/A
$R3 (\Omega.cm^2)$	($\pm$)	6137	97,119	1,5825
Chi-quadrado: 0,0042442				

Na tabela 5.13.4 são mostrados os valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 5.13.1(a) para o aço carbono 1005 com revestimento de DLC.

Tabela 5.13.4. Valores obtidos para as estimativas de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 5.13.1(a) para o aço carbono 1005 com revestimento de DLC.

Elemento	Liberdade	Valor	Erro	Erro (%)
$R_{sol} (\Omega.cm^2)$	($\pm$)	22,81	0,096085	0,42124
CPE1-T ($cm^{-2}s^{-n}\Omega$)	($\pm$)	0,00018214	6,8251E-7	0,37472
CPE1-P	Fixo (x)	0,77	N/A	N/A
$R2 (\Omega.cm^2)$	($\pm$)	11894	84,064	0,70678
Chi-quadrado: 0,0019801				

Na tabela 5.13.5 são mostrados os parâmetros eletroquímicos do substrato de aço carbono 1005 sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC. Os valores de b_a e E_{corr} do aço carbono 1005 foram determinados separadamente.

Tabela 5.13.5. Parâmetros eletroquímicos do substrato de aço carbono 1005 sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC utilizados para determinação da porcentagem de porosidade dos revestimentos pelos métodos da polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

	Aço carbono 1005	TiN	TiCN	DLC
R_p (Ω) – polarização linear	2382,4	7200,3	7132,1	6870,6
R_p ($\Omega.cm^2$) - EIE	5831,0	7786,0	6190,0	11894
E_{corr} (mV _{ECS})	-741	-568	-571	-577
b_a (mV/década)	85	----	----	----

Na Tabela 15.13.6 são mostrados os valores das porcentagens de porosidade de cada um dos revestimentos PVD avaliados, utilizando os métodos da polarização linear e da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Tabela 15.13.6. Porosidade (%) determinada pelos métodos da polarização linear e da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

	Porosidade (%)		
	TiN	TiCN	DLC
Polarização linear	0,3034	0,3322	0,4057
EIE	0,6867	0,9369	0,5737

Observa-se que os valores obtidos pelas duas técnicas são divergentes. No caso do uso da polarização linear os revestimentos, em ordem crescente de porosidade são: TiN<TiCN<DLC. Por outro lado, quando foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, a ordem crescente de porosidade foi: DLC<TiN<TiCN. Além disso, os valores obtidos por EIE são mais elevados do que aqueles obtidos por polarização linear. No capítulo 6, estes resultados serão discutidos e associados com o comportamento eletroquímico observado por espectroscopia de impedância eletroquímica.

5.14 Potencial de circuito aberto versus tempo de imersão

As curvas de potencial versus tempo de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C para o aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC são mostradas na Figura 5.14.1. O tempo total de imersão registrado foi de 50.000s, após o qual foram realizados os ensaios iniciais de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Figura 5.14.1. Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37° para o aço 316L sem revestimento e com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

O aumento do potencial do aço sem revestimento após a primeira hora de imersão pode ser associado à passivação no meio de ensaio. Além disso, apresentou o potencial menos nobre entre todas as condições avaliadas.

Com relação aos revestimentos PVD, a amostra revestida com carbonitreto de titânio apresentou potencial mais nobre do que aquelas com revestimento de TiN e DLC a partir de $2,9 \cdot 10^4$ s de imersão.

O filme de TiN apresenta uma queda acentuada de potencial no início da imersão, indicando a penetração do eletrólito através dos poros presentes na camada. Seu comportamento foi o que apresentou maior variação ao longo da imersão entre os três revestimentos avaliados. Chenglong et al. (2005) verificaram uma queda acentuada no valor do potencial de circuito aberto de um aço inoxidável 316L com revestimento de TiN após cerca de $2,0 \cdot 10^4$ s de imersão em solução fisiológica de Tyrode. Esse comportamento foi atribuído à porosidade do revestimento. Yang et al. (2005) obtiveram resultados semelhantes para um filme de TiN sobre uma liga Ni-Ti em solução fisiológica de Tyrode.

Com relação ao filme de DLC, seu comportamento foi mais uniforme ao longo do período de imersão, apresentando uma queda suave e constante no valor do potencial a partir de $4,3 \cdot 10^4$ s. Esta queda também indica a penetração de eletrólito através dos defeitos no revestimento. Sabe-se que as microcavidades são um defeito do filme inerente aos processos de deposição física de vapor (Liu et al. 2001). Esses defeitos estão presentes nos filmes estudados no trabalho aqui apresentado conforme mostrado na seção 5.12 (figuras 5.12.2 e 5.12.3).

As curvas de potencial versus tempo de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C para o aço 316L sem tratamento de passivação e submetido a diferentes tratamentos de passivação são mostradas na Figura 5.14.2. O tempo total de imersão registrado foi de 50.000s.

Entre as amostras submetidas aos tratamentos de passivação, o potencial do aço 316L imerso em solução de HNO_3 30%v por 10 minutos foi o mais nobre. Em contrapartida, o potencial da amostra passivada em solução de H_2SO_4 15%v por um período de tempo equivalente foi mais nobre apenas quando comparado ao do aço 316L sem tratamento de passivação. O aumento do tempo de passivação para 1 hora tornou o potencial significativamente mais nobre no caso da amostra passivada em solução de H_2SO_4 15%v. Por outro lado, esse efeito foi

oposto para a amostra passivada em solução de HNO_3 30%v, ou seja, o aumento do tempo de passivação levou a um potencial menos nobre.

Figura 5.14.2. Variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37° para o aço 316L sem tratamento de passivação e submetido a diferentes tratamentos de passivação.

Para o período de imersão avaliado, todos os tratamentos de passivação aparentemente aumentaram a estabilidade da camada passiva do aço 316L, apresentando potencial de circuito aberto mais nobre que o material sem tratamento de passivação. O acompanhamento deste comportamento para períodos de imersão mais longos foi feito utilizando-se espectroscopia de impedância eletroquímica.

5.15 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

316L sem tratamento de passivação e sem revestimento

Na Figura 5.15.1 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do aço 316L sem revestimento e sem tratamento de passivação após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostrados na Figura 5.15.1a mostram que o aço apresentou um comportamento capacitivo com valores de ângulo de fase próximos a -80° na região de baixas frequências. Este comportamento é típico de metais passivos, tendo sido observado por outros autores para o aço 316L (Pérez et al. 2002). O formato dos diagramas não apresentou variação significativa ao longo do período de imersão. Apenas após o primeiro dia, observou-se uma pequena diminuição do valor do ângulo de fase em baixa frequência. Este resultado indica que a camada passiva do aço inoxidável se manteve estável durante todo o período de teste. Para todos os períodos de imersão, os diagramas são caracterizados por duas constantes de tempo que se apresentam parcialmente sobrepostas. A primeira aparece na região de médias frequências, caracterizada por um ombro entre 10 e 100 Hz. A segunda, na região de baixa frequência, é caracterizada por uma mudança de inclinação por volta de 1 Hz. O significado físico destas constantes de tempo será apresentado no capítulo 6, juntamente com o ajuste dos dados experimentais com circuitos elétricos equivalentes. Os diagramas de Bode da Figura 5.15.1b mostram que a impedância do aço 316L sem revestimento e sem tratamento de passivação não diminuiu ao longo do período de imersão avaliado, confirmando a estabilidade da camada passiva.

Para todos os períodos de imersão, os diagramas de Nyquist são caracterizados por um arco capacitivo na região de baixa frequência. Após o primeiro dia de imersão, o arco sofreu um achatamento suave, podendo ser observada uma pequena diminuição em seu raio. A partir do sétimo dia, no entanto, o comportamento do aço se manteve estável e o formato do arco capacitivo permaneceu inalterado até o final do ensaio.

Figura 5.15.1. Diagramas de impedância em solução de Hanks a 37°C do aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

316L passivado em solução de HNO_3 30%v por 10 minutos

Na Figura 5.15.2 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do aço 316L passivado em solução de HNO_3 30%v por 10 minutos após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Para os tempos de imersão de 1 e 28 dias, os diagramas de Bode (ângulo de fase) apresentaram um comportamento semelhante apenas até a frequência de aproximadamente 20 Hz. Para frequências mais baixas, após 28 dias de imersão, ocorreu uma diminuição acentuada do valor do ângulo de fase, sugerindo a penetração do eletrólito através da camada passiva do aço inoxidável e, conseqüentemente, a diminuição de sua capacidade de proteção contra a corrosão. Tanto para 1 dia como para 28 dias de imersão, os diagramas apresentam duas constantes de tempo. Porém, como fica evidente pela evolução distinta do comportamento eletroquímico após 28 dias, o modelo físico para explicar cada situação não é único, devendo ser adaptado a cada caso. Estes modelos serão discutidos no capítulo 6. O diagrama referente ao período de imersão de 14 dias apresenta um comportamento intermediário.

Com relação aos diagramas de Bode (módulo de impedância), a diminuição acentuada do valor de impedância na região de baixas frequências, após 28 dias de imersão também evidencia a deterioração da capacidade protetora do filme de óxido sobre o aço 316L passivado na solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos. Os diagramas coincidem até aproximadamente 0,1 Hz. A partir desta frequência, aquele referente ao período de 28 dias apresenta um desvio significativo em relação ao comportamento capacitivo típico representado pela inclinação igual a -1 na curva. A queda do valor de impedância em relação ao primeiro dia de imersão também foi verificada para o período de 14 dias, porém de forma menos acentuada.

Os diagramas de Nyquist (Figura 5.15.2c) para os três períodos de imersão são caracterizados por um arco capacitivo, o qual é significativamente mais achatado para as amostras imersas por 14 e 28 dias. Este resultado confirma a diminuição acentuada da impedância do sistema ao final do período de imersão, refletindo a penetração do eletrólito através do filme passivo e o conseqüente

ataque do aço 316L. Além disso, assim como foi indicado pelos diagramas de Bode (ângulo de fase) da Figura 5.15.2a, o comportamento eletroquímico do sistema evoluiu de uma forma bastante diferente em relação aos períodos iniciais de imersão na solução de Hanks.

Figura 5.15.2. Diagramas de impedância em solução de Hanks a 37°C do aço 316L passivado em solução de HNO₃ 30%v por 10 minutos: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v por 10 minutos

Na Figura 5.15.3 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v por 10 minutos após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostrados na Figura 5.15.3a indicam que o aço passivado na solução de ácido sulfúrico apresenta comportamento capacitivo para os três períodos de imersão avaliados. Os diagramas são caracterizados por duas constantes de tempo. A primeira aparece na região de média para alta frequência, indicada pela presença de um ombro pouco acima de 100 Hz para a amostra imersa por 1 dia. Para o período de 14 dias, esta constante de tempo também está presente, porém aparece deslocada para frequências um pouco mais baixas. O mesmo ocorre para 28 dias. A segunda constante de tempo, na região de baixas frequências dos diagramas (abaixo de 1 Hz), é mais capacitiva para a amostra imersa por 1 dia, com pico de ângulo de fase próximo a -80° . Para a amostra imersa por 28 dias, este pico não está bem caracterizado e os valores de ângulo apresentam uma diminuição um pouco mais acentuada, chegando a um patamar um pouco inferior a -70° em 10 mHz. Os significados físicos das constantes de tempo serão discutidos no capítulo 6.

Conforme mostrado na Figura 5.15.3b, não houve variação significativa da impedância do sistema em baixas frequências para nenhum dos períodos de imersão avaliados.

Com relação aos diagramas de Nyquist (Figura 5.15.3c), verifica-se que o comportamento do aço passivado em ácido sulfúrico se manteve altamente capacitivo após o período de 28 dias de imersão, ao contrário do que ocorreu com o material passivado em ácido nítrico. Os diagramas são caracterizados por um arco capacitivo pouco achatado na região de baixa frequência, cujo raio apresentou uma pequena diminuição após 28 dias. Este comportamento estaria associado a uma pequena diminuição da capacidade protetora do filme de óxido ao longo do período de imersão. No entanto, quando este efeito é comparado ao material passivado em ácido nítrico, verifica-se que o óxido formado em ácido sulfúrico se mostrou muito mais estável durante o ensaio.

Figura 5.15.3. Diagramas de impedância em solução de Hanks a 37°C do aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v por 10 minutos: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

316L com revestimento de TiN

Na Figura 5.15.4 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do aço 316L com revestimento de TiN após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Após 1 dia de imersão, a amostra apresentou um comportamento capacitivo em baixa frequência, caracterizado por uma constante de tempo bem definida com um ombro por volta de 10Hz e pico para um ângulo de fase de aproximadamente -70° (Figura 5.15.4a). Para os valores mais baixos de frequência, ocorre uma queda pouco acentuada do ângulo de fase. O ajuste dos dados experimentais com circuitos equivalentes mostrou que esta resposta é devida a duas constantes de tempo e não apenas uma. Portanto, existe uma outra constante de tempo superposta no diagrama referente a 1 dia imersão. O significado físico de cada uma é discutido no capítulo 6.

Após 7 dias de imersão, a primeira constante de tempo, referente à região de alta frequência do diagrama, aparece claramente com um pico pouco acima de -20°. A constante de tempo em baixas frequências apresentou uma pequena diminuição do comportamento capacitivo, com uma queda mais acentuada dos valores de ângulo de fase em relação ao primeiro dia de imersão.

A constante de tempo em altas frequências se tornou significativamente mais capacitiva após 14 dias de imersão. O valor do ângulo de fase no pico referente a esta constante de tempo aumentou para -46°, enquanto a frequência na qual ocorreu o pico não sofreu alteração em relação ao sétimo dia de imersão. Na região de baixas frequências do diagrama, o valor do ângulo de fase mostrou uma queda mais acentuada em relação ao diagrama obtido após 7 dias e o pico de frequência da constante de tempo sofreu um deslocamento para frequências mais baixas. Para 21 e 28 dias de imersão, a constante de tempo em alta frequência se manteve inalterada, tanto em relação à faixa de frequência em que seu pico aparece, como em relação ao valor do ângulo de fase. Em baixa frequência, foi verificada uma diminuição gradual do comportamento capacitivo, indicada pela queda do valor do ângulo de fase, a qual foi mais acentuada para a amostra imersa por 28 dias.

Figura 5.15.4. Diagramas de impedância em solução de Hanks a 37°C do aço 316L com revestimento de TiN: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

Nos diagramas da Figura 5.15.4b, os períodos de imersão de 14, 21 e 28 dias apresentam um desvio do comportamento capacitivo na região entre 100 e 1000 Hz. Este comportamento também está presente no diagrama da amostra imersa por 7 dias, porém de forma menos acentuada. Esta região de frequência coincide com aquela correspondente ao pico de ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência dos diagramas da Figura 5.15.4a. Para o período de imersão de 1 dia, este desvio não foi verificado.

Os diagramas de Nyquist da Figura 5.15.4c são caracterizados por um arco capacitivo na região de baixas frequências para todos os períodos de imersão. Com o aumento do tempo de imersão, este arco se tornou gradualmente mais achatado, apresentando o menor raio ao final do ensaio, após 28 dias.

316L com revestimento de TiCN

Na Figura 5.15.5 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do aço 316L com revestimento de TiCN após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Os diagramas da Figura 5.15.5a indicam que o comportamento na região de médias para altas frequências não sofreu alterações significativas ao longo do ensaio. Na região de médias para baixas frequências, por outro lado, houve diferenças entre os períodos iniciais e finais de imersão. No diagrama referente a 1 dia de imersão, há um pico de ângulo de fase com valor próximo a -70° , para uma frequência de 1 Hz. Em frequências mais baixas este valor sofre uma nova diminuição, se estabilizando a partir de 0,1 Hz até 0,01 Hz. Este comportamento sugere a existência de duas constantes de tempo nesta região do diagrama, além de uma outra constante de tempo em frequências mais altas. O ajuste dos dados experimentais com três constantes foi realizado e seu significado físico é discutido no capítulo 6. Após 7 dias de imersão, as três constantes de tempo também parecem estar presentes. Porém, as duas constantes de tempo na região de médias para baixas frequências estão menos separadas. Houve um aumento do comportamento capacitivo, com valores de ângulo de fase mais altos associados às constantes de tempo na região de médias para baixas frequências.

Figura 5.15.5. Diagramas de impedância em solução de Hanks a 37°C do aço 316L com revestimento de TiCN: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

Os diagramas da Figura 5.15.5b sugerem maior estabilidade deste revestimento em comparação ao de TiN.

Todavia, os diagramas de Nyquist da Figura 5.15.5c mostram que há um aumento da impedância do sistema de 1 para 7 dias de imersão, enquanto de 7 para 14 dias, ocorreu uma diminuição significativa da impedância, caracterizada por um achatamento acentuado do arco capacitivo em baixas frequências. Após 21 dias, houve um pequeno aumento da impedância que voltou a diminuir após 28 dias de imersão, indicando que o sistema eletroquímico não se comportou de forma estável ao longo do período de imersão avaliado.

316L com revestimento de DLC

Na Figura 5.15.6 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do aço 316L com revestimento de DLC após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) referentes a 1 e 7 dias de imersão apresentam um comportamento capacitivo, formando um patamar com valor de ângulo de fase aproximadamente constante (próximo de -70°) para valores de frequência abaixo de 10 Hz. Aparentemente, apenas uma constante de tempo parece estar presente, porém é possível que a resposta obtida seja resultado do efeito combinado de duas constantes de tempo superpostas. No capítulo 6 essas possibilidades e o significado físico de cada constante de tempo são discutidos a partir do ajuste dos dados experimentais com circuitos equivalentes.

A partir de 14 dias de imersão, em altas frequências o comportamento se mostrou estável. Há uma constante de tempo que responde na mesma faixa de frequência observada nos diagramas obtidos após 1 e 7 dias de imersão, caracterizada por um ombro pouco acima de 10 Hz. Na região de baixas frequências, todavia, ocorreu uma diminuição do comportamento capacitivo do sistema. Além disso, houve uma alteração do formato do diagrama para frequências mais baixas que 10 Hz, em relação aos períodos iniciais de imersão.

Figura 5.15.6. Diagramas de impedância em solução de Hanks a 37°C do aço 316L com revestimento de DLC: (a) Bode (Ângulo de fase); (b) Bode (Módulo de Z); (c) Nyquist.

O patamar de ângulo de fase aproximadamente constante (próximo a -70°) verificado nos diagramas referentes a 1 e 7 dias não aparece após 14 dias. Na mesma faixa de frequência em que este patamar se iniciava, há um pico cujo valor do ângulo de fase apresentou uma pequena diminuição, a qual foi gradual e constante até o final do ensaio. Para 21 dias de imersão, o comportamento foi muito semelhante àquele verificado após 14 dias, porém com valores um pouco mais baixos de ângulo de fase associado à região de médias para baixas frequências. Ao final do ensaio, com 28 dias de imersão, houve novamente um pequeno aumento do valor do ângulo de fase, alcançando aproximadamente o mesmo valor verificado após 14 dias de imersão. No entanto, para as frequências mais baixas isto não ocorreu, ou seja, o valor do ângulo de fase é mais baixo quando comparado ao diagrama referente a 14 dias de imersão.

Nos diagramas da Figura 5.15.6b observa-se uma diminuição da impedância em baixas frequências a partir de 7 dias de imersão. A partir de 21 dias, o valor se manteve inalterado até o final do ensaio.

Este comportamento também foi verificado nos diagramas de Nyquist (Figura 5.15.6c). Para todos os períodos de imersão, os diagramas são caracterizados por um arco capacitivo na região de baixa frequência cujo raio permaneceu inalterado entre 1 e 7 dias de imersão. A partir daí, observou-se uma diminuição gradual da impedância do sistema até 21 dias. Deste período até o final do ensaio, o valor se manteve estável.

Comparação entre as seis condições avaliadas

Na Figura 5.15.7 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase) para o aço 316L nas seis condições avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica: sem tratamento de passivação, passivado em solução de HNO_3 30%v por 10 minutos a temperatura ambiente, passivado em solução de H_2SO_4 15%v por 10 minutos a temperatura ambiente, revestido com TiN, revestido com TiCN e revestido com DLC. Os resultados são referentes aos períodos de 1 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C . Nas Figuras

5.15.8 e 5.15.9 são mostrados os diagramas de Bode (módulo de impedância) e Nyquist, respectivamente para as mesmas condições da Figura 5.15.7.

Figura 5.15.7. Diagramas de Bode (ângulo de fase) para o aço 316L nas seis condições avaliadas por EIE, após: (a) 1 e (b) 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Com relação aos diagramas da Figura 5.15.7, após 1 dia de imersão, observa-se que a amostra de 316L passivada em HNO_3 apresenta o caráter mais

capacitivo entre todas as condições avaliadas, na região de médias para baixas frequências, seguindo-se uma pequena diminuição do ângulo de fase nas frequências mais baixas.

O tratamento de passivação em ácido sulfúrico, por sua vez, teve maior influência sobre a região de alta frequência do diagrama de Bode (ângulo de fase) com relação à amostra do aço 316L sem tratamento de passivação. A constante de tempo na região de médias frequências (por volta de 100 Hz) aparece deslocada para frequências mais baixas em relação ao aço sem tratamento de passivação ou ao aço passivado em ácido nítrico. Além disso, seu caráter é ligeiramente menos capacitivo, sugerindo uma aceleração das reações interfaciais após o tratamento de passivação em ácido sulfúrico.

O diagrama do aço com revestimento de TiCN é muito semelhante ao do aço passivado em ácido sulfúrico na região de alta frequência até aproximadamente 1 Hz. Para frequências mais baixas, no entanto, diferentemente da amostra passivada em H_2SO_4 , ocorre uma diminuição do valor do ângulo de fase.

No diagrama referente à amostra com revestimento de TiN, a constante de tempo que aparece em médias frequências para o aço sem tratamento de passivação e sem revestimento está deslocada para frequências mais baixas. Além disso, seu caráter é menos capacitivo.

O aço com filme de DLC apresenta um comportamento semelhante ao aço sem revestimento até uma frequência de aproximadamente 1 Hz. A partir daí, em frequências mais baixas, seu caráter se torna menos capacitivo.

Após 28 dias de imersão, o aço sem tratamento de passivação e sem revestimento mantém um comportamento altamente capacitivo em baixas frequências, assim como o aço submetido à passivação em ácido sulfúrico. Para as demais condições, ocorre uma diminuição significativa do caráter capacitivo do sistema, especialmente para o aço passivado em ácido nítrico. É interessante ressaltar a presença de uma constante de tempo bem definida na região de altas frequências apenas para o aço com revestimento de TiN. No capítulo 6, a

comparação destes diagramas será discutida com base no significado físico das constantes de tempo.

Figura 5.15.8. Diagramas de Bode (módulo de Z) para o aço 316L nas seis condições avaliadas por EIE, após: (a) 1 e (b) 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Com relação aos diagramas de Bode (módulo de impedância) da Figura 5.15.8, pode-se observar que o aço 316L passivado em ácido nítrico apresentou impedância mais alta após 1 dia de imersão. Já a passivação em ácido sulfúrico não teve um efeito significativo sobre a impedância do aço 316L para este mesmo

período de imersão. Para o aço com os três tipos de revestimentos PVD, a impedância do sistema foi mais baixa em relação ao material sem revestimento. Após 28 dias de imersão, verificou-se que o aço em praticamente todas as condições testadas apresentou diminuição de impedância em comparação ao período inicial de imersão. O aço passivado em ácido sulfúrico apresentou uma variação insignificante da impedância entre 1 e 28 dias.

Figura 5.15.9. Diagramas de Nyquist para o aço 316L nas seis condições avaliadas por EIE, após: (a) 1 e (b) 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Os diagramas de Nyquist da Figura 5.15.9 mostram que a presença dos revestimentos PVD diminuiu o caráter capacitivo do aço 316L. Seus diagramas são caracterizados por um arco capacitivo relativamente achatado quando comparado ao aço sem revestimento. Este comportamento foi verificado para 1 dia de imersão e se tornou ainda mais acentuado após 28 dias.

Com relação aos tratamentos de passivação, apenas a amostra passivada em ácido sulfúrico manteve seu caráter capacitivo após 28 dias de imersão, enquanto aquela passivada em ácido nítrico apresentou uma diminuição bastante acentuada da impedância após 28 dias.

5.16 Polarização potenciodinâmica

Na Figura 5.16.1 são mostradas curvas de polarização anódica obtidas para o aço 316L sem revestimento e sem tratamento de passivação e para o mesmo aço submetido aos diferentes tratamentos de passivação empregados neste trabalho, conforme indicado na legenda da própria figura. As curvas foram obtidas após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

As curvas de polarização anódica indicam que todos os tratamentos de passivação utilizados diminuíram a taxa de corrosão do aço 316L. As menores taxas de corrosão foram apresentadas pelas amostras passivadas em solução de ácido nítrico 30%v e em solução de ácido sulfúrico ambas por 10 minutos (aproximadamente 9 nA.cm⁻² e 18 nA.cm⁻², respectivamente).

As amostras submetidas aos dois tratamentos de passivação com ácido nítrico (por 10 minutos e por 1 hora) apresentaram um aumento acentuado da densidade de corrente, por volta de +790mV_{ECS} para a amostra passivada por 10 minutos e +900mV_{ECS} para a amostra passivada por 1 hora. As amostras submetidas ao tratamento de passivação em ácido sulfúrico também apresentaram um potencial de quebra. No caso da amostra passivada por 10 minutos o potencial foi de aproximadamente +900mV_{ECS}, enquanto para a amostra passivada por 1 hora, este valor foi de +868mV_{ECS}.

No entanto, a maioria das curvas referentes às amostras passivadas, tanto em ácido nítrico como em ácido sulfúrico, não apresenta uma região passiva bem definida. Com exceção da amostra passivada em HNO_3 por 1 hora, a corrente apresenta um aumento lento e gradual conforme a sobretensão é aumentada. Pode-se inferir que os tratamentos de passivação diminuíram a taxa de corrosão do aço 316L, porém não produziram uma camada passiva muito estável. Para o aço não submetido aos tratamentos de passivação, a faixa de potenciais em que o material se apresenta passivo se estende de $+179\text{mV}_{\text{ECS}}$ a $+614\text{mV}_{\text{ECS}}$, quando ocorre um aumento mais acentuado da densidade de corrente, indicando a quebra da passividade do aço e formação de pites. A tendência à formação de pites já era evidente na curva do aço sem tratamento de passivação a partir de $+350\text{mV}_{\text{ECS}}$, como pode ser observado pelas regiões de instabilidade características da quebra e repassivação da película passiva. Nas amostras passivadas, por outro lado, essas regiões instáveis não foram observadas.

Figura 5.16.1. Curvas de polarização anódica obtidas após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C para o aço 316L sem revestimento, sem tratamento de passivação (não passivado) e submetido aos diferentes tratamentos de passivação.

As curvas de polarização anódica do aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e para o mesmo aço com revestimentos de TiN, TiCN e DLC após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C são apresentadas na Figura 5.16.2.

Figura 5.16.2. Curvas de polarização anódica do aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e do mesmo aço com revestimentos de TiN, TiCN e DLC, obtidas após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Todos os revestimentos apresentaram taxas de corrosão mais baixas do que o aço 316L sem revestimento, como pode ser observado na Figura 5.1.6.2.

Na amostra com camada de TiCN, a região passiva se estende entre +274mV_{ECS} a +905mV_{ECS}. Neste potencial, há um aumento acentuado da densidade de corrente, o qual pode estar relacionado à formação de pites. De fato, após o ensaio de polarização, a superfície da amostra recoberta com TiCN apresentou sinais visíveis de pites. Para a amostra com camada de DLC, no

entanto, não é possível determinar um potencial de quebra de passividade, pois o aumento da densidade ocorre na mesma região de potenciais da reação de evolução do oxigênio (por volta de +1100 mV_{ECS}). Durante o ensaio de polarização dessas amostras, observou-se realmente a evolução de oxigênio na célula eletroquímica. A taxa de corrosão da amostra com revestimento de DLC foi baixa, da ordem de 0,02 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Essa característica indica que pode ocorrer dissolução do aço sob o revestimento com o aumento do potencial, provavelmente devido à penetração do eletrólito através dos poros presentes no filme. Porém, essa dissolução ocorre de maneira lenta.

A curva de polarização anódica da amostra com filme de TiN, ao contrário, apresentou uma região passiva na faixa de potenciais de +215 a +780 mV_{ECS}. No potencial de +780 mV_{ECS} há um aumento acentuado da densidade de corrente, indicando a quebra da passividade. Este valor é mais elevado que o potencial de quebra apresentado pelo aço sem revestimento, que foi de +613 mV_{ECS}. Além disso, a densidade de corrente de corrosão do aço revestido com nitreto de titânio foi uma ordem de grandeza inferior à do aço sem revestimento. Outro ponto positivo do aço com filme de TiN em relação ao aço sem revestimento é que este apresentou uma região instável na curva de polarização anódica, indicando a nucleação e repassivação de pites, já a partir de +350mV_{ECS}. Essa instabilidade não foi encontrada na curva da amostra revestida com TiN. No entanto, em relação ao aço revestido com DLC, a taxa de corrosão foi mais elevada para o aço com filme de TiN. Ainda assim, é uma taxa baixa, da ordem de 0,2 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Para a amostra com filme de TiCN, a taxa de corrosão foi um pouco mais alta, por volta de 0,4 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$.

5.17 Propriedades Eletrônicas do Filme Passivo – Gráficos de Mott-Schottky .

316L Sem tratamento de passivação

Na Figura 5.17.1, são mostrados os gráficos de Mott-Schottky para o aço 316L sem tratamento de passivação imerso por diferentes períodos em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.17.1. Gráficos de Mott-Schottky para o aço 316L sem tratamento de passivação imerso por diferentes períodos em solução de Hanks a 37°C.

A amostra imersa por 28 dias apresentou uma inclinação significativamente mais elevada na região de potenciais correspondente ao comportamento de um semiconductor tipo-n (inclinação positiva no gráfico de $1/C^2$ vs. U), ou seja, entre -0,4 e +0,25 V. Assim, quando a curva correspondente a este período de imersão é colocada no mesmo gráfico com as amostras imersas por períodos de até 21 dias, a inclinação das curvas, tanto na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V (inclinação negativa – comportamento de um semiconductor tipo-p) quanto na região entre -0,4 e +0,25V (inclinação positiva – comportamento de um

semicondutor tipo-n) parece insignificante. Isso pode ser observado na Figura 5.17.2. No entanto, este efeito é apenas visual, devido ao fato de que os valores de $1/C^2$ da amostra imersa por 28 dias são até seis vezes mais altos em comparação com aqueles apresentados pelas amostras imersas por períodos mais curtos, na região de potenciais em que as curvas têm inclinação positiva. Na verdade, como é evidente na Figura 5.17.1, estas inclinações não são insignificantes e refletem o comportamento de Mott-Schottky exibido pela camada passiva do aço 316L, com um claro caráter duplex em todos os períodos de imersão avaliados.

Figura 5.17.2. Gráficos de Mott-Schottky para o aço 316L sem tratamento de passivação imerso por diferentes períodos em solução de Hanks a 37°C. A inclinação da curva correspondente à amostra imersa por 28 dias na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V é significativamente mais elevada em comparação com as demais amostras.

Pela Figura 5.17.1, observa-se que a inclinação dos gráficos de Mott-Schottky, tanto na região de comportamento tipo-n (potenciais acima de -0,4V →

inclinação positiva no gráfico de $1/C^2$ vs. U) como na região de comportamento tipo-p (potenciais abaixo de $-0,4V \rightarrow$ inclinação negativa no gráfico de $1/C^2$ vs. U), diminui com o aumento do tempo de imersão. Quando o gráfico correspondente ao período de 28 dias de imersão é acrescentado (Figura 5.17.2), verifica-se que há um aumento acentuado da inclinação da região de comportamento tipo-n. Na região de comportamento tipo-p a inclinação também aumenta de 21 para 28 dias, porém de modo mais suave.

Os valores da concentração de doadores de carga no filme passivo (N_D), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.2 na região de potenciais entre $-0,4$ e $+0,25V$ (região de inclinação positiva – comportamento de um semicondutor tipo-n), são mostrados na Figura 5.17.3.

Figura 5.17.3. Valores da concentração de doadores de carga no filme passivo, determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.2 na região de potenciais entre $-0,4$ e $+0,25V$ (região de inclinação positiva – comportamento de um semicondutor tipo-n).

Verifica-se que a concentração de doadores após 28 dias é mais baixa, sugerindo que o filme passivo se apresenta menos condutor ao final do período de

imersão. Para todos os períodos de imersão, os valores são da ordem de 10^{20} cm^{-3} , exceto para o período de 28 dias, no qual este número é da ordem de 10^{19} cm^{-3} .

Os valores da concentração de receptores de carga no filme passivo (N_R), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.2 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V (região de inclinação negativa – comportamento de um semicondutor tipo-p), são mostrados na Figura 5.17.4.

Figura 5.17.4. Valores da concentração de receptores de carga no filme passivo, determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.2 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V (região de inclinação negativa – comportamento de um semicondutor tipo-p).

Com relação à concentração de receptores de carga, a variação dos valores mostrados na Figura 5.17.4 é semelhante àquela apresentada pelos doadores de carga (Figura 5.17.3), ou seja, ocorre um aumento inicial da concentração até 21 dias de imersão, seguido por uma queda após 28 dias. Para

todos os períodos de imersão, com exceção de 21 dias, os valores são da ordem de 10^{20} cm^{-3} .

316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 1 hora

Os gráficos de Mott-Schottky das amostras do aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 1 hora após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C são mostrados na Figura 5.17.5.

Figura 5.17.5. Gráficos de Mott-Schottky das amostras do aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 1 hora após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C .

Verifica-se que o filme passivo do aço passivado em ácido sulfúrico por 1 hora também apresenta um comportamento duplex, assim como aquele exibido pelo aço sem tratamento de passivação. Acima de $-0,4\text{V}$ o gráfico de $1/C^2$ vs. U apresenta uma inclinação positiva, típica do comportamento de um semicondutor tipo-n, associado à camada externa de óxido de ferro do filme passivo em aços inoxidáveis. Abaixo deste potencial, a inclinação do gráfico é negativa, típica de

um semiconductor tipo-p, associado à camada interna de óxido de cromo dos filmes passivos em aços inoxidáveis (Hakiki et al. 1995).

Entre 1 e 14 dias de imersão, ocorre um aumento da inclinação tanto na região de comportamento tipo-n (potenciais acima de -0,4V → inclinação positiva) como na região de comportamento tipo-p (potenciais abaixo de -0,4V → inclinação negativa). Após 28 dias, há uma inversão deste comportamento em ambas as faixas de potenciais, ou seja, a inclinação diminui nas duas regiões, acima e abaixo e -0,4V.

Os valores da concentração de doadores de carga no filme passivo (N_D), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.5 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V (região de inclinação positiva – comportamento de um semiconductor tipo-n), são mostrados na Figura 5.17.6.

Figura 5.17.6. Valores da concentração de doadores de carga no filme passivo, determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.5 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V (região de inclinação positiva – comportamento de um semiconductor tipo-n).

Os pontos mostrados na Figura 5.17.6 refletem as mudanças de inclinação nos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.5: o número de dopantes no filme passivo, sejam eles doadores ou receptores, é inversamente proporcional à inclinação do gráfico de Mott-Schottky (ver equação (10) na seção 4.6). Em relação ao primeiro dia de imersão, houve uma diminuição do número de doadores no filme passivo após 14 dias. Ao final do ensaio, com 28 dias de imersão, houve um aumento deste número. No entanto, a variação é suave e os números são muito próximos. Para todos os períodos de imersão, os valores são da ordem de 10^{20} cm^{-3} .

Os valores da concentração de receptores de carga no filme passivo (N_R), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.5 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V (região de inclinação negativa – comportamento de um semicondutor tipo-p), são mostrados na Figura 5.17.7.

Figura 5.17.7. Valores da concentração de receptores de carga no filme passivo, determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.5 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V (região de inclinação negativa – comportamento de um semicondutor tipo-p).

Com relação à concentração de receptores de carga, a variação dos valores mostrados na Figura 5.17.7 é semelhante àquela apresentada pelos doadores de carga (Figura 5.17.6), ou seja, ocorre uma diminuição da concentração após 14 dias de imersão, seguida por um aumento após 28 dias. Assim como no caso da concentração de doadores (Figura 5.17.6), os números também são muito próximos. Para todos os períodos de imersão, os valores são da ordem de 10^{20} cm^{-3} .

316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 1 hora

Os gráficos de Mott-Schottky das amostras do aço 316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 1 hora após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C são mostrados na Figura 5.17.8.

Figura 5.17.8. Gráficos de Mott-Schottky das amostras do aço 316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 1 hora após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C .

O aço passivado em ácido nítrico também apresenta o comportamento de Mott-Schottky, exibindo um caráter duplex para seu filme passivo, com a

inclinação positiva típica de um semicondutor tipo-n acima de -0,4V. Abaixo deste potencial, a inclinação no gráfico de Mott-Schottky é negativa, típica de um semicondutor tipo-p.

Entre 1 e 14 dias de imersão, houve apenas uma pequena diminuição da inclinação tanto na região de potenciais acima como abaixo -0,4V. Após 28 dias, no entanto, a diminuição da inclinação foi bastante acentuada.

Os valores da concentração de doadores de carga no filme passivo (N_D), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.8 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V (região de inclinação positiva – comportamento de um semicondutor tipo-n), são mostrados na Figura 5.17.9.

Figura 5.17.9. Valores da concentração de doadores de carga no filme passivo, determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.8 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V (região de inclinação positiva – comportamento de um semicondutor tipo-n).

Observa-se que ocorre uma variação pouco significativa entre 1 e 14 dias de imersão. Após 28 dias houve um aumento acentuado. Para todos os períodos de imersão, os valores são da ordem de 10^{20} cm^{-3} .

Os valores da concentração de receptores de carga no filme passivo (N_R), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.8 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V (região de inclinação negativa – comportamento de um semicondutor tipo-p), são mostrados na Figura 5.17.10.

Figura 5.17.10. Valores da concentração de receptores de carga no filme passivo, determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.8 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V (região de inclinação negativa – comportamento de um semicondutor tipo-n).

A variação no caso da concentração de receptores no filme passivo é muito semelhante àquela observada na Figura 5.17.9 para os doadores. Entre 1 e 14 dias não houve alteração significativa. Já no final do ensaio, após 28 dias, ocorreu um aumento acentuado na concentração de doadores no filme, chegando quase à ordem de magnitude de 10^{21} cm^{-3} .

Comparação entre os resultados do aço 316L sem tratamento de passivação e passivado nas duas condições testadas

Na Figura 5.17.11 são mostrados os gráficos de Mott-Schottky do aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v, do aço sem tratamento de passivação e do passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 1 dia de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.17.11. Gráficos de Mott-Schottky do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H_2SO_4 15%v e passivado em solução de HNO_3 30%v, após 1 dia de imersão em solução de Hanks a 37°C.

A partir dos gráficos da Figura 5.17.11 observa-se que os tratamentos de passivação tiveram maior influência sobre a região de inclinação positiva (semicondutor tipo-n), associada com a parte externa do filme passivo composta por óxido de ferro. A inclinação foi mais elevada para o aço passivado tanto em ácido sulfúrico como em ácido nítrico. Já na região abaixo de -0,4 V, houve pouca variação da inclinação do gráfico de Mott-Schottky em relação ao aço sem tratamento de passivação. Esta região de inclinação negativa é associada à parte mais interna do filme passivo, composta por óxido de cromo.

Os valores da concentração de receptores de carga no filme passivo (N_R), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.11 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V (região de inclinação negativa – comportamento de um semicondutor tipo-p), são mostrados na Figura 5.17.12.

Figura 5.17.12. Valores de concentração de receptores de carga do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H₂SO₄ 15%v e passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 1 dia de imersão em solução de Hanks a 37°C. Valores determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.11 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V.

A influência pouco significativa dos tratamentos de passivação sobre a região de comportamento tipo-p do gráfico de Mott-Schottky fica evidente na Figura 5.17.12. A concentração de receptores nos filmes passivos apresenta pouca variação em relação ao aço sem tratamento de passivação. Ainda assim, observa-se que, para o material passivado, essa concentração é um pouco mais baixa.

Os valores da concentração de doadores de carga no filme passivo (N_D), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.11 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V (região de inclinação positiva – comportamento de um semiconductor tipo-n), são mostrados na Figura 5.17.13.

Figura 5.17.13. Valores de concentração de doadores de carga do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H₂SO₄ 15%v e passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 1 dia de imersão em solução de Hanks a 37°C. Valores determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.11 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V.

Conforme mostrado na Figura 5.17.13, os tratamentos de passivação, tanto em ácido sulfúrico como em ácido nítrico, alteraram significativamente a concentração de doadores no filme passivo em relação ao aço sem tratamento de passivação. Nas três condições, o número obtido é da ordem de 10^{20} cm^{-3} . Contudo, para o material sem tratamento de passivação, a concentração é duas vezes maior quando comparada ao material passivado.

Na Figura 5.17.14, são mostrados os gráficos de Mott-Schottky do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H₂SO₄ 15%v e

passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 14 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C .

Figura 5.17.14. Gráficos de Mott-Schottky do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H_2SO_4 15%v e passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 14 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C .

Após 14 dias de imersão, a influência dos tratamentos de passivação foi também mais significativa na região dos gráficos de Mott-Schottky acima de $-0,4\text{ V}$ (inclinação positiva – semicondutor tipo-n) associada com a parte mais externa do filme passivo, composta por óxido de ferro. Tanto o aço passivado em ácido sulfúrico como o passivado em ácido nítrico mostram uma inclinação mais elevada em relação ao aço sem tratamento de passivação, conforme observado na Figura 5.17.14.

Diferentemente do primeiro dia de imersão, no entanto, observa-se uma diferença de inclinação mais acentuada entre os aços passivados e o sem tratamento de passivação na região de potenciais abaixo de $-0,4\text{ V}$ (inclinação

negativa – semicondutor tipo-p), associada com a parte mais interna do filme passivo, composta por óxido de cromo. Especialmente a inclinação do aço passivado em ácido sulfúrico foi mais elevada tanto em relação ao aço sem tratamento de passivação como ao passivado em ácido nítrico.

Os valores da concentração de receptores de carga no filme passivo (N_R), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.14 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V (região de inclinação negativa – comportamento de um semicondutor tipo-p), são mostrados na Figura 5.17.15.

Figura 5.17.15. Valores de concentração de receptores de carga do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H₂SO₄ 15%v e passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 14 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C. Valores determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.14 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V.

Com relação à concentração de receptores no filme, o tratamento de passivação em ácido sulfúrico apresenta o número mais baixo, enquanto o aço passivado em ácido nítrico mostra uma concentração muito próxima à do material sem tratamento de passivação.

Os valores da concentração de doadores de carga no filme passivo (N_D), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.14 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V (região de inclinação positiva – comportamento de um semicondutor tipo-n), são mostrados na Figura 5.17.16.

Figura 5.17.16. Valores de concentração de doadores de carga do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H₂SO₄ 15%v e passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 14 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C. Valores determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.14 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V.

Após 14 dias de imersão, a concentração de doadores no filme passivo do aço passivado em ácido nítrico e em ácido sulfúrico é mais baixa em relação ao aço sem tratamento de passivação, conforme observado na Figura 5.17.14.

Na Figura 5.17.17, são mostrados os gráficos de Mott-Schottky do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H₂SO₄ 15%v e passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 5.17.17. Gráficos de Mott-Schottky do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H₂SO₄ 15%v e passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Para 28 dias de imersão, observa-se que a inclinação nos gráficos de Mott-Schottky das amostras submetidas a ambos os tratamentos de passivação, na região acima de -0,4 V (inclinação positiva), é significativamente mais baixa quando comparada à do aço sem tratamento de passivação. Já na região de potenciais abaixo de -0,4 V (inclinação negativa), o aço passivado em ácido sulfúrico apresenta uma inclinação próxima à do gráfico do aço sem tratamento de passivação. Por outro lado, o aço passivado em ácido nítrico mostra uma inclinação mais baixa.

É interessante comentar, ainda, sobre a inclinação do gráfico do aço sem tratamento de passivação na região de potenciais acima de -0,4 V. Como esta inclinação é muito grande em relação às demais que aparecem na Figura 5.17.17, algumas inclinações podem parecer insignificantes e não caracterizariam o comportamento de Mott-Schottky, principalmente aquela do aço passivado em

ácido nítrico, na região de potenciais abaixo de -0,4 V. Este efeito, no entanto, se deve apenas à diferença dos valores de $1/C^2$ entre as três condições testadas. Na verdade, as três amostras apresentam inclinações que obedecem à equação de Mott-Schottky e podem ser utilizadas para determinação da concentração de dopantes no filme passivo, conforme mostrado nas Figuras 5.17.18 e 5.17.19.

Os valores da concentração de receptores no filme passivo (N_R), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.17 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V, são mostrados na Figura 5.17.18.

Figura 5.17.18. Concentração de receptores no filme passivo do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H₂SO₄ 15%v e passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C. Valores determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.17 na região de potenciais entre -1,0 e -0,4V.

Com relação à concentração de receptores no filme, a amostra submetida ao tratamento de passivação em ácido sulfúrico apresenta o número próximo à do aço sem tratamento de passivação, enquanto o aço passivado em ácido nítrico mostra uma concentração muito superior à do material sem tratamento de passivação.

Os valores da concentração de doadores de carga no filme passivo (N_D), determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.17 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V (região de inclinação positiva – comportamento de um semiconductor tipo-n), são mostrados na Figura 5.17.19.

Figura 5.17.19. Valores de concentração de doadores de carga do aço 316L sem tratamento de passivação, passivado em solução de H₂SO₄ 15%v e passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 1 hora, após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C. Valores determinados a partir dos gráficos de Mott-Schottky da Figura 5.17.17 na região de potenciais entre -0,4 e +0,25V.

O aço passivado em HNO₃ apresenta a maior concentração de doadores no filme no filme passivo. Para a amostra passivada em H₂SO₄ a concentração é mais baixa, mas ainda assim, muito superior à do material sem tratamento de passivação.

6. Discussão

6.1 Ajuste dos dados de EIE com circuitos elétricos equivalentes

Todos os ajustes foram realizados considerando elementos de fase constante (CPEs) em lugar de capacitores ideais. A capacitância associada ao CPE foi indicada pelo parâmetro Q , conforme aparece em todas as tabelas da seção 6.1. O parâmetro n se refere à potência do CPE.

316L sem tratamento de passivação e sem revestimento

Os espectros de impedância do aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento imerso por 1, 7, 14, 21 e 28 dias em solução de Hanks a 37°C foram ajustados com o circuito elétrico equivalente (CEE) mostrado na Figura 6.1.1.

Figura 6.1.1. Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L imerso por 1, 7, 14, 21 e 28 dias em solução de Hanks a 37°C.

Este circuito traz a resistência da solução (R_1) em série com dois elementos RQ. É um fato estabelecido na literatura que o filme passivo sobre os aços inoxidáveis apresenta um caráter duplex, sendo composto por uma camada mais externa e porosa de óxido de ferro e uma camada mais interna e protetora de óxido de cromo (Da Cunha Belo et al. 1998; Montemor et al. 2000; Hakiki et al. 1995). No primeiro elemento utilizado para modelar os processos eletroquímicos na interface eletrólito/filme passivo, R_2 representa a resistência da camada externa rica em óxido de ferro e CPE_1 é a sua capacitância. No segundo elemento, R_3 é a resistência da camada interna rica em óxido de cromo e CPE_2 sua capacitância.

Este mesmo circuito foi utilizado por Ge et al. (2003) para ajustar os dados de impedância eletroquímica do aço 316 imerso em água de refrigeração e por Pérez et al. (2002) para modelar o comportamento do aço 316L em solução 0,5M de NaCl. Rondelli et al. (2005) também utilizaram o mesmo circuito para o ajuste dos resultados de impedância de um aço inoxidável austenítico em PBS (solução tamponada de fosfato) a 37°C.

No trabalho aqui apresentado, este ajuste foi adequado para descrever o comportamento eletroquímico do aço 316L ao longo de todo o período de imersão. Na Tabela 6.1.1, são apresentados os valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito da Figura 6.1.1. Na Figura 6.1.2 são mostrados os diagramas de Bode experimentais e ajustados com o circuito da Figura 6.1.1 do aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento, após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Tabela 6.1.1. Valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito mostrado na Figura 6.1.1 para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento.

Período de imersão (dias)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n_1} \cdot \Omega$)	n_1	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n_2} \cdot \Omega$)	n_2	R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	107,6	$1,26 \cdot 10^{-4}$	0,70	5870	$4,48 \cdot 10^{-5}$	0,92	$2,25 \cdot 10^6$
7	116,7	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,66	6965	$4,72 \cdot 10^{-5}$	0,88	$2,78 \cdot 10^6$
14	91,1	$1,22 \cdot 10^{-4}$	0,71	8397	$5,04 \cdot 10^{-5}$	0,90	$1,89 \cdot 10^6$
21	91,5	$9,40 \cdot 10^{-5}$	0,73	10734	$5,34 \cdot 10^{-5}$	0,93	$1,33 \cdot 10^6$
28	103,3	$7,83 \cdot 10^{-5}$	0,72	17556	$6,73 \cdot 10^{-5}$	0,98	$7,83 \cdot 10^5$

Da tabela 6.1.1, observa-se que no início da imersão, o parâmetro R_2 apresenta um valor relativamente baixo o qual se torna mais elevado com o aumento do período de imersão. O parâmetro Q_1 (capacitância do elemento CPE_1), por outro lado, aumenta entre 1 e 7 dias, diminuindo ao longo do ensaio. Admitindo que a estrutura da camada de óxido do aço 316L aqui avaliado seja composta por uma camada mais externa e porosa de óxido de ferro e uma camada mais interna e compacta de óxido de cromo, a evolução do comportamento eletroquímico associado à interface eletrólito/filme passivo pode

ser explicada. Nos períodos iniciais de imersão, o eletrólito deve penetrar através da camada mais externa do filme passivo. Com o aumento do período de imersão, é provável que ocorra um espessamento desta camada, que levaria a uma diminuição da capacitância Q_1 . A pequena variação do parâmetro n_1 ao longo do período de imersão sugere que não houve um aumento das características responsáveis pela não idealidade da resposta do sistema.

O valor do elemento resistivo R_3 , associado com a resistência da camada interna de óxido de cromo, diminuiu ao longo do tempo de imersão, enquanto sua capacitância Q_2 apresentou um aumento pequeno e gradual. Ge et al. (2003) atribuíram as variações destes dois parâmetros a alterações no grau de compactação da camada passiva do aço inoxidável com o tempo de imersão. Assim, um aumento da resistência e uma diminuição da capacitância indicariam um filme passivo menos defeituoso. Para o aço avaliado neste trabalho, ocorreu o inverso, ou seja, a resistência do filme diminuiu e a capacitância aumentou com o tempo de imersão, sugerindo que a condutividade da camada de óxido de cromo aumentou. Este efeito pode ser resultado da presença de espécies agressivas no eletrólito, especialmente os íons cloreto presentes na solução de Hanks. Estes íons podem difundir através do filme mais externo, atingindo a camada interna. Este contato levaria, provavelmente, a um aumento da quantidade de defeitos no filme. Isto explicaria a variação dos parâmetros Q_2 e R_3 . Os altos valores do expoente n_2 ao longo de todo o período de imersão indicam que a camada de óxido de cromo apresenta características próximas às de um capacitor puro.

Com relação à Figura 6.1.2, observa-se que o ajuste com o circuito proposto na Figura 6.1.1 foi adequado para modelar os dados experimentais do aço 316L nas condições investigadas. Há uma boa concordância entre os valores experimentais e os ajustados para todos os períodos de imersão. Os erros associados a cada um dos parâmetros do circuito são mostrados no Apêndice, ao final do texto.

Figura 6.1.2. Diagramas de Bode mostrando a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com o ajuste, utilizando o circuito equivalente da Figura 6.1.1 para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento.

Assim, o modelo físico adotado para explicar o comportamento eletroquímico do aço 316L sem tratamento de passivação é mostrado na Figura

6.1.3. De acordo com o modelo, o filme passivo naturalmente formado sobre o aço 316L em solução de Hanks apresenta um caráter duplex, sendo composto por uma camada externa, rica em óxido de ferro (Fe_2O_3) e uma camada interna, rica em óxido de cromo (Cr_2O_3). Em contato com o eletrólito, houve penetração através da camada externa, diminuindo o valor de R_2 e aumentando Q_1 nos períodos iniciais de imersão. Depois, para tempos de imersão mais longos, houve um espessamento desta camada, levando a um aumento do valor de R_2 e diminuição de Q_1 . O aumento do valor de Q_2 e a diminuição de R_3 ao longo da imersão estariam associados a um aumento da quantidade de defeitos na camada interna de óxido de cromo devido ao contato com as espécies agressivas do eletrólito que penetram através da camada externa de óxido de ferro.

Figura 6.1.3. Representação do modelo físico adotado para explicar o comportamento eletroquímico do aço 316L sem tratamento de passivação.

316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos

Na Figura 6.1.4 são mostrados os CEEs utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 6.1.4. CEEs utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos após: (a) 1 e 14 dias e (b) 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Para 1 e 14 dias de imersão, o circuito da Figura 6.1.4a forneceu um ajuste adequado dos dados experimentais. Este circuito é o mesmo que foi utilizado para o ajuste dos resultados obtidos para o aço 316L sem tratamento de passivação (Figura 6.1.1). O significado físico de cada elemento do circuito também não é diferente: R_1 é a resistência da solução, R_2 e Q_1 são a resistência e a capacitância da camada mais externa do filme passivo, rica em óxido de ferro. R_3 e Q_2 são a resistência e capacitância da camada mais interna do filme passivo, rica em óxido de cromo. Entretanto, ao contrário do aço sem tratamento de passivação, o circuito não produziu um bom ajuste dos dados de impedância para o período de imersão de 28 dias. Neste caso, o circuito mostrado na Figura 6.1.4b foi mais adequado. Este circuito foi proposto originalmente por Mansfeld et al. (1982) para

um metal recoberto com revestimento orgânico defeituoso. No entanto, seus conceitos foram estendidos para outros sistemas eletroquímicos tais como metais com revestimentos inorgânicos (Merl et al. 2004, Vacandio et al. 2000). Adaptando os significados físicos de cada elemento para a camada passiva do aço inoxidável 316L passivado em solução de ácido nítrico, tem-se que R_1 é a resistência da solução, R_2 e Q_1 são, respectivamente, a resistência e a capacitância da camada externa do filme passivo. R_3 e Q_2 são, respectivamente, a resistência e a capacitância da camada interna do filme passivo. Neste caso, a segunda constante de tempo foi colocada em paralelo com a primeira e não mais em série como no circuito adotado para os períodos de imersão de até 14 dias. Esta alteração seria consequência da penetração de eletrólito através dos defeitos na camada externa do filme passivo. Esta hipótese é válida considerando que esta camada é mais defeituosa quando são considerados períodos mais longos de imersão em função do contato com os íons agressivos presentes na solução de Hanks. A evolução dos diagramas de Bode e Nyquist da Figura 5.15.2 é coerente com esta suposição, mostrando uma diminuição acentuada da impedância para o aço 316L passivado em HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos. Na Tabela 6.1.2, são apresentados os valores dos parâmetros ajustados utilizando os circuitos da Figura 6.1.4.

A resistência R_2 , associada à região de alta frequência dos diagramas de impedância, é da mesma ordem de grandeza que a resistência da solução. Já o elemento R_3 que representa a resistência da camada interna do filme passivo, rica em óxido de cromo, tem um valor muito mais alto, da ordem de $\text{M}\Omega$, no primeiro dia de imersão. Poder-se-ia supor, então, que o primeiro elemento RQ no circuito da Figura 6.1.4b poderia ser retirado do ajuste, deixando apenas o elemento R_1 em série com um único elemento RQ, já que sua contribuição para a resistência do sistema é insignificante. Esta tentativa foi feita, porém a qualidade do ajuste foi comprometida, com erros muito grandes associados aos valores de cada parâmetro. Assim, este elemento foi mantido no ajuste.

Tabela 6.1.2. Valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito mostrado na Figura 6.1.4 para o aço 316L passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos, após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Período de imersão (dias)	R ₁ (Ω.cm ²)	Q ₁ (cm ⁻² s ⁻ⁿ Ω)	n ₁	R ₂ (Ω.cm ²)	Q ₂ (cm ⁻² s ⁻ⁿ Ω)	n ₂	R ₃ (Ω.cm ²)
1	71,1	2,25.10 ⁻⁵	0,79	52,0	2,75.10 ⁻⁵	0,88	1,72.10 ⁶
14	62,4	9,59.10 ⁻⁵	0,69	48,1	8,01.10 ⁻⁵	0,82	3,32.10 ⁵
28	61,9	1,28.10 ⁻⁵	0,82	94,1	1,71.10 ⁻⁵	0,85	7,93.10 ⁴

Após 28 dias de imersão, o valor de R₂ apresenta um pequeno aumento, porém seu valor continua insignificante comparado com R₃. Em comparação ao primeiro dia de imersão, R₃ tem uma queda acentuada. A diminuição de R₃ indica que a quantidade de defeitos na camada interna de óxido de cromo deve ter aumentado significativamente em razão da penetração do eletrólito através da camada externa de óxido de ferro. Este comportamento indica que a camada externa oferece pouca resistência à penetração de eletrólito. Como resposta, a resistência R₃ diminui sensivelmente para 28 dias de imersão.

O parâmetro n₁ apresentou uma variação significativa entre o início e o final do ensaio. Entre 1 e 14 dias, seu valor diminuiu significativamente, voltando a aumentar após 28 dias. Já o parâmetro n₂ mostrou um comportamento mais estável e mais próximo de um capacitor ideal. Estas variações sugerem que a camada interna de óxido de cromo é menos susceptível às não idealidades da resposta do sistema ao longo do ensaio em comparação com a camada externa de óxido de ferro.

No entanto, especialmente a variação dos valores de R₃ deixa claro que o tratamento de passivação por 10 minutos em ácido nítrico a temperatura ambiente não produziu uma camada de óxido com estabilidade adequada.

Na Figura 6.1.5, são mostrados os diagramas de Bode experimental e ajustado com os circuitos da Figura 6.1.3 para o aço 316L passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos, após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Figura 6.1.5. Diagramas de Bode mostrando a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com o ajuste, utilizando os circuitos equivalentes da Figura 6.1.4 para o aço 316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos.

Com relação à Figura 6.1.5, observa-se que o ajuste com o circuito proposto na Figura 6.1.4 foi adequado para modelar os dados experimentais do aço 316L nas condições investigadas. Há uma boa concordância entre os valores experimentais e os ajustados para todos os períodos de imersão. Os erros associados a cada um dos parâmetros do circuito são mostrados no Apêndice, ao final do texto.

O modelo físico adotado para explicar o comportamento eletroquímico do aço 316L passivado em HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos é mostrado na Figura 6.1.6.

Figura 6.1.6. Representação do modelo físico adotado para explicar o comportamento eletroquímico do aço 316L passivado em solução de HNO_3 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos, para os seguintes períodos de imersão em solução de Hanks a 37 °C: a) 1 e 14 dias e b) 28 dias.

De acordo com o modelo, o filme passivo apresenta um caráter duplex, sendo composto por uma camada externa, rica em óxido de ferro (Fe_2O_3) e uma camada interna, rica em óxido de cromo (Cr_2O_3). A camada externa oferece pouca resistência à penetração do eletrólito como verificado pelos baixos valores de R_2 . Até 14 dias de imersão (Figura 6.1.6a), o modelo é o mesmo utilizado para o aço sem tratamento de passivação. Para 28 dias (Figura 6.1.6b), a penetração do eletrólito deve ter se tornado bastante intensa, provocando uma queda acentuada da resistência R_3 , associada com a camada interna do filme passivo, rica em óxido de cromo.

316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos

Na Figura 6.1.7, é mostrado o CEE utilizado para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos, após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Figura 6.1.7. CEE utilizado para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos, após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Para o aço passivado em ácido nítrico, após 28 dias de imersão, o comportamento eletroquímico evoluiu para uma condição em que a camada passiva se apresentava mais defeituosa, tendo-se utilizado um outro circuito equivalente para realizar o ajuste dos dados referentes a este período de imersão. Com relação ao aço passivado em ácido sulfúrico, no entanto, o circuito mostrado na Figura 6.1.7 forneceu um ajuste adequado para os pontos experimentais ao longo de todo o período de imersão. Esta evolução indica que a camada passiva formada em ácido sulfúrico foi mais estável que a formada em ácido nítrico.

O circuito da Figura 6.1.7 foi o mesmo utilizado para o ajuste dos resultados do aço 316L sem tratamento de passivação e do aço 316L passivado em ácido nítrico após 1 e 14 dias de imersão. Os elementos nele representados têm os mesmos significados físicos considerados anteriormente: R_1 é a resistência da solução, R_2 e Q_1 são, respectivamente, a resistência e a capacitância da camada externa do filme passivo, rica em óxido de ferro. R_3 e Q_2 são, respectivamente, a resistência e a capacitância da camada interna do filme passivo, rica em óxido de cromo. Assim, a constante de tempo em frequências mais altas que aparece nos diagramas de Bode do aço passivado em ácido sulfúrico (Figura 5.15.3), para 1,

14 e 28 dias de imersão, se refere à camada externa. Seu deslocamento para frequências mais baixas após 28 dias deve ser causado pela diminuição da resistência do filme passivo. Na Tabela 6.1.3, em que são apresentados os valores dos parâmetros resultantes do ajuste utilizando o circuito da Figura 6.1.7, esta diminuição foi realmente observada para o parâmetro R_2 entre 1 e 14 dias de ensaio. A variação nos valores de Q_1 , n_1 e R_2 durante o ensaio indica que a camada externa de óxido de ferro não se mostrou estável ao longo do período de imersão, sendo mais susceptível à penetração do eletrólito. Todavia, os valores de R_2 foram significativamente maiores para o tratamento em H_2SO_4 do que para a passivação em HNO_3 .

Tabela 6.1.3. Valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito da Figura 6.1.7 para o aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos, após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Período de imersão (dias)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($cm^{-2}s^{-n_1}\Omega$)	n_1	R_2 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($cm^{-2}s^{-n_2}\Omega$)	n_2	R_3 ($\Omega.cm^2$)
1	33,6	$1,45.10^{-4}$	0,61	7001	$5,45.10^{-5}$	0,96	$9,48.10^5$
14	62,6	$7,9.10^{-4}$	0,40	434	$3,43.10^{-5}$	0,85	$3,19.10^6$
28	55,1	$4,40.10^{-4}$	0,42	796	$2,95.10^{-5}$	0,84	$1,71.10^6$

Em baixas frequências, o comportamento eletroquímico é dominado pela resposta da camada interna de óxido de cromo (parâmetros Q_2 e R_3). Observa-se um aumento do valor de R_3 entre 1 e 14 dias e uma diminuição do valor de Q_2 nesse período. Tal variação sugere que esta camada pode ter se tornado mais espessa ou com menor número de defeitos, oferecendo maior resistência à penetração do eletrólito com o aumento do tempo de imersão. Considerando-se a concentração dos receptores (N_R) obtida por Mott-Schottky, observa-se que entre 1 e 14 dias houve uma redução (Figura 5.17.7), apoiando a hipótese de diminuição no número de defeitos. Entre 14 e 28 dias os valores dos parâmetros R_3 e de Q_2 pouco variaram, bem como a concentração de receptores de carga no óxido, indicando estabilidade desta camada para períodos mais longos de

imersão. A comparação dos valores de n_1 e n_2 mostra que Q_2 está muito mais próximo de um capacitor ideal do que Q_1 . Os baixos valores de n_1 podem estar associados, inclusive, a um possível efeito difusivo através dos defeitos da camada externa do filme passivo.

Na Figura 6.1.8, são mostrados os diagramas de Bode experimental e ajustado com o circuito da Figura 6.1.7 para o aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos, após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Figura 6.1.8. Diagramas de Bode mostrando a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com o ajuste, utilizando o circuito equivalente da Figura 6.1.7 para o aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos.

Com relação a esta figura, observa-se que o ajuste com o circuito proposto na Figura 6.1.7 foi adequado para modelar os dados experimentais do aço 316L nas condições investigadas. Há uma boa concordância entre os valores experimentais e os ajustados para todos os períodos de imersão. Os erros associados a cada um dos parâmetros do circuito são mostrados no Apêndice, ao final do texto.

Levando em conta as considerações feitas acima, o modelo físico adotado para representar o comportamento eletroquímico do aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos pode ser esquematizado conforme a Figura 6.1.9.

Figura 6.1.9. Representação do modelo físico adotado para explicar o comportamento eletroquímico do aço 316L passivado em solução de H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos.

Os valores mais baixos de R_2 e mais altos de Q_1 em relação a R_3 e Q_2 indicam que a camada externa rica em óxido de ferro é mais defeituosa, permitindo maior penetração das espécies agressivas do eletrólito ao longo do tempo de imersão. Como comentado acima, a diminuição da capacitância Q_2 e o aumento da resistência R_3 após 14 dias de imersão podem estar relacionados a

um espessamento da camada interna do filme passivo, rica em óxido de cromo ou à diminuição do número de defeitos.

A comparação dos resultados obtidos para as amostras passivadas em H_2SO_4 e HNO_3 , mostra que enquanto para este último meio o valor do parâmetro R_3 diminuiu com o tempo, para as amostras passivadas em H_2SO_4 a tendência foi de aumento no valor deste parâmetro. Os valores de R_2 também foram significativamente maiores para a amostra passivada neste último meio. Estes resultados indicam que a camada de óxido formada em H_2SO_4 possui características mais protetoras do que a formada em HNO_3 , se mostrando menos susceptível à penetração do eletrólito do que a camada formada por passivação em ácido nítrico.

316L com revestimento de TiN

No capítulo 3 foram descritos diversos trabalhos sobre a resistência à corrosão de metais com revestimentos de nitreto de titânio obtidos por processos PVD. Um ponto comum a esses trabalhos, um consenso na literatura consultada, trata da influência dos defeitos presentes nos filmes de nitreto de titânio, inerentes ao processo de deposição física de vapor, sobre o comportamento frente à corrosão dos substratos metálicos recobertos com este material. Estes defeitos são poros, microcavidades e macropartículas. Textos muito esclarecedores podem ser encontrados nos trabalhos de Liu et al. (2003A e 2003B), Elsener et al. (1989) e Yang et al. (2005). Com efeito, como foi verificado nas micrografias de MEV da seção 5.12 (Figuras 5.12.2 e 5.12.4), o revestimento de TiN aqui investigado apresenta os defeitos inerentes ao processo PVD, confirmando as indicações da literatura. Assim, a análise do comportamento eletroquímico do aço 316L com revestimento de TiN deve, necessariamente, considerar a presença destes defeitos e sua interação com o eletrólito a fim de explicar a evolução dos diagramas obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. A penetração do eletrólito através dos defeitos do filme de TiN governa a resistência à corrosão associada à presença deste revestimento sobre o substrato metálico. Segundo Liu

et al. (2003A) os defeitos provêm acesso direto para que as espécies agressivas do eletrólito alcancem a interface revestimento/substrato.

Na Figura 6.1.10 são mostrados os CEEs utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L com revestimento de TiN para períodos de imersão de até 28 dias em solução de Hanks a 37°C.

Figura 6.1.10. CEEs utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L com revestimento de TiN: (a) 1 dia de imersão; (b) 7, 14 e 21 dias de imersão; c) 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Para 1 dia de imersão, o circuito da Figura 6.1.10a foi o mais adequado para ajustar os dados experimentais obtidos para o aço 316L com revestimento de TiN. Como já mencionado no item sobre o aço passivado em ácido nítrico, este circuito foi proposto originalmente por Mansfeld et al. (1982) para modelar o comportamento eletroquímico de um metal com revestimento orgânico defeituoso. Posteriormente, foi também empregado para um material metálico com revestimentos inorgânicos defeituosos. No caso do aço 316L com revestimento PVD de TiN, os defeitos são representados pelas microcavidades e

macropartículas mostradas na seção 5.12. Assim, R_1 é a resistência da solução. Os parâmetros do elemento RQ relativo à alta frequência são a resistência dos defeitos do filme à penetração do eletrólito (R_2) e a capacitância (Q_1) do revestimento. Os parâmetros do elemento em baixa frequência são a resistência (R_3) e a capacitância (Q_2) do filme passivo sobre o aço 316L na base dos defeitos da camada de nitreto de titânio.

A partir de 7 até 21 dias de imersão, no entanto, o circuito da Figura 6.1.10a não forneceu um ajuste adequado dos dados experimentais. Foi introduzido um elemento difusivo (W_s) antes do segundo par RQ, sugerindo que, a partir de 7 dias ocorre um controle por difusão das espécies agressivas presentes no eletrólito através dos defeitos no filme de TiN. O circuito é mostrado na Figura 6.1.10b. Os elementos R_1 , R_2 , Q_1 , R_3 e Q_2 têm os mesmos significados adotados para o circuito da Figura 6.1.10a.

Ao final do ensaio, para 28 dias de imersão, o modelo de circuito equivalente da Figura 6.1.10c foi o que melhor ajustou os dados experimentais. O elemento difusivo foi retirado do circuito, tendo-se introduzido um novo par RQ em paralelo com o par R_3/Q_2 . A resposta deste novo elemento estaria relacionada à formação de produtos de corrosão porosos. Assim, para períodos mais longos de imersão os defeitos da camada de TiN podem ter aumentado, não mais representando uma barreira ao processo de difusão das espécies agressivas presentes no eletrólito até a interface com o filme passivo na base dos defeitos. A consequência seria, então, a formação de óxidos hidratados mais porosos sobre a camada passiva, na base dos defeitos do filme de TiN. Os parâmetros Q_3 e R_4 estariam relacionados, assim, com a aceleração dos processos de corrosão devido ao aumento da quantidade de defeitos da camada de TiN. Então, nesse caso R_4 e Q_3 seriam, respectivamente, a resistência que os produtos porosos impõem à penetração do eletrólito e sua capacitância. Esta resposta ocorreria em frequências mais altas quando comparada à camada passiva sobre o aço 316L, daí o fato de ter sido colocada antes do par R_3/Q_2 . Os elementos R_3 e Q_2 possuem os mesmos significados dos ajustes referentes aos períodos anteriores de imersão, ou seja, R_3 é a resistência do filme passivo sobre o aço 316L e Q_2 sua

capacitância. Na Tabela 6.1.4, são apresentados os valores dos parâmetros ajustados utilizando os circuitos da Figura 6.1.10.

Tabela 6.1.4. Valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito mostrado na Figura 6.1.10 para o aço 316L com revestimento de TiN.

Período de imersão	1	7	14	21	28
$R_1 (\Omega.cm^2)$	72,9	47,2	50,4	50,8	52,4
$Q_1 (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	$4,26.10^{-5}$	$6,38.10^{-6}$	$3,56.10^{-6}$	$3,64.10^{-6}$	$4,00.10^{-6}$
n_1	0,72	0,73	0,78	0,79	0,78
$R_2 (\Omega.cm^2)$	250	260	756	802	854
$Ws-R (\Omega.cm^2)$	-----	9845	304	416	-----
$Ws-P$	-----	0,5	0,5	0,5	-----
$Q_2 (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	$4,22.10^{-5}$	$8,75.10^{-5}$	$4,93.10^{-5}$	$4,99.10^{-5}$	$2,86.10^{-5}$
n_2	0,87	0,89	0,66	0,66	0,67
$R_3 (\Omega.cm^2)$	$3,60.10^5$	$1,18.10^5$	$5,82.10^5$	$3,49.10^5$	$1,36.10^5$
$Q_3 (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	----	----	----	----	$2,21.10^{-5}$
n_3	----	----	----	----	0,72
$R_4 (\Omega.cm^2)$	----	----	----	----	3979

O valor do parâmetro Q_1 aumenta entre 1 e 7 dias, sendo seguido por uma diminuição gradual a partir de 14 dias até o final do ensaio. Esta variação pode estar relacionada ao bloqueio parcial dos defeitos do filme de TiN. O controle por difusão verificado a partir de 7 até 21 dias de imersão apóia esta hipótese. O parâmetro R_2 , associado à resistência dos poros do filme de TiN à penetração do eletrólito, aumentou após 14 dias em relação aos períodos iniciais de imersão, seguindo a mesma tendência até o final do ensaio. Assim como comentado sobre

a variação da capacitância do revestimento (Q_1), o aumento de R_2 deve estar relacionado a um bloqueio parcial dos poros do filme de TiN ao longo do tempo de imersão, refletindo o controle por difusão verificado entre 7 e 21 dias.

O valor de R_4 (resistência dos produtos de corrosão porosos na base dos defeitos do filme de TiN), referente ao período de 28 dias de imersão, é bastante inferior quando comparado aos valores da resistência da camada passiva (R_3). Este comportamento indica o caráter pouco protetor representado pela formação dos produtos porosos. A resistência à corrosão continuaria sendo devida à camada passiva sobre o aço 316L na base dos produtos porosos.

A diminuição do valor de Q_2 entre 21 e 28 dias pode ser explicada também com base na formação dos produtos de corrosão porosos nos períodos mais longos de imersão. A presença destes produtos sobre a camada passiva do aço 316L atuaria diminuindo a área exposta ao eletrólito. A consequência seria, então, uma diminuição do valor da capacitância Q_2 para 28 dias.

Na Figura 6.1.11, são mostrados os diagramas de Bode experimental e ajustados com os circuitos da Figura 6.1.10 do aço 316L com revestimento de TiN, após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C. Com relação a esta figura, observa-se que os ajustes com os circuitos propostos na Figura 6.1.10 foram adequados para modelar os dados experimentais do aço 316L com revestimento de TiN. Há uma boa concordância entre os valores experimentais e os ajustados para todos os períodos de imersão. Os erros associados a cada um dos parâmetros do circuito são mostrados no Apêndice, ao final do texto.

O modelo físico adotado para representar o comportamento eletroquímico do aço 316L com revestimento de TiN pode ser esquematizado conforme a Figura 6.1.12.

Figura 6.1.11. Diagramas de Bode mostrando a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com o ajuste, utilizando os circuitos equivalentes da Figura 6.1.10 para o aço 316L com revestimento de TiN.

Figura 6.1.12. Representação do modelo físico adotado para explicar o comportamento eletroquímico do aço 316L com revestimento de TiN. (a) Modelo para 1 dia; (b) Modelo para 7, 14 e 21 dias; (c) Modelo para 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37 °C.

Conforme discutido acima, o modelo reflete o controle por difusão das espécies agressivas do eletrólito através dos defeitos no filme de TiN entre 7 e 21 dias de imersão. O aumento da quantidade de defeitos, após 28 dias, fez com que sua atuação como barreira à difusão das espécies agressivas do eletrólito deixasse de existir. Nesta situação, há uma aceleração do processo de corrosão,

formando produtos porosos na base dos defeitos do revestimento PVD. Assim, uma constante de tempo passaria a atuar antes da camada passiva do aço 316L, representando a resposta dos produtos porosos formados na base dos defeitos do filme de TiN. A camada passiva responderia, então, em frequências mais baixas.

316L com revestimento de TiCN

Em relação ao revestimento de TiCN valem as mesmas considerações feitas para o TiN sobre a presença de defeitos no filme, os quais são inerentes ao processo de deposição física de vapor. Esses defeitos são poros, microcavidades e macropartículas, os quais estão realmente presentes na camada de carbonitreto de titânio, conforme mostrado nas micrografias de MEV da seção 5.12 (Figuras 5.12.2 e 5.12.4). Assim, o comportamento eletroquímico do aço 316L com revestimento de TiCN também é fortemente influenciado pela penetração de eletrólito através dos defeitos superficiais do filme PVD.

Na Figura 6.1.13 são mostrados os CEEs utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L com revestimento de TiCN para períodos de imersão de até 28 dias em solução de Hanks a 37°C.

O circuito da Figura 6.1.13a forneceu o ajuste mais adequado dos dados experimentais para 1 dia de imersão. Este circuito apresenta três elementos RQ em paralelo conectados em série com a resistência da solução. Este mesmo circuito foi também utilizado para ajustar os dados do aço 316L com revestimento de TiN após 28 dias de imersão. R_1 é a resistência da solução. O primeiro elemento RQ é associado com os processos eletroquímicos na interface entre o eletrólito e o filme de TiCN, em frequências mais altas. Assim, R_2 é a resistência dos defeitos do filme de TiCN à penetração do eletrólito e Q_1 é a capacitância do filme de TiCN. Com relação ao elemento RQ nas frequências mais baixas, R_3 representaria a resistência da camada de óxido sobre o aço 316L e Q_2 sua capacitância. O significado físico da terceira constante de tempo que aparece apenas para 1 dia de imersão, em frequências médias, não é muito claro. Esta constante de tempo poderia ser associada a uma camada de produtos porosos formados rapidamente nos defeitos do revestimento de TiCN, sendo R_4 a

resistência desta camada e Q_3 a sua capacitância. Porém, considerando o elevado valor de R_4 parece pouco provável que a contribuição desta constante de tempo deixasse de existir após um período de imersão tão curto (para 7 dias de imersão o melhor ajuste apresentou apenas duas constantes de tempo).

Figura 6.1.13. CEEs utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L com revestimento de TiCN: (a) 1 dia de imersão; (b) 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Para o aço com revestimento de TiN, esta terceira constante de tempo aparece apenas para 28 dias de imersão, enquanto para o aço com a camada de TiCN logo após o primeiro dia ela está presente. A tentativa de ajuste dos dados sem esta constante de tempo não produziu resultados satisfatórios para o primeiro dia de imersão, com erros significativamente mais elevados associados a cada um dos parâmetros do circuito. Sua presença, por outro lado, tornou o ajuste muito mais preciso. Seria possível supor, então, que o revestimento de TiCN é bem mais defeituoso que o de TiN, permitindo a formação desta camada de produtos de corrosão já durante o primeiro dia de imersão. As micrografias de MEV da seção 5.12, no entanto, não permitem que esta distinção seja feita com clareza. Como não foi possível estabelecer um significado físico concreto para os elementos do circuito equivalente relativo ao período de 1 dia imersão de a discussão aqui apresentada será fundamentada a partir do período de 7 dias de imersão.

A possibilidade de um controle por difusão das espécies agressivas do eletrólito através dos defeitos do filme de TiCN também foi avaliada com a tentativa de introduzir um elemento de Warburg em série com R_2 , antes do segundo par RQ. No entanto, a qualidade do ajuste foi baixa. Assim, a hipótese de um controle por difusão foi descartada para o primeiro dia de imersão.

A partir de 7 dias de imersão até o final do ensaio o circuito da Figura 6.1.13a não se mostrou adequado ao ajuste dos dados experimentais. O circuito mostrado na Figura 6.1.13b, com apenas dois elementos RQ em paralelo ligados em série com a resistência da solução, produziu um ajuste muito mais satisfatório. Este é o circuito típico encontrado na literatura para o ajuste dos dados de impedância de um material metálico com um revestimento defeituoso. Neste caso, R_1 é a resistência da solução. R_2 e Q_1 são, respectivamente, a resistência dos defeitos do filme de TiCN à penetração do eletrólito e a capacitância do filme de TiCN, modelando o comportamento eletroquímico em frequências mais altas. R_3 e Q_2 estão associados com frequências mais baixas e representam, respectivamente, a resistência e a capacitância do filme passivo. As causas desta evolução podem ser discutidas com base na variação dos parâmetros dos circuitos.

Para 7 dias de ensaio, então, somente se encontraria a camada passiva na base dos defeitos do revestimento. Esta camada, no entanto, sofre deterioração de suas propriedades de proteção entre 7 e 14 dias de ensaio, pelas condições agressivas proporcionadas nos primeiros dias de imersão pelas espécies corrosivas do meio. Após a deterioração verificada entre 7 e 14 dias, ocorreu pequena oscilação nos valores dos parâmetros associados à camada passiva, sugerindo que não houve uma recuperação de suas propriedades protetoras, mantendo-se relativamente estável até o final do ensaio.

Tabela 6.1.5. Valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito mostrado na Figura 6.1.13 para o aço 316L com revestimento de TiCN.

Período de imersão	1	7	14	21	28
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	36,9	30,9	40,5	42,8	39,5
Q_1 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n} \cdot \Omega$)	$2,73 \cdot 10^{-5}$	$3,06 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-5}$
n_1	0,78	0,81	0,83	0,82	0,83
R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	193	164	111	150	128
Q_2 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n} \cdot \Omega$)	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-5}$	$3,67 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$
n_2	0,97	0,83	0,82	0,79	0,78
R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$7,21 \cdot 10^5$	$1,87 \cdot 10^6$	$1,44 \cdot 10^5$	$2,05 \cdot 10^5$	$1,68 \cdot 10^5$
Q_3 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n} \cdot \Omega$)	$1,88 \cdot 10^{-5}$	----	----	----	----
n_3	0,79	----	----	----	----
R_4 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1,79 \cdot 10^5$	----	----	----	----

A diminuição do caráter capacitivo em baixa frequência pode ser visualizada nos diagramas de Bode pela queda acentuada do valor do ângulo de fase. Isto corresponde a uma queda do valor da resistência do filme (R_3) a partir de 14 dias de imersão. Assim apesar do bloqueio parcial dos poros da camada de TiCN, o eletrólito continua penetrando através do filme, diminuindo a resistência da camada passiva na base dos defeitos. Considerando que acesso das espécies agressivas através do filme de TiCN não é totalmente impedido e continua ocorrendo ao longo do tempo de imersão, esta suposição parece adequada. No entanto, a resistência associada ao filme passivo do aço 316L na base dos defeitos da camada de TiCN não sofre uma diminuição tão significativa entre 14 e 28 dias. Da mesma forma, os valores da capacitância (Q_2) não apresentaram um aumento significativo neste período. Estas variações sugerem que o

comportamento do aço com revestimento de TiCN foi estável a partir de 14 dias, embora a penetração das espécies agressivas do eletrólito através dos defeitos do filme PVD deva ocorrer.

Na Figura 6.1.14 são mostrados os diagramas de Bode experimentais e ajustados com os circuitos da Figura 6.1.13 do aço 316L com revestimento de TiCN, após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Com relação a esta figura, observa-se que os ajustes com os circuitos propostos na Figura 6.1.13 foram adequados para modelar os dados experimentais do aço 316L com revestimento de TiCN. Há uma boa concordância entre os valores experimentais e os ajustados para todos os períodos de imersão. Os erros associados a cada um dos parâmetros do circuito são mostrados no Apêndice ao final do texto.

O modelo físico adotado para representar o comportamento eletroquímico do aço 316L com revestimento de TiCN pode ser esquematizado conforme a Figura 6.1.15.

A partir de 7 dias, a resposta do comportamento eletroquímico do aço 316L é consequência da presença dos defeitos na camada de TiCN. A penetração das espécies agressivas do eletrólito através dos defeitos ocorre ao longo do período de imersão. A resposta em baixas frequências é associada à camada passiva sobre o aço 316L, na base dos defeitos do revestimento.

Figura 6.1.14. Diagramas de Bode mostrando a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com o ajuste, utilizando os circuitos equivalentes da Figura 6.1.13 para o aço 316L com revestimento de TiCN.

Figura 6.1.15. Representação do modelo físico adotado para explicar o comportamento eletroquímico do aço 316L com revestimento de TiCN a partir de 7 dias de imersão em solução de Hanks a 37 °C.

316L com revestimento de DLC

Ao analisar os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica por meio dos ajustes com circuitos elétricos equivalentes é essencial considerar a morfologia da superfície a ser investigada. Existem alguns trabalhos na literatura (Kim et al. 2005; Zeng et al. 2002; Lillard et al. 1997) sobre o comportamento eletroquímico de diferentes substratos metálicos recobertos com filmes de DLC e expostos a eletrólitos diferentes. Tanto em soluções ácidas como em meios fisiológicos a porosidade dos revestimentos DLC é o principal fator a influenciar a resistência à corrosão conferida ao substrato metálico. Lillard et al. (1997) citam os poros da camada de DLC como sítios preferenciais para penetração de eletrólito e conseqüente corrosão por pite para um substrato de níquel imerso em solução de NaCl. Zeng et al. (2002) também fazem a mesma análise para um substrato de silício. A tendência é que a porosidade do revestimento aumente com o tempo de imersão, podendo levar a uma condição mais agressiva para o substrato metálico do ponto de vista de sua resistência à

corrosão. Kim et al. (2005), investigando a eficiência de proteção de um filme de DLC sobre liga Ti-6Al-4V em solução de NaCl a 37°C, demonstraram que, quanto mais denso o filme, maior a resistência à corrosão em função do bloqueio à penetração de água e íons agressivos.

Os processos de deposição física de vapor (PVD) produzem camadas com defeitos inerentes, como já mencionado ao longo deste texto, representados por poros, microcavidades ou macropartículas. Assim como os filmes de TiN e TiCN investigados no presente trabalho, o revestimento DLC também apresenta defeitos superficiais inerentes ao processo de deposição, conforme pode ser observado na seção 5.12 (Figura 5.12.3). Então, é muito provável que a presença de tais defeitos influencie o comportamento eletroquímico do material. Portanto, a atribuição do significado físico dos parâmetros encontrados nos circuitos equivalentes do aço 316L com revestimento de DLC foi feita com base na presença dos defeitos superficiais do filme PVD.

Na Figura 6.1.16 são mostrados os CEEs utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L com revestimento de DLC para períodos de imersão de até 28 dias em solução de Hanks a 37°C.

Figura 6.1.16. CEEs utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos por EIE para o aço 316L com revestimento de DLC: (a) 1 e 7 dias de imersão; (b) 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

O circuito da Figura 6.1.16a foi adequado para ajustar os resultados experimentais obtidos após 1 e 7 dias de imersão. Este mesmo circuito foi também utilizado por Kim et al. (2005) para ajustar os resultados de impedância de uma liga Ti-6Al-4V com filme de DLC, em solução de NaCl a 37°C para um período de imersão de até 216h (9 dias). Considerando a penetração do eletrólito através dos defeitos na camada de DLC, os parâmetros do circuito são a resistência da solução (R_1), a resistência dos defeitos do filme de DLC à penetração do eletrólito (R_2) e sua capacitância (Q_1), além da resistência (R_3) e capacitância (Q_2) do filme passivo do aço 316L, na base dos defeitos da camada de DLC. Estes dois últimos parâmetros estão associados à constante de tempo em baixa frequência devido à penetração do eletrólito através dos defeitos.

A partir de 14 dias de imersão, no entanto, o circuito da Figura 6.1.16a não forneceu um ajuste adequado para os resultados experimentais, produzindo erros elevados associados ao valor de cada um dos parâmetros. Assim, procedeu-se ao ajuste com o circuito da Figura 6.1.16b, melhorando sensivelmente sua qualidade com a obtenção de erros muito mais baixos. Neste circuito, foi introduzido um novo elemento RQ, representado pelos parâmetros R_4 e CPE_3 , antes do par R_3/Q_2 , assim como foi feito para o ajuste referente ao período de 28 dias de imersão do aço 316L com revestimento de TiN (Figura 6.1.13b). A resposta deste novo elemento do circuito pode ser explicada do mesmo modo considerado para o filme de TiN. A partir de 14 dias de imersão os defeitos da camada de DLC podem ter aumentado. A consequência seria, então, a formação de produtos porosos sobre a camada passiva na base dos defeitos do revestimento. Os parâmetros Q_3 e R_4 estariam relacionados, assim, com a aceleração dos processos de corrosão devido ao aumento da quantidade de defeitos da camada de DLC. Então, nesse caso R_4 e Q_3 seriam, respectivamente, a resistência da camada de produtos porosos à penetração do eletrólito e sua capacitância. Esta resposta ocorreria em frequências mais altas quando comparada à camada passiva sobre o aço 316L, daí o fato de ter sido colocada antes do par R_3/Q_2 . Os elementos R_3 e Q_2 possuem os mesmos significados dos ajustes referentes aos períodos de 1 e 7 dias de

imersão, ou seja, R_3 é a resistência do filme passivo sobre o aço 316L e Q_2 sua capacitância.

Além do circuito da Figura 6.1.16b, foi também verificada a possibilidade de um controle por difusão das espécies agressivas do eletrólito através dos defeitos do filme de DLC, a partir de 14 dias de imersão. Assim, testou-se uma modificação do circuito da Figura 6.1.16a, introduzindo um elemento de Warburg em série com R_2 , antes do segundo par RQ (R_3/Q_2). No entanto, a qualidade do ajuste não foi satisfatória, fazendo com que a hipótese de um controle por difusão fosse descartada.

Quando este comportamento é comparado ao do sistema com revestimento de TiN, pode-se supor que o filme de DLC é mais susceptível à penetração de eletrólito. Considerando o filme de TiN, a validade desta afirmação é mais evidente pelo seguinte motivo: a constante de tempo utilizada para modelar o comportamento eletroquímico dos produtos porosos de corrosão formados sobre a camada passiva do aço 316L devido à penetração de eletrólito através dos defeitos do revestimento só foi introduzida após 28 dias de imersão no caso do TiN, enquanto para o DLC, isso ocorreu já a partir de 14 dias.

Na Tabela 6.1.6, são apresentados os valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito da Figura 6.1.16.

A hipótese da penetração de eletrólito através do filme de DLC após 7 dias de imersão é apoiada pelos valores da capacitância do revestimento mostrados na Tabela 6.1.6. Observa-se que há um aumento de Q_1 após este período de imersão.

Outro ponto importante a salientar é o aumento mais significativo dos valores da capacitância do filme passivo do aço 316L (Q_2), na base dos defeitos da camada de DLC, a partir de 14 dias de imersão, quando o comportamento eletroquímico do sistema evoluiu para aquele descrito pelo circuito equivalente da Figura 6.1.16b. Uma possível explicação para este comportamento seria a diminuição da espessura da camada passiva sobre o aço 316L devido ao acesso mais fácil das espécies agressivas do eletrólito com o aumento da quantidade de defeitos no revestimento e a conseqüente formação dos produtos porosos de

corrosão sobre a camada passiva. Outra possibilidade é o aumento da área exposta com o tempo de imersão.

Tabela 6.1.6. Valores dos parâmetros ajustados utilizando o circuito mostrado na Figura 6.1.16 para o aço 316L com revestimento de DLC.

Período de imersão	1	7	14	21	28
$R_1 (\Omega.cm^2)$	54,5	53,4	37,4	34,5	24,8
$Q_1 (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	$5,05.10^{-5}$	$3,52.10^{-5}$	$4,66.10^{-5}$	$7,27.10^{-5}$	$5,74.10^{-5}$
n_1	0,77	0,80	0,75	0,72	0,76
$R_2 (\Omega.cm^2)$	114	48,4	96,0	89,9	43,4
$Q_2 (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	$2,58.10^{-5}$	$5,25.10^{-5}$	$9,27.10^{-5}$	$9,67.10^{-5}$	$8,82.10^{-5}$
n_2	0,81	0,77	0,89	0,76	0,81
$R_3 (\Omega.cm^2)$	$8,13.10^5$	$1,18.10^6$	$1,75.10^5$	$1,38.10^5$	$9,29.10^4$
$Q_3 (cm^{-2}s^{-n}\Omega)$	----	----	$4,98.10^{-5}$	$5,13.10^{-5}$	$7,42.10^{-5}$
n_3	----	----	0,78	0,80	0,79
$R_4 (\Omega.cm^2)$	----	----	$6,00.10^4$	$2,05.10^4$	$2,04.10^4$

A diminuição do caráter capacitivo do sistema formado pelo aço 316L e o filme de DLC, conforme verificado nos diagramas de Bode e Nyquist da Figura 5.15.6, pode ser associada aos valores dos parâmetros ajustados com o circuito da Figura 6.1.16b. Isto se torna evidente pela queda nos valores da resistência R_3 (resistência do filme passivo sobre o aço 316L à penetração do eletrólito) com o aumento do período de imersão, especialmente a partir de 7 dias.

Os elevados valores de Q_3 e os baixos valores de R_4 , observados a partir de 14 dias de imersão, sugerem que os produtos formados sobre a camada passiva do aço 316L são porosos, oferecendo uma resistência relativamente baixa

à penetração das espécies agressivas do eletrólito. O aumento de Q_3 sugere que os produtos se tornam mais porosos ou hidratados com o tempo de imersão.

Na Figura 6.1.17, são mostrados os diagramas de Bode experimental e ajustados com os circuitos da Figura 6.1.16 do aço 316L com revestimento de DLC, após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Com relação a esta figura, observa-se que os ajustes com os circuitos propostos na Figura 6.1.16 foram adequados para modelar os dados experimentais do aço 316L com revestimento de DLC. Há uma boa concordância entre os valores experimentais e os ajustados para todos os períodos de imersão. Os erros associados a cada um dos parâmetros do circuito são mostrados no Apêndice, ao final do texto.

O modelo físico adotado para representar o comportamento eletroquímico do aço 316L com revestimento de DLC pode ser esquematizado conforme a Figura 6.1.18.

Até 7 dias de imersão, o modelo reflete o caráter menos poroso do filme de DLC. Inicialmente, haveria, então menor penetração do eletrólito através dos defeitos do revestimento. No entanto, a partir de 14 dias de imersão, com o aumento da quantidade de defeitos, uma nova constante de tempo passa a atuar no sistema, antes da resposta da camada passiva sobre o aço 316L. Esta constante de tempo seria o resultado da formação de produtos porosos sobre a camada passiva. Até o final do período de imersão (28 dias), o novo modelo representado na Figura 6.1.18b foi adequado para descrever o comportamento eletroquímico do sistema.

Figura 6.1.17. Diagramas de Bode mostrando a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com os ajustes, utilizando os circuitos equivalentes da Figura 6.1.16 para o aço 316L com revestimento de DLC.

Figura 6.1.18. Representação do modelo físico adotado para explicar o comportamento eletroquímico do aço 316L com revestimento de DLC. (a) Modelo para 1 e 7 dias; (b) Modelo para 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37 °C.

6.2 Variação dos parâmetros dos circuitos elétricos equivalentes com o tempo de imersão para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e passivado em soluções de HNO_3 30%v e H_2SO_4 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos

A evolução com o período de imersão dos valores dos parâmetros Q_1 , n_1 , R_2 , Q_2 , n_2 e R_3 para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e passivado por 10 minutos a temperatura ambiente em soluções de HNO_3 30%v e H_2SO_4 15%v são mostradas, respectivamente, nas Figuras 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3, 6.2.4, 6.2.5 e 6.2.6. Esses valores foram retirados das tabelas 6.1.1, 6.1.2 e 6.1.3 e são referentes aos ajustes dos dados experimentais de impedância eletroquímica após 1, 14 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Figura 6.2.1. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro Q_1 para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e passivado por 10 minutos a temperatura ambiente em soluções de HNO₃ 30%v e H₂SO₄ 15%v.

O parâmetro Q_1 representa a capacitância referente à interface entre o eletrólito e a camada mais externa do filme passivo, rica em óxido de ferro. Observa-se que, para o aço passivado em H₂SO₄, seu valor apresenta um aumento mais significativo com o tempo de imersão quando comparado ao aço sem tratamento de passivação e passivado em HNO₃. Este comportamento sugere que o filme de óxido sobre o aço passivado em H₂SO₄ pode sofrer uma penetração mais acentuada do eletrólito com o aumento do período de imersão.

Figura 6.2.2. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro n_1 para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e passivado por 10 minutos a temperatura ambiente em soluções de HNO_3 30%v e H_2SO_4 15%v.

A evolução mostrada pela capacitância Q_1 (Figura 6.2.1) também se reflete na variação do parâmetro n_1 , associado ao desvio do comportamento de um capacitor ideal em alta frequência. Enquanto o aço passivado em HNO_3 e o aço sem tratamento de passivação apresentam valores mais estáveis e mais próximos de um capacitor ideal, a amostra passivada em H_2SO_4 apresentou uma queda acentuada do valor de n_1 após 14 dias de imersão.

Na Figura 6.2.3, o parâmetro R_2 é relacionado à resistência da camada externa do filme passivo, rica em óxido de ferro, à penetração do eletrólito. Observa-se que o aço sem tratamento de passivação apresentou um aumento significativo do valor de R_2 ao final do ensaio. O aço passivado em H_2SO_4 , por sua vez, tem uma diminuição de quase uma ordem de grandeza no valor de R_2 . O aço passivado em HNO_3 , em contrapartida, apesar de manter um valor aproximadamente constante ao longo do período de imersão, apresenta valores

muito mais baixos de R_2 , sugerindo que esta camada mais externa exerce pouca influência sobre a resistência à corrosão do substrato. É possível afirmar, portanto, que o tratamento de passivação em ácido nítrico produziu a camada passiva com menor resistência à corrosão.

Figura 6.2.3. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro R_2 para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e passivado por 10 minutos a temperatura ambiente em soluções de HNO_3 30%v e H_2SO_4 15%v.

O parâmetro Q_2 , associado com a capacitância da camada mais interna do filme passivo, rica em óxido de cromo, apresenta variações não esperadas entre as três condições mostradas na Figura 6.2.4. O aço passivado em HNO_3 apresenta o valor mais baixo de Q_2 ao final do ensaio. Em princípio, este fato estaria associado a uma área menor exposta ao eletrólito, ou seja, a uma camada de óxido mais compacta. Outra possibilidade seria o espessamento mais acentuado da camada externa do filme passivo com o tratamento em HNO_3 . No entanto, o valor da resistência da camada de óxido mais interna (R_3) do aço

passivado em HNO_3 foi o mais baixo entre as três condições avaliadas, após 28 dias de imersão (Figura 6.2.6).

Figura 6.2.4. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro Q_2 para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e passivado por 10 minutos a temperatura ambiente em soluções de HNO_3 30%v e H_2SO_4 15%v.

Considerando o valor do parâmetro n_2 para o aço sem tratamento de passivação (Figura 6.2.5), verifica-se que seu é mais próximo de um capacitor ideal. O diagrama de Bode (ângulo de fase) correspondente a 28 dias de imersão (Figura 5.15.7) mostra esta característica. Já o aço submetido aos dois tratamentos de passivação, tanto em ácido nítrico como em ácido sulfúrico, apresenta um desvio mais acentuado do comportamento de um capacitor ideal com o aumento do período de imersão. Este fato sugere que a camada de óxido sobre os aços passivados pode ter se tornado mais defeituosa com o tempo do que aquela sobre o aço não submetido aos tratamentos de passivação. Conforme discutido na seção 6.6, os gráficos de Mott-Schottky confirmaram esta indicação.

Figura 6.2.5. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro n_2 para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e passivado por 10 minutos a temperatura ambiente em soluções de HNO_3 30%v e H_2SO_4 15%v.

Quando são comparados os valores de resistência da camada interna de óxido, rica em óxido de cromo (parâmetro R_3 na Figura 6.2.6), observa-se que, ao final do ensaio, com 28 dias de imersão, o aço passivado em HNO_3 apresenta o valor mais baixo deste parâmetro. O valor mais alto está associado ao aço passivado em H_2SO_4 , enquanto o aço sem tratamento de passivação apresentou um valor intermediário. É claro, portanto, que a passivação em ácido sulfúrico foi mais efetiva do que em ácido nítrico do ponto de vista de resistência à corrosão da camada de óxido produzida durante o tratamento. Este fato pode estar relacionado ao crescimento de forma mais desordenada do filme de óxido nas condições mais oxidantes impostas pelo ácido nítrico. Conforme discutido na seção 6.6, os gráficos de Mott-Schottky confirmaram esta indicação.

Figura 6.2.6. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro R_3 para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento e passivado por 10 minutos a temperatura ambiente em soluções de HNO_3 30%v e H_2SO_4 15%v.

6.3 Variação dos parâmetros dos circuitos elétricos equivalentes com o tempo de imersão para o aço 316L sem tratamento de passivação com revestimentos de TiN, TiCN e DLC

A evolução com o período de imersão dos valores dos parâmetros Q_1 , n_1 , R_2 , Q_3 , n_3 e R_4 para o aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC são mostradas, respectivamente, nas Figuras 6.3.1, 6.3.2, 6.3.3, 6.3.4, 6.3.5 e 6.3.6. Esses valores foram retirados das tabelas 6.1.4, 6.1.5 e 6.1.6 e são referentes aos ajustes dos dados experimentais de impedância eletroquímica após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

Figura 6.3.1. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro Q_1 para o aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

O parâmetro Q_1 representa a capacitância dos revestimentos PVD. Conforme mostrado na Figura 6.3.1, o filme de TiN apresenta os menores valores de Q_1 ao longo do período de imersão. Este fato pode estar associado ao desenvolvimento de uma porosidade mais baixa da camada com o tempo, muito provavelmente devido ao bloqueio parcial defeitos durante a imersão.

A variação do parâmetro n_1 (Figura 6.3.2) mostra que o filme de TiCN apresentou o comportamento mais próximo de um capacitor ideal ($n=1$) ao longo do período de imersão.

A hipótese do bloqueio dos poros do revestimento com o tempo de imersão parece também provável quando são analisados os valores de R_2 (resistência dos defeitos do revestimento à penetração do eletrólito), mostrados na Figura 6.3.3. Observa-se, para o aço com revestimento de TiN, o aumento dos valores de n_1 e da resistência à penetração de espécies agressivas do eletrólito através do filme de TiN, indicado pelo aumento de R_2 .

Figura 6.3.2. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro n_1 para o aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

Figura 6.3.3. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro R_2 para o aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

A variação da capacitância do filme passivo sobre o aço 316L (Q_2), mostrada na Figura 6.3.4, sugere que os filmes de óxido sobre o aço com revestimentos de DLC e TiN são mais susceptíveis à penetração do eletrólito com o aumento do tempo de imersão. Os valores de Q_2 para estas amostras são mais altos que para a amostra com filme de TiCN. A exceção a esta tendência é apresentada pelo valor de Q_2 do aço com revestimento de TiN para 28 dias de imersão.

Figura 6.3.4. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro Q_2 para o aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

O parâmetro n_2 diminui de forma mais acentuada para o filme de TiN, conforme mostrado na Figura 6.3.5. Para os revestimentos de TiCN e DLC, por outro lado, o comportamento se mantém mais próximo de um capacitor ideal ao longo do tempo de imersão.

Figura 6.3.5. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro n_2 para o aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

Quando se considera a variação dos valores da resistência do filme passivo (R_3), mostrada na Figura 6.3.6, observa-se que as maiores alterações ocorrem entre 1 e 14 dias. Este comportamento foi verificado para os três tipos de revestimentos. A partir de 14 dias, apenas o valor referente ao aço com revestimento de nitreto de titânio apresenta uma diminuição contínua. Os valores apresentados pelo aço com filmes de TiCN e DLC se mostraram mais estáveis a partir deste período.

Ao final do período de imersão, o valor mais alto de R_3 foi apresentado pelo aço com revestimento de TiCN. Aparentemente, o filme passivo na base dos defeitos da camada de TiCN se mostrou menos susceptível ao ataque pelas espécies agressivas presentes no eletrólito e que conseguem penetrar através dos poros presentes nos revestimentos.

Figura 6.3.6. Evolução com o período de imersão dos valores do parâmetro R_3 para o aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

Quando se compara o comportamento eletroquímico do aço 316L com os três tipos de revestimentos PVD, segundo os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica, torna-se evidente que nenhum deles aumentou o caráter capacitivo do aço 316L (Figuras 5.15.7 e 5.15.9). O efeito foi exatamente o oposto. Sem dúvida, a presença dos defeitos inerentes ao processo PVD exerce uma influência negativa sobre a resistência à corrosão do substrato, permitindo o acesso das espécies agressivas presentes no eletrólito ao metal e favorecendo a formação de frestas na base dos defeitos. A aceleração do processo de corrosão na interface entre revestimento e metal pode ser, portanto, admitida como uma consequência natural da característica morfológica dos revestimentos.

6.4 Porosidade

Os valores de porcentagem de porosidade determinados para os três revestimentos PVD foram apresentados na tabela 5.13.6. Esta mesma tabela é mostrada novamente aqui a fim de facilitar a visualização dos aspectos discutidos na presente seção. Aqui, esta tabela será identificada como Tabela 6.4.1.

Tabela 6.4.1. Porosidade (%) determinada pelos métodos de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os revestimentos de TiN, TiCN e DLC.

	Porosidade (%)		
	TiN	TiCN	DLC
Polarização linear	0,3034	0,3322	0,4057
EIE	0,6867	0,9369	0,5737

Os resultados encontrados na literatura para a porosidade de revestimentos de nitreto de titânio obtidos por processos PVD são variáveis. Liu et al. (2003B) por exemplo, utilizando o método de espectroscopia de impedância eletroquímica para a determinação dos valores de R_p e $R_{p,s}$, encontraram uma porosidade de 0,04% para um período de imersão de 2 horas em solução 0,5 N de NaCl. A espessura do revestimento avaliado era de 10 μm .

Elsener et al. (1989), por sua vez, obtiveram um valor de 0,014% após 1 hora de imersão em solução 1 N de HCl para um revestimento PVD de TiN com 3 μm de espessura. Os autores também utilizaram o método de espectroscopia de impedância eletroquímica para determinar os valores de R_p e $R_{p,s}$.

Creus et al. (2000), em contrapartida, encontraram um valor de porosidade de 48% para um revestimento PVD de TiN sobre um aço liga após 1 hora de imersão em solução de NaCl 3%p. A espessura do revestimento era de 3 μm . O método utilizado para obtenção dos valores de R_p e $R_{p,s}$ foi o de polarização linear. Este valor é no mínimo duas ordens de grandeza mais alto do que qualquer outro encontrado na literatura para qualquer tipo de revestimento PVD. Portanto, deve ser observado com cautela. Parece muito pouco provável que um revestimento

PVD, desde que aplicado obedecendo aos parâmetros normais de processo industrial, resulte em um nível assim tão baixo de compactação em períodos curtos de imersão. Para períodos mais prolongados, a porosidade aumenta. Merl et al. (2004), por exemplo, utilizando o método de espectroscopia de impedância eletroquímica, encontraram um valor de 11% para a porosidade de um revestimento PVD de Cr-(C,N) após 100 h de imersão em solução 0,5 M de NaCl. O mesmo revestimento, após 1 hora de imersão, apresentava apenas 0,32% de porosidade. As condições experimentais de deposição descritas por Creus não permitem distinguir algum fator anormal no processo PVD que pudesse resultar em um nível inicial tão alto de porosidade. Talvez, uma preparação inadequada do substrato possa ter prejudicado a adesão do filme PVD, influenciando de maneira negativa o valor de porosidade determinado eletroquimicamente.

Observa-se, então, que os resultados de Liu et al. (2003B) e Elsener et al. (1989) são uma ordem de grandeza mais baixos em relação aos aqui determinados. A porosidade determinada por Creus et al. (2000), por outro lado, é duas ordens de grandeza mais alta para um tempo de imersão equivalente. Para outros tipos de revestimentos PVD, valores mais baixos ou da mesma ordem de grandeza foram encontrados (Merl et al. 2004, Ahn et al. 2002 e Ahn et al. 2004). Assim, considerando que podem existir pequenas variações dos parâmetros de deposição e da condição superficial dos substratos entre cada trabalho, os resultados aqui obtidos são coerentes com a literatura, independentemente do método utilizado para a determinação dos valores de resistência de polarização.

Com relação ao revestimento de carbonitreto de titânio, nenhuma referência foi encontrada com a determinação da porosidade de filmes PVD deste material por métodos eletroquímicos. No entanto, os valores aqui determinados estão em boa concordância com a literatura para revestimentos PVD em geral.

A mesma afirmação pode ser feita sobre a camada de DLC. Apenas uma referência foi encontrada, mostrando a determinação da porosidade deste tipo de filme por métodos eletroquímicos. Kim et al. (2005) obtiveram valores de $4,3 \cdot 10^{-5}\%$ para um filme de DLC contendo Si e de 0,237% ou 0,284% para filmes de DLC sem silício, produzidos com diferentes valores de potencial aplicado ao substrato

metálico. As duas últimas porcentagens de porosidade estão em excelente concordância com os valores aqui encontrados, tanto pelo método de polarização linear como por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os resultados da Tabela 6.4.1 mostram uma diferença entre os valores de porosidade obtidos por cada método para um mesmo revestimento. As porcentagens obtidas quando os resultados de R_p e $R_{p,s}$ são determinados por espectroscopia de impedância eletroquímica são mais altas, para os três revestimentos testados, em relação às obtidas com o uso do método de polarização linear. Apesar dos resultados não apresentarem uma divergência tão significativa (a diferença não chega a uma ordem de grandeza), pode-se considerar o método que faz uso da impedância mais sensível à presença de defeitos no filme. Sobre o uso da impedância, Elsener et al. (1989) sugerem, inclusive, seu emprego como um método de controle de qualidade de revestimentos PVD produzidos industrialmente, com relação à quantidade de defeitos do filme.

É interessante, ainda, comentar sobre as diferenças de porosidade entre cada um dos revestimentos PVD, conforme obtidas por polarização linear ou EIE. Como já mencionado na seção 5.13, a ordem de classificação dos revestimentos, segundo seu nível de porosidade, foi diferente para cada método de análise. No caso do uso da polarização linear os revestimentos, em ordem crescente de porosidade são: TiN<TiCN<DLC. Quando foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, a ordem crescente de porosidade foi: DLC<TiN<TiCN. Isto significa que o filme mais poroso segundo o método da polarização linear foi o menos poroso segundo o método de EIE.

Estes resultados foram obtidos após apenas 1 hora de imersão em solução de NaCl. No entanto, aqui será feita uma associação com o período de 1 dia de imersão em solução de Hanks a fim de verificar qual dos métodos seria mais adequado para descrever o comportamento eletroquímico apresentado pelo aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC em alta frequência, segundo mostrado nos diagramas de impedância da seção 5.15. O comportamento dos revestimentos em frequências mais altas, relacionado à resposta dos defeitos dos

filmes PVD, como discutido na seção 6.1, também influencia a resposta em baixa frequência, sendo muito importante para a resistência à corrosão do substrato metálico. Para períodos mais longos de imersão, a evolução de cada sistema pode ter sido diferente e uma associação com os valores de porosidade mostrados na Tabela 6.4.1 não seria coerente.

Contudo, antes de associar os resultados de EIE com os valores de porosidade, outros dois fatores devem ser enfatizados. A porcentagem de porosidade foi obtida para os revestimentos depositados sobre um substrato de aço carbono 1005 em solução 5%p de NaCl, enquanto os diagramas de impedância foram obtidos para os revestimentos depositados sobre o aço inoxidável 316L em solução de Hanks. No entanto, considerando que o método de preparação da superfície e os parâmetros de deposição foram os mesmos para ambos os casos, pode-se admitir que a porcentagem inicial de porosidade dos filmes deve ser aproximadamente a mesma nas duas situações, independentemente do tipo de substrato e eletrólito empregados nos testes. As considerações feitas a seguir são formuladas supondo que esta hipótese é válida.

Método da Polarização Linear

Por este método, o filme de TiN foi o menos poroso, seguido pelos revestimentos de TiCN e DLC. Sobre a camada de TiCN, não foi possível atribuir um significado físico concreto para todos os elementos do circuito elétrico equivalente utilizado para modelar seu comportamento eletroquímico após 1 dia de imersão em solução de Hanks a 37°C conforme comentado na discussão dos resultados de EIE (seção 6.1). Poder-se-ia supor que, inicialmente, sua porosidade é elevada, o que explicaria a presença de três constantes de tempo no circuito equivalente referente ao período de 1 dia de imersão. As camadas de TiN e DLC só apresentaram esta terceira constante de tempo para períodos de imersão mais longos (28 dias para o TiN e 14 dias para o DLC). Se este raciocínio é adotado, parece pouco provável que o revestimento de DLC seja o mais poroso inicialmente, como foi determinado pelo método da polarização linear. No entanto, ao se observar as micrografias de MEV da seção 5.12 (Figuras 5.12.2 e 5.12.3)

tem-se a clara impressão de que a camada de DLC é a mais irregular inicialmente. Ainda, se uma avaliação mais quantitativa, utilizando os valores da capacitância dos revestimentos (Q_1), obtidos com os ajustes e mostrados na Figura 6.3.1, é feita, pode-se chegar a esta mesma conclusão. Como mostrado naquela Figura, o filme de DLC apresenta o maior valor de Q_1 para 1 dia de imersão, enquanto o filme de TiN apresenta o valor mais baixo e o de TiCN um valor intermediário. Este parâmetro está associado à área exposta ao eletrólito. Portanto, quanto maior a porosidade, maior a área exposta. Como o filme de DLC apresentou o maior valor de Q_1 segundo os ajustes realizados, então deveria ser o mais poroso, seguido pelo TiCN e pelo TiN. Assim, as porcentagens de porosidade obtidas pelo método da polarização linear seriam coerentes.

Então, dependendo do ponto de vista adotado, os resultados obtidos por polarização linear podem ser coerentes ou não. A definição exata de qual análise é mais adequada é complicada. O sentimento do autor, com base na experiência acumulada durante as tentativas de ajuste com os circuitos equivalentes e na evolução do comportamento eletroquímico dos sistemas investigados, é de que uma avaliação qualitativa é mais confiável. Esta opinião decorre da variabilidade dos valores dos parâmetros ajustados nos circuitos equivalentes quando algum deles é alterado. Por exemplo, os ajustes foram realizados deixando o valor do expoente do elemento de fase constante fixo (os parâmetros n que indicam o desvio do comportamento capacitivo ideal). Quando o valor deste expoente é alterado, mesmo que apenas na terceira ou quarta casa decimal, os valores de capacitância podem sofrer variações significativas. Assim, a afirmação de que certo comportamento eletroquímico representa realmente a realidade do sistema com base apenas nos valores dos parâmetros do circuito equivalente referente a um único dia de imersão pode não ser adequada. Uma avaliação mais qualitativa, tendo como base a evolução dos valores com o tempo de imersão, o próprio formato dos diagramas de impedância e as informações obtidas com técnicas não eletroquímicas auxiliares (dados sobre morfologia e estrutura das amostras) é essencial para uma indicação mais precisa do comportamento real do sistema eletroquímico.

Se uma avaliação quantitativa dos valores de capacitância associados ao revestimento PVD é feita com base nos circuitos equivalentes obtidos tendo o aço carbono 1005 como substrato (seção 5.13), a indicação de que o revestimento de TiCN é o mais poroso pode ser confirmada. Comparando os valores da capacitância do revestimento (parâmetro CPE-rev T) para o TiN (Tabela 5.13.2), o TiCN (Tabela 5.13.3) e o DLC (Tabela 5.13.4) observa-se que o valor mais alto é referente ao TiCN. Assim, deveria ser realmente o mais poroso. Além disto, o valor significativamente mais baixo de sua resistência de poro (R_p ou R_{poro}), parâmetro relacionado ao impedimento da penetração de eletrólito através da camada de revestimento, em relação ao TiN e ao DLC também indicaria sua maior porosidade inicial. Entretanto, a morfologia da superfície dos filmes PVD antes da imersão (Figuras 5.12.2 e 5.12.3) indica uma estrutura mais defeituosa para a camada de DLC.

Método da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Por este método, o filme de DLC foi o menos poroso, seguido pelos revestimentos de TiN e TiCN. Como já mencionado acima, pode-se admitir que, inicialmente, a porosidade da camada de TiCN é elevada, o que explicaria a presença de três constantes de tempo no circuito equivalente referente ao período de 1 dia de imersão. As camadas de TiN e DLC só apresentaram esta terceira constante de tempo para períodos de imersão mais longos (28 dias para o TiN e 14 dias para o DLC). Este raciocínio estaria de acordo, portanto, com os resultados obtidos por EIE para a porosidade inicial dos revestimentos PVD. Esta suposição, no entanto, parece ser contrária ao que indicam as micrografias de MEV da seção 5.12 (Figuras 5.12.2 e 5.12.3).

Os revestimentos de TiN e DLC apresentam valores mais próximos de porosidade, sendo o número associado ao DLC mais baixo. É difícil afirmar que esta seja realmente a situação real, pois pode haver uma variabilidade dos dados, que estariam dentro dos próprios erros associados à medida dos valores de resistência de polarização por EIE.

A validade dos dois métodos eletroquímicos de determinação da porosidade empregados no presente trabalho parece relativa. Novas investigações e comparações com métodos analíticos seriam necessárias para esclarecer que método é mais preciso. De qualquer modo, é certo que a porosidade dos revestimentos exerce uma influência marcante sobre a resistência à corrosão do aço 316L.

6.5 Polarização Potenciodinâmica

Amostras Passivadas

Na literatura é mais comum encontrar o uso de ácido nítrico como agente passivante do aço inoxidável 316L. Este tratamento inclusive é empregado como uma prática comum para aumentar a resistência à corrosão de implantes ortopédicos. A passivação em um meio não oxidante como o ácido sulfúrico não é tão amplamente utilizada. Kannan et al. (2004) citam que o aço inoxidável 316L é susceptível à corrosão em H_2SO_4 . No entanto, esta característica pode ser sensivelmente melhorada dependendo da composição do aço. Segundo Varga et al. (1997) concentrações adequadas de alguns elementos de liga como o molibdênio, por exemplo, podem retardar o processo de dissolução. Higgisson et al. (1989) verificaram que vários aços inoxidáveis contendo molibdênio como elemento de liga apresentam passivação espontânea em ácidos não oxidantes como o H_2SO_4 . Como consequência, são formadas camadas passivas com elevada resistência à corrosão em suas superfícies.

Esta possibilidade foi confirmada por Kannan et al. (2004) utilizando diferentes concentrações de ácido sulfúrico a temperatura ambiente, durante 1 hora, para a passivação do aço inoxidável 316L. A concentração que produziu os melhores resultados em termos de aumento do potencial de quebra da passividade e diminuição da taxa de corrosão foi de 15%v. Esta foi a mesma concentração adotada no trabalho aqui apresentado. Concentrações superiores a 20%v levaram a uma rápida dissolução do metal. Aqueles autores justificaram o aumento da capacidade protetora do filme de óxido após passivação em H_2SO_4 com base na presença de molibdênio no filme. Este elemento, quando isolado,

não forma camada passiva (Falkenberg et al. 2001). No entanto, quando é adicionado como elemento de liga ao aço inoxidável, se incorpora ao seu filme passivo, apresentando estruturas com diferentes estados de oxidação. Na superfície, há um enriquecimento em molibdênio hexavalente, enquanto estados tetravalentes mostram uma distribuição mais homogênea através do filme (Olsson e Hernstrom 1994). Peled e Itzhak (1991) relataram que este elemento apresenta um comportamento passivo mais intenso quando exposto ao ácido sulfúrico. Além do enriquecimento de molibdênio na superfície, Kannan et al. também consideraram a contribuição do óxido de cromo no filme passivo para o aumento da resistência à corrosão causado pelo tratamento em ácido sulfúrico. Resultados obtidos por EDAX (análise de raios-X por energia dispersiva) mostraram que houve um aumento tanto do teor de molibdênio como do teor de cromo em relação ao aço sem tratamento de passivação.

O aumento do potencial de quebra e a diminuição da densidade de corrente de corrosão após a passivação em H_2SO_4 tanto por 10 minutos, como por 1 hora, conforme mostrado nas curvas de polarização anódica da Figura 5.16.1 podem estar relacionados, portanto, com a influência dos teores de cromo e molibdênio no filme passivo do aço 316L, como proposto por Kannan et al. (2004).

Com relação ao tratamento de passivação com HNO_3 , diversas referências são encontradas na literatura (Noh et al. 2000; Tverberg e Kerber 1998; Kannan et al. 2005). É consenso que o uso do ácido nítrico como agente de passivação do aço 316L é eficiente para aumentar a resistência à corrosão associada à camada de óxido deste material, diminuindo a taxa de corrosão e aumentando o potencial de quebra da película passiva. Tverberg e Kerber (1998) propuseram um mecanismo de passivação do aço inoxidável 316L em solução de HNO_3 20%v a 58°C com base na oxidação progressiva do cromo metálico com o aumento do tempo de passivação. Esta etapa é seguida, então, pela conversão de ferro metálico em óxido de ferro. Segundo os autores, a passivação se mostra efetiva após 60 minutos de tratamento.

O enriquecimento em cromo no filme passivo após passivação em ácido nítrico também é citado por Noh et al. (2000) e Kannan et al. (2005) como um dos

principais fatores a contribuir para o aumento da resistência à corrosão do aço 316L submetido a este tratamento. Além disto, a possibilidade de dissolução de inclusões de sulfeto (MnS) no aço, as quais atuam como sítios preferenciais para a iniciação de pites, também é citada como uma consequência positiva da exposição ao ácido nítrico. Noh et al. (2000) afirmam que a influência deste fator é ainda mais importante do que o enriquecimento em cromo para o aumento da resistência à corrosão por pite. Kannan et al. (2005) utilizam a explicação proposta por Marcus (1994) para descrever o papel desempenhado pelo cromo na passivação do aço inoxidável 316L. Segundo Marcus (1994), um aumento da passivação é obtido com elementos que possuem uma elevada energia de ligação oxigênio-metal (alto calor de adsorção de oxigênio ou hidroxila) e uma baixa energia de ligação metal-metal. Isso ocorre porque a nucleação de uma camada de óxido estável requer a quebra de ligações metal-metal. O principal exemplo dessa classe de elementos metálicos é o cromo que combina um elevado calor de adsorção de oxigênio e uma energia de ligação metal-metal relativamente baixa.

Noh et al. obtiveram os melhores resultados em termos de aumento do potencial de quebra e diminuição da taxa de corrosão para concentrações entre 20 e 25%v de ácido nítrico, enquanto, para Kannan et al. (2005) a concentração foi de 40%v. A concentração adotada neste trabalho foi um valor intermediário entre estes, ou seja, de 30%v.

As amostras passivadas em ácido nítrico por 10 minutos e por 1 hora também apresentaram resistência à corrosão mais elevada do que o aço 316L sem tratamento de passivação, conforme verificado na Figura 5.16.1. Este fato era esperado e deve estar relacionado ao aumento do teor de cromo no filme passivo após a exposição das amostras ao ácido nítrico.

No entanto, quando os resultados obtidos por polarização potenciodinâmica, para as amostras passivadas, são comparados àqueles obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica, algumas divergências são encontradas. Por EIE, especialmente o aço passivado em HNO_3 por 10 minutos, após 28 dias de imersão (mesmo período utilizado para a obtenção das curvas de polarização anódica), mostrou uma queda acentuada do comportamento

capacitivo, sugerindo uma aceleração do processo de corrosão, como discutido na seção 6.1. Para o aço passivado em H_2SO_4 por 10 minutos, este efeito não foi verificado e seu comportamento é semelhante ao do aço sem tratamento de passivação. Assim, pelos resultados de EIE, nenhum dos dois tratamentos de passivação se mostrou efetivo para aumentar a resistência à corrosão do aço 316L. Todavia, as taxas de corrosão e os potenciais de quebra de passividade obtidos a partir das curvas de polarização anódica indicam uma melhora efetiva da resistência à corrosão após a passivação. Estes resultados, portanto, devem ser analisados com cuidado. Aparentemente, a técnica de EIE se mostrou mais sensível aos fenômenos interfaciais mais lentos associados aos processos de corrosão em baixa frequência. É possível que a taxa de varredura de 1mV.s^{-1} tenha sido muito alta para permitir uma avaliação mais precisa da influência dos defeitos da camada passiva produzida artificialmente em ácido nítrico e ácido sulfúrico sobre o comportamento eletroquímico do aço 316L. Talvez uma taxa de varredura mais lenta tivesse sido necessária para permitir uma avaliação mais precisa deste efeito.

Amostras com revestimentos de TiN, TiCN e DLC

A literatura relacionada aos ensaios eletroquímicos para determinação da resistência à corrosão de revestimentos PVD sempre menciona os fatores estruturais dos filmes depositados como a principal causa de uma tendência mais alta ou mais baixa à degradação do substrato. Li et al. (2003), por exemplo, verificaram que um revestimento de TiN sobre um aço inoxidável martensítico em solução de NaCl 0,5 M teve dissolução ativa, sem apresentar uma região passiva na curva de polarização. Este comportamento foi atribuído à estrutura colunar do filme de TiN, caracterizada pela presença de poros que constituem um acesso direto do eletrólito ao substrato metálico. Considerando que o TiN é um material inerte, a corrosão seria, então, do substrato na base de seus defeitos superficiais. O mesmo raciocínio foi utilizado por Chenglong et al. (2005) para explicar a falha de proteção de um revestimento de TiN sobre o aço inoxidável 316L em solução fisiológica de Ringer. A curva de polarização indicou uma quebra de passividade

em 432 mV. Ainda assim, apesar da penetração de eletrólito através dos poros do revestimento, em ambos os trabalhos, o desempenho do filme de TiN foi superior ao do material metálico não recoberto.

Korhonen (1994) também faz estas considerações sobre o mecanismo de corrosão de substratos metálicos com revestimentos PVD chamando atenção para a importância da presença dos defeitos nos filmes. Sobre o nitreto de titânio, especificamente, o autor escreve que a estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) com orientação (111) favorece o crescimento dos cristais de forma colunar e, portanto, a presença de porosidade. É interessante salientar, neste ponto, que a estrutura cristalina tanto do TiN como do TiCN, segundo determinado por difratometria de raios-X no presente trabalho apresentou uma forte orientação (111), favorecendo assim a presença de porosidade nestas camadas. A influência da porosidade dos revestimentos sobre a resistência à corrosão do aço 316L já foi discutida com relação aos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (seção 6.1).

No entanto, mesmo considerando que os filmes de TiN e TiCN testados são porosos, observa-se que sua presença diminuiu a taxa de corrosão do aço 316L e aumentou o potencial de quebra de passividade. Este efeito, conforme mencionado acima, foi também observado nos trabalhos de Li et al. (2003) e Chenglong et al. (2005).

Kim et al. (2005) apresentaram curvas de polarização para três tipos de filmes DLC sobre a liga Ti-6Al-4V em solução de NaCl a 37°C, todas com regiões passivas muito bem definidas. Já Sui e Cai (2006) não obtiveram uma região passiva muito bem definida para revestimentos de DLC sobre NiTi em solução de Hanks a 37°C. A curva obtida no presente trabalho se assemelha àquela apresentada por Sui e Cai. O formato da curva de polarização pode variar dependendo da referência consultada, contudo, um fator é comum a todas elas: a presença do filme de DLC diminui a taxa de corrosão do substrato metálico. Este fato foi verificado na curva de polarização do revestimento de DLC apresentada na Figura 5.16.2. Reisel et al. (2004) também verificaram a diminuição da taxa de corrosão para uma liga de Co-Cr-Mo com revestimento de DLC. Este fato foi

associado à baixa condutividade elétrica do filme de DLC, o que reduz o transporte e a troca de cargas elétricas na superfície exposta ao eletrólito, os quais são necessários para a ocorrência da corrosão. Esta é uma propriedade intrínseca da camada de DLC e deve, portanto, contribuir para o baixo valor da taxa de corrosão do aço 316L recoberto com este material, conforme observado no trabalho aqui apresentado.

Além da baixa condutividade elétrica, Reisel et al. (2004) também citam o nível de tensões residuais no filme e sua porosidade como fatores importantes para a resistência à corrosão associada à presença da camada de DLC. Segundo Morshed et al. (2003C) quanto maior o teor de ligações sp^3 no revestimento DLC, maior o teor de tensões residuais no filme. O teor de ligações sp^3 determinado para o filme de DLC foi de pouco mais de 10% (ver seção 5.4). Este valor é inferior ao encontrado por Reisel et al. (2004). Este fato, aliado à porosidade relativamente baixa do filme de DLC, conforme determinado na seção 5.13, deveria realmente estar associado a uma taxa de corrosão relativamente baixa para o aço recoberto com este tipo de revestimento.

Sobre a resistência à corrosão relativa dos três revestimentos PVD, é interessante fazer uma associação com a variação da resistência de poro (R_2) de cada um deles, determinada com os ajustes dos resultados de EIE com circuitos equivalentes e mostrada na Figura 6.3.3. Este parâmetro está relacionado com a dificuldade de penetração do eletrólito através dos poros do filme PVD. Na Figura 6.3.3, é claro que o maior valor de R_2 para 28 dias de imersão é do filme de TiN, seguido pelo TiCN e pelo DLC. As curvas de polarização mostradas na Figura 5.16.2 também foram obtidas para 28 dias de imersão e mostram que a taxa de corrosão do aço com revestimento de TiN é mais baixa que para o aço recoberto com TiCN. Além disso, embora a curva de polarização correspondente ao aço com filme de DLC apresente a taxa de corrosão mais baixa, a curva referente ao TiN tem uma região passiva mais definida e mantém um nível mais baixo de densidade de corrente com o aumento do potencial. Estes resultados indicam que há uma boa concordância entre os dados de polarização e os de EIE em altas

freqüências que é a região dos diagramas correspondente à resposta dos revestimentos PVD.

Em baixas freqüências, por outro lado, os diagramas de impedância indicam um comportamento mais capacitivo para o aço 316L sem revestimento em comparação com qualquer um dos filmes PVD analisados após 28 dias de imersão, conforme mostrado na Figura 5.15.9. As curvas de polarização da Figura 5.16.2, no entanto, mostram que o aço 316L apresentou a taxa de corrosão mais elevada. Esta divergência entre os dados de EIE em baixa freqüência e polarização, assim como comentado para as curvas de polarização referentes ao aço passivado, pode estar relacionada à velocidade de varredura utilizada para a obtenção das curvas de polarização. Talvez a taxa de 1mV.s^{-1} tenha sido muito alta para refletir a influência da penetração do eletrólito através dos poros dos filmes PVD. A técnica de EIE seria mais sensível a estes fenômenos.

6.6 Propriedades Eletrônicas do Filme Passivo

O caráter duplex dos filmes passivos sobre aços inoxidáveis está bem estabelecido na literatura, com o uso de técnicas analíticas como espectroscopia de elétrons Auger (AES) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os resultados indicam que há uma camada mais externa, formada essencialmente por óxido de ferro e uma camada mais interna formada por óxido de cromo. Além disto, os filmes passivos são considerados semicondutores extrínsecos altamente dopados. Assim, a camada interna de óxido de cromo é associada a um semicondutor tipo-p, enquanto a camada externa de óxido de ferro é relacionada a um semicondutor tipo-n. Valores de capacitância determinados a partir de medidas de impedância eletroquímica (gráficos de Mott-Schottky) em conjunto com medidas fotoeletroquímicas são utilizados para investigar as propriedades eletrônicas dos filmes passivos sobre aços inoxidáveis (Hakiki et al. 1995; Montemor et al. 2000; Ge et al. 2003). Aqui, apenas os gráficos de Mott-Schottky foram utilizados. Não foi possível a realização de medidas fotoeletroquímicas. No entanto, os resultados obtidos são coerentes com a

literatura e possibilitam a discussão com base nas características dos semicondutores extrínsecos.

A seguir, os resultados mostrados nos gráficos de Mott-Schottky (seção 5.17) são discutidos.

Aço 316L sem tratamento de passivação

Analisando o comportamento do aço 316L sem tratamento de passivação mostrado na Figura 5.17.1, observa-se que a condição de banda plana ocorre para um potencial de aproximadamente $-0,4V$. Um exemplo da determinação do potencial de banda plana é mostrado na Figura 6.6.1 para o período de 14 dias de imersão. Este valor está em excelente acordo com a literatura (Hakiki et al.1995; Da Cunha Belo et al. 1998B; Montemor et al. 2000). Para potenciais mais anódicos que o de banda plana, ou seja, $U > -0,4 V$, observa-se que os gráficos de Mott-Schottky apresentam inclinação positiva para todos os períodos de imersão, comportamento típico de um semicondutor tipo-n. Segundo a literatura, este comportamento é associado ao óxido de ferro na camada externa do filme passivo do aço 316L.

Figura 6.6.1. Determinação do potencial de banda plana para o aço 316L sem tratamento de passivação após 14 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Abaixo do potencial de banda plana, ou seja, para $U < -0,4V$, a inclinação é negativa para todos os períodos de imersão, indicando que o filme passivo tem o comportamento de um semiconductor tipo-p, associado ao óxido de cromo em sua camada mais interna. Hakiki et al. (1995) obtiveram resultados semelhantes para o aço inoxidável AISI 304. Segundo estes autores, o filme passivo caracterizado por um caráter duplex tal como o apresentado pelos ácidos inoxidáveis pode ser comparado a uma junção p-n, na qual as regiões de carga espacial não estão localizadas uma em contato com a outra, mas sim nas interfaces filme/metal e filme/eletrólito. Então, deve haver um excesso de lacunas ou buracos eletrônicos na região de carga espacial desenvolvida na interface entre o metal e a parte interna do filme passivo composta por óxido de cromo (Cr_2O_3), pois esta região do filme tem o comportamento de um semiconductor tipo-p. Do mesmo modo, uma região de depleção de elétrons deve se desenvolver na interface entre a parte externa do filme composta por óxido de ferro (semiconductor tipo-n) e o eletrólito. As inclinações opostas nos gráficos de Mott-Schottky acima e abaixo do potencial de banda plana sugerem que as regiões de carga espacial no filme passivo se comportam como regiões de acumulação e depleção. Assim, o filme age como uma barreira Schottky acima e abaixo deste potencial.

Segundo este mecanismo, acima do potencial de banda plana existe uma acumulação de receptores de carga (buracos eletrônicos) na interface entre o metal e a camada interna de óxido de cromo do filme passivo. A origem desta condição está baseada no fato de que o óxido de cromo se comporta como um semiconductor tipo-p, ou seja, os dopantes são buracos eletrônicos (receptores). Então, deve haver uma quantidade de elétrons maior no metal do que nesta parte do filme passivo. Assim, os receptores tenderiam a se acumular na interface com o metal, atraídos por suas cargas negativas. Nesta situação, a interface metal filme se comporta como um contato ôhmico, havendo uma resistência mínima ao fluxo dos portadores de carga. De modo inverso, a interface filme/eletrólito estaria na condição de depleção de elétrons. Isto ocorre porque o óxido de ferro na camada externa do filme passivo se comporta como um semiconductor tipo-n, ou

seja, os portadores majoritários de carga são lacunas de íons metálicos (doadores). Conseqüentemente, eles são repelidos através da junção com o óxido de cromo. O óxido de ferro na interface filme/eletrólito se comporta, então, como uma barreira Schottky e as medidas de capacitância acima do potencial de banda plana se referem à sua resposta eletroquímica.

Quando o filme é polarizado abaixo do potencial de banda plana ($U < -0,4V$), o comportamento é oposto. Na interface filme/eletrólito há uma acumulação de elétrons, em razão do caráter tipo-n da camada externa de óxido de ferro. Esta interface agora se comporta como um contato ôhmico, enquanto a região interna de óxido de cromo age como uma barreira Schottky e está em condição de depleção. Assim, a contribuição da camada externa de óxido de ferro para as medidas de capacitância é desprezível pois sua região de carga espacial está em condição de acumulação e se comporta como um contato ôhmico. As medidas de capacitância abaixo do potencial de banda plana seriam referentes, então, à camada interna de óxido de cromo do filme passivo.

Outra característica apresentada pelos gráficos de Mott-Schottky é uma mudança de inclinação por volta de 0 V, para todos os períodos de imersão. Um exemplo é mostrado na Figura 6.6.2 para o período de 14 dias de imersão.

Figura 6.6.2. Mudança de inclinação em aproximadamente 0V. Exemplo referente ao aço 316L sem tratamento de passivação após 14 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C.

Montemor et al. (2000) atribuíram este comportamento, verificado para o aço inoxidável 316L em solução tamponada de H_3BO_3 (0,05 M) + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,075M) e pH = 9,2, a alterações de capacitância em razão da existência de um nível doador formado por íons Fe^{2+} localizados em sítios octaédricos na estrutura do tipo espinélio do óxido de ferro. A estrutura do tipo espinélio do óxido de ferro é confirmada na literatura com o uso de técnicas de raios-X (Ahn et al. 2004). Esta variação a partir de 0 V também foi verificada por Ge et al. (2003) para o aço inoxidável AISI 316 em uma solução que simulava água de uma torre de resfriamento.

A variação da inclinação referente às regiões de comportamento tipo-p e tipo-n dos gráficos de Mott-Schottky podem ser relacionadas a alterações na concentração de portadores de carga no filme passivo do aço 316L. Conforme mostrado na Figura 5.17.1, até 21 dias de imersão ocorre uma diminuição da inclinação tanto na região acima como abaixo do potencial de banda plana (-0,4 V). Pela equação de Mott-Schottky, uma diminuição da inclinação está associada a um aumento do número de dopantes (equação 7 - seção 4.16.5), tanto para um semicondutor tipo-n como para um tipo-p. As concentrações de dopantes determinadas a partir dos gráficos de Mott-Schottky mostraram que realmente houve um aumento de doadores na camada externa do filme e de receptores na camada interna até 21 dias de imersão (Figuras 5.17.3 e 5.17.4, respectivamente). Assim, pode-se assumir que o filme de óxido sobre o aço 316L se torna mais desordenado com o aumento do tempo de imersão, tanto em sua região externa (óxido de ferro) como interna (óxido de cromo). Esta desordem seria relacionada a um número mais alto de defeitos no filme, ou seja, de buracos eletrônicos na interface metal/filme e de lacunas de íons metálicos na interface filme/eletrólito. Consequentemente, o filme passivo se torna mais condutor com o tempo de imersão. Este fato poderia implicar em uma queda do comportamento capacitivo do aço 316L sem tratamento de passivação. Os dados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica confirmam que há uma diminuição do caráter capacitivo do sistema em baixa frequência entre 1 e 21 dias de imersão. Este comportamento foi verificado nos diagramas de Bode e Nyquist

(Figura 5.15.1) e também com os valores de resistência da camada interna do filme passivo (R_3) obtidos pelo ajuste dos dados com circuitos elétricos equivalentes (Tabela 6.1.1).

O período de 28 dias de imersão deve ser analisado separadamente. Abaixo do potencial de banda plana (-0,4 V), observa-se que houve um aumento da inclinação no gráfico de Mott-Schottky, fato associado a uma diminuição do número de portadores de carga na camada interna de óxido de cromo do filme passivo sobre o aço 316L. Esta variação aparece de forma clara quando os valores de concentração de receptores (Figura 5.17.4) são analisados. O valor referente ao período de 28 dias é uma ordem de grandeza mais baixo em relação ao período de 21 dias, indicando que a condutividade desta região do filme passivo decresce entre 21 e 28 dias de imersão.

Quando se considera a região acima do potencial de banda plana este efeito foi ainda mais acentuado. O aumento da inclinação após 28 dias é tão grande em relação aos demais períodos de imersão que as inclinações entre 1 e 21 dias parecem insignificantes. Visualmente, este fato poderia deixar a impressão de que a camada externa de óxido de ferro não obedece a relação de Mott-Schottky para períodos inferiores a 28 dias. No entanto, como verificado na Figura 5.17.1, existe uma dependência linear entre os valores de $1/C^2$ e potencial para os períodos iniciais de imersão. A concentração de doadores no filme para 28 dias de imersão, conforme mostrado na Figura 5.17.3, é a mais baixa (da ordem de 10^{19} cm^{-3}) entre todos os períodos de imersão avaliados. Este número é indicativo de um semicondutor pouco dopado, sugerindo que o óxido de ferro é menos condutor após 28 dias.

316L passivado em solução H_2SO_4 15%v por 1 hora a temperatura ambiente

Assim como verificado para o aço 316L sem tratamento de passivação, os gráficos de Mott-Schottky também indicam que o filme passivo sobre o aço passivado em H_2SO_4 apresenta um caráter duplex (Figura 5.17.5). O potencial de banda plana é de -0,4 V, assim como aquele apresentado pelo aço sem tratamento de passivação. Acima deste valor, os gráficos apresentam inclinação positiva independentemente do período de imersão. Como já comentado, este

comportamento está associado ao de um semicondutor tipo-n. É bem estabelecido na literatura que a região externa da camada passiva sobre os aços inoxidáveis é composta principalmente por óxido de ferro (Fe_2O_3) o qual apresenta o comportamento de um semicondutor extrínseco do tipo-n. Abaixo do potencial de banda plana, a inclinação dos gráficos de Mott-Schottky é negativa. Esta resposta é associada à camada interna do filme passivo, composta essencialmente por óxido de cromo, o qual apresenta o comportamento de um semicondutor extrínseco tipo-p (Da Cunha Belo 1998A e B).

Então, em potenciais mais positivos que o potencial de banda plana, a interface filme passivo/eletrólito está em condição de depleção, ou seja, os elétrons são repelidos da camada externa de óxido de ferro para o eletrólito. É formada assim uma região de carga espacial que impede o fluxo de corrente do eletrólito para o filme passivo, funcionando como uma barreira de potencial ou barreira Schottky. Ao mesmo tempo, a interface metal/filme passivo estaria em condição de acumulação devido ao excesso de portadores de carga majoritários (buracos eletrônicos) nesta região. Conseqüentemente, a camada interna de óxido de cromo responde como um contato ôhmico na interface com o metal. A resposta de capacitância nesta região de potencial é, então, atribuída apenas à camada externa de óxido de ferro do filme passivo.

Quando o eletrodo é polarizado em potenciais mais negativos em relação ao potencial de banda plana, tem-se o comportamento inverso. Nesta situação, existe um excesso de portadores majoritários (elétrons) no semicondutor tipo-n, ou seja, na camada externa de óxido de ferro referente à interface do filme passivo com o eletrólito. Esta região estaria, assim, em condição de acumulação e se comporta como um contato ôhmico. Por outro lado, o semicondutor tipo-p tem seus portadores majoritários (buracos eletrônicos) repelidos, desenvolve-se uma região de carga espacial negativa que se comporta como uma barreira de potencial (barreira Schottky). A resposta de capacitância nesta faixa de potenciais, ou seja, abaixo de -0,4 V, seria devida, então, apenas à camada interna de óxido de cromo do filme passivo que apresenta um comportamento tipo-p.

O mecanismo descrito acima é válido para os três períodos de imersão avaliados (1, 14 e 28 dias). É interessante considerar, ainda, a variação da concentração de dopantes na camada de óxido sobre o aço 316L passivado em H_2SO_4 com o tempo de imersão, conforme mostrado nas Figuras 5.17.6 e 5.17.7. Observa-se que há uma diminuição da concentração de doadores na camada externa do filme passivo e de receptores na camada interna após 14 dias de imersão. Ao final do período de imersão, a concentração de ambos os tipos de dopantes aumenta novamente. O aumento da concentração de dopantes é associado, na literatura (Da Cunha Belo et al. 1998A) a uma tendência mais elevada de corrosão por pite do filme passivo. A concentração de doadores (elétrons) na parte mais externa do filme passivo foi mais elevada após 28 dias de imersão em relação aos períodos iniciais. Tal variação indica que sua condutividade é mais alta após 28 dias. Os resultados obtidos apontam, portanto, para a confirmação da hipótese sugerida por Da Cunha Belo et al. (1998A).

Com relação à concentração de receptores na camada interna de óxido de cromo, o número aumenta entre 14 e 28 dias de imersão, porém não chega a ser mais alto quando comparado ao período de 1 dia de imersão.

316L passivado em solução HNO_3 30%v por 1 hora a temperatura ambiente

O mecanismo de condutividade do filme passivo sobre o aço 316L passivado em HNO_3 pode ser explicado segundo as mesmas considerações feitas para o aço sem tratamento de passivação e para o aço passivado em H_2SO_4 . O potencial de banda plana também foi de -0,4 V (Figura 5.17.8). Acima deste valor, para os três períodos de imersão avaliados (1, 14 e 28 dias), a inclinação dos gráficos de Mott-Schottky é positiva refletindo o comportamento de um semicondutor tipo-n. Como já mencionado anteriormente, a camada externa do filme passivo sobre os aços inoxidáveis é composta essencialmente de óxido de ferro, o qual apresenta semicondutividade do tipo-n. Abaixo do potencial de banda plana, a inclinação dos gráficos de Mott-Schottky é negativa. Esta resposta é típica de um semicondutor tipo-p, associado à camada interna de óxido de cromo do filme passivo sobre os aços inoxidáveis (Montemor et al. 2000; Hakiki et al. 1995).

Esta mudança de inclinação acima e abaixo do potencial de banda plana indica, portanto, o caráter duplex do filme passivo formado sobre o aço 316L em HNO_3 .

Do mesmo modo considerado anteriormente, em potenciais mais positivos que o potencial de banda plana a interface metal/filme passivo está em condição de acumulação e se comporta como um contato ôhmico. Já a interface filme passivo/eletrólito está em condição de depleção de elétrons, criando uma região de carga espacial que funciona como uma barreira de potencial expulsando os elétrons em direção ao eletrólito. A resposta de capacitância, nesta faixa de potenciais, é, portanto, devida apenas à região externa do filme passivo composta por óxido de ferro (semicondutor tipo-n).

Quando o eletrodo é polarizado em potenciais mais negativos em relação ao potencial de banda plana, ocorre um comportamento inverso. Há um acúmulo de elétrons na interface filme passivo/eletrólito, a qual passa a estar em uma condição de acumulação. Enquanto isso, os portadores majoritários (buracos eletrônicos) são expulsos da interface metal/filme passivo a qual passa a estar em uma condição de depleção. Assim, a camada externa de óxido de ferro (semicondutor tipo-n), na interface com o eletrólito se comporta como um contato ôhmico. Já a camada interna de óxido de cromo (semicondutor tipo-p), na interface com o metal, se comporta como uma barreira de potencial. Deste modo, a resposta de capacitância abaixo de -0,4 V está associada apenas à camada interna de óxido de cromo.

A concentração de dopantes no filme passivo, conforme mostrado nas Figuras 5.17.9 e 5.17.10, apresentou apenas uma pequena variação entre 1 e 14 dias de imersão, sugerindo que a condutividade permaneceu aproximadamente estável durante este período. No entanto, após 28 dias, houve um aumento acentuado da concentração de dopantes no filme, tanto na região externa de óxido de ferro, como na região interna de óxido de cromo. Especialmente nesta última o número de receptores teve um crescimento bastante significativo quando comparado aos períodos anteriores. Este fato está associado a um aumento da condutividade do filme. De acordo com as indicações estabelecidas na literatura

(Da Cunha Belo et al. 1998A) quanto mais alta a concentração de dopantes em filmes passivos, maior tendência à corrosão por pite.

Comparação entre o aço 316L sem tratamento de passivação e passivado nas duas condições testadas

Com relação ao mecanismo de condutividade não foram observadas diferenças significativas. Tanto o aço sem tratamento de passivação como passivado em ácido sulfúrico ou nítrico apresentaram potencial de banda plana por volta de -0,4 V. Para potenciais mais positivos em relação ao de banda plana, a inclinação dos gráficos de Mott-Schottky, em todos os períodos de imersão, é positiva. Para potenciais mais negativos que o de banda plana, a inclinação é negativa. As características de cada uma destas regiões já foram comentadas anteriormente nesta mesma seção do trabalho. Em todos os casos, para todas as amostras e todos os períodos de imersão, o caráter duplex do filme passivo sobre o aço foi evidenciado. Estes resultados indicam que os modelos físicos adotados para a interpretação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço 316L sem tratamento de passivação e passivado em H_2SO_4 ou HNO_3 (seção 6.1) são adequados. Naquela seção, admitiu-se que a constante de tempo em frequências mais altas estava relacionada à resposta da camada mais externa do filme passivo, rica em óxido de ferro. Do mesmo modo, a constante de tempo em frequências mais baixas estaria associada à resposta da camada interna do filme passivo, rica em óxido de cromo.

Quando as concentrações de dopantes no filme passivo são comparadas, é interessante separar os períodos de 1 e 14 dias de imersão do período de 28 dias. Analisando, inicialmente, os valores determinados para 1 e 14 dias, observa-se uma tendência muito clara de diminuição da concentração de dopantes no filme passivo do aço 316L após os tratamentos de passivação. Esta tendência, para 1 dia de imersão, é mais acentuada para o número de doadores (referente aos dopantes na camada externa de óxido de ferro associada a um semiconductor tipo-n) em relação ao número de receptores (referente aos dopantes na camada interna de óxido de cromo associada a um semiconductor tipo-p), conforme

mostrado nas Figuras 5.17.12 e 5.17.13, respectivamente. Tal variação sugere que os tratamentos de passivação foram mais efetivos em modificar a estrutura externa do filme passivo do aço 316L.

Com relação a 14 dias de imersão, o comportamento é muito semelhante ao primeiro dia, conforme mostrado nas Figuras 5.17.15 e 5.17.16. A concentração de dopantes é menor nas amostras passivadas em relação ao aço sem tratamento de passivação. Este efeito é acentuado para o número de doadores na camada externa de óxido de ferro, o qual é mais de duas vezes inferior nas amostras do aço passivado, tanto em ácido nítrico como em ácido sulfúrico (Figura 5.17.16). Percebe-se, assim, a maior influência dos tratamentos de passivação sobre a camada externa do filme passivo do aço 316L.

Quando se considera o período de 28 dias de imersão, todavia, esta tendência é oposta (Figuras 5.17.18 e 5.17.19). O aço sem tratamento de passivação apresenta uma concentração de dopantes, especialmente de doadores na camada externa do filme passivo, significativamente inferior às amostras passivadas. Este resultado indica que o filme de óxido sobre o aço passivado, seja em ácido nítrico ou sulfúrico, é mais condutor após 28 dias de imersão. Conseqüentemente, seria mais susceptível à corrosão por pite (Da Cunha Belo et al. 1998 A). No entanto, as curvas de polarização anódica mostradas na Figura 5.16.1 mostraram que os tratamentos de passivação promoveram um aumento do potencial de quebra da passividade do aço 316L. A validade dos resultados obtidos a partir das curvas de polarização anódica foi discutida na seção 6.5. Naquela seção, foi comentado que o aumento do potencial de quebra após passivação em ácido sulfúrico ou nítrico poderia ser atribuído a um enriquecimento em cromo do filme passivo em relação ao aço sem tratamento de passivação. Um estudo mais detalhado da composição exata do filme passivo ao longo do tempo de imersão com XPS ou AES seria necessário para elucidar a real evolução de sua composição. No entanto, não houve tempo para a realização destes estudos no presente trabalho. Sua execução é sugerida para o prosseguimento desta pesquisa, em futuros estudos do grupo do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPEN.

Assim, não foi possível esclarecer se os tratamentos de passivação empregados foram eficientes para aumentar a resistência à corrosão localizada do aço 316L devido aos resultados conflitantes obtidos pelos gráficos de Mott-Schottky e pelas curvas de polarização anódica. Contudo, os valores de concentração de dopantes no filme passivo, obtidos a partir dos gráficos de Mott-Schottky, permitem concluir com certeza que os tratamentos de passivação influenciaram essencialmente sua camada externa rica em óxido de ferro. Este fato é evidente quando se observa a diferença entre a concentração de doadores para o aço sem tratamento de passivação e passivado nas duas diferentes condições (Figuras 5.17.13, 5.17.16 e 5.17.19). Para os três períodos de imersão (1, 14 e 28 dias), esta diferença entre cada condição superficial é mais significativa quando comparada à concentração de receptores (Figuras 5.17.12, 5.17.15 e 5.17.18).

6.7 Considerações Finais

Considerando o custo total de uma prótese femoral de quadril aproximadamente igual a R\$ 1.000,00, com as dimensões padrões disponíveis no mercado, pode-se fazer uma estimativa do custo adicional representado pela aplicação de cada um dos revestimentos PVD utilizados no presente trabalho. Entre os filmes de TiN, TiCN e DLC o mais caro é este último. No entanto, não chegaria a representar 6,5% do custo total da prótese.

O fator custo é, sem dúvida, essencial para a definição de uma aplicação comercial bem-sucedida. Com relação aos implantes, a qualidade da peça, considerando sua resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga também é essencial, aliada, obviamente, à biocompatibilidade do material.

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a resistência à corrosão é um fator que pode e deve ser melhorado, sem no entanto, comprometer as vantagens de custo do aço 316L. O uso dos revestimentos PVD, mesmo representando um pequeno incremento no custo, confere propriedades muito interessantes do ponto de vista da minimização do coeficiente de atrito e,

em consequência, do aumento da resistência ao desgaste do material. Este fator, aliado à sua biocompatibilidade intrínseca, torna os filmes de TiN, TiCN e DLC candidatos potenciais para o uso em implantes ortopédicos.

A camada de TiN apresentou um coeficiente de atrito significativamente mais elevado quando comparada aos filmes de TiCN e DLC. Apesar de seu custo ser o mais baixo entre os três tipos de filmes PVD avaliados, os resultados indicam que seu desempenho seria o menos indicado para o uso em aplicações biomédicas. É claro que estas indicações não levam em consideração a possibilidade do uso combinado de camadas de nitreto de titânio com camadas intermediárias de outros filmes PVD, ou seja, os chamados revestimentos multicamadas. Além disso, apesar de suas deficiências em relação aos revestimentos de TiCN e DLC, o filme de TiN avaliado neste trabalho, conforme mostrado nas micrografias óticas da seção 5.7, apresentou um comportamento superior ao aço 316L sem revestimento.

Entre os três revestimentos avaliados, a melhor combinação de propriedades, considerando o comportamento eletroquímico, a biocompatibilidade e a variação de coeficiente de atrito, foi apresentada pelo DLC, seguido pelo TiCN. A aplicação bem-sucedida destes materiais como revestimentos de implantes ortopédicos, pelos resultados obtidos no presente trabalho, parece promissora. O uso do DLC é uma realidade comercial estabelecida internacionalmente. No Brasil, a possibilidade de se obter as camadas de DLC por um processo industrial de qualidade é uma realidade que deverá ser transportada para os produtos comerciais. Com relação ao revestimento de TiCN, uma das principais contribuições do trabalho aqui apresentado foi mostrar sua potencialidade como material de uso biomédico, fato pouco explorado na literatura científica e, tampouco, comercialmente.

7. Conclusões

Dos resultados obtidos ao longo do trabalho aqui apresentado, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- A presença dos defeitos inerentes aos processos de deposição física de vapor tais como poros, microcavidades e macropartículas foi evidenciada por microscopia eletrônica de varredura.
- A estrutura dos revestimentos PVD exerce influência direta sobre o comportamento eletroquímico do aço 316L. O nível de porosidade de cada revestimento foi determinado por métodos eletroquímicos. O método que utiliza espectroscopia de impedância eletroquímica se mostrou mais sensível à estrutura dos revestimentos quando comparado ao da polarização linear.
- Os três revestimentos testados, assim como o aço 316L apresentaram biocompatibilidade in vitro, não mostrando nenhum efeito citotóxico. A camada de carbonitreto de titânio, além disso, também não induziu alterações cromossômicas, segundo determinado com o teste de genotoxicidade.
- Os resultados obtidos por EIE para o aço 316L passivado indicaram que o tratamento de passivação em ácido sulfúrico produziu uma camada passiva mais estável quando comparada à obtida para o aço passivado em ácido nítrico. A característica oxidante do ácido nítrico pode ter produzido uma camada passiva mais defeituosa que levou a uma queda mais acentuada do comportamento capacitivo ao final do período de imersão avaliado. No entanto, nenhum dos tratamentos de passivação produziu uma camada de óxido com comportamento mais capacitivo que a do aço sem tratamento de passivação.
- O mecanismo de corrosão do aço com revestimentos de TiN, TiCN e DLC é dependente da presença de defeitos nos filmes e de sua evolução ao longo do tempo de imersão, conforme verificado com os ajustes dos dados experimentais de EIE com circuitos elétricos equivalentes. Nenhum dos

revestimentos mostrou um comportamento mais capacitivo que o aço 316L não recoberto. Os defeitos nos filmes atuam como caminhos preferenciais para a penetração de eletrólito e a deterioração do substrato metálico na base dos próprios defeitos.

- Apesar dos resultados de EIE indicarem degradação do aço 316L recoberto com os revestimentos PVD, a análise química da solução por ativação com nêutrons não mostrou a presença de íons metálicos. Para todos os íons avaliados, a concentração estava abaixo do limite de detecção da técnica.
- A resistência à corrosão do aço 316L com revestimentos de TiN, TiCN e DLC, determinada por polarização potenciodinâmica, foi superior à do aço sem revestimento. O mesmo foi verificado para o aço passivado tanto em ácido sulfúrico como em ácido nítrico. Estes resultados são opostos àqueles obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. Aparentemente, esta técnica se mostrou mais sensível aos defeitos presentes na estrutura dos revestimentos ou dos filmes passivos.
- As análises pelo método PIXE indicaram que pode ter ocorrido incorporação de elementos presentes em solução fisiológica no filme de DLC. Para os filmes de TiN e TiCN esta possibilidade não foi evidenciada.
- O aço 316L sem tratamento de passivação apresentou propriedades semicondutoras que puderam ser explicadas pela abordagem de Mott-Schottky. Os gráficos de $1/C^2$ vs. U mostraram que o filme passivo sobre este material apresenta um caráter duplex na solução de Hanks. Acima do potencial de banda plana (-0,4 V), a inclinação positiva é característica de um semicondutor tipo-n. Em potenciais mais negativos que o potencial de banda plana, a inclinação no gráfico de Mott-Schottky é negativa, característica de um semicondutor tipo-p.
- Os filmes passivos sobre aço passivado em ácido nítrico e em ácido sulfúrico também apresentam caráter duplex, conforme verificado com os gráficos de Mott-Schottky, exatamente como o aço sem tratamento de passivação. A principal diferença entre eles reside na concentração de dopantes do filme passivo. Para o aço sem tratamento de passivação, esta

concentração é mais alta até 14 dias de imersão, tanto para os doadores como para os receptores. Após 28 dias de imersão, no entanto, o aço passivado, tanto em ácido nítrico como em ácido sulfúrico, apresentou uma concentração mais alta de dopantes.

- Os tratamentos de passivação têm influência mais acentuada sobre a camada externa de óxido de ferro do filme passivo do aço 316L, conforme indicado pelos gráficos de Mott-Schottky.
- Os resultados obtidos com os ensaios de desgaste mostraram que os três tipos de revestimentos PVD conferem maior resistência ao desgaste ao aço 316L, apresentando coeficiente de atrito mais baixo e uma elevada dureza superficial. O melhor desempenho foi apresentado pela camada de DLC, enquanto o revestimento de TiN foi o que apresentou o coeficiente de atrito mais alto entre os três tipos de camadas PVD. O baixo coeficiente de atrito dos filmes de TiCN e DLC deve ser resultante da presença de carbono, o qual age como lubrificante nestes materiais.
- Embora a resistência à corrosão não tenha sido aumentada com a presença dos revestimentos PVD, a resistência ao desgaste teve um incremento significativo. A otimização dos pré-tratamentos de passivação poderá produzir uma superfície mais estável em meio fisiológico para o aço 316L. A aplicação dos revestimentos PVD sobre esta superfície poderá aliar a alta resistência ao desgaste com uma resistência à corrosão sensivelmente superior. Este fato, aliado à biocompatibilidade intrínseca dos revestimentos de TiN, TiCN e DLC e ao custo atrativo dos implantes de aço inoxidável austenítico pode viabilizar uma aplicação concreta dos filmes PVD em implantes comerciais.
- A melhor combinação de propriedades, considerando o comportamento eletroquímico, a biocompatibilidade e a variação de coeficiente de atrito, foi apresentada pelo DLC, seguido pelo TiCN. Quando o fator custo é levado em conta, este último revestimento apresenta uma pequena vantagem em relação ao DLC.

8. Sugestões para trabalhos futuros

- Ensaios de fadiga do aço 316L com os revestimentos de TiN, TiCN e DLC.
- Estudo da resistência à corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica de revestimentos PVD multicamadas, como Ti/TiN por exemplo. Segundo a literatura, o uso de multicamadas diminui a taxa de corrosão do substrato metálico.
- Ensaios de genotoxicidade com o revestimento de DLC.
- Análise por XPS e AES dos filmes passivos formados sobre o aço 316L sem tratamento de passivação e passivado, submetido a um período de imersão prolongado em solução fisiológica.
- Otimização dos tratamentos de passivação.
- Realização de análises com a técnica PIXE para o aço 316L passivado.
- Medidas fotoeletroquímicas do aço 316L sem tratamento de passivação e passivado em diferentes condições. Estudo posterior com gráficos de Mott-Schottky.
- Adição de proteínas, tais como albumina e soro fetal bovino, à solução fisiológica para o estudo do comportamento eletroquímico do aço 316L.
- Realização de ensaios de desgaste em meio de solução fisiológica, a temperatura de 37°C, acompanhando a variação do potencial eletroquímico *in situ*.
- Realização de novas medidas de PIXE com amostras do aço 316L sem revestimento e com os revestimentos de TiN, TiCN e DLC antes da imersão. Após as análises, realizar a imersão das mesmas amostras em solução fisiológica. Após um período de tempo determinado, analisar novamente por PIXE as mesmas amostras a fim de verificar se houve incorporação de elementos presentes na solução à superfície das amostras.

9. Referências Bibliográficas

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

ABURAYA, J. H., ADDED, N., TABACNIKS, M. H., RIZZUTTO, M. A., BARBOSA, M. D. L., X-ray production yield in standardized thick target PIXE, ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, v. 249, p. 792-795, 2006.

AHN, S. H., CHOI, Y. S., KIM, J. G., HAN, J. G., A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method, ***Surface and Coatings Technology***, v. 150, p. 319-326, 2002.

AHN, S. J., KWON, H. S., Diffusivity of point defects in the passive film on Fe, ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 579, p. 311-319, 2005.

AHN, S. J., KWON, H. S., Effects of solution temperature on electronic properties of passive film formed on Fe in pH 8.5 borate buffer solution, ***Electrochimica Acta***, v. 49, p. 3347-3353, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels. G 108-94 (Reapproved 2004). Philadelphia, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673). F 138-00. Philadelphia, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. A 262-02a. Philadelphia, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. E 407-99. Philadelphia, 2005.

AMIRUDIN, A., THIERRY, D., Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer coated metals, ***Progress in Organic Coatings***, v. 26, p. 1-28, 1995.

ARMSTRONG, R. D., WRIGHT, J. D., HANDYSIDE, T. M., Impedance studies into the corrosion protective performance of a commercial epoxy acrylic coating formed upon tin plated steel, ***Journal of Applied Electrochemistry***, v. 22, p. 795-800, 1992.

ARMSTRONG, R. D., WRIGHT, J. D., Impedance studies of poly ethylmethacrylate coatings formed upon tin-free steel, ***Corrosion Science***, v. 33, n^o. 10, p. 1529-1539, 1992.

ARTHUR, J. R., BUNSHAH, R. F., CALL, P. J., GREENE, J. E., LAGALLY, M. G., MATTOX, D. M., PEERCY, P. S., O'GALLAGHER, J., PAWLEWICZ, W. T., SERAPHIN, B. O., WOODALL, J., Basic research and opportunities in thin films and coatings, ***Materials Science and Engineering***, v. 53, p. 137-148, 1982.

ARUMUGAM, T. K., RAJESWARI, S., SUBBAIYAN, M., Electrochemical behaviour of advanced stainless steel implant material in saline physiological solution with calcium and phosphate ions and serum protein, ***Transactions of Indian Institute of Metallurgy***, v. 51, n. 5, p. 417-420, 1998.

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

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

BAEK, S., KOO, J.-M., SEOK, C.-S., Fracture characteristic of aged DLC films using nano-indentation and micro-indentation, ***Key Engineering Materials***, v. 321-323, p. 1374-1376, 2006.

BAILEY, L., 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, p. 5296-5302, 2005.

BALAMURUGAM, A., BALOSSIER, G., KANNAN, S., MICHEL, J., FAURE, J., RAJESWARI, S., Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications, ***Ceramics International***, In press, 2006.

BALAMURUGAN, A., KANNAN, S., RAJESWARI, S., Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316-L stainless steel in simulated body fluid environment, ***Materials Letters***, v. 57, p. 4202-4205, 2003.

BATISTA, J. C. A., GODOY, C., PINTAÚDE, G., SINATORA, A., MATTHEWS, A., An approach to elucidate the different response of PVD in different tribological tests, ***Surface and Coatings Technology***, v. 174-175, p. 891-898, 2003.

BELLANGER, G.; RAMEAU, J. J., Corrosion of titanium nitride deposits on AISI 630 stainless steel used in radioactive water with and without chloride at pH 11, ***Electrochimica Acta***, v. 40, n. 15, p. 2519-2532, 1995.

BERGMANN, E., KAUFMANN, H., SCHMID, R., VOGEL, J., Ion-plated titanium carbonitride films, **Surface and Coatings Technology**, v. 42, p. 237-251, 1990.

BERTHIER, F., DIARD, J.-P., MICHEL, R., Distinguishability of equivalent circuits containing CPEs - Part 1. Theoretical part, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 510, p. 1-11, 2001.

BERTÓTI, I., Characterization of nitride coatings by XPS, **Surface and Coatings Technology**, v. 151-152, p. 194-203, 2002.

BLENGINO, J. M., KEDDAM, M., LABBE, J. P., ROBBIOLA, L., Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment, **Corrosion Science**, v. 37, n. 4, p. 621-643, 1995.

BOJINOV, M., A Surface Charge Approach to the Growth and Relaxation in Anodic Passive Films on Metals, **Materials Science Forum**, v. 185-188, p. 601-610, 1995.

BOMBARA, G., CAVALLINI, M., Stress corrosion cracking of bone implants, **Corrosion Science**, v. 17, p. 77-85, 1977.

BONORA, P. L., DEFLORIAN, F., FEDRIZZI, L., Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion, **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1073-1082, 1996.

BORDJI, K., JOUZEAU, J. Y., MAINARD, D., PAYAN, E., NETTER, P., RIE, K. T., STUCKY, T., AGE-ALI, M., Cytocompatibility of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblasts and osteoblasts, **Biomaterials**, v. 17, p. 929-940, 1996.

BRAIC, M., BALACEANU, M., BRAIC, V., VLADESCU, A., PAVELESCU, G., ALBULESCU, M., Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1-4, p. 1014-1017, 2006.

BULL, S. J., BHAT, D. G., STAIA, M. H., Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 2: tribological performance, **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 507-514, 2003.

CAHOON, J. R., HOLTE, R. N., Corrosion fatigue of surgical stainless steel in synthetic physiological solution, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 15, n. 13, p. 137-145, 1981.

CAIRNEY, J. M., TSUKANO, R., HOFFMAN, M. J., YANG, M., Degradation of TiN coatings under cyclic loading, **Acta Materialia**, v. 52, p. 3229-3237, 2004.

CARMEZIM, M. J., SIMÕES, A. M., MONTEMOR, M. F., DA CUNHA BELO, M., Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steels, ***Corrosion Science***, v. 47, p. 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, p. 7-26, 1977.

CASTRO, E. B, VILCHE, J. R., Investigation of passive layers on iron and iron-chromium alloys by electrochemical impedance spectroscopy, ***Electrochimica Acta***, v. 38, n. 11, p. 1567-1572, 1993.

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, p. 1187-1194, 1981.

CHAPMAN, B. N., Glow Discharge Processes, 590p., ***John Wiley & Sons, Ed., New York, EUA***, 1980.

CHEN, Y. M., YU, G. P., HUANG, J. H., Comparison of electrochemical porosity test methods for TiN-coated stainless steel, ***Surface and Coatings Technology***, v. 150, p. 309-318, 2002.

CHENG, T.-P., TSAI, W.-T., LEE, J.-T., Electrochemical and corrosion behaviour of duplex stainless steels in Hank's solution, ***Journal of Materials Science***, v. 25, p. 936-943, 1990.

CHENGLONG, L., DAZHI, Y., GUOQIANG, L., MIN, Q., Corrosion resistance and hemocompatibility of multilayered Ti/TiN-coated surgical AISI 316L stainless steel, ***Materials Letters***, v. 59, p. 3813-3819, 2005.

CHO, S.-J., LEE, K.-R., EUN, K.-Y., JEONG, J.-H., KWON, D.-K., A method of determining the elastic properties of diamond-like carbon films, ***Diamond and Related Materials***, p. 1067-1072, 1999.

CHOU, W.-J., YU, G.-P., HUANG, J.-H., Corrosion behaviour of TiN-coated 304 stainless steel, ***Corrosion Science***, v. 43, p. 2023-2035, 2001.

CHUNG, J. W., LEE, C.-S., KO, D.-H., HAN, J. H., EUN, K. Y., LEE, K.-R., Biaxial elastic modulus of very thin diamond-like carbon (DLC) films, ***Diamond and Related Materials***, p. 2069-2074, 2001.

CLARK, B. E., THORPE, S. J., AUST, K. T., The pitting behavior of Fe-Ni-Cr-Mo alloys, ***Corrosion Science***, v. 31, p. 551-556, 1990.

CONSTABLE, C. P., YARWOOD, J., MÜNZ, W.-D., Raman microscopic studies of PVD hard coatings, **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 155-159, 1999.

CORY, A. H., OWEN T.C., BARLTROP J. A., CORY J.G., Use of an aqueous soluble tetrazolium/formazan assay for cell growth assays in culture, **Cancer Communications**, v. 3, p. 207-212, 1991.

COUV RAT, P., DENIS, M., LANGER, M., MITURA, S., NIEDZIELSKI, P., MARCINI AK, J., **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 1251-1254, 1995.

CREUS, J., MAZILLE, H., IDRIS SI, H., Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques, **Surface and Coatings Technology**, v. 130, p. 224-232, 2000.

CUI, F. Z., LI, D. J., A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon-nitride films, **Surface and Coatings Technology**, Vol. 131, p. 481-487, 2000.

DA CUNHA BELO, M., RONDOT, B., COMPERE, C., MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M. P., FERREIRA, M. G. S., Chemical composition and semiconducting behaviour of stainless steels passive films in contact with artificial seawater, **Corrosion Science**, v. 40, n. 2/3, p. 481-494, 1998.

DA CUNHA BELO, M., WALLS, M., HAKIKI, N. E., CORSET, J., PICQUENARD, E., SAGON, G., NÖEL, 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, p. 447-463, 1998.

DA CUNHA BELO, M., HAKIKI, N. E., FERREIRA, M. G. S., Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements, **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2473-2481, 1999.

DAH M, K. L., DEARNLEY, P. A., Abrasion response and abrasion-corrosion interactions for a coated biomedical stainless steel, **Wear**, v. 259, p. 933-942, 2005.

DEAN, M. H., STIMMING, U., Capacity of semiconductor electrodes with multiple electronic states. Part I. Model and calculations for discrete states, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 228, p. 135-151, 1987.

DE BARROS, M. I., VANDENBULCKE, L., Plasma assisted chemical vapor deposition process for depositing smooth diamond coatings on titanium alloys at moderate temperature, **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 11, p. 1862-1866, 2000.

DEFLORIAN, F., FEDRIZZI, BONORA, P. L., Impedance study of the corrosion protection properties of fluoropolymer coatings, ***Progress in Organic Coatings***, v. 23, p. 73-78, 1993.

DEFLORIAN, F., FEDRIZZI, L., LOCASPI, A., BONORA, P. L., Testing of corrosion resistant fluoropolymer coating, ***Electrochimica Acta***, v. 38, n. 14, p. 1945-1950, 1993.

DI PAOLA, A., Semiconducting properties of passive films on stainless steels, ***Electrochimica Acta***, v. 34, n. 2, p. 203-210, 1989.

DI PAOLA, A., SHUKLA, D., STIMMING, U., Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solutions, ***Electrochimica Acta***, v. 36, n. 2, p. 345-351, 1991.

DISEGI, J. A., ESCHBACH, L., Stainless steel in bone surgery, ***Injury***, v. 31, S-D2-6, 2000.

DONNELLY, N., MCCONNELL, M., DOWLING, D. P., O'MAHONY, J. D., A comparison between the tribological and mechanical properties of TiN and TiCN, ***Materials Science Forum***, v. 325-326, p. 141-146, 2000.

DOWLING, D. P., KOLA, P. V., DONNELLY, K., KELLY, T. C., BRUMITT, K., LLOYD, L., ELOY, R., THERIN, M., WEILL, N., Evaluation of diamond-like carbon-coated orthopaedic implants, ***Diamond and Related Materials***, v. 6, p. 390-393, 1997.

DUISABEAU, L., COMBRADE, P., FOREST, B., Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants, ***Wear***, v. 256, p. 805-816, 2004.

ELSENER, B., ROTA, A., BÖHNI, H., Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings, ***Materials Science Forum***, v. 44-45, p. 29-38, 1989.

EKTESSABI, A., SHIKINE, S., KITAMURA, N., ROKKUM, M., JOHANSSON, C., Distribution and chemical states of iron and chromium released from orthopaedic implants into human tissues, ***X-ray Spectrometry***, v. 30, p. 44-48, 2001.

FALKENBERG, F., RAJA, V. S., AHLBERG, E., An alternative explanation for the apparent passivation of molybdenum in mol/L hydrochloric acid, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 148, p. B-132, 2001.

FANG, T.-H., JIAN, S.-H., CHUU, D.-R., Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scan probe microscopy and nanoindentation, ***Applied Surface Science***, v. 228, p. 365-372, 2004.

FATHI, M. H., SALEHI, M., SAATCHI, A., MORTAZAVI, V., MOOSAVI, S. B., In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants, **Dental Materials**, v. 19, p. 188-198, 2003.

FENECH, M., The in vitro micronucleus technique, **Mutation Research**, v. 455, p. 81-95, 2000.

FENG, B., WENG, J., YANG, B. C., QU, S. X., ZHANG, X. D., Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast, **Biomaterials**, v. 24, p. 4663-4670, 2003.

FENG, H. -P., HSU, C.-H., LU, J.-K., SHY, Y.-H., Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel, **Materials Science and Engineering A**, v. 347, p. 123-129, 2003.

FERNANDES, M. H., Effect of stainless steel corrosion products on in vitro biomineralization, **Journal of Biomaterials Applications**, v. 14, p. 113-168, 1999.

FERRARI, A. C., ROBERTSON, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.

FERRARI, A. C., ROBERTSON, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, **Physical Review B**, v. 63, p. 121401-121404, 2001.

FLETCHER, S., Tables of degenerate electrical networks for use in the equivalent-circuit analysis of electrochemical systems, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, p. 1823-1826, 1994.

FRANCO, Jr., A. R., Obtenção de revestimentos duplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13, **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, 2003.

GABERSCEK, M., PEJOVNIK, S., Impedance spectroscopy as a technique for studying the spontaneous passivation of metals in electrolytes, **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1137-1142, 1995.

GALLARDO, J., DURÁN, A., DE DAMBORENEA, J. J., Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel, **Corrosion Science**, v. 46, n. 4, p. 795-806, 2004.

GARRIGUE, J.-L., BALLANTYNE, M., KUMARAVEL, T., LLOYD, M., NOHYNEK, G. J., KIRKLAND, D., TOUTAIN, H., In vitro genotoxicity of para-phenylenediamine and its N-monoacetyl or N-N'-diacetyl metabolites, **Mutation Research**, v. 608, p. 58-71, 2006.

GARRIOTT, M. L., PHELPS, J. B., HOFFMAN, W. P., A protocol for the in vitro micronucleus test. I. Contributions to the development of a protocol suitable for

regulatory submissions from an examination of 16 chemicals with different mechanisms of action and different levels of activity, **Mutation Research**, v., 517, p. 123-134, 2002.

GE, H.-H., ZHOU, G.-D., WU, W.-Q., Passivation modelo of 316 stainless in simulated cooling water and the effect of sulfide on the passive film, **Applied Surface Science**, v. 211, p. 321-334, 2003.

GERINGER, J., FOREST, B., COMBRADE, P., Fretting-corrosion of materials used as orthopaedic implants, **Wear**, v. 259, p. 943-951, 2005.

GERINGER, J., FOREST, B., COMBRADE, P., Wear analysis of materials used as orthopaedic implants, **Wear**, In Press, 2006.

GIORDANI, E. J., GUIMARÃES, V. A., PINTO, T. B., FERREIRA, I., Localized corrosion resistance of two austenitic stainless steels used for orthopaedic applications, **Acta Microscopica**, v. 12, Supplement C, p. 25-26, 2003.

GIORDANI, E. J., GUIMARÃES, V. A., PINTO, T. B., FERREIRA, I., Effect of precipitates on the corrosion-fatigue crack initiation of ISO 5832-9 stainless steel biomaterial, **International Journal of Fatigue**, v. 26, p. 1129-1136, 2004.

GODSE, R. V., SANTHANAM, A. T., Composite CVD + PVD coatings, **Materials Science and Engineering A**, v. 209, p. 384-388, 1996.

GONZÁLEZ, J. E. G., SANTANA, F. J. H., MIRZA-ROSCA, J. C., Effect of bacterial biofilm on 316 SS corrosion in natural seawater by EIS, **Corrosion Science**, v. 40, n. 12, p. 2141-2154, 1998.

GRANCHI, D., CENNI, E., CIAPETTI, G., SAVARINO, L., STEA, S., GAMBERINI, S., GORI, A., PIZZOFERRATO, A., Cell death induced by metal íons: necrosis or apoptosis?, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 9, p. 31-37, 1998.

GREENEN, F. M., DE WIT, J. H. W., VAN WESTING, E. P. M., An impedance spectroscopy study of the degradation mechanism for a model epoxy coating on mild steel, **Progress in Organic Coatings**, v. 18, n. 3, p. 299-312, 1990.

GRILL, A., Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials – an overview, **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 166-170, 2003.

GRUNDMEIER, G., SCHMIDT, W., STRATMANN, M., Corrosion protection by organic coatings: electrochemical techniques and novel methods of investigation, **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2515-2533, 2000.

GURAPPA, I., Characterization of different biomaterials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions, **Materials Characterization**, v. 49, p. 73-79, 2002.

HAKIKI, N. E., DA CUNHA BELO, M., SIMÕES, A. M. P., FERREIRA, M. G. S., Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 11, p. 3821-3829, 1998.

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

HANAWA, T., Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro, **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 3, p. 289-295, 2002.

HE, D., ZHANG, T., WU, Y., Mechanisms responsible for synergy between fretting and corrosion for three biomaterials in saline solution, **Wear**, v. 250, p. 180-187, 2001.

HEINKE, W., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., BERG, G., FRIEDRICH, C., BROSZEIT, E., Evaluation of PVD nitride coatings using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, **Thin Solid Films**, v. 270, p. 431-438, 1995.

HIGGINSON, A., NEWMAN, R. C., PROCTER, R. P. M., The passivation of Fe-Cr-Ru alloys in acidic solutions, **Corrosion Science**, v. 29, n. 11/12, p. 1293-1318, 1989.

HILDEBRAND, H. F., BLANCHEMAIN, N., MAYER, G., CHAI, F., LEFEBVRE, M., BOSCHIN, F., Surface coatings for biological activation and functionalization of medical devices, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22-23, p. 6318-6324, 2006.

HOLLSTEIN, F., LOUDA, P., Bio-compatible low reflective coatings for surgical tools using reactive dc-magnetron sputtering and arc evaporation – a comparison regarding steam sterilization resistance and nickel diffusion, **Surface and Coatings Technology**, v. 120-121, p. 672-681, 1999.

HONG, T., WALTER, G. W., NAGUMO, M., The observation of the early stages of pitting on passivated type 304 stainless steel in a 0.5M NaCl solution at low potentials in the passive region by using the AC impedance method, **Corrosion Science**, v. 38, n. 9, p. 1525-1533, 1996.

HU, J.-M., ZHANG, J.-T., ZHANG, J.-Q., CAO, C.-N., Corrosion electrochemical characteristics of red iron oxide pigmented epoxy coatings on aluminum alloys, **Corrosion Science**, v. 47, p. 2607-2618, 2005.

HÜBLER, R., COZZA, A., MARCONDES, T. L., SOUSA, R. B., FIORI, F. F., Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films, **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144, p. 1078-1083, 2001.

HULTQUIST, G., LEYGRAF, C., Surface composition of a type 316L stainless steel related to initiation of crevice corrosion, **Corrosion**, v. 36, n. 3, p. 126-129, 1980.

IBRAHIM, M. A. M., KORABLOV, S. F., YOSHIMURA, M., Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N and CrN in aqueous environments, **Corrosion Science**, v. 44, p. 815-828, 2002.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 10993. Biological evaluation of medical devices. Part. 3: Tests for genotoxicity, carcinogenicity and reproductive toxicity. Switzerland, 1992.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 10993. Biological evaluation of medical devices. Part. 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods. Switzerland, 1992.

JANG, H. J., KWON, H. S., In situ study on the effects of Ni and Mo on the passive films formed on Fe-20Cr alloys by photoelectrochemical and Mott-Schottky techniques, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, n. 2, p. 120-125, 2006.

JIANG, N.-N., SHAO, T.-M., CHEN, D.-R., Properties of DLC films produced by pulsed laser induced arc deposition, **Materials Science Forum**, v. 475-479, p. 3901-3904, 2005.

KANNAN, S., BALAMURUGAN, A., RAJESWARI, S., Hydroxyapatite coatings on sulfuric acid treated type 316L SS and its electrochemical behaviour in Ringer's solution, **Materials Letters**, v. 57, p. 2382-2389, 2003.

KANNAN, S., BALAMURUGAN, A., RAJESWARI, S., H₂SO₄ as a passivating medium on the localised corrosion resistance of surgical 316L SS metallic implant and its effect on hydroxyapatite coatings, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2395-2403, 2004.

KANNAN, S., BALAMURUGAN, A., RAJESWARI, S., Electrochemical characterization of hydroxyapatite coatings on HNO₃ passivated 316L SS for implant applications, **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2065-2072, 2005.

KENDIG, M., MANSFELD, F., TSAI, S., Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with AC impedance measurements, **Corrosion Science**, v. 23, n. 4, p. 317-329, 1983.

KERBER, S. J., TVERBERG, J., Stainless Steel Surface Analysis, **Advanced Materials and Processes**, v. 158, n. 5, p. 33-36, 2000.

KHELFAOUI, Y., KERKAR, M., BALI, A., DALARD, F., Electrochemical characterisation of PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4523-4529, 2006.

KIM, H.-G., AHN, S.-H., KIM, J.-G., PARK, S. J., LEE, K.-R., Electrochemical behavior of diamond-like carbon films for biomedical applications, **Thin Solid Films**, v. 475, p. 291-297, 2005.

KIM, Y. S., YOO, Y. R., SOHN, C. G., OH, K. T., KIM, K. N., YOON, J. H., KIM, H. S., Role of alloying elements on the cytotoxic behavior and corrosion of austenitic stainless steels, **Materials Science Forum**, v. 475-479, p. 2295-2298, 2005.

KORHONEN, A. S., Corrosion of thin hard PVD coatings, **Vacuum**, v. 45, n. 10/11, p. 1031-1034, 1994.

KURODA, D., HIROMOTO, S., HANAWA, T., KATADA, Y., Corrosion behavior of nickel-free high nitrogen stainless steel in simulated biological environments, **Materials Transactions**, v. 43, n. 12, p. 3100-3104, 2002.

LE THU, Q., TAKENOUTI, H., TOUZAIN, S., EIS characterization of thick flawed organic coatings aged under cathodic protection in seawater, **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2491-2502, 2006.

LEE, S.-J., LAI, J.-J., The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 140, p. 206-210, 2003.

LEI, M. K., ZHU, X. M., In vitro corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel, **Biomaterials**, v. 22, p. 641-647, 2001.

LEITÃO, E., BARBOSA, M. A., DE GROOT, K., In vitro testing of surface-modified biomaterials, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 9, p. 543-548, 1998.

LEITÃO, E., SILVA, R. A., BARBOSA, M. A., Electrochemical and surface modifications on N⁺-ion implanted 316L stainless steel, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 8, p. 365-368, 1997.

LEYLAND, A., MATTHEWS, A., On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior, **Wear**, v. 246, p. 1-11, 2000.

LI, Y., QU, L., WANG, F., The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution, **Corrosion Science**, v. 45, p. 1367-1381, 2003.

LILLARD, R. S., BUTT, D. P., TAYLOR, T. N., WALTER, K. C., NASTASI, M., The breakdown mechanism of diamond-like carbon coated nickel in chloride solution, **Corrosion Science**, v. 39, n. 9, p. 1605-1624, 1997.

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, p. 1194-1198, 1981.

LINS, V. F. C., REIS, G. F. A., ARAÚJO, C. R., MATENCIO, T., Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels, **Applied Surface Science**, In Press, 2006.

LISKIEWICZ, T., FOUVRY, S., WENDLER, B., Development of a Whöler-like approach to quantify the $Ti(C_xN_y)$ coatings durability under oscillating sliding conditions, **Wear**, v. 259, p. 835-841, 2005.

LIU, C., LEYLAND, A., LYON, S., MATTHEWS, A., Electrochemical impedance spectroscopy of PVD-TiN coatings on mild steel and AISI316 substrates, **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, p. 615-622, 1995.

LIU, C., BI, Q., MATTHEWS, A., EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5N NaCl aqueous solution, **Corrosion Science**, v. 43, p. 1953-1961, 2001.

LIU, C., LEYLAND, A., BI, Q., MATTHEWS, A., Corrosion resistance of multi-layered plasma assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings, **Surface and Coatings Technology**, v. 141, p. 164-173, 2001.

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

LIU, C., BI, Q., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., An Electrochemical Impedance Spectroscopy of the Corrosion Behaviour of PVD coated Steels in 0.5N NaCl Aqueous Solution: Part II. EIS Interpretation of Corrosion Behaviour, **Corrosion Science**, v. 45, p. 1257-1273, 2003.

LIU, C., BI, Q., MATTHEWS, A., Tribological and electrochemical performance of PVD TiN coatings on the femoral head of Ti-6Al-4V artificial hip joints, **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 597-604, 2003.

LIU, J., MACDONALD, D. D., The Passivity of Iron in the Presence of Ethylenediaminetetraacetic Acid. II. The Defect and Electronic Structures of the

Barrier Layer, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 148, p. B425-B430, 2001.

LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., TRAVA-AIROLDI, V. J., CORAT, E. J., Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman, ***Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo***, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LOPEZ, A. S., MIRZA-ROSCA, J., VASILESCU, E., DROB, P., RADUCANU, D., ANGELESCU, L., Technical and functional properties of some biocompatible thin films, ***Materials Chemistry and Physics***, v. 86, p. 38-43, 2004.

LOVRECEK, B., SEFAJA, J., Semiconducting aspects of the passive layer on chromium, ***Electrochimica Acta***, v. 17, p. 1151-1155, 1972.

MACDONALD, D. D., BIAGGIO, S. R., SONG, H., Steady-state passive films, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 139, p. 170-177, 1992.

MACDONALD, D. D., SMEDLEY, S. I., An electrochemical impedance analysis of passive films on nickel (111) in phosphate buffer solutions, ***Electrochimica Acta***, v. 35, n. 11/12, p. 1949-1956, 1990.

MACDONALD, D. D., SMEDLEY, S. I., Characterization of vacancy transport in passive films using low frequency electrochemical impedance spectroscopy, ***Corrosion Science***, v. 31, p. 667-672, 1990.

MACDONALD, D. D., The point defect model for the passive state, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 139, n. 12, p. 3434-3449, 1992.

MACIONCZYK, F., GEROLD, B., THULL, R., Repassivating tantalum/tantalum oxide surface modification on stainless steel implants, ***Surface and Coatings Technology***, v. 142-144, p. 1084-1087, 2001.

MAENG, S. M., AXE, L., TYSON, T. A., GLADCZUK, L., SOSNOWSKI, M., Corrosion behavior of magnetron sputtered α -Ta coatings on smooth and rough steel substrates, ***Surface and Coatings Technology***, v. 200, p. 5717-5724, 2006.

MANSFELD, F., KENDIG, M., TSAI, S., Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC impedance measurements, ***Corrosion***, v. 38, n. 9, p. 478-485, 1982.

MARCUS, P., On some fundamentals factors in the effect of alloying elements on the passivation behavior of alloys, ***Corrosion Science***, v. 36, n. 12, p. 2155-2158, 1994.

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

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, p. 443-454, 2000.

MATTOX, D., Hard Coatings by PVD, **Plating and Surface Finishing**, v. 82, n. 1, p. 48-49, 1995.

MATTOX, D., Physical vapor deposition (PVD) processes, **Metal Finishing**, v. 100, p. 396-408, 2002.

MEINERT, K., UERPMANN, C., MATSCHULLAT, J., WOLF, G. K., Corrosion and leaching of silver doped ceramic IBAD coatings on SS 316L under simulated physiological conditions, **Surface and Coatings Technology**, v. 103-104, p. 58-65, 1998.

MEINERT, K., WOLF, G. K., Corrosion studies of stainless steel 316L, modified by ion beam techniques, under simulated physiological conditions, **Surface and Coatings Technology**, v. 98, p. 1148-1156, 1998.

MERL, D. K., PANJAN, P., CEKADA, M., MACEK, M., The corrosion behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1527-1533, 2004.

MIAO, H., PENG, Z., PAN, W., QI, L., YANG, S., LIU, C., Ti(C,N) hard coatings prepared by pulsed high energy density plasma, **Key Engineering Materials**, v. 264-268, p. 605-608, 2004.

MILOSEV, I., STREHBLOW, H-H., The behaviour of stainless steels in physiological solution containing complexing agent studied by X-ray photoelectron spectroscopy, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, n. 2, p. 404-412, 2000.

MISAEELIDES, P., HATZIDIMITRIOU, A., NOLI, F., POGREBNJAK, A. D., TYURIN, Y. N., KOSIONIDIS, S., Preparation, characterization, and corrosion behaviour of protective coatings on stainless steel samples deposited by plasma detonation techniques, **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 290-296, 2004.

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, p. 1635-1650, 2000.

MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M. P., FERREIRA, M. G. S., HAKIKI, N. E., DA CUNHA BELO, M., Semiconductive properties of the oxide films formed on stainless steels. Influence of Mo addition. In: **Proceedings of the Symposium on Passivity and its Breakdown**, p. 344-356, Paris (France), 1997.

MORAIS S., SOUSA, J. P., FERNANDES, M. H., CARVALHO, G. S., DE BRUIJN, J. D., VAN BLITTERSWIJK, C. A., Effects of AISI 316L corrosion products in vitro bone formation, **Biomaterials**, v. 19, p. 999-1007, 1998.

MORSHED, M. M., CAMERON, D. C., MCNAMARA, B. P., HASHMI, M. S. J., Pre-treatments of substrates for improved adhesion of diamond-like carbon films on surgically implantable metals deposited by saddle field neutral beam source, **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, p. 579-583, 2003.

MORSHED, M. M., MCNAMARA, B. P., CAMERON, D. C., HASHMI, M. S. J., Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 541-545, 2003

MORSHED, M. M., MCNAMARA, B. P., CAMERON, D. C., HASHMI, M. S. J., Stress and adhesion in DLC coatings on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, p. 922-926, 2003.

MUDALI, U. K., SRIDHAR, T. M., RAJ, B., Corrosion of bio-implants, **Sadhana**, v. 28, Parts 3 & 4, p. 601-637, 2003.

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

NODA, K., TSURU, T., HARUYAMA, S., The impedance characteristics of passive films on iron, **Corrosion Science**, v. 31, p. 673-678, 1990.

NOH, J. S., LAYCOCK, N. J., GAO, W., WELLS, D. B., Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel, **Corrosion Science**, v. 42, p. 2069-2084, 2000.

OECD (2004). OECD Guideline For the Testing of Chemicals. No. 487: in vitro micronucleus test. Disponível: www.oecd.org

OH, K.-T., KIM, K.-N., LEE, M., PARK, Y.-S., Corrosion wear of high molybdenum and nitrogen stainless steel for biomedical applications, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 4, p. B146-B153, 2002.

OKAMOTO, G., SHIBATA, T., Stability of passive stainless steel in relation to the potential of passivation treatment, **Corrosion Science**, v. 10, p. 371-378, 1970.

OLIVER, W. C., PHARR, G. M., A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using and sensing indentation experiments, **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1582, 1992.

OLSSON, C.-O. A., HERNSTROM, S. E., An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steel 254 SMO® tested in a ferric chloride solution, **Corrosion Science**, v. 36, p. 141, 1994.

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

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

PARANZINI, A. S., Caracterização superficial do aço inoxidável 316L eletropolido via técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica, **Dissertação de Mestrado**, Florianópolis, 2005.

PARK, J., KIM, D.-J., KIM, Y.-K., LEE, K.-H., LEE, K.-H., LEE, H., AHN, S., Improvement of the biocompatibility and mechanical properties of surgical tools with TiN coating by PACVD, **Thin Solid Films**, v. 435, p. 102-107, 2003.

PARRY, J. M., PARRY, E. M., The use of the in vitro micronucleus assay to detect and assess the aneugenic activity of chemicals, **Mutation Research**, v. 607, p. 5-8, 2006.

PASCHOAL, A. L., Avaliação da resistência à corrosão em meio fisiológico de metais revestidos com nitreto de titânio, **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, 1998.

PASCHOAL, A. L., VANÂNCIO, E. C., CANALE, L. C. F., SILVA, O. L., HUERTA-VILCA, D., MOTHEO, A. J., Metallic Biomaterials TiN-coated: corrosion analysis and biocompatibility, **Artificial Organs**, v. 27, n. 5, p. 461-464, 2003.

PAUSCHITZ, A., SCHALKO, J., KOCH, T., SITTNER, C. E., KVASNICA, S., ROY, M., Nanoindentation and AFM studies of PECVD DLC and reactively sputtered Ti containing carbon films, **Bulletin of Materials Science**, v. 26, n. 6, p. 585-591, 2003.

PELED, P., ITZHAK, D., The surface composition of sintered stainless steel containing noble alloying elements exposed to a H₂SO₄ environment, **Corrosion Science**, v. 32, n.1, p. 83-90, 1991.

PEREIRA, M. L., ABREU, A. M., SOUSA, J. P., CARVALHO, G. S., Chromium accumulation and ultrastructural changes in the mouse liver caused by stainless steel corrosion products, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 6, p. 523-527, 1995.

PÉREZ, F. J., HIERRO, M. P., GÓMEZ, C., MARTÍNEZ, L., VIGURI, P. G., Ion implantation as a surface modification technique to improve localised corrosion of different stainless steels, **Surface and Coatings Technology**, v. 151, p. 250-259, 2002.

PHELPS, J. B., GARRIOTT, M. L., HOFFMAN, W. P., A protocol for the in vitro micronucleus test. II. Contributions to the validation of a protocol suitable for regulatory submissions from an examination of 10 chemicals with different mechanisms of action and different levels of activity, **Mutation Research**, v. 521, p. 103-112, 2002.

PISCANEC, S., CIACCHI, L. C., VESSELLI, E., COMELLI, G., SBAIZERO, O., MERIANI, S., DE VITA, A., Bioactivity of TiN-coated titanium implants, **Acta Materialia**, v. 57, n. 5, p. 1237-1245, 2004.

POLCAR, T., NOVÁK, R., SIROKÝ, P., The tribological characteristics of TiCN coating at elevated temperature, **Wear**, v. 260, p. 40-49, 2006.

PRASAD, G. R., DANIELS, S., CAMERON, D. C., MCNAMARA, B. P., TULLY, E., O'KENNEDY, R., PECVD of biocompatible coatings on 316L stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 1031-1035, 2005.

PRECHT, W., LUNARSKA, E., CZYZNIEWSKI, A., PANCIELEJKO, M., WALKOWIAK, W., Corrosion resistance, structural and mechanical properties of PVD, TiC_xN_{1-x} coatings, **Vacuum**, v. 47, n. 6-8, p. 867-869, 1996.

PUCHI-CABRERA, E. S., MATINEZ, F., HERRERA, I., BERRÍOS, J. A., DIXIT, S., BHAT, D., **Surface and Coatings Technology**, v. 182, p. 276-286, 2004.

PURUSHOTHAM, K. P., WARD, L. P., BRACK, N., PIGRAM, P. J., EVANS, P., NOORMAN, H., MANORY, R. R., Tribological studies of Zr-implanted PVD TiN coatings deposited on stainless steel substrates, **Wear**, v. 254, p. 589-596, 2003.

QVARFORT, R., Some observations regarding the influence of molybdenum on the pitting corrosion resistance of stainless steels, **Corrosion Science**, v. 40, n.2/3, p. 215-223, 1998.

RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., LEMONS, J. E., Biomaterials Science, **Academic Press**, San Diego, USA, p. 1-50, 1996.

REISEL, A. D., SCHÜRER, C., IRMER, G., MÜLLER, E., Electrochemical corrosion behaviour of uncoated and DLC coated medical grade Co28Cr6Mo, **Surface and Coatings Technology**, v. 177-178, p. 830-837, 2004.

REUTER, S., WEßCAMP, B., BÜSCHER, R., FISCHER, A., BARDEN, B., LÖER, F., BUCK, V., Correlation of structural properties of commercial DLC coatings to

their tribological performance in biomedical applications, **Wear**, v. 261, n. 3-4, p. 419-425, 2006.

ROCHA, L. A., ARIZA, E., FERREIRA, J., VAZ, F., RIBEIRO, E., REBOUTA, L., ALVES, E., RAMOS, A. R., GOUDEAU, P. H., RIVIÈRE, J. P., Structural and corrosion behaviour of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films, **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 158-163, 2004.

RODIL, S. E., OLIVARES, R., ARZATE, H., MUHL, S., Properties of carbon films and their biocompatibility using in vitro tests, **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 931-937, 2001.

ROGERO, S. O., LUGAO, A. B.; IKEDA, T. I., CRUZ, A. S., Teste *in vitro* de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias, **Materials Research**, v. 6, p. 317-320, 2003.

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

ROSSI, S., FEDRIZZI, L., LEONE, M., SCARDI, P., MASSIANI, Y., (Ti, Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: wear-corrosion behaviour, **Thin Solid Films**, v. 350, p. 161-167, 1999.

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

SCHNEIDER, J. M., VOEVODIN, A., REBHOLZ, C., MATTHEWS, A., HOGG, J. H. C., LEWIS, D. B., IVES, M., **Surface and Coatings Technology**, v. 74-75, p. 312-319, 1995.

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

SEAH, K. H. W., CHEN, X., A comparison between the corrosion characteristics of 316 stainless steel, solid titanium and porous titanium, **Corrosion Science**, v. 34, n. 11, p. 1841-1851, 1993.

SENNA, L. F., ACHETE, C. A., HIRSCH, T., FREIRE JR., F. L., Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering, **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, p. 390-397, 1997.

SHEEJA, D., TAY, B. K., NUNG, L. N., Feasibility of diamond like carbon coatings for orthopaedic applications, **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 184-190, 2004.

SHEEJA, D., TAY, B. K., NUNG, L. N., Tribological characterization of surface modified UHMWPE against DLC-coated Co-Cr-Mo, **Surface and Coatings Technology**, v. 190, p. 231-237, 2005.

SHIEU, F. S., SUNG, Y. C., CHENG, L. H., HUANG, J. H., YU, G. P., Control of the corrosion resistance of TiN-coated AISI 304 stainless steel, **Corrosion Science**, v. 39, n. 5, p. 893-899, 1997.

SHIEU, F. S., DENG, M. J., LIN, S. H., Microstructure and corrosion resistance of a type 316L stainless steel, **Corrosion Science**, v. 40, n. 8, p. 1267-1279, 1998.

SHIH, C.-C., SHIH, C.-M., SU, Y.-Y., CHANG, M. -S., LIN, S.-J., Characterization of the thrombogenic potential of surface oxides on stainless steel for implant purposes, **Applied Surface Science**, v. 219, p. 347-362, 2003.

SHIH, C.-C., SHIH, C.-M., SU, Y.-Y., SU, L. H. J., CHANG, M.-S., LIN, S.-J., Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications, **Corrosion Science**, v. 46, n. 4, p. 795-806, 2004.

SILVERMAN, D. C., On ambiguities in modeling electrochemical impedance spectra using circuit analogues, **Corrosion**, v. 47, p. 87-88, 1991.

SIMÕES, A. M. P., FERREIRA, M. G. S., RONDOT, B., DA CUNHA BELO, M., Study of the passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 1, p. 82-87, 1990.

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

SIVAKUMAR, M., MUDALI, U. K., RAJESWARI, S., Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: pit-induced fatigue cracks, **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, p. 148-151, 1995.

SIVAKUMAR, M., MUDALI, U. K., RAJESWARI, S., Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: fatigue failure due to improper fixation of a compression bone plate, **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 142-145, 1994.

SIVAKUMAR, M., MUDALI, U. K., RAJESWARI, S., Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant device, **Steel Research**, v. 65, n. 2, p. 76-79, 1994.

SIVAKUMAR, M., RAJESWARI, S., Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: pit-induced stress corrosion cracking, ***Journal of Materials Science Letters***, v. 11, p. 1039-1042, 1992.

SKORIC, B., KAKAS, D., BIBIC, N., RAKITA, M., Microstructural studies of TiN coatings prepared by PVD and IBAD, ***Surface Science***, v. 566-568, p. 40-44, 2004.

SOUSA, S. R., BARBOSA, M. A., Electrochemistry of AISI stainless steel in calcium phosphate and protein solutions, ***Journal of Materials Science: Materials in Medicine***, v. 2, p. 19-26, 1991.

SOUTO, R. M., ALANYALI, H., Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings, ***Corrosion Science***, v. 42, p. 2201-2211, 2000.

STAFFOLANI, N., DAMIANI, F., LILLI, C., GUERRA, M., STAFFOLANI, N. J., BELCASTRO, S., LOCCI, P., Ion release from orthodontic appliances, ***Journal of Dentistry***, v. 27, p. 449-454, 1999.

STAROSVETSKI, D., GOTMAN, I., Corrosion behaviour of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy, ***Biomaterials***, v. 22, p. 1853-1859, 2001.

SUI, J.H., CAI, W., Mechanical and corrosion study of diamond-like carbon coating on NiTi alloys, ***Surface and Coatings Technology***, In press, 2006.

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, p. 753-760, 2004.

SUNDGREN, J.-E., BODÖ, P., LUNDSTRÖM, I., BERGGREN, A., HELLEM, S., Auger electron spectroscopic studies of stainless-steel implants, ***Journal of Biomedical Materials Research***, v. 19, p. 663-671, 1985.

SURVILIENE, S., BELLOZOR, S., KURTINAITIENE, M., SAFONOV, V. A., Protective properties of the chromium-titanium carbonitride composite coatings, ***Surface and Coatings Technology***, v. 176, p. 193-201, 2004.

SZALKOWSKA, E., MASALSKI, J., GLUSZEK, J., Electrochemical evaluation of protective properties of one-component SiO₂ and TiO₂ coatings by the sol-gel method, ***Materials Science***, v. 21, n. 4, p. 367-376, 2003.

TEOH, S. H., Fatigue of biomaterials: a review, ***International Journal of Fatigue***, v. 22, p. 825-837, 2000.

TAKADOUM, J., BENNANI, H. H., ALLOUARD, M., Friction and wear characteristics of TiN, TiCN and diamond-like carbon films, ***Surface and Coatings Technology***, v. 88, p. 232-238, 1996.

TERWAGNE, G., HODY, H., COLAUX, J., Structural and quantitative analysis of stainless steel coatings deposited by DC-magnetron sputtering in a reactive atmosphere, **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, p. 383-388, 2003.

THOMANN, U. I., UGGOWITZER, P. J., Wear-corrosion behaviour of biocompatible austenitic stainless steel, **Wear**, v. 239, p. 48-58, 2000.

TRACANA, R. B., PEREIRA, M. L., ABREU, A. M., SOUSA, J. P., CARVALHO, G. S., Stainless steel corrosion products cause alterations on mouse spleen cellular populations, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 6, p. 56-61, 1995.

TSUBOI, Y., ALBREKTSSON, T., SENNERBY, L., JOHANSSON, C., EKTESSABI, A. M., Characterization of thin films for biomedical applications using PIXE and RBS, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 353, p. 597-600, 1994.

TURKAN, U., OZTURK, O., EROGLU, A. E., Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16-17, p. 5020-5027, 2006.

TVERBERG, J. C., KERBER, S. J., Effect of nitric acid passivation on the surface composition of a mechanically polished 316L sanitary tube, **European Journal of Parenteral Sciences**, v. 3, n. 4, p. 117-124, 1998.

URBAN, R. M., JACOBS, J. J., GIOBERT, J. L., SKIPOR, A. K., HALLAB, N. J., MIKECZ, K. GLANT, T. T., MARSH, J. L., GALANTE, J. O., Corrosion products generated from mechanically assisted crevice corrosion of stainless steel orthopaedic implants, Stainless Steels for Medical and Surgical Applications, ASTM STP 1438, G. L. Winters and M. J. Nutt, Eds., **ASTM International, West Conshohocken**, PA, 2003.

VACANDIO, F., MASSIANI, Y., GERGAUD, P., THOMAS, O., Stress, porosity measurements and corrosion behaviour of AlN films deposited on steel substrates, **Thin Solid Films**, v. 359, p. 221-227, 2000.

VADIRAJ, A., KAMARAJ, M., Characterization of fretting-fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4538-4542, 2006.

VANCOILLE, E., CELIS, J. P., ROOS, J. R., Dry sliding wear of TiN based ternary PVD coatings, **Wear**, v. 165, p. 41-49, 1993.

VARGA, K., BARADLAI, P., BARNARD, W. O., MYBURG, G., HOLMES, P., POTGIETER, J. H., Comparative study of surface properties of austenitic stainless

steels in sulfuric and hydrochloric acid solutions, ***Electrochimica Acta***, v. 42, p. 25-35, 1997.

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, p. 275-289, 1999.

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

WAN, G. J., HUANG, N., LENG, Y. X., YANG, P., CHEN, J. Y., WANG, J., SUN, H., TiN and Ti-O/TiN films fabricated by PIII-D for enhancement of corrosion and wear resistance of Ti-6Al-4V, ***Surface and Coatings Technology***, v. 186, p. 136-140, 2004.

WANG, X. Y., WU, Y. S., ZHANG, L., YU, Z. Y., Atomic Force Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study on the passive film for type 316L stainless steel, ***Corrosion***, v. 57, n. 6, p. 540-546, 2001.

WILLIAMS, D. F. Review - Tissue-biomaterial interaction. ***Journal of Materials Science***, v. 22, p. 3421-3445, 1987.

WINDLER, M. MACDOUGALL, J. E., SCHENK, R., Investigation into wear-induced corrosion of orthopaedic implant materials, Stainless Steels for Medical and Surgical Applications, ASTM STP 1438, G. L. Winters and M. J. Nutt, Eds., ***ASTM International, West Conshohocken, PA***, 2003.

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, p. 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, p. 9-14, 1997.

YANG, W., NI, R.-C., HUA, H.-Z., The behavior of chromium and molybdenum in the propagation process of localized corrosion of steels, ***Corrosion Science***, v. 24, n. 8, p. 691-707, 1984.

YANG, D., LIU, C., LIU, X., QI, M., LIN, G., EIS diagnosis on the corrosion behavior of TiN coated NiTi surgical alloy, ***Current Applied Physics***, v. 5, p. 417-421, 2005.

YAO, Z., JIANG, Z., XIN, S., SUN, X., WU, X., Electrochemical impedance spectroscopy of ceramic coatings on Ti-6Al-4V by micro-plasma oxidation, ***Electrochimica Acta***, v. 50, p. 3273-3279, 2005.

YEON, S.-C., HUH, Y.-H., KIM, D.-I., HAHN, J.-H., KIM, G.-S., KIM, Y. H., Measurement of micro-tensile properties of hard coating material TiN, **Key Engineering Materials**, v. 270-273, p. 1113-1119, 2004.

YILBAS, B. S., SAHIN, A. Z., AHMAD, Z., ALEEM, B. J. A., A study of the corrosion properties of TiN coated and nitrided Ti-6Al-4V, **Corrosion Science**, v. 37, n. 10, p. 1627-1636, 1995.

ZABEL, D. D., BROWN, S. A., MERRITT, K., PAYER, J. H., AES analysis of stainless steel corroded in saline, in serum and in vitro, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 22, p. 31-44, 1988.

ZAIDI, H., DJAMAI, A., CHIN, K. J., MATHIA, T., Characterisation of DLC coating adherence by scratch testing, **Tribology International**, v. 39, p. 124-128, 2006.

ZENG, A., LIU, E., ANNERGREN, I. F., TAN, S. N., ZHANG, S., HING, P., GAO, J., EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films, **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 160-168, 2002.

ZENG, A., LIU, E., ZHANG, S., TAN, S. N., HING, P., ANNERGREN, I. F., GAO, J., Impedance study on electrochemical characteristics of sputtered DLC films, **Thin Solid Films**, v. 426, p. 258-264, 2003.

ZHANG, F., KRISHNASWAMY, S., FEI, D., REBINSKY, D. A., FENG, B., Ultrasonic characterization of mechanical properties of Cr- and W-doped diamond like carbon hard coatings, **Thin Solid Films**, v. 503, p. 250-258, 2006.

Referências eletrônicas

1. <http://www.ipen.br/scs/noticias/midia/2002/pbp04042002.htm>
2. <http://saude.terra.com.br/interna/0,,OI908417-EI1497,00.html>

APÊNDICE

Nas tabelas apresentadas a seguir são mostrados os valores obtidos com os ajustes dos circuitos elétricos equivalentes da seção 6.1, para cada uma das condições avaliadas no presente trabalho, apresentando os erros associados a cada parâmetro dos circuitos.

Aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento

Tabela 1. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento após 1 dia de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	107,6	0,29814	0,27708
CPE1-T	Free(±)	0,0001263	9,9174E-7	0,78523
CPE1-P	Fixed(X)	0,7	N/A	N/A
R2	Free(±)	5870	352,69	6,0083
CPE2-T	Free(±)	4,4805E-5	2,779E-7	0,62024
CPE2-P	Fixed(X)	0,923	N/A	N/A
R3	Free(±)	2,2505E6	2,3359E5	10,379
Chi-Squared:		0,00073808		
Weighted Sum of Squares:		0,055356		

Tabela 2. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento após 7 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	116,7	0,30853	0,26438
CPE1-T	Free(±)	0,00014717	1,2174E-6	0,82721
CPE1-P	Fixed(X)	0,6624	N/A	N/A
R2	Free(±)	6965	535,2	7,6841
CPE2-T	Free(±)	4,723E-5	3,2106E-7	0,67978
CPE2-P	Fixed(X)	0,88098	N/A	N/A
R3	Free(±)	2,7808E6	4,0148E5	14,438
Chi-Squared:		0,0005564		
Weighted Sum of Squares:		0,043956		

Tabela 3. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento após 14 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	91,14	0,23594	0,25888
CPE1-T	Free(±)	0,000122	9,6116E-7	0,78784
CPE1-P	Fixed(X)	0,71	N/A	N/A
R2	Free(±)	8397	514,2	6,1236
CPE2-T	Free(±)	5,043E-5	3,59E-7	0,71188
CPE2-P	Fixed(X)	0,9	N/A	N/A
R3	Free(±)	1,8949E6	1,9107E5	10,083
Chi-Squared:		0,00056495		
Weighted Sum of Squares:		0,043501		

Tabela 4. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento após 21 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	91,5	0,27106	0,29624
CPE1-T	Free(±)	9,401E-5	6,51E-7	0,69248
CPE1-P	Fixed(X)	0,73	N/A	N/A
R2	Free(±)	10734	544,99	5,0772
CPE2-T	Free(±)	5,3698E-5	4,2818E-7	0,79739
CPE2-P	Fixed(X)	0,93	N/A	N/A
R3	Free(±)	1,3346E6	1,0702E5	8,0189
Chi-Squared:		0,00076029		
Weighted Sum of Squares:		0,058542		

Tabela 5. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L sem tratamento de passivação e sem revestimento após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	103,3	0,4506	0,43621
CPE1-T	Free(±)	7,8328E-5	6,3259E-7	0,80762
CPE1-P	Fixed(X)	0,723	N/A	N/A
R2	Free(±)	17556	1399,8	7,9733
CPE2-T	Free(±)	6,733E-5	1,1998E-6	1,782
CPE2-P	Fixed(X)	0,976	N/A	N/A
R3	Free(±)	7,8351E5	1,0542E5	13,455
Chi-Squared:		0,0016246		
Weighted Sum of Squares:		0,12185		

Aço 316L passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos

Tabela 6. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos após 1 dia de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	71,11	0,48579	0,68315
CPE1-T	Free(±)	2,2538E-5	1,0584E-6	4,6961
CPE1-P	Fixed(X)	0,792	N/A	N/A
R2	Free(±)	51,98	1,4783	2,844
CPE2-T	Free(±)	2,7495E-5	1,1383E-7	0,414
CPE2-P	Fixed(X)	0,884	N/A	N/A
R3	Free(±)	1,7155E6	1,3641E5	7,9516
Chi-Squared:		0,0017919		
Weighted Sum of Squares:		0,14156		

Tabela 7. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos após 14 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	62,41	0,30491	0,48856
CPE1-T	Free(±)	9,5874E-5	3,4447E-6	3,5929
CPE1-P	Fixed(X)	0,68694	N/A	N/A
R2	Free(±)	48,1	1,106	2,2994
CPE2-T	Free(±)	8,0075E-5	2,6306E-7	0,32852
CPE2-P	Fixed(X)	0,82172	N/A	N/A
R3	Free(±)	3,3248E5	13071	3,9314
Chi-Squared:		0,00081773		
Weighted Sum of Squares:		0,062965		

Tabela 8. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L passivado em solução de HNO₃ 30%v a temperatura ambiente por 10 minutos após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	61,9	0,37975	0,61349
CPE1-T	Free(±)	1,2784E-5	3,9744E-7	3,1089
CPE1-P	Fixed(X)	0,8226	N/A	N/A
R2	Free(±)	94,09	4,803	5,1047
CPE2-T	Free(±)	1,7071E-5	3,7922E-7	2,2214
CPE2-P	Fixed(X)	0,845	N/A	N/A
R3	Free(±)	79335	741,18	0,93424
Chi-Squared:		0,0011217		
Weighted Sum of Squares:		0,088616		

Aço 316L passivado em solução de H₂SO₄ 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos

Tabela 9. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L passivado em solução de H₂SO₄ 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos após 1 dia de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	33,57	0,13033	0,38823
CPE1-T	Free(±)	0,00014536	6,5653E-7	0,45166
CPE1-P	Fixed(X)	0,61	N/A	N/A
R2	Free(±)	7001	437,51	6,2493
CPE2-T	Free(±)	5,4493E-5	3,543E-7	0,65018
CPE2-P	Fixed(X)	0,96	N/A	N/A
R3	Free(±)	9,4815E5	47260	4,9844
Chi-Squared:		0,00049096		
Weighted Sum of Squares:		0,037804		

Tabela 10. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L passivado em solução de H₂SO₄ 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos após 14 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	62,58	0,30327	0,48461
CPE1-T	Free(±)	0,00078996	1,2575E-5	1,5919
CPE1-P	Fixed(X)	0,39938	N/A	N/A
R2	Free(±)	434,2	31,295	7,2075
CPE2-T	Free(±)	3,4291E-5	9,8588E-8	0,2875
CPE2-P	Fixed(X)	0,8528	N/A	N/A
R3	Free(±)	3,1856E6	3,2436E5	10,182
Chi-Squared:		0,00039029		
Weighted Sum of Squares:		0,030833		

Tabela 11. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L passivado em solução de H₂SO₄ 15%v a temperatura ambiente por 10 minutos após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	55,09	0,33239	0,60336
CPE1-T	Free(±)	0,00043988	5,5022E-6	1,2508
CPE1-P	Fixed(X)	0,42304	N/A	N/A
R2	Free(±)	796	57,118	7,1756
CPE2-T	Free(±)	2,9522E-5	1,091E-7	0,36955
CPE2-P	Fixed(X)	0,84052	N/A	N/A
R3	Free(±)	1,7095E6	1,0175E5	5,952
Chi-Squared:		0,00047422		
Weighted Sum of Squares:		0,037463		

Aço 316L sem tratamento de passivação com revestimento de TiN

Tabela 12. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiN após 1 dia de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	72,87	0,77827	1,068
CPE 1-T	Free(±)	4,2563E-5	1,2536E-6	2,9453
CPE 1-P	Fixed(X)	0,72389	N/A	N/A
R 2	Free(±)	250,2	11,653	4,6575
CPE 2-T	Free(±)	4,2269E-5	1,1562E-6	2,7353
CPE 2-P	Fixed(X)	0,87468	N/A	N/A
R 3	Free(±)	3,6021E5	42575	11,819
Chi-Squared:		0,0046895		
Weighted Sum of Squares:		0,37047		

Tabela 13. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiN após 7 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	47,19	0,34004	0,72058
CPE1-T	Free(±)	6,3793E-6	4,5329E-7	7,1056
CPE1-P	Free(±)	0,73394	0,006817	0,92882
R2	Free(±)	260,3	6,4301	2,4703
W1-R	Free(+)	9845	290,83	2,9541
W1-T	Free(±)	3,875	0,25739	6,6423
W1-P	Fixed(X)	0,5	N/A	N/A
CPE2-T	Free(±)	8,7502E-5	1,3638E-6	1,5586
CPE2-P	Free(±)	0,89482	0,0058209	0,65051
R3	Free(±)	1,1824E5	2315,9	1,9586
Chi-Squared:		0,00019141		
Weighted Sum of Squares:		0,014356		

Tabela 14. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiN após 14 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	50,43	0,23871	0,47335
CPE1-T	Free(±)	3,5585E-6	1,8335E-8	0,51525
CPE1-P	Fixed(X)	0,78303	N/A	N/A
R2	Free(±)	765,6	8,3191	1,0866
W1-R	Free(+)	304	17,968	5,9105
W1-T	Free(±)	0,02212	0,0025756	11,644
W1-P	Fixed(X)	0,5	N/A	N/A
CPE2-T	Free(±)	4,9298E-5	1,8548E-7	0,37624
CPE2-P	Fixed(X)	0,66335	N/A	N/A
R3	Free(±)	5,8154E5	28111	4,8339
Chi-Squared:		0,00024072		
Weighted Sum of Squares:		0,018536		

Tabela 15. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiN após 21 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	50,84	0,25764	0,50677
CPE1-T	Free(±)	3,6405E-6	2,026E-8	0,55652
CPE1-P	Fixed(X)	0,78538	N/A	N/A
R2	Free(±)	801,6	9,8511	1,2289
W1-R	Free(+)	415,5	22,863	5,5025
W1-T	Free(±)	0,02647	0,0028098	10,615
W1-P	Fixed(X)	0,5	N/A	N/A
CPE2-T	Free(±)	4,9896E-5	2,193E-7	0,43951
CPE2-P	Fixed(X)	0,65519	N/A	N/A
R3	Free(±)	3,489E5	12023	3,446
Chi-Squared:		0,00028614		
Weighted Sum of Squares:		0,022033		

Tabela 16. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiN após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	52,38	0,23768	0,45376
CPE1-T	Free(±)	4,0015E-6	2,082E-8	0,5203
CPE1-P	Fixed(X)	0,78071	N/A	N/A
R2	Free(±)	853,8	10,654	1,2478
CPE2-T	Free(±)	2,2146E-5	4,7583E-7	2,1486
CPE2-P	Fixed(X)	0,72364	N/A	N/A
R3	Free(±)	3979	222,54	5,5929
CPE3-T	Free(±)	2,8632E-5	4,2601E-7	1,4879
CPE3-P	Fixed(X)	0,67006	N/A	N/A
R4	Free(±)	1,3592E5	2013,6	1,4815
Chi-Squared:		0,00023665		
Weighted Sum of Squares:		0,017749		

Aço 316L sem tratamento de passivação com revestimento de TiCN

Tabela 17. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiCN após 1 dia de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R ₁	Free(±)	36,92	0,16649	0,45095
CPE1-T	Free(±)	2,7342E-5	3,5836E-7	1,3107
CPE1-P	Fixed(X)	0,7833	N/A	N/A
R ₂	Free(±)	192,9	10,156	5,2649
CPE2-T	Free(±)	1,8822E-5	3,6064E-7	1,9161
CPE2-P	Fixed(X)	0,7854	N/A	N/A
R ₃	Free(±)	1,7863E5	6281,1	3,5163
CPE3-T	Free(±)	4,2688E-5	1,8103E-6	4,2408
CPE 3-P	Fixed(X)	0,96837	N/A	N/A
R ₄	Free(±)	7,208E5	1,3525E5	10,764
Chi-Squared:		0,00040215		
Weighted Sum of Squares:		0,029357		

Tabela 18. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiCN após 7 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R ₁	Free(±)	30,93	0,18488	0,59774
CPE1-T	Free(±)	3,0605E-5	4,8662E-7	1,59
CPE1-P	Fixed(X)	0,81	N/A	N/A
R ₂	Free(±)	163,5	8,6351	5,2814
CPE2-T	Free(±)	2,3333E-5	4,8635E-7	2,0844
CPE2-P	Fixed(X)	0,83	N/A	N/A
R ₃	Free(±)	1,8737E6	3,0719E5	16,395
Chi-Squared:		0,00096538		
Weighted Sum of Squares:		0,072403		

Tabela 19. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiCN após 14 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	40,51	0,13956	0,34451
CPE1-T	Free(±)	2,5831E-5	3,6301E-7	1,4053
CPE1-P	Fixed(X)	0,8294	N/A	N/A
R2	Free(±)	111	3,7433	3,3723
CPE2-T	Free(±)	3,367E-5	3,8195E-7	1,1344
CPE2-P	Fixed(X)	0,81599	N/A	N/A
R3	Free(±)	1,4384E5	1685,6	1,1719
Chi-Squared:		0,00046568		
Weighted Sum of Squares:		0,036789		

Tabela 20. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiCN após 21 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	42,77	0,14776	0,34548
CPE1-T	Free(±)	2,0515E-5	2,538E-7	1,2371
CPE1-P	Fixed(X)	0,82473	N/A	N/A
R2	Free(±)	149,7	5,183	3,4623
CPE2-T	Free(±)	2,7501E-5	2,7849E-7	1,0127
CPE2-P	Fixed(X)	0,79164	N/A	N/A
R3	Free(±)	2,0482E5	2699,5	1,318
Chi-Squared:		0,00041738		
Weighted Sum of Squares:		0,032973		

Tabela 21. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de TiCN após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	39,54	0,14622	0,3698
CPE1-T	Free(±)	1,9664E-5	2,7153E-7	1,3808
CPE1-P	Fixed(X)	0,8324	N/A	N/A
R2	Free(±)	127,5	4,9899	3,9136
CPE2-T	Free(±)	2,9277E-5	3,0632E-7	1,0463
CPE2-P	Fixed(X)	0,78348	N/A	N/A
R3	Free(±)	1,6825E5	2084,5	1,2389
Chi-Squared:		0,00046175		
Weighted Sum of Squares:		0,036478		

Aço 316L sem tratamento de passivação com revestimento de DLC

Tabela 22. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de DLC após 1 dia de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	54,48	0,24048	0,44141
CPE1-T	Free(±)	5,0472E-5	1,2606E-6	2,4976
CPE1-P	Fixed(X)	0,7727	N/A	N/A
R2	Free(±)	114	10,234	8,9772
CPE2-T	Free(±)	2,5762E-5	1,1784E-6	4,5742
CPE2-P	Fixed(X)	0,8086	N/A	N/A
R3	Free(±)	8,1331E5	77793	9,565
Chi-Squared:		0,00089756		
Weighted Sum of Squares:		0,070907		

Tabela 23. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de DLC após 7 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	53,37	0,16401	0,30731
CPE1-T	Free(±)	3,5169E-5	9,9627E-7	2,8328
CPE1-P	Fixed(X)	0,8	N/A	N/A
R2	Free(±)	48,36	2,8581	5,91
CPE2-T	Free(±)	5,2509E-5	1,04E-6	1,9806
CPE2-P	Fixed(X)	0,77	N/A	N/A
R3	Free(±)	1,1846E6	1,1905E5	10,05
Chi-Squared:		0,00035948		
Weighted Sum of Squares:		0,028399		

Tabela 24. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de DLC após 14 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	37,37	0,14445	0,38654
CPE1-T	Free(±)	4,6643E-5	7,1792E-7	1,5392
CPE1-P	Fixed(X)	0,74525	N/A	N/A
R2	Free(±)	96	2,999	3,124
CPE2-T	Free(±)	4,9777E-5	6,6117E-7	1,3283
CPE2-P	Fixed(X)	0,78407	N/A	N/A
R3	Free(±)	60023	1961,2	3,2674
CPE3-T	Free(±)	9,2731E-5	4,2667E-6	4,6012
CPE3-P	Fixed(X)	0,89	N/A	N/A
R4	Free(±)	1,7504E5	18448	10,539
Chi-Squared:		0,00041258		
Weighted Sum of Squares:		0,031768		

Tabela 25. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de DLC após 21 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	34,48	0,10789	0,31291
CPE1-T	Free(±)	7,2664E-5	9,2549E-7	1,2737
CPE1-P	Fixed(X)	0,71567	N/A	N/A
R2	Free(±)	89,88	2,4527	2,7289
CPE2-T	Free(±)	5,1344E-5	7,0251E-7	1,3682
CPE2-P	Fixed(X)	0,8021	N/A	N/A
R3	Free(±)	20469	557,25	2,7224
CPE3-T	Free(±)	9,6654E-5	2,2496E-6	2,3275
CPE3-P	Fixed(X)	0,76056	N/A	N/A
R4	Free(±)	1,38E5	8659,6	6,2751
Chi-Squared:		0,0002689		
Weighted Sum of Squares:		0,020705		

Tabela 26. Valores dos parâmetros ajustados para o aço 316L com revestimento de DLC após 28 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37°C.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	24,84	0,10079	0,40576
CPE1-T	Free(±)	5,7446E-5	1,1424E-6	1,9887
CPE1-P	Fixed(X)	0,76381	N/A	N/A
R2	Free(±)	43,35	1,4797	3,4134
CPE2-T	Free(±)	7,4217E-5	1,0575E-6	1,4249
CPE2-P	Fixed(X)	0,79042	N/A	N/A
R3	Free(±)	20361	707,14	3,473
CPE3-T	Free(±)	8,8159E-5	2,8218E-6	3,2008
CPE3-P	Fixed(X)	0,81226	N/A	N/A
R4	Free(±)	92914	4251,2	4,5754
Chi-Squared:		0,00042738		
Weighted Sum of Squares:		0,032908		