Universidade de São Paulo

Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO EM MEIO
FISIOLÓGICO
DE METAIS REVESTIDOS COM
NITRETO DE TITÂNIO**

André Luís Paschoal

Dissertação apresentada ao Curso de
Pós-graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Ciência Engenharia de Materiais.

ORIENTADORA: Prof^a Dr^a Luralice
de Campos Franceschini Canale

São Carlos
1998

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP**

P279a Paschoal, André Luís
Avaliação da resistência à corrosão em meio
fisiológico de metais revestidos com nitreto de
titânio / André Luís Paschoal. -- São Carlos,
1998.

Dissertação (Mestrado). -- Área Interunidades
em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC
e IFSC, Universidade de São Paulo, 1998.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Lauralice de Campos
Franceschini Canale.

1. Biomateriais metálicos. 2. Nitreto de
titânio. 3. Revestimento. I. Título.

Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ANDRÉ LUIS PASCHOAL APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO, EM 16/07/1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Profª. Dra. *Lauralice de Campos F. Canale* (SMT/EESC/USP)

Profª. Dra. *Olga Zazuco Higa* (IPEN-SP)

Prof. Dr. *José Pedro Andreeta* (FCM/IFSC/USP)

*“O mundo está nas mãos daqueles que têm
coragem de sonhar, e corre o risco de viver
seus sonhos. Cada qual com seu talento”*

Paulo Coelho

*Aos meus pais,
que sempre me apoiaram.*

Agradecimentos

A Professora Luralice de Campos Franceschini Canale, pela grande orientação fornecida para a elaboração dessa dissertação e por acreditar em mim.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela concessão da bolsa de estudo durante o período de preparo deste trabalho.

A Angélica Paula Grando, pelo apoio e incentivo durante este período.

Ao Dr. Orivaldo Lopes da Silva, Área Interunidades de Bioengenharia da USP de São Carlos, pela coorientação neste trabalho.

Ao Professor Artur de Jesus Motheo, do Instituto de Química da USP de São Carlos, que viabilizou os ensaios eletroquímicos .

Ao Doutorando Everaldo Carlos Venâncio, do Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da USP de São Carlos, pelo constante monitoramento nos momentos dos ensaios eletroquímicos.

Aos amigos funcionários do Departamento de Materiais da EESC/USP, Alberto Alexandre, Elieser, Elza, Eliete, João, Pedro, Silvano, e Regina e que sempre se mostraram solícitos.

Aos amigos professores e colegas do Departamento de Materiais da EESC/USP pela colaboração.

Ao Engenheiro Antônio Carlos Beato, da empresa Biomecânica Ind. e Com. Produtos Ortopédicos Ltda., de Jaú, pelo fornecimento das amostras e auxílio técnico.

A empresa Micrometal Ind. e Com. Ltda., de Piraju – SP, Pelo fornecimento da liga a base de Cobalto.

Ao Engenheiro Paulo Vencovsky, da empresa Brasimet Com. e Ind. S.A. de São Paulo, pela realização dos revestimentos nas amostras com nitreto de titânio pelo método de Evaporação.

Ao Prof. Dr. Luiz César Fontana, da Universidade do Estado de Santa Catarina, pela realização dos revestimentos nas amostras com nitreto de titânio pelo método de Magnetron Sputtering.

A Médica Veterinária Márcia Cristina de Sena Oliveira, da EMBRAPA de São Carlos, pelo fornecimento do soro bovino.

Ao Engenheiro Tomaz Puga Leivas e ao Tecnólogo César Augusto Martins Pereira, do Laboratório de Biomecânica LIM 41 do Instituto de Ortopedia e Traumatologia do HC – FMUSP de São Paulo, pelo auxílio nas pesquisas.

Ao companheiro Eduardo José Miola, pelo manuseio do equipamento de microscopia eletrônica.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos pela concessão do equipamento para realização das micrografias.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Biomateriais.....	2
2.1.1 Aços Inoxidáveis.....	4
2.1.1.1 Aços inoxidáveis Austeníticos.....	5
2.1.2 Titânio e Ligas de Titânio.....	7
2.1.3 Ligas de Base Cobalto.....	9
2.2 Revestimentos.....	12
2.2.1 Processos de Deposição.....	13
2.2.1.1. Evaporação (Vácuo).....	14
2.2.1.2 Magnetron Sputtering.....	16
2.3 Nitreto de titânio (TiN).....	18
2.3.1 Deposição Reativa do TiN.....	19
2.3.2 Aspectos Gerais do Revestimento de TiN em Próteses.....	20
2.4 Corrosão.....	21
2.4.1 Célula de Corrosão.....	22
2.4.2 Tendências Termodinâmicas.....	24
2.4.3 Velocidade ou Taxa de Corrosão – Cinética.....	26
2.4.4 Passividade.....	28
2.4.5 Destruição da Passividade.....	32
2.4.6 Corrosão por Pites.....	33
2.4.7 Corrosão por Frestas (Crevice Corrosion).....	34
2.4.8 Corrosão sob Tensão (Stress Corrosion) e Corrosão Conjugada a Fadiga (Corrosion Fatigue).....	36
2.4.9 Corrosão por “Fretting”.....	38
2.4.10 Corrosão Intergranular.....	38
2.4.11 Corrosão Galvânica.....	39

2.4.12 Resistência a Corrosão	41
2.4.12.1 Aço Inoxidável Austenítico.....	41
2.4.12.2 Titânio e Ligas de Titânio.....	41
2.4.12.3 Ligas de Base Cobalto.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1. Materiais usados como amostras.....	43
3.2. Preparação as amostras para metalografia.....	43
3.2.1. Método.....	43
3.3. Preparação da amostras para ensaios eletroquímicos.....	46
3.3.1. Origem das amostras.....	46
3.3.2 Processo de revestimento.....	53
3.3.2.1 Revestimento pelo método PVD por Evaporação.....	53
3.3.2.2 Revestimento pelo método PVD por Magnetron Sputtering.....	58
3.3.3. Montagem do eletrodo de trabalho (amostra).....	61
3.3.4. Procedimento dos ensaio eletroquímicos.....	64
4 RESULTADOS.....	69
4.1. Exame microestrutural dos biomateriais para revestimento.....	69
4.2 Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura de Amostras Revestidas.....	72
4.3 Curvas dos Ensaio Eletroquímicos.....	77
4.4 Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura Após os Ensaio Eletroquímicos.....	92
5 DISCUSSÕES.....	99
6 CONCLUSÕES.....	103
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema de sensibilização de aço inoxidável devido á precipitação de carbonetos de cromo - Silva e Mei (1988).....	7
FIGURA 2 – Desenho esquemático de uma endoprótese para substituição total de quadril (cabeça de fêmur).....	10
FIGURA 3 – Representação esquemática de evaporação a vácuo com aquecimento por filamento. (PVD EDUCATION GUIDE -1997).....	15
FIGURA 4 – Dispositivo típico que demonstra processo de deposição por evaporação incorporando um canhão de feixes eletrônicos como uma fonte de aquecimento para a evaporação. (ASM HANDBOOK – 1995).....	15
FIGURA 5 – Desenho esquemático dos componentes primários de um sistema usando o processo de deposição por sputter. (ASM HANDBOOK – 1995).....	16
FIGURA 6 – Cinética de partículas: (A) Sputtering convencional; (B) Magnetron sputtering. (FONTANA – 1995).....	18
FIGURA 7 – Estrutura esquemática do Nitreto de Titânio (TiN) (NITRIDE CERAMICS – 1997).....	19
FIGURA 8 – Esquema de possíveis revestimentos em próteses de quadril.....	21
FIGURA 9 – Esquema de circuito elétrico de um sistema de corrosão. - GENTIL, V. (1970).....	22
FIGURA 10 – Célula eletroquímica iniciada entre sítios anódicos e catódicos em uma superfície de ferro submetida a corrosão. - KRUGER, (1983).....	23
FIGURA 11 – Diagrama de equilíbrio potencial - pH (diagrama de Pourbaix) para o ferro - RAMANATHAN,L.V.	25
FIGURA 12 – Diagrama esquemático do dispositivo usado para determinar curvas de polarização para metais em solução eletrolítica. A , bateria; B , amostra; C , meio; D , contra-eletrodo; E , eletrodo de referência; F voltímetro de alta impedância; G , amperímetro. – KRUGER, J. (1983).....	26
FIGURA 13 – Esquema da curva de potencial E, versus o logaritmo da densidade da corrente, Log i, e curvas de polarização, produzidas quando a superfície do metal é medida tanto como um ânodo, quanto como um cátodo. Extrapolações das curvas anódicas e catódicas, linhas tracejadas,produto do diagrama de Evans dadas na FIGURA 14. - KRUGER, J., (1983).....	27

FIGURA 14 – Diagrama de Evans (produzido da extrapolação mostrada na FIGURA 13) ilustrando três meios no qual a taxa de corrosão pode ser principalmente controlada, o primeiro sob controle pelas reações no ânodo, o segundo pelas reações no cátodo e o terceiro por uma mistura de ambos E_{an} e E_{cat} são, respectivamente, o equilíbrio dos potenciais anódico e catódico. - KRUGER, J., (1983).....	28
FIGURA 15 – Representação de uma curva de polarização anódica para um sistema exibindo passividade. Três diferentes regiões de potencial são identificadas. E_{pp} é o potencial sobre o qual o sistema torna-se passivo e exibe a densidade de corrente de passivação primária, i_{pp} . - KRUGER, J., 1983).....	29
FIGURA 16 – Intersecção de três possíveis curvas de polarização catódica (linhas retas A, B e C) com uma curva de polarização anódica para um sistema capaz de exibir passividade. A taxa de corrosão depende da densidade de corrente junto a intersecção. A curva A produziu um sistema passivo, a curva B um sistema ativo e a curva C um sistema instável. - KRUGER, (1983).....	30
FIGURA 17 – Exemplos de sistemas com pite e sem pite, dependendo se E_x está sobre ou abaixo de E_p , o potencial crítico para pite. – KRUGER (1983)	31
FIGURA 18 – Curva corrente-tempo em teste de arranhão para amostras mantidas a potenciais acima de E_p (destruição) e abaixo de E_p (repassivação). (de Pessall, N., e Liu, C.: Electrochemical Acta 16(11): 1987, 1971 retirado de KRUGER, 1983).....	34
FIGURA 19 – Locais de formação de frestas estreitas (a) devido a geometria estrutural; (b) devido a depósito sobre a superfície. – RAMANATHAN.....	35
FIGURA 20 – Esquema representando o meio que desenvolve uma fresta como um resultado da existência de uma célula de corrosão consistindo de um ânodo formado em uma fenda e um cátodo fora da fenda. - Kruger, J.(1983).....	35
FIGURA 21 – Esquema de possíveis locais onde a corrosão por pite e por fresta podem atuar (na parte inferior da cabeça do parafuso) - DUMBLENTON,J.H & BLACK,J. (1975)	36
FIGURA 22 – Esquema indicando precipitados no contorno de grão e zona empobrecida no elemento de liga. – RAMANATHAN.....	39

FIGURA 23 – Comparação das taxas de corrosão construídas para titânio acoplado e não acoplado a platina. (Adaptado de Fontana, M.G. and Greene, N.D.: Corrosion Engineering. New York, 1967, MacGraw-Hill book Co. por KRUGER, J., 1983.)	40
FIGURA 24 – Desenho esquemático de embutimento de material para micrografia em resina.....	44
FIGURA 25 – Desenho esquemático de material já embutido e preparado para seqüência de polimentos.....	44
FIGURA 26 – Barras de aço inoxidável, titânio e liga de titânio.....	46
FIGURA 27 – Lixa rotativa n.º 180 - retirada de rebarbas de peças.....	47
FIGURA 28 – Lixa rotativa n.º 180 com sebo industrial para início de polimento.....	48
FIGURA 29 – Roda com fibra de sisal.....	48
FIGURA 30 – Polimento de uma cabeça de fêmur na roda com fibra de sisal.....	49
FIGURA 31 – Banho de eletrobrilho: Polieletro 3.....	49
FIGURA 32 – Equipamento para banho de eletrobrilho	50
FIGURA 33 – Polimento de peças de titânio no rebolo de feltro.....	51
FIGURA 34 – Peça jateada dentro da câmara de jato de areia.....	51
FIGURA 35 – Esquema do tratamento de limpeza de peças que serão submetidas a revestimento por TiN.....	53
FIGURA 36 – Aparelho utilizado para limpeza de materiais que serão submetidos ao revestimento de TiN (fotografia autorizada pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.).....	54
FIGURA 37 – Aparelho utilizado para limpeza de materiais que serão submetidos ao revestimento de TiN - detalhe do tanque de freon. (fotografia autorizada pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.).....	54
FIGURA 38 – Esquema do processo PVD - Deposição de TiN por evaporação - Aquecimento das peças a receberem o filme por bombardeamento elétrons – Esquema fornecido pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.....	55
FIGURA 39 – Esquema do processo PVD - Deposição de TiN por evaporação - Limpeza das peças a receberem o filme por bombardeamento de íons de argônio – Esquema fornecido pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.....	56

FIGURA 40 – Esquema do processo PVD - Deposição de TiN por evaporação - Revestimento das peças por TiN – Esquema fornecido pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.....	57
FIGURA 41 – Equipamento de revestimento de TiN pelo processo PVD por evaporação (fotografia autorizada pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.).....	57
FIGURA 42 - Esquema (A) e foto (B) da montagem experimental do sistema de deposição de filmes tipo <i>magnetron sputtering</i> , montado no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).....	58-59
FIGURA 43 - Esquema da montagem do sistema Triodo Magnetron Sputtering. Somente a presença da tela, próxima ao alvo, diferencia este sistema do sistema Diodo Magnetron Sputtering, segundo Fontana (1997).....	60
FIGURA 44 - Tela usada pelo sistema experimental Triodo Magnetron Sputtering.....	61
FIGURA 45 – Materiais usados para a confecção do dispositivo (eletrodo de trabalho) para o teste eletroquímico: tubo de PVC, amostra, fio de cobre e capilar de vidro.....	62
FIGURA 46 – Materiais usados para a confecção do eletrodo de trabalho para o teste eletroquímico: capilar de vidro, tubo de PVC, moldes confeccionados a partir do tubo de PVC, amostras e fios de cobre.	62
FIGURA 47 – Preparação do eletrodo de trabalho: amostra de biomaterial metálico unido ao fio de cobre por prata condutora (solda - prata).....	63
FIGURA 48 – Preparação do eletrodo de trabalho: molde de PVC.....	63
FIGURA 49 – Preparação do eletrodo de trabalho: Etapa de embutimento (colocação da resina).....	64
FIGURA 50 – Preparação do eletrodo de trabalho: Etapa de final.....	64
FIGURA 51 - Esquema da célula de corrosão utilizada.....	65
FIGURA 52 – A) Ilustração esquemática de um eletrodo de calomelano saturado comercial. Este eletrodo consiste de mercúrio em equilíbrio com Hg^{2+} , cuja atividade é determinada pela solubilidade de Hg_2Cl_2 (também conhecido como calomel). O mercúrio puro é coberto por Hg_2Cl_2 sólido, que é ligeiramente solúvel em KCl, o último preenchendo a célula e provendo o contato eletrolítico. (Ramanathan). B) Contra eletrodo de platina.....	65

FIGURA 53 - Ilustração da bomba termostática utilizada para manutenção de temperatura na célula de ensaio.....	66
FIGURA 54 - Potenciostato – Galvanostato da EG&G utilizado nos ensaios de corrosão.....	66
FIGURA 55 - Esquema do dispositivo utilizado para os ensaios de corrosão: 1- Contra-eletrodo (platina), 2 - Eletrodo de trabalho (amostras), 3 - Eletrodo de referência (calomelano saturado), 4 - Eletrólito (soro bovino 1:10), 5 - Potenciostato - Galvanostato (EG & G), 6- Microcomputador, 7- Impressora, 8 – Bomba termostática, 9 – célula..	67
FIGURA 56 - Sistema utilizado para o ensaio de corrosão.....	67
FIGURA 57 - Aço austenítico (F138). Estrutura composta por grãos maclados característicos da estrutura austenítica. Aumento: 160X Ataque: água régia.....	69
FIGURA 58 - Aço austenítico (F138). Mesma estrutura em maior aumento. Aumento: 400X. Ataque: água régia.....	70
FIGURA 59 - Titânio puro - Grau 2 (F 67). Microestrutura formada por fase alfa (fcc) com sinais de bandas de deformação indicando uma recristalização parcial. Aumento: 160 X. Ataque: reativo de Keller.....	70
FIGURA 60 - Ti - 6Al - 4V (F136). A estrutura consiste de beta transformada contendo alfa acicular. Esta região alfa é bem visível nos contornos de grão de beta. Aumento: 80 X. Ataque: reativo de Kroll.....	71
FIGURA 61 - Co - Cr - Mo (F 75). Estruturas dendríticas de alfa (fcc) características do estado bruto de fusão.. Aumento: 80 X. Ataque: reativo de Kalling ASTM 95.....	71
FIGURA 62 – Micrografia da espessura do filme de TiN pelo método Magnetron Sputtering. (MEV – x 800 – 12Kv).....	72
FIGURA 63 - Micrografia da espessura do filme de TiN com revestimento feito pelo método magnetron sputtering , em maior aumento. (MEV - x 1200 - 10Kv).....	72
FIGURA 64 - Detalhe do revestimento de TiN pelo processo de evaporação sobre um substrato de Ti-6Al-4V com superfície submetida a jateamento fino antes do depósito do filme (MEV - x 850 - 20KV).....	73

FIGURA 65 - Micrografia do filme de TiN depositado pelo método de evaporação sobre superfície rugosa (substrato: Ti-6Al-4V, MEV - x 1400 - 20KV).....	73
FIGURA 66 - Detalhes do filme de TiN depositado pelo método de evaporação sobre substrato de Ti-6Al-4V acompanhando o relevo de uma superfície rugosa. (MEV - x 2000 -10KV).....	74
FIGURA 67 - Detalhes do filme de TiN depositado pelo método de evaporação sobre substrato de Ti-6Al-4V acompanhando o relevo de uma superfície rugosa. (MEV - x2500- 10KV).....	74
FIGURA 68 - Micrografia mostrando o substrato de Ti e o revestimento de TiN, detalhando o acompanhamento do revestimento sobre superfície polida. (MEV – x1000 - 12KV).....	75
FIGURA 69 –Aspecto com maior aumento da micrografia anterior. (MEV - x3000 - 12KV).....	75
FIGURA 70 - Filme de TiN sobre substrato de Ti. Ataque químico destaca o filme e expõe o substrato (método de deposição: evaporação.- MEV - x1000 - 10KV).....	76
FIGURA 71 - Curvas das amostras de Aço Inoxidável F 138 sem revestimento	77
FIGURA 72 - Curvas das amostras de Aço Inoxidável F 138 com revestimento de TiN pelo método de Evaporação.....	78
FIGURA – 73 Curvas das amostras de Aço Inoxidável F 138 com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.....	78
FIGURA 74 - Curvas das amostras de Titânio puro grau 2 F 67 sem revestimento.....	79
FIGURA 75 - Curvas das amostras de Titânio puro grau 2 F 67 com revestimento de TiN pelo método de Evaporação.....	79
FIGURA 76 Curvas das amostras de Titânio puro grau 2 F 67 com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.....	80
FIGURA 77 - Curvas das amostras de da liga Ti – 6 Al – 4 V grau 5 F 136 sem revestimento.....	80
FIGURA 78 - Curvas das amostras da liga Ti – 6 Al – 4 V grau 5 F 136 com revestimento de TiN pelo método de Evaporação.....	81
FIGURA 79 - Curvas das amostras da liga Ti – 6 Al – 4 V grau 5 F 136 com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.....	81
FIGURA 80 - Curvas das amostras da liga Co – Cr - Mo F 75 sem revestimento	82

FIGURA 81 - Curvas das amostras da liga Co – Cr - Mo F 75 com revestimento de TiN pelo método de Evaporação.....	83
FIGURA 82 - Curvas das amostras da liga Co – Cr - Mo F 75 com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.....	83
FIGURA 83 - Comparação entre os diferentes tipos de materiais usados como amostra, sem revestimento de TiN	84
FIGURA 84 - Comparação entre os diferentes tipos de materiais usados como amostra, com revestimento de TiN pelo método de Evaporação.....	85
FIGURA 85 - Comparação entre os diferentes tipos de materiais usados como amostra, com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.....	86
FIGURA 86 - Comparação das curvas dos ensaios de corrosão para o Aço Inoxidável F 138 com e sem revestimento de TiN.....	87
FIGURA 87 - Comparação das curvas dos ensaios de corrosão para o Titânio comercialmente puro grau 2 F67 com e sem revestimento de TiN.....	87
FIGURA 88 - Comparação das curvas dos ensaios de corrosão para o Ti – 6Al – 4V grau 5 F 136 com e sem revestimento de TiN.....	88
FIGURA 89 - Comparação das curvas dos ensaios de corrosão para o Co – Cr – Mo F 75 com e sem revestimento de TiN.....	88
FIGURA 90 - Amostra de Aço Inoxidável F138 após ensaio de corrosão. Em detalhe, a forma de corrosão realizada através da formação de pites. (MEV – x 70 - 10KV).....	92
FIGURA 91 - Amostra de Aço Inoxidável F138 após ensaio de corrosão. Pite de corrosão em maior aumento. (MEV – x 800 - 10KV).....	93
FIGURA 92 - Revestimento de TiN pelo método de Evaporação após ensaio de corrosão. Os pontos indicam a formação dos pites de corrosão (substrato: F138 – MEV – x 200 – 10 KV).....	93
FIGURA 93 - Revestimento de TiN pelo método de Evaporação após ensaio de corrosão. Pites de corrosão em maior aumento. (substrato: F138 – MEV – x 1800 – 10 KV).....	94
FIGURA 94 - Revestimento de TiN pelo método de Evaporação após ensaio de corrosão. Pites de corrosão em maior aumento. (substrato: F138 – MEV – x 2000 – 10 KV).....	94

FIGURA 95 - Revestimento de TiN pelo método Magnetron Sputtering após ensaio de corrosão. Observe a dissolução do revestimento e a formação de pites no substrato (substrato: F138 – MEV – x 550 – 10KV).....	95
FIGURA 96 - Revestimento de TiN pelo método Magnetron Sputtering após ensaio de corrosão. Detalhe do pite de corrosão no substrato (substrato: F138 – MEV – x 2700 – 10KV).....	95
FIGURA 97 – Aço inoxidável ASTM F 138 após ensaio de corrosão. a) x100 e b) x1000 - substrato sem revestimento; c) x 250 e d) x1500 – substrato revestido pelo método PVD por Evaporação; e) x250 e f) x1500 – substrato revestido pelo método PVD por Magnetron Sputtering. As setas nas figuras a esquerda indicam a região ampliada nas figuras a direita.....	96
FIGURA 98 – Liga Cobalto – Cromo – Molibdênio ASTM F 75 após ensaio de corrosão. a) x200 - substrato sem revestimento; b) x 250 e c) x1500 – substrato revestido pelo método PVD por Evaporação; d) x250 e e) x1500 – substratos revestidos pelo método PVD por Magnetron Sputtering. As setas nas figuras a esquerda indicam a região ampliada nas figuras a direita.	97
FIGURA 99 – Titânio comercialmente puro Grau 2 ASTM F 67 após ensaio de corrosão. a) x250 - substrato sem revestimento; b) x 250 - substrato revestido. As setas nas figuras indicam impurezas na superfície, utilizadas como referência.....	98
FIGURA 100 – Ti – 6Al – 4V ASTM F 136 após ensaio de corrosão. a) x100 - substrato sem revestimento; b) x 250– substrato revestido. As setas nas figuras indicam impurezas na superfície, utilizadas como referência.....	100

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 – Requisitos de inclusão (ASTM F138 - 86)	5
TABELA 02 – Teor dos elementos químicos dos aços Inoxidáveis conforme norma ASTM F138 (316L) grau 1 e grau 2.....	6
TABELA 03 – Composição química do titânio puro grau 2 (F 67), liga Ti -6Al - 4V (F 1108) e liga Ti -6Al - 4V ELI (F 136), conforme DONACHIE (1989)..	9
TABELA 04 – Composição das ligas de base cobalto para implantes ortopédicos, conforme AMERICAN SOCIETY FOR METALS.....	10
TABELA 05 – Especificações mínimas das propriedades mecânicas de ligas de base cobalto usadas para implantes ortopédicos, conforme AMERICAN SOCIETY FOR METALS.....	12
TABELA 06 – Quantidade de amostras confeccionadas para os ensaios eletroquímicos.....	52
TABELA 07 - Resultados dos ensaios eletroquímicos : SR – sem revestimento, EV – evaporação, MS Magnetron Sputtering.....	89
TABELA 08 – Média dos parâmetros eletroquímicos dos ensaios de corrosão para o aço F 138.....	90
TABELA 09 – Média dos parâmetros eletroquímicos dos ensaios de corrosão para o Titânio puro grau 2 F 67.....	90
TABELA 10 – Média dos parâmetros eletroquímicos dos ensaios de corrosão para a liga Ti – 6Al – 4V grau 5 F 136.....	90
TABELA 11 – Média dos parâmetros eletroquímicos dos ensaios de corrosão para a liga Co – Cr – Mo F75	91
TABELA 12 – Comparação da taxa de corrosão entre as amostras sem revestimento....	91
TABELA 13 – Comparação da taxa de corrosão entre as amostras revestidas com TiN por Evaporação.....	91
TABELA 14 – Comparação da taxa de corrosão entre as amostras revestidas com TiN por Magnetron Sputtering.....	91
TABELA 15 – Resultados obtidos para análise de porcentagem do Cobalto, Cromo e Molibdênio da liga F 75 fornecida para confecção das amostras.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A / cm^2	- Densidade de Corrente – (Ampère / área)
ABNT	- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
AISI	- AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE
ASM	- AMERICAN SOCIETY FOR METALS
ASTM	- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
CVD	- Deposição Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition)
E_{corr}	- Potencial de Corrosão
E_p	- Potencial Crítico para Pite
E_{pp}	- Potencial de Passivação Primária
I_{corr}	- Densidade de Corrente de Corrosão
i_{pp}	- Densidade Crítica de Corrente para Passivação Primária
NBR	- NORMA BRASILEIRA REGISTRADA
pH	- Potencial de Hidrogênio
PMEC	- Peróxido de Metil-etil-cetona
PMMA	- Polimetilmetacrilato
PVD	- Deposição Física de Vapor (Physical Vapor Deposition)
SCC	- Corrosão sob Tensão (Stress Corrosion Craking)
TiN	Nitreto de Titânio
UHMWPE	- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene)

RESUMO

PASCHOAL, A. L., (1998). *Avaliação da resistência à corrosão em meio fisiológico de metais revestidos com nitreto de titânio*. São Carlos, 1998. 108 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Metais são bastante usados como materiais implantáveis, principalmente para dispositivos feitos na área de ortopedia. Há uma constante relação dos processos de corrosão nesse biomateriais com a agressividade do meio fisiológico. Usando quatro tipo de metais e ligas metálicas – titânio puro, liga de titânio, aço inoxidável de baixo carbono e liga de cobalto – o processo de corrosão foi estudado. Além disso, o desempenho desses materiais revestidos com nitreto de titânio foi avaliado. Dois processos de revestimento por PVD – evaporação e magnetron sputtering – foram executados, verificando a eficiência desses materiais em meio fisiológico - O melhor comportamento se deu para o revestimento obtido por evaporação. O mecanismo de corrosão predominante para as amostras foi indicado.

Palavras-chave: biomateriais metálicos; nitreto de titânio, revestimento

ABSTRACT

PASCHOAL, A. L., (1998). Evaluation of the resistance to the corrosion in physiologic environment of metals covered with titanium nitride. São Carlos, 1998. 108 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Metals are very much used as implantable materials mainly for the construction of devices orthopaedic area. There is a constant concern about the corrosion process in those metallic biomaterials due to the aggressiveness of the physiological environment. By using four types of metals and metallic alloys – pure titanium, titanium alloy, low carbon stainless steel and cobalt-chromium alloy – the corrosion process in physiologic environment has been studied. Also, the performance of such materials coated with titanium nitrate was evaluated. Two PVD coating methods – evaporation and magnetron sputtering – were performed, and the efficiency of those materials in physiologic medium was verified. The best behaviour was found by the evaporation coating method. The predominant corrosion mechanism for coated samples was suggested.

keyword: metallic biomaterials; titanium nitride, coating

1 – Introdução

Na especialidade de ortopedia, os materiais para reconstrução e fixação de partes ósseas vem se desenvolvendo muito nos últimos anos. A utilização de dispositivos como fios, hastes, placas, fixadores e parafusos em fraturas, assim como endopróteses de articulações, principalmente de quadril e joelho, tem proporcionado recuperações mais rápidas de pacientes e até mesmo evitado a perda de membros, situação essa que até pouco tempo seria inevitável dependendo a lesão ocorrida.

Só a empresa Biomecânica, que muito cooperou com esse trabalho, fornece anualmente ao mercado uma média de 3000 próteses de quadril, 360 próteses de joelho, 1200 placas de fixação interna 108000 parafusos, entre outras peças.

Com a intenção de proporcionar cada vez menos incomodo aos pacientes, têm-se desenvolvido materiais que, seguindo certos requisitos, tendem a ter mais resistência a corrosão, desgaste, tensões, etc., prolongando portanto a vida útil do dispositivo.

Os implantes confeccionados de metais ou ligas metálicas, quando dentro do organismo, sofrem com a agressividade dos fluídos corpóreos, mesmo sendo preparados para suportarem tais efeitos.

Com o intuito de tentar minimizar esses ataques, ultimamente tem-se usado de certos artifícios para a proteção desses materiais e, um desses artifícios, é a utilização de revestimentos de nitretos cerâmicos sobre a superfície dos substratos.

O nitreto de titânio (TiN) vem sendo muito utilizado como revestimento em implantes, devido algumas de suas propriedades.

O objetivo deste trabalho é, por meio de testes eletroquímicos, avaliar o desempenho quanto a corrosão em meio fisiológico, comparando os metais usados como substrato com e sem o revestimentos de TiN, que foi depositado por dois métodos diferentes de deposição física: o método por Evaporação e o método por “Magnetron Sputtering”

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomaterias

Segundo COHEN (1979), vários esforços foram feitos sobre o uso de dispositivos de metais para efeito de reparo de estruturas ósseas fraturadas durante o século XIX e também no século XX. Apesar disso, o desenvolvimento dos implantes ortopédicos foi restrito devido a um simples obstáculo: a falta de um metal que fosse bem tolerável ao tecido orgânico.

Desde a década de 40, vem ocorrendo uma grande expansão do uso de implantes metálicos em cirurgia ortopédica e o melhoramento feito em ligas metálicas para implantes foi o responsável por esse sucesso.

Os materiais para implantes devem satisfazer requisitos bem definidos para que o dispositivo possa ter um bom desempenho em determinada função e ter sucesso por longo período de tempo. Esses dispositivos devem ser, então altamente confiáveis.

Segundo a Conferência de Consenso da Sociedade Européia de Biomateriais (1986), a definição de Biomateriais se restringe a “um material não viável¹ utilizado em um dispositivo médico, com intenção de interagir com sistema biológicos”; da mesma forma, a conferência acima citada colocou como sendo biocompatibilidade “a capacidade de um material de funcionar com uma resposta apropriada do hospedeiro em uma aplicação específica.”

DUCHEYNE, P. & HASTINGS, G.W. (1984) citam que os biomateriais ortopédicos exigem requisitos para terem sucesso quando usados em implantes. Alguns dos principais requisitos são citados a seguir.

a) **Biocompatibilidade:** O termo biocompatibilidade envolve dois fenômenos associados na mesma situação: implante de materiais não podem ser afetados pelo meio fisiológico, e tecidos locais ou remotos e órgãos não podem sofrer danos pela presença desse material. Mas essa definição não inclui efeitos mecânicos ou geométricos. Estes requisitos são, na maioria das vezes fundamentais, a qualquer biomaterial que venha a estar dentro de uma interação com o meio fisiológico. Efeitos adversos nos materiais de implantes são, por exemplo, corrosão de implantes metálicos e cerâmicos ou degradação de polímeros pela solução salina do corpo. Os efeitos locais desfavoráveis são caracterizados por necroses ou resorção² do tecido, reações celulares desfavoráveis e ação de bactérias que podem causar

¹ Viabilidade está relacionada com a capacidade independente de viver.

² Ressorção – Perda de substância devido a causas fisiológicas ou patológicas; reabsorção

infecção. Possíveis reações sistêmicas, são hipersensibilidade, toxicidade e carcinogenicidade.

b) **Propriedades mecânicas:** As propriedades mecânicas devem se estudadas cuidadosamente, especialmente os implantes destinados a ortopedia; esses implantes possuem partes estruturais sujeitas a cargas de ciclo natural que podem ser altas, e também de valores variados. As propriedades mecânicas como escoamento, , ductilidade, módulo de elasticidade, limite de resistência a fadiga, etc. são algumas características importantes.

No caso de implantes cardiovasculares defeitos mecânicos como, por exemplo, de válvulas cardíacas, podem ser fatais ou podem levar o paciente a uma nova cirurgia.

c) **Baixo atrito e desgaste:** Um baixo atrito e desgaste também são características a serem observadas. Atualmente tem-se feito combinações de alguns materiais para serem utilizados em superfícies deslizantes (por exemplo no trabalho de um joelho artificial). Em articulações artificiais não é apropriada a utilização de partes que se atritam onde ambas são de metal. Nessas situações pequenas partículas que venham a se desprender da superfície da junta podem trazer reações teciduais interferindo com o desempenho total dessa junta.

d) **Dimensões apropriadas para o local de implante:** As dimensões do implante devem ser apropriadas; as próteses devem ser de tal forma que possam ser implantadas sem causarem danos impróprios. Por exemplo numa substituição de joelho, o implante deve ser feito de uma tal forma que um mínimo de tecido deva ser removido.

e) **Vida útil do dispositivo:** A vida útil de um implante é um fator muito importante. É necessário que o implante mantenha sua funcionalidade por um determinado período.. Funcionalidade, neste caso, pode ser definida, no caso de implantes permanentes, como o desempenho de uma função prevista sobre a vida útil total do paciente, ou até que a função tenha concluído o seu propósito, que ó o caso de fixadores internos que servem para dar sustentação em fraturas.

Conforme BOSCHI (1996), menciona que os maiores atributos dados a um material utilizado em implantes ortopédicos são funcionalidade do biomaterial e biocompatibilidade. A funcionalidade do biomaterial está relacionada ao conjunto de propriedades que dá a um determinado dispositivo a capacidade de desempenhar uma função desejada semelhante ao qual está substituindo.

f) **Possibilidade de esterilização:** Os materiais destinado a implantes podem ser esterilizados de várias formas, incluindo os métodos por autoclave (entre 120 e 140°C), radiação gama e óxido de etileno. Dependendo do material, um desses métodos pode ser usado, tomando-se o cuidado de não usar aquele que venha a afetar as propriedades do material.

Atualmente, somente uns poucos materiais cerâmicos, poliméricos, metálicos e compósitos satisfazem simultaneamente estes requisitos.

Na especialidade de ortopedia, a grande maioria dos implantes metálicos são feitos de aço inoxidável tipo 316L (ASTM F138), ligas Co - Cr - Mo (ASTM F75, F799), Co - Ni - Cr - Mo (ASTM F562), titânio puro e Ti - 6Al - 4V (ASTM F67 e F 136). São esses metais usados como base neste trabalho.

2.1.1 Aços inoxidáveis

Conforme SILVA E MEI (1988)., os aços inoxidáveis caracterizam-se por uma resistência a corrosão superior à dos outros aços, porém sua denominação não é totalmente correta, pois esses aços são passíveis de oxidação em determinadas circunstâncias, embora sejam resistentes a uma ampla variedade de meios. A expressão, contudo, é mantida por tradição.

Mencionam ainda que a resistência à corrosão e oxidação destes aços é devida a adição de cromo em sua composição química. Os aços que possuem teores acima de 12 % são os denominados aços inoxidáveis.

SOARES (1980) descreve que o princípio pelo qual esses tipos de aços se tornam resistentes a corrosão na maioria dos meios, é obtido pela propriedade que o cromo apresenta em formar, na presença de oxigênio, um filme muito delgado (chegando muitas vezes a espessura de uma molécula) de óxido de cromo, que é caracterizado pela alta resistência aos ataques da maioria dos agentes químicos, sendo muito aderente e impermeável.

Há ainda uma outra teoria, citado em AÇOS VILLARES S.A., que afirma que a camada é formada por oxigênio adsorvido.

Sendo uma ou outra teoria, o que está fora de dúvida é que para apresentarem essas característica de resistência a corrosão e oxidação, os aços inoxidáveis precisam estar em contato constante com o oxigênio ou agente oxidante.

Como descrito por SILVA E MEI (1988), os aços inoxidáveis podem ser agrupados em três classes, conforme sua estrutura metalográfica e propriedades:

Aços inoxidáveis ferríticos;

Aços inoxidáveis martensíticos;

Aços inoxidáveis austeníticos.

Há ainda os de estrutura mista.

Dentre os diversos aços inoxidáveis disponíveis, abordaremos neste trabalho apenas os aços inoxidáveis austeníticos, que como o próprio nome sugere, têm uma estrutura predominantemente austenítica e é o mais amplamente usado como material para confecção de dispositivos destinados a implantes ortopédicos.

2.1.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

A austenita é uma estrutura cúbica de face centrada, não magnética e, nos aços inoxidáveis, pode ser mantida a temperatura ambiente pela adição de elementos de liga apropriados.

LULA (1989) confirma que o elemento de liga mais comum, que estabiliza a austenita, é o níquel. Por esta razão, o tradicional aço inoxidável austenítico tem uma composição que contém cromo suficiente para oferecer resistência a corrosão junto com o níquel para garantir a estabilidade da austenita a temperatura ambiente e abaixo dela. A composição básica do aço austenítico é: 18% de cromo, 8% de níquel. Estes valores podem ainda ser aumentados para melhorar a resistência à corrosão. Outros elementos podem ser adicionados para acentuar ainda mais a resistência à corrosão (o mais comum é o molibdênio).

Estes aços são bastante utilizados para a confecção de artefatos de implantes em ortopedia. Naturalmente, as características de resistência a corrosão merecem um controle especial. Para estas aplicações, estes tipos de aços devem apresentar os seguintes requisitos metalúrgicos, apresentados na norma ASTM F 138 - 86.

1 - A estrutura do material deverá ser totalmente austenítica, não contendo regiões de ferrita livre quando examinadas metalograficamente em aumento de 100x.

2 - O material de implante não deverá ter teores de inclusão acima que os mostrados na TABELA 01.

3 - O tamanho do grão deverá ser igual ou menor que 5, de acordo com NBR 6000/80

TABELA 01- requisitos de inclusão (ASTM F138 - 86)

Tipo de inclusão	A (sulfeto)	B (alumina)	C (silicato)	D (óxidos globulares)
Fino	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
Grosso	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%

Os aços austeníticos mais bem toleráveis para implantes ortopédicos são AISI 316 e AISI F138 grau 1 e grau 2, com composições especificadas na TABELA 02 abaixo.

TABELA 02 -Teor dos elementos químicos dos aços inoxidáveis conforme norma ASTM F138 (316L) grau 1 e grau 2.

Elemento	Composição (%) - ASTM F 138	
	grau 1	grau 2
Carbono	0,08 máx.	0,03 máx.
Manganês	2,00 máx.	2,00 máx.
Fósforo	0,025 máx.	0,025 máx.
Enxofre	0,010 máx.	0,010 máx.
Silício	1,00 máx.	1,00 máx.
Cromo	17,00 - 19,00	17,00 - 19,00
Níquel	13,00 - 15,50	13,00 - 15,50
Molibdênio	2,00 - 3,00	2,00 - 3,00
Nitrogênio	0,10 máx.	0,10 máx.
Cobre	0,50 máx.	0,50 máx.

Estes materiais tem um comportamento conhecido quanto a sua biocompatibilidade, sendo sua resposta previsível quanto ao uso prolongado dentro do corpo humano. Quando ocorrem aquecimentos prolongados na faixa 425° a 815° pode ocorrer a precipitação de carbonetos (Cr_{23}C_6) em contornos de grão. Com isso, as regiões vizinhas ao carboneto ficam com a concentração de Cr abaixo dos 12% mínimos necessários a inoxidabilidade do aço, e portanto, susceptíveis de sofrerem corrosão intergranular (FIGURA 01). A este fenômeno dá-se o nome de sensitização, que deve ser evitada. Uma forma de evitá-la é através da diminuição de carbono na liga, o que é feito nos aços inoxidáveis mostrados na tabela 2. Segundo SILVA E MEI (1988) outra forma de evitar a sensitização é elevar a temperatura na faixa de 1040° - 1150 °C para dissolver os carbonetos, seguido de um resfriamento rápido para evitar uma nova precipitação.

O uso do aço inoxidável austenítico grau 2 (ultra baixo carbono) fornece uma maior garantia quanto a susceptibilidade a corrosão intergranular e portanto, é recomendado para uso na confecção de implantes permanentes.

FIGURA 01 – Esquema de sensibilização de aço inoxidável devido á precipitação de carbonetos de cromo - SILVA E MEI (1988).

2.1.2 Titânio e ligas de titânio

Conforme FUNDIÇÃO & SERVIÇOS (1996), o titânio é particularmente adequado para o trabalho em ambientes corrosivos ou para aplicações em que sejam fundamentais o seu baixo peso. Possui alta relação resistência-peso e propriedades não-magnéticas. Devido a natureza altamente reativa do titânio na presença de oxigênio, a fundição deve ser conduzida em fornos a vácuo.

Aplicadas já há bastante tempo na aeronáutica militar, as ligas de titânio atualmente resolvem problemas de equipamentos em diversas outras áreas, como em implantes cirúrgicos e em componentes dos equipamentos navais e químicos, além de corpos de compressores e válvulas.

O titânio pode apresentar dois tipos de formação cristalina. O primeiro é chamado alfa e tem um reticulado cristalino hexagonal compacto; o segundo é denominado beta, com um reticulado cristalino cúbico de corpo centrado.

No titânio puro a fase alfa é estável.

Os elementos de liga são adicionados ao titânio puro e tendem a alterar tanto a temperatura na qual ocorre a transformação de fase como a quantidade presente de cada fase.

As adições de liga ao titânio, com exceção do estanho e zircônio, tendem a estabilizar a fase alfa ou a beta. Os elementos chamados de estabilizadores de alfa

estabilizam esta fase nas temperaturas mais altas, enquanto os de beta estabilizam a fase beta nas temperaturas mais baixas

Há três tipos estruturais de ligas de titânio:

a) Ligas Alfa: não são tratáveis e geralmente são soldáveis, sua resistência varia de baixa a média, tem boa tenacidade ao entalhe, boa ductilidade e possui excelentes propriedades mecânicas nas temperaturas criogênicas. As ligas mais altamente ligadas, alfa e próximas a alfa, oferecem ótima resistência à fluência em altas temperaturas, assim como resistência à oxidação.

b) Ligas alfa-beta: são soldáveis e tratáveis termicamente, com níveis de resistência variando entre médio e alto. São adequadas para conformação a quente, mas sua resistência à fluência em altas temperaturas não é tão boa quanto as das ligas alfa.

c) Ligas beta ou próximas de beta: respondem bem a tratamentos térmicos, geralmente são soldáveis e possuem altas resistências à fluência a médias temperaturas. De excelente conformabilidade quando tratadas por solubilização, as ligas tipo beta apresentam uma boa combinação de propriedades para aplicação em chapas, seções grossas, elementos de fixação e molas.

De uma forma geral, a resposta das ligas de titânio ao tratamento térmico é muito complexa e é uma função da composição química do metal.

O titânio possui grande resistência à corrosão, superando, a este respeito, o aço inoxidável.

Essa resistência deve-se à formação, na superfície do metal, de uma película compacta protetora (TiO_2). Se esta película não for dissolvida no meio ambiente, pode-se considerar o titânio, contido nela, de uma resistência absoluta à corrosão. Por exemplo, a água do mar, para dissolver uma camada de titânio de espessura igual à de uma folha de papel, necessita de 4000 anos. Contudo, se a película de óxido de titânio for solúvel em um dado meio, o emprego do titânio neste meio não é admissível. Os ácidos hidrofúrico, clorídrico, sulfúrico e ortofosfórico, os ácidos oxálico e acético são exemplos disso.

A composição Ti - 6Al - 4V é de uma liga alfa-beta e é, geralmente, a mais usada (45%) sendo seguida pelo titânio puro (30%) e pelas outras ligas (25%).

Nos implantes cirúrgicos, o titânio puro e a liga Ti - 6Al - 4V são as mais empregadas. Para estas aplicações, as normas técnicas ASTM F 67, F 1108 e F 136 especificam as seguintes composições dadas na TABELA 03.

TABELA 03 - Composição química do titânio puro grau 2 (F 67), liga Ti -6Al - 4V (F 1108) e liga Ti -6Al - 4V ELI (F 136), conforme DONACHIE (1989)

Designação	Limite de impureza, % em peso					Composição Nominal, % em peso				
	N (máx.)	C (máx.)	H (máx.)	Fe (máx.)	O (máx.)	Al	Sn	Zr	Mo	V
Ti puro Grau 2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	-	-	-	-	-
Ti - 6Al - 4V	0,05	0,10	0,0125	0,30	0,20	6,0	-	-	-	4,0
Ti - 6Al - 4V ELI	0,05	0,08	0,0125	0,25	0,13	6,0	-	-	-	4,0

Apesar de muito empregadas como biomateriais, estudos realizados por SEMLITSCH (1992) têm mostrado certa toxicidade neurológica associada ao alumínio e vanádio na liga Ti - 6Al - 4V.

Atualmente tem-se estudado a substituição, nesta composição, de V por Nb, resultando na liga Ti - 6Al - 7Nb, com a expectativa de menor toxicidade.

2.1.3 Ligas de Base Cobalto

O uso de ligas base cobalto como implantes ortopédicos data de 1924, quando a liga *Stellite* foi implantada em cães por Zierold (1924). Venable, & Stuck (1938) implantaram parafusos de Co-Cr em ossos de animais em 1937 e observaram resultados positivos neste e em experimentos subsequentes.

Conforme citação de AUTRANE (1957), Dr. Smith Petersen implantou matrizes de uma liga a base de cobalto (*Vitalium*) em humanos no ano de 1938. Estas matrizes foram basicamente um revestimento colocado sobre a cabeça de fêmur para reduzir a dor e aumentar a mobilidade.

Segundo MEARS (1979), coberturas de ligas fundidas a base de cobalto foram subsequentemente usadas para endopróteses em 1950.

Uma endoprótese de quadril consiste basicamente de uma grande esfera que substitui a cabeça femoral ligada a uma haste que se estende para dentro do canal intramedular do fêmur e de um soquete de polímero, geralmente confeccionado de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), colocado dentro do acetábulo.

A haste é muitas vezes presa no local por polimetilmetacrilato (PMMA) que atua como cimento entre o osso e a haste. Esta esfera e soquete convenientemente substituídos devido a uma doença de articulação, por exemplo, fornecem mobilidade e aliviam dor. Este tipo de dispositivo é mostrados na FIGURA 02.

FIGURA 02 - Desenho esquemático de uma endoprótese para substituição total de quadril (cabeça de fêmur).

As endopróteses são muito usadas hoje em dia, sendo grande parte delas confeccionadas de ligas à base de cobalto.

Estas ligas apresentam excelente resistência à corrosão e ao desgaste. Essa boa resistência ao desgaste, fadiga e biocompatibilidade da liga de base cobalto tem induzido seu uso em implantes ortopédicos. São amplamente usados na fabricação de vários dispositivos que são cirurgicamente implantados no corpo, tanto na área ortopédica, quanto na área odontológica.

As ligas de base cobalto mais comumente usadas para implantes seguem os requisitos da ASTM F 75, F799 ou F562. As normas F75 e F799 descrevem requisitos para a liga Co - Cr - Mo, enquanto que o norma F562 descreve os requisitos para a liga Co - Cr - Ni - Mo. As composições são listadas na TABELA 04.

TABELA 04 - Composição das ligas de base cobalto para implantes ortopédicos, conforme AMERICAN SOCIETY FOR METALS

Liga	ASTM	Composição, % (a)											
		C	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si	Ti
Co - Cr - Mo	F 75	0,35	bal	27-30	0,75	1,0	5 - 7	...	1,0	...	...	1,0	...
Co - Cr - Mo termomecanicamente processado	F799	0,35	bal	26-30	1,5	1,0	5 - 7	0,25	1,0	...	...	1,0	...
Co - Ni - Cr - Mo	F562	0,025	bal	19-21	1,0	0,15	9-10.5	...	³³⁻³⁷	0,015	0,01	0,15	1,0

(a) Valores máximos, a não ser que os limites sejam fornecidos.

A liga Co - Ni - Cr - Mo (MP35N) também está sendo usada com sucesso como material para implante. Esta liga pode ter sua resistência aumentada pelo trabalho de endurecimento e por uma reação de precipitação. A liga foi amplamente usada nos anos 70 e início dos anos 80 mas, recentemente, esta popularidade nos EUA tem caído. Isto tem acontecido devido a preocupação com a liberação do níquel pela liga, que causa reações de sensibilidade em alguns pacientes.

O mais recente desenvolvimento em implantes totais de quadril é a aplicação de revestimento poroso em certas regiões de implante. O revestimento poroso pode ser usado, ou para aumentar a fixação com o cimento PMMA, ou para fornecer locais para que o osso ou tecido fibroso possam crescer. Neste último caso, o cimento não é usado; isto elimina o potencial de colapso do cimento por um longo período de tempo.

Embora esta técnica venha sendo usada, WOODMAM et.al. (1984) e JONES & HUGERFORD (1987) citam algumas controvérsias a respeito da biocompatibilidade desse revestimento poroso em implantes a base de cobalto, devido a maior área superficial em contato entre a camada porosa e o osso. Contudo, nos implantes tradicionais cimentados pode haver um maior potencial de soltura de íons metálicos (especialmente Cr e Ni) que migram para dentro dos tecidos adjacentes.

Assim, a resistência à corrosão é um dos aspectos chave da biocompatibilidade do metal. A resistência à corrosão de todos os metais implantáveis depende da formação do filme passivo. Nestas ligas, o filme formado é o Cr_2O_3 .

Além da corrosão, a resistência ao desgaste é uma outra propriedade importante por causa das juntas artificiais estarem sujeitas a milhões de ciclos durante sua vida útil.

As ligas Co - Cr - Mo geralmente mostram um desgaste muito baixo, sendo bastante indicadas para estas aplicações.

As propriedades mecânicas das ligas de base cobalto dependem de sua história de processamento. As propriedades relativas a tração requeridas pela especificação da ASTM para fundidos e forjados de ligas de base cobalto são mostrados na TABELA 05.

TABELA 05 - Especificações mínimas das propriedades mecânicas de ligas de base cobalto usadas para implantes ortopédicos, conforme AMERICAN SOCIETY FOR METALS

Designação da liga	Resistência a Tração		Resistência a Compressão, 0,2% compensado		Alongamento	Redução de área
	Mpa	ksi	Mpa	ksi	%	%
F 75	655	95	450	65	8	8
F 799	1172	170	827	120	12	12
F 562 Solução Recozida (a)	793-1000	115-145	241-448	35-65	50	65
Trabalhada a frio e envelhecida (b)	1793 min	260 min	1586min	230min	8	35

a) Recozido 1 a 2 horas a $1050 \pm 15^{\circ}\text{C}$ ($1925 \pm 25^{\circ}\text{F}$), resfriado ao ar, acabado em água.

b) Trabalhada a frio 53%, envelhecido 4 horas a $\pm 600^{\circ}\text{C}$ e resfriado ao ar.

2.2 Revestimentos

Segundo FONTANA (1995), uma das técnicas mais utilizadas para se conseguir mudar as propriedades superficiais de uma peça ou componente mecânico, sem alterar o substrato, é a deposição de filmes sobre tais peças. NITRITE CERAMICS (1997) cita que os Nitretos Cerâmicos são materiais que combinam a elevada dureza das cerâmicas com alta estabilidade térmica e mecânica, fazendo deles materiais adequados a aplicações específicas, como por exemplo revestimento de ferramentas de corte, elementos resistentes ao desgaste e componentes estruturais para altas temperaturas. O Nitreto de Titânio (TiN) tem recebido maior atenção que outros nitretos, tais como o Nitreto de Cromo (CrN), o Nitreto de Titânio – Alumínio (TiN-Al) e o Carbonitreto de Titânio (TiN-C), e tem sido comercializado com sucesso como revestimento para uma grande série de materiais.

A EMPRESA BRASIMET (1997) explica que para uma peça ser submetida a esses tipos de revestimentos ela deve ter uma série de requisitos preliminares, como por exemplo:

- O material deve ser condutor elétrico e suportar a temperatura de revestimento sem perder a dureza.
- A peça deve, em princípio, suportar os esforços de utilização sem o revestimento, ou seja, possuir composição química compatível com a aplicação e também ser submetida ao tratamento térmico adequado.
- Em termos de acabamento superficial, uma rugosidade excessiva prejudica o desempenho da camada, pois o revestimento pode quebrar nos picos expondo o material base. Assim, o material deverá sofrer uma retífica ou retífica associada a polimento, antes de receber o revestimento.
- No que se diz respeito a limpeza e condições superficiais, impurezas e resíduos superficiais comprometem a adesão da camada. As peças devem apresentar superfícies

isentas de : regiões oxidadas, tratamentos superficiais (oxidação preta, fosfatização, nitretação em banho de sal, etc.), revestimentos galvânicos (cromo duro, zincagem, etc.), resíduos de cola e pintura, marcas coloridas, etc.

- As peças não podem apresentar rebarbas, pois estas quebram com facilidade após o revestimento, expondo assim o material base.

- No caso de peças que necessitem de polimento, é importante que se usem pastas solúveis em água ou álcool.

Embora este tipo de revestimento já venha sendo feito em diversos tipos de peças para implantes ortopédicos, a sua utilização é bem pequena, constituindo exceção dentro desse universo.

É propósito do presente trabalho a análise da resistência a corrosão do revestimento de TiN obtido por diferentes métodos de deposição por PVD (Deposição Física de Vapor): a técnica de Evaporação e a técnica por Magnetron Sputtering. Esse revestimento será feito tendo como substrato os biomateriais metálicos já citados, objetivando-se ainda um maior conhecimento desse tipo de revestimento em implantes e o melhor método de aplicação entre esses citados.

2.2.1 Processos de Deposição

O ASM HANDBOOK (1995) mostra que os processos de deposição por vapor podem ser, no geral, divididos em dois tipos:

a) - Deposição Física de Vapor (PVD - Physical Vapor Deposition), que é o processo no qual se requer a criação de material vaporizado, obtido por meio de evaporação, sputtering (que é a desintegração do cátodo) ou ablação por laser (arrancamento a força), e sua subsequente condensação sobre um substrato para a formação de um filme.

b) - Deposição Química de Vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition), que é o processo geralmente definido como a deposição de um filme fino sólido que inicialmente está numa fase vapor (comumente) sobre um substrato geralmente aquecido (como resultado de numerosas reações químicas.)

De um modo geral, o processo CVD tem vantagens sobre o processo PVD no que se diz respeito a potência de cobertura, enquanto que o processo PVD tem taxas de deposição mais elevadas que nos processos CVD.

Para um melhor entendimento, pode-se colocar os vários processos de deposição de vapor em três etapas:

Etapa 1 - Criação de fase vapor da espécie - um material pode ser colocado na fase vapor por evaporação, sputtering, ablação por laser, eletrólitos, plasma pulverizado, gases, vapores e assim por diante.

Etapa 2 - Transporte da fonte para o substrato - as espécies vaporizadas são transportadas de sua fonte para o substrato com ou sem colisão entre átomos e moléculas. Durante o transporte, algumas espécies vaporizadas podem ser ionizadas pela criação de um plasma.

Etapa 3 - Crescimento do filme sobre o substrato - este processo envolve a condensação do espécime vaporizado sobre o substrato e subsequente formação do filme pelo processo de nucleação e crescimento. Esses processos podem ser fortemente influenciados pelo bombardeamento do filme crescente por espécies iônicas, resultando em uma mudança na microestrutura, composição, impurezas e tensão residual.

O grau de controle independente desses três passos determinam a versatilidade ou flexibilidade do processo de deposição. Por exemplo, esses três passos podem ser independentemente controlados no processo PVD e desta forma dar um maior grau de flexibilidade no controle da estrutura, propriedades e taxa de deposição, considerando que todos esses três passos ocorrem simultaneamente junto ao substrato e não podem ser controlados independentemente no processo CVD.

2.2.1.1 Evaporação (a Vácuo)

Segundo PVD EDUCATIONAL GUIDE (1997), a evaporação a vácuo é um processo PVD, no qual um material de uma fonte de vaporização térmica chega ao substrato sem colisão com as moléculas de gás contidas no espaço entre a fonte e o substrato. A trajetória do material vaporizado é em “linha de visada”, ou seja, a fonte é ajustada diretamente na direção do substrato. O ambiente à vácuo fornece uma redução de contaminações gasosas no sistema de deposição. Resistência, indução, arco, feixe de elétrons ou lasers são as possíveis fontes de aquecimento para a evaporação. A evaporação é executada em um vácuo, numa pressão que varia entre $1,3 \times 10^{-3}$ a $1,3 \times 10^{-8}$ Pa (10^{-5} a 10^{-10} torr).

A transição de sólidos ou líquidos para a fase vapor, é um fenômeno atômico. É baseado em resultados termodinâmicos conhecidos de: taxas de evaporação, reações de comportamento da fonte e efeitos acompanhados de impurezas introduzidas no estado vapor, trocas na composição durante a evaporação da liga e, estabilidade do componente.

A FIGURA 03 descreve um simples arranjo de evaporação à vácuo usando um filamento resistivo aquecido para dar origem ao vapor e, na FIGURA 04, usando um canhão de feixe de elétrons.

FIGURA 03 - Representação esquemática de evaporação a vácuo com aquecimento por filamento. (PVD EDUCATION GUIDE - 1997)

FIGURA 04 – Dispositivo típico que demonstra processo de deposição por evaporação incorporando um canhão de feixes eletrônicos como uma fonte de aquecimento para a evaporação. (ASM HANDBOOK – 1995)

2.2.1.2 Magnetron Sputtering.

Sputtering é o fenômeno do momento de transferência indireta de um projétil energizado a um alvo sólido ou líquido, resultando na injeção de átomos e moléculas na superfície. No processo de deposição por sputter, o alvo (uma fonte de material de revestimento, que é o material retirado e lançado para a superfície do substrato) e o substrato são colocados em uma câmara a vácuo a uma pressão típica na faixa de 13 a 0,013 mPa (0,1 a 10^{-4} mtorr). Um diagrama do processo de revestimento por sputter é mostrado na FIGURA 05.

FIGURA 05 - Desenho esquemático dos componentes primários de um sistema usando o processo de deposição por sputter. (ASM HANDBOOK – 1995)

O alvo (também chamado de cátodo) é conectado a um suprimento de tensão elétrica negativa, e o substrato é geralmente faceado ao alvo. Uma descarga incandescente é iniciada após um gás inerte ser introduzido (geralmente argônio) para dentro da câmara de vácuo. Os íons desse gás são então acelerados (energizados) por essa alta tensão, produzindo uma descarga incandescente ou plasma.

A pressão típica de trabalho do gás argônio é entre 3 a 20 Pa (20 a 150 mtorr).

ASM HANDBOOK, 1995 cita que os átomos do alvo são lançados pela transferência de impulso e pelo seu movimento através da câmara de vácuo. Finalmente,

esses átomos são depositados sobre o substrato recobrimo-o e formando uma fina película ou filme.

Algumas características da deposição por sputtering incluem uma espessura uniforme sobre uma grande área e melhor controle da espessura do filme a ser depositado.

PVD BY SPUTTERING (1997) cita que Magnetron Sputtering é um processo que aumenta a porcentagem dos elétrons que causam colisões ionizantes pela utilização de um campo magnético para ajudar a confinar elétrons para perto do alvo. Possui alta taxa de deposição e a pressão de deposição é baixa. Neste processo o substrato fica a temperaturas baixas e as camadas de filme podem ser sobrepostas, sendo cada vez mais usado nas indústrias.

FONTANA (1995) afirma que o sputtering convencional trabalha com alta tensão (2000 volts) e a descarga se espalha por toda a câmara, como é mostrado na FIGURA 06A. Devido às pressões usadas (20 a 100 torr) o livre caminho médio dos átomos ejetados do cátodo é pequeno, as ordem de 2 mm. Estes atingem o substrato com baixa energia fazendo com que a aderência e a densidade do filme fiquem prejudicadas. Além disso, elétrons de alta energia bombardeiam continuamente o substrato, elevando sua temperatura. Esse tipo de sputtering é então restrito a substratos resistentes a altas temperaturas.

O sputtering realizado por eletrodos do tipo “magnetron” utiliza campos magnéticos gerados por ímãs permanentes ou eletroímãs, que atuam como armadilhas de elétrons. Eles são colocados nas proximidades do alvo de tal forma que, produzindo linhas de campo magnético, formam um caminho fechado na frente do alvo (cátodo), como mostra a FIGURA 06B. O campo magnético exerce uma força sobre os elétrons secundários emitidos do cátodo, fazendo com que percorram a trajetória das linhas de campo magnético. Devido à formação dessas armadilhas de elétrons, a região é confinada próximo à superfície do cátodo.

O confinamento do plasma é o fato preponderante dessa técnica de deposição, pois permite simultaneamente que a descarga se realiza a pressões mais baixas (10^{-3} torr) e correntes mais altas, aumentando consequentemente a eficiência do processo.

FIGURA 06 - Cinética de partículas: (A) Sputtering convencional; (B) Magnetron sputtering. (FONTANA – 1995)

2.3 Nitreto de Titânio (TiN)

SPUTTEK INC. cita que este revestimento é o mais amplamente usado na indústria, tendo uma distinta coloração de “ouro velho”. É um revestimento fortemente adesivo, de superfície lisa e baixo coeficiente de atrito. FONTANA (1995) e NITRITE CERAMICS (1997) afirmam que uma propriedade do TiN é a diminuição da temperatura de corte, devido ao baixo atrito entre o material cortado e ferramenta, apresentando ainda boa resistência ao riscamento, mesmo para a temperaturas superiores a 1050°C. Isto confirma a excelente adesão deste tipo de revestimento, usado comumente como revestimento de ferramentas de corte para se obter um prolongamento da sua vida útil, além de aplicações para conformação de peças para serviços leves.

Conforme citado em DION (1993 a), o Nitreto de Titânio é uma cerâmica refratária que se cristaliza em uma rede cúbica de face centrada, que não se altera se os átomos de Ti e N forem trocados de posição na rede e, com um parâmetro de rede de 0,4235 nm. (FIGURA 07).

FIGURA 07 – Estrutura esquemática do Nitreto de Titânio (TiN) (NITRIDE CERAMICS – 1997)

Sua densidade é aproximadamente 5,39 e sua dureza varia de 2000 a 3500 H.V.. É um material muito resistente a corrosão. DION (1993 b) cita que suas propriedades tribológicas são amplamente conhecidas. Pode ainda ser usado em aplicações de bioengenharia como um biomaterial, particularmente como revestimento para implantes ortopédicos feitos com liga de titânio (Ti-6Al-4V).

2.3.1 Deposição reativa de TiN

A deposição reativa de filmes de TiN, via magnetron sputtering, é feita com uma mistura gasosa de $N_2 + Ar$ como gás de trabalho. A deposição deve ser tal que para cada átomo de titânio que se deposita no substrato, outro átomo de nitrogênio seja depositado, formando o TiN. A reação que ocorre na superfície do substrato é exotérmica e do tipo :

Este equilíbrio depende diretamente do rendimento do sputtering e da pressão parcial do nitrogênio na câmara de deposição. O rendimento do sputtering varia em função de vários parâmetros da descarga, como:

- a) Tensão aplicada ao alvo;
- b) Pressão do gás de trabalho;
- c) Proporção N_2/Ar
- d) Impurezas no gás de trabalho;
- e) Polarização do substrato
- f) Temperatura do substrato

O controle desses parâmetros é fundamental para a obtenção de filmes de boa qualidade e boa reprodutibilidade.

A razão de deposição nesse processo é da ordem de $\mu\text{m}/\text{min}$, ou seja, em torno de 10^3 vezes maior que no sputtering convencional. A baixa pressão (10^{-3} torr) proporciona um maior livre caminho médio dos átomos energéticos arrancados do alvo. Esses podem alcançar o substrato com menor número de colisões com átomos e/ou moléculas do gás de trabalho e, portanto, com maior energia cinética. Esses átomos energéticos, ao atingirem o substrato, podem gerar novos pontos de nucleação e transferir energia para a rede, o que aumenta a sua intensidade de vibração e, consequentemente, a difusividade superficial dos átomos que se depositam. Isso proporciona um menor nível de tensões internas ao filme e maior aderência.

Pode-se aumentar ainda mais o bombardeamento, durante a deposição, polarizando-se o substrato negativamente de modo a atrair íons positivos, que escapam da região de confinamento do plasma, ou íons criados próximos ao substrato por choque entre partículas energéticas.

2.3.2 Aspectos Gerais do Revestimento de TiN em Próteses

O nitreto de titânio, devido suas propriedades, vem sendo recentemente usado no revestimento de cabeça de fêmur em algumas próteses de quadril (seu uso em ferramentas de corte e instrumentos hospitalares já é comprovado). Segundo SEMLITSCH (1992), sua dureza e resistência mecânica e à corrosão provoca pouquíssimo desgaste no polietileno do acetábulo. Mas a expectativa é que esse revestimento possa se estender a todas as próteses de articulações (como ombro, joelho, cotovelo, etc.).

Como se pode observar na FIGURA 08, a maior carga é exercida sobre a cabeça do fêmur. A tensão resultante somada a grande mobilidade que apresenta, torna essa região mais propensa a desgastes mecânicos e consequentemente químicos (corrosões e oxidações) do que na haste, que possui como função principal a fixação ou “ancoramento” da prótese. Normalmente na haste, o revestimento usado é o cerâmico, por exemplo a hidroxiapatita de cálcio, que como já comentado, proporciona um suporte para o crescimento do tecido ósseo e com isso uma melhor fixação, sem o uso de cimento acrílico.

FIGURA 08 - Esquema de possíveis revestimentos em próteses de quadril.

2.4 Corrosão

De acordo com FONTANA (1986), corrosão é definido como sendo a destruição ou deterioração de um material devido a reações com o meio onde se encontra esse material.

Na citação de Gentil (1970), em materiais metálicos a destruição eletroquímica por reação ao meio ambiente dá origem a uma interação de eletricidade e de transformação química, sendo a corrosão a transformação química destrutiva de um metal ou liga, que é ocasionada por um fluxo de elétrons.

Para uma corrente escoar é necessário um circuito elétrico completo. Como o sistema de corrosão possui um circuito desses, ele é composto de quatro componentes básicos:

- a) *Ânodo* : é o eletrodo onde ocorre a oxidação (corrosão) e de onde a corrente, na forma de íons metálicos positivos, entra no eletrólito;
- b) *Eletrólito*: é o meio condutor (geralmente um meio líquido) que contém os íons que transportam a corrente até o cátodo;
- c) *Cátodo*: é o eletrodo onde ocorre a redução e o local onde a corrente sai do eletrólito ;
- d) *Circuito Metálico*: é a ligação entre o ânodo e o cátodo, por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

A FIGURA 09 representa o sistema citado:

FIGURA 09 - Esquema de circuito elétrico de um sistema de corrosão. - GENTIL, V. (1970)

Como cita Kruger (1983), a corrosão em meio aquoso motivada por fluidos do corpo é também um processo eletroquímico. Assim se faz necessário então discutir com mais detalhes os princípios eletroquímicos que são mais relevantes aos princípios da corrosão.

2.4.1 Células de Corrosão

Uma superfície de metal exposta a uma condução de eletrólitos de espécies originadas de fluido corpóreo geralmente torna-se o local para duas espécies de reações químicas. Há uma oxidação ou reação anódica que produz elétrons como é mostrada no exemplo a seguir :

e uma redução ou reação catódica que consome os elétrons produzidos pela reação anódica, como a seguinte:

A reação catódica representada pela equação (3) é geralmente uma das mais relevantes para corrosão em implantes, desde que ocorra corrosão a valores de pH aproximadamente neutros, mas as equações (3a) e (4) devem algumas vezes serem consideradas em áreas confinadas (pites, fendas) onde o pH pode alcançar valores ácidos devido a reações de hidrólise, tais como:

que produz hidrogênio cuja concentração pode vir a aumentar por causa dos íons H^{+} não poderem se movimentar rapidamente para fora de áreas confinadas.

Por causa dessas reações anódicas e catódicas estarem ocorrendo simultaneamente sobre a superfície de um metal, eles criam uma célula eletroquímica (bateria) do mesmo tipo mostrado na FIGURA 10.

FIGURA 10 - Célula eletroquímica iniciada entre sítios anódicos e catódicos em uma superfície de ferro submetida a corrosão. - KRUGER, (1983)

Nos locais onde as reações anódicas acontecem, os ânodos e cátodos da célula de corrosão são determinadas por muitos fatores. Inicialmente, eles não necessitam estarem fixados nesse local. Eles podem estar adjacentes, ou podem estar bastante separados. Por exemplo, se dois metais estão em contato, um metal pode ser o ânodo e o outro o cátodo, provocando uma corrosão galvânica do metal mais anódico. Variações na concentração de oxigênio no meio pode propiciar sobre a superfície o estabelecimento de um ânodo naquele

local exposto ao meio contendo baixo teor de oxigênio. Isto leva a corrosão por causa da diferença de aeração.

Efeitos similares podem ocorrer de variações de concentrações de íons metálicos ou outra espécie de meio.

Uma superfície metálica vertical pode sofrer corrosão por causa da gravidade, que pode afetar a concentração de certos meios em sua base.

Finalmente, variações na homogeneidade da superfície metálica, pela presença de diferentes inclusões, contornos de grãos, perturbações no metal e outras causas, por exemplo, podem estabelecer sítios anódicos e catódicos.

Como já comentado, o processo que ocorre nos sítios anódicos, provoca a dissolução do metal, na forma de íons metálicos no eletrólito.

Este processo destrutivo é chamado de corrosão. A corrente de elétrons que flui entre os ânodos corroídos e os cátodos não corroídos é a corrente de corrosão, e este valor é determinado pela razão de produção de elétrons pela reação anódica e seu consumo pela reação catódica. A taxa de elétrons produzidos e consumidos, é claro, devem ser iguais, ou uma sobreposição de carga irá ocorrer.

A corrosão é um dos principais processos gerando problemas quando certos tipos de metais são usados como implantes no corpo. Para aplicação destes materiais é requisito ter um entendimento de alguns dos princípios que geram o importante processo degradativo de corrosão para, se possível, minimizar tais problemas. Sabendo-se disto, irá resultar em uma aplicação exata do material, um melhor projeto e a possibilidade de determinar a origem dos defeitos encontrados na prática.

Será feita uma descrição das principais formas de corrosão que podem ser a causa de falhas em implantes.

2.4.2 Tendências Termodinâmicas

Existe uma força direcional para os elétrons fluírem entre o ânodo e o cátodo. Esta força direcional é a diferença no potencial entre os pontos anódicos e catódicos. Esta diferença existe por causa de cada reação de oxidação ou redução associada a um potencial determinado pela tendência de reação que ocorre espontaneamente. O potencial é uma medida desta tendência.

Um meio extremamente usado para estudar a relação de potencial para corrosão é através de um diagrama de equilíbrio desenvolvido por Pourbaix, que colocou em um gráfico

potencial *versus* pH, um parâmetro igualmente de grande importância para processos de corrosão. Um diagrama de Pourbaix simplificado para o ferro é dado na FIGURA 11.

FIGURA 11 - Diagrama de equilíbrio potencial - pH (diagrama de Pourbaix) para o ferro - RAMANATHAN,L.V.

O potencial representado graficamente é o potencial do ferro como medida *versus* um eletrodo de referência padrão de hidrogênio.

Nesta curva é possível definir três regiões. Uma região de imunidade onde a tendência para corrosão é zero, uma região onde a tendência para corrosão é alta, e uma região onde a tendência a corrosão pode ainda existir mas onde também existe a tendência para proteção ou a existência de um filme passivo. Este filme não é afetado pela tendência à corrosão, mas, isso pode drasticamente afetar a taxa de corrosão. As linhas A e B do gráfico representam, respectivamente, as equações 3 ou 3a e 4. Elas são medidas de concentração de oxigênio ou hidrogênio na solução. Estas linhas representam a variação do potencial com pH para soluções em equilíbrio com uma atmosfera de oxigênio ou hidrogênio. Linhas estendidas paralelas a linha A, mas abaixo, devem dar a variação de potencial com o pH para uma solução contendo menos oxigênio que representado pela linha A. Deste modo o potencial de uma amostra pode dar alguma indicação da concentração de oxigênio no meio. As diferenças na concentração de oxigênio entre diferentes pontos no metal conduzem a corrosão por diferença de aeração, mencionada anteriormente. Por intermédio do diagrama de Pourbaix, pode-se, através das medidas do potencial e do pH, ter-se alguma idéia sobre a tendência de um metal usado como um implante. Se tem tendência a ser imune, passivo ou se está em regime de corrosão. Além disso, é possível também estimar a influência do limite ou acesso rápido do oxigênio no processo de corrosão.

2.4.3 Velocidade ou taxa de corrosão - Cinética

Conhecendo as tendências de corrosão, é necessário uma determinação do potencial, mas não é o suficiente para determinar se um dado metal ou liga usado como implante irá sofrer corrosão sob uma dada série de condições. Apesar da tendência para corrosão poder ser muito forte, a velocidade de corrosão pode ser muito baixa, e isso pode não representar nenhum problema. Para entender em que direção a velocidade de corrosão caminha, é necessário descrever os métodos experimentais usados para a suas medidas. Uma simples versão do aparato usado é mostrado na FIGURA 12.

FIGURA 12 - Diagrama esquemático do dispositivo usado para determinar curvas de polarização para metais em solução eletrolítica. A, bateria; B, amostra; C, meio; D, contra-eletródo; E, eletrodo de referência; F voltímetro de alta impedância; G, amperímetro. – KRUGER, J. (1983)

A corrente da bateria (A) é aplicada à superfície do metal (B) sendo medido no meio de interesse (C), por intermédio do uso de um contra-eletródo inerte (D). O fluxo de elétrons fornecido pela bateria através do contra-eletródo causa mudança no potencial do metal (B) que exibia valor referente ao circuito aberto (circuito aberto ou potencial de repouso). O potencial de (B) *versus* o potencial do eletrodo de referência (E) é determinado pelo uso de um dispositivo de medida de tensão apropriada, um voltímetro de alta impedância (F); a corrente fluindo pelo sistema é medida por um amperímetro (G). Quando o potencial da superfície do metal é modificada como um resultado de um fluxo de corrente, diz-se que está polarizado. Se essa polarização é na direção positiva (aumento de potencial) é dito

anodicamente polarizado; uma direção negativa significa que é catódicamente polarizado. Apesar de contrariar a terminologia e fazer-se confusões, o descrito acima está correto, fato que o ânodo de uma célula de corrosão é negativo e o cátodo é positivo. A FIGURA 13 mostra a razão dos sinais do ânodo e cátodo de células de corrosão serem respectivamente, negativos e positivos.

FIGURA 13 - Esquema da curva de potencial E, versus o logaritmo da densidade da corrente, Log i, e curvas de polarização, produzidas quando a superfície do metal é medida tanto como um ânodo, quanto como um cátodo. Extrapolações das curvas anódicas e catódicas, linhas tracejadas, produto do diagrama de Evans dadas na FIGURA 14. - KRUGER, J., (1983).

O final das linhas tracejadas aproxima os valores do potencial para reações anódicas e catódicas reversíveis. (equações 2 a 4). Estas reações determinam o fato de que o potencial do ânodo é negativo em relação ao potencial do cátodo.

Um estudo da FIGURA 13 mostra, de forma simplificada que a taxa de corrosão pode ser obtida de curvas de polarização anódicas e catódicas. O melhor meio para seguir a lógica da medida da taxa de corrosão é seguir cada passo da determinação de uma curva de polarização. Inicialmente, a superfície do metal sendo medida é um circuito aberto ou potencial de repouso e a corrente não está sendo aplicada. Este circuito potencial aberto para um metal em meio aquoso é também chamado “potencial de corrosão”, E_{corr} , pelo motivo que é nesse potencial em que a corrosão está ocorrendo. Um importante fato deve ser notado sobre a superfície no potencial de corrosão: a taxa das reações anódicas é igual a taxa das reações catódicas, e essas taxas são iguais a taxa de corrosão. Como apontado anteriormente, o fluxo de elétrons entre os pontos anódicos e catódicos é a corrente de corrosão i_{corr} , e esta corrente é diretamente proporcional à taxa de corrosão (densidade de corrente : A/cm^2).

Para determinar i_{corr} , é encontrado um produto da curva de polarização anódica (A) pela aplicação de uma série de correntes positivas e assim determinando o potencial que a

superfície exibe para cada valor de corrente aplicada. A curva de polarização catódica é produzida de uma maneira similar quando uma série de correntes negativas são aplicadas. Quando o potencial é plotado como uma função do logaritmo da corrente (ou mais corretamente densidade de corrente, A/cm^2) a porção da curva de polarização será normalmente linear, e isso é possível ser extrapolado às porções lineares anódicas e catódicas da curva para E_{corr} , o potencial de corrosão, onde, sob condições ideais estas porções lineares deverão cruzar. O valor da corrente nesse cruzamento será i_{corr} , a taxa de corrosão. Estas porções lineares podem ainda ser extrapoladas mais além, alcançando a linha anódica revertendo o potencial (o potencial onde o metal está em equilíbrio com os íons) da reação anódica. Alcançando a linha catódica, revertendo-se o potencial da reação catódica. Desta forma uma extrapolação produz um diagrama mostrado na FIGURA 14, chamada de “diagrama de Evans”. Isto é muito usado por cientistas da corrosão para avaliar o efeito de vários fatores na taxa de corrosão.

FIGURA 14 - Diagrama de Evans (produzido da extrapolação mostrada na FIGURA 13) ilustrando três meios no qual a taxa de corrosão pode ser principalmente controlada, o primeiro sob controle pelas reações no ânodo, o segundo pelas reações no cátodo e o terceiro por uma mistura de ambos E_{an} e E_{cat} são, respectivamente, o equilíbrio dos potenciais anódico e catódico. - KRUGER, J., (1983)

2.4.4 Passividade

Fontana (1986) afirma que o fenômeno da passividade metálica tem fascinado cientistas e engenheiros, por mais de 120 anos, desde os dias de Faraday. O fenômeno por si próprio é difícil de definir por causa de sua natureza complexa e as condições específicas na qual ocorre. Essencialmente, passividade refere-se à diminuição da reatividade química experimentada por certos metais e ligas sob condições particulares em certos meios. Quando isso acontece, eles tornam-se essencialmente inertes e agem como se eles fossem metais

nobres como a platina e ouro. Felizmente, de um ponto de vista de engenharia, os metais mais susceptíveis a este acontecimento são aqueles de utilização na engenharia comum e materiais de estrutura, incluindo ferro, níquel, sílica, cromo, titânio e ligas contendo esses materiais.

A existência do fenómeno da passividade para certos metais e ligas é um fator crucial no controle da taxa de corrosão. Isto é especialmente importante para materiais de implante onde virtualmente todos os metais (aço inoxidável, titânio, Vitallium R e assim por diante) que são usados no corpo devem exibir passividade.

Embora haja controvérsias a respeito desta questão, é necessário apenas, para propósito deste trabalho, entender que passividade é simplesmente uma condição existente na superfície do metal por causa da presença de um filme protetor que diminui grandemente a taxa de corrosão. A FIGURA 15 que representa uma curva de polarização anódica idealizada para a superfície de um metal que pode ser passivado, pode servir como uma base para uma definição de passividade.

FIGURA 15 - Representação de uma curva de polarização anódica para um sistema exibindo passividade.

Três diferentes regiões de potencial são identificadas. E_{pp} é o potencial sobre o qual o sistema torna-se passivo e exibe a densidade de corrente de passivação primária, i_{pp} . - KRUGER, J., 1983)

Para uma superfície que não exibe passividade, esta curva de polarização anódica será como a curva na FIGURA 13; quando potencial (tendência a corrosão) da superfície aumenta, ou seja, a corrente (taxa de corrosão) também aumenta. Na FIGURA 15, contudo, onde o curva de polarização é de um metal que exibe uma capacidade de se tornar passivo, a corrente inicialmente aumenta com o aumento do potencial. Mas, quando o potencial atinge valores de potencial de passivação primária, E_{pp} , a densidade crítica de corrente para passivação primária, i_{pp} , é alcançada e um pequeno pico de corrente é observado. Isto é o

princípio da passividade, embora o potencial seja aumentado para valores maiores, a densidade de corrente (taxa de corrosão) permanece baixa junto a densidade de corrente passivação primária, i_{pp} . O potencial não pode ser aumentado indefinidamente porque os valores de densidade de corrente começam a subir, resultando em pites ou, a região transpassiva é introduzida. Na região transpassiva, o desdobramento do oxigênio e a possibilidade de aumento da corrosão ocorrem. Como apontado anteriormente, o potencial de corrosão de uma superfície metálica é controlado pela intersecção das curvas de polarização anódica e catódica onde as taxas de reações anódicas e catódicas são iguais. Por essa razão, ainda que um metal possa ser capaz de exibir passividade, sua taxa de corrosão irá depender de onde a curva de polarização catódica cruza a curva anódica do metal passivo. A FIGURA 16 mostra três possíveis casos.

FIGURA 16 - Intersecção de três possíveis curvas de polarização catódica (linhas retas A, B e C) com uma curva de polarização anódica para um sistema capaz de exibir passividade. A taxa de corrosão depende da densidade de corrente junto a intersecção. A curva A produziu um sistema passivo, a curva B um sistema ativo e a curva C um sistema instável. - KRUGER, (1983)

Se uma reação catódica produz uma curva de polarização tal como **A**, que indica condição de oxidação, o potencial de corrosão estará localizado numa região passiva, e o sistema pode exibir uma baixa taxa de corrosão. Se as reações catódicas produzem uma curva como a **B**, que é indicativo de condições de redução, o potencial de corrosão estará numa região ativa, e a taxa de corrosão pode ser alta. A curva **C** representa um caso intermediário, onde passividade, se existir, será instável e a superfície oscilará entre estados passivo e ativo. A FIGURA 17 mostra a possibilidade de uma quarta curva catódica - conduzindo para uma situação de pite.

FIGURA 17 - Exemplos de sistemas com pite e sem pite, dependendo se E_x está sobre ou abaixo de E_p , o potencial crítico para pite. – KRUGER (1983)

Assim, conduzindo-se o potencial da superfície de um metal a valores na região passiva, resulta na formação do filme passivo sobre sua superfície. Isto pode ser feito por vários meios:

1 - A corrente pode ser aplicada, usando um dispositivo de natureza semelhante ao do mostrado na FIGURA 12. Isto é feito normalmente por meio de um dispositivo chamado “potenciostato” no lugar da bateria e o resistor variável de acordo como mostrado. O potenciostato permite o controle do potencial. Este método de produção de passividade é chamado de proteção anódica. A reação catódica acontece no contra-eletrodo (D) na FIGURA 12.

2 - Um tratamento superficial pode ser realizado sobre uma liga capaz de ser passivada. Por exemplo, o aço inoxidável pode ser tratado com soluções altamente oxidantes (solução passivadora), como o ácido nítrico. Isto garante que a superfície do aço inoxidável tenha um bom filme passivo.

3 - Um liga ou metal que espontaneamente forme um filme passivo pode ser usado. Por exemplo, o aço inoxidável tipo 316 ou uma liga de titânio. Normalmente um pré-tratamento como o descrito anteriormente é desejável. O uso efetivo de tal pré-tratamento requer, de qualquer modo, uma liga apropriada.

4 - O meio pode ser modificado para produzir uma superfície passiva. Agentes oxidantes como o cromato e ácido nítrico concentrado são exemplos de soluções passivadoras que, quando presente no meio aquoso, mantém um estado passivo sobre alguns metais. Para alguns implantes, somente os itens 2 e 3 são relevantes.

2.4.5 Destruição da passividade

KRUGER (1983) cita também que um filme passivo eficaz deve manter na superfície metálica do implante a corrente de corrosão em um nível aceitável. Na verdade, este nível deve ser bastante baixo porque as pequenas somas de produtos de corrosão podem ser tóxicos ao tecido local. Para permanecer efetivo, tal filme deve resistir a processos destrutivos que primeiramente formam uma corrosão localizada, normalmente responsáveis por falhas em implantes no corpo. Os exemplos mais comuns são: corrosão por pites, que progride em profundidade (pitting corrosion), corrosão galvânica por frestas (crevice corrosion), corrosão intergranular, corrosão sob tensão, corrosão por atrito acelerada por vibrações na zona interfacial. (fretting corrosion). O processo de destruição inicia com a ruptura do filme passivo e com a exposição ao meio ambiente de um ponto na superfície do implante, quando a tendência para o ataque é muito alta. Dois grupos de processos de destruição existem, o químico e o mecânico. O mecanismo da destruição química é pouco compreendido.

Entre os mecanismos propostos para destruição química estão aqueles relacionados à retirada de espécies adsorvidas (por exemplo, oxigênio) responsáveis por algumas espécies de danos no filme passivo, uma ruptura quimio-mecânica do filme passivo, por uma repulsão mútua de elementos prejudiciais absorvidos. Deve ser notado que esses mecanismos envolvem algum tipo de mecanismo superficial. Infelizmente, um dos maiores prejuízos que causam destruição da passividade é o íon cloreto, abundantemente disponível em fluidos do corpo. A destruição mecânica ocorre quando o filme passivo é rompido como um resultado de tensão no implante ou desgaste abrasivo. Contudo, competindo com esses processos de destruição existe o processo de reparo, a repassivação. Desta forma, as ligas mais eficientes para aplicações em implantes seriam aquelas cujas superfícies não somente formem filme passivo, ou seja, que resistam aos processos iniciais de destruição, mas também capazes de repassivação a uma taxa suficientemente alta. Assim uma vez a destruição tenha ocorrido, a exposição para o meio corrosivo será mínima.

Esta competição entre os processo de destruição e de reparação do filme é então muito importante na corrosão de implantes. Este mecanismo será usado como base para a discussão da forma e da localização de falhas causadas por corrosão em implantes metálicos.

2.4.6 Corrosão por pites

Como cita KRUGER (1983), o início de um pite ocorre quando um processo de destruição química expõe um discreto ponto da superfície do implante aos íons cloreto. Os pontos onde os pites começam são pouco estudados, mas algumas possíveis localizações estão junto a composição heterogênea superficial (inclusões), riscos, ou lugares onde existe variação do meio onde está o material. O pite irá propagar se uma repassivação não prevenir a produção de uma alta concentração local de íons metálicos produzidos pela dissolução junto ao ponto de início. Se a taxa de repassivação não for suficiente para inibir o crescimento do pite, duas novas condições serão desenvolvidas. Primeiro, o íon metálico produzido pelo processo de destruição será precipitado como produto sólido de corrosão, que normalmente cobre a abertura do pite. Esta cobertura sobre o pite restringe a entrada ou saída de íons para dentro ou fora do pite e permite a produção de íons hidrogênio através de uma reação de hidrólise semelhante a dada pela equação 5. Também a concentração dos íons cloretos surge por causa de uma difusão de cloretos que vem a ser necessário para manter a carga neutralizada no pite. Em meios altamente ácidos, com soluções de altas concentrações de íons cloretos e íons metálicos no pite, a repassivação torna-se então mais dificultada e a penetração do pite acelera. O pite é o ânodo de uma célula de corrosão, o cátodo da célula é a superfície sem pite. Uma vez que a área superficial do pite é uma pequena fração comparado com a área superficial do cátodo, toda a corrente de corrosão anódica é envolvida em uma área superficial muito pequena. Desta forma a densidade de corrente anódica vem a ser muito alta. Com isso um implante suporta somente uns poucos pites já que a penetração pode ser muito rápida. Para evitar o crescimento rápido dos pites é necessário que, na liga a ser usada como um material de implante, o circuito aberto ou potencial de repouso fique abaixo do potencial crítico para pite. A FIGURA 17 mostra as curvas de polarização anódica e catódica para sistemas com pites e sem pites. O ponto indicado E_p é o potencial crítico para pites. Acima deste potencial, os pites são prováveis, abaixo, não. Infelizmente a determinação de E_p não tem sido sempre determinada corretamente. Pelo motivo do início de pites ser um processo muito lento, pode não se alcançar o potencial exato no qual há o aumento da corrente primária. Um procedimento que não depende do tempo para o início do pite, mas em seu lugar focaliza o processo de repassivação, tem sido proposto por Pessall e Liu. A FIGURA 18 ilustra sua técnica.

FIGURA 18 - Curva corrente-tempo em teste de arranhão para amostras mantidas a potenciais acima de E_p (destruição) e abaixo de E_p (repassivação). (de Pessall, N., e Liu, C.: *Electrochemical Acta* 16(11): 1987, 1971 retirado de KRUGER, 1983)

Na superfície no qual E_p será determinado é feito um arranhão e ela é submetida a vários potenciais, que serão fornecidos por um potenciostato. Quando o potencial está abaixo de E_p (FIGURA 18), ocorre repassivação, e a corrente decresce rapidamente. Quando o potencial da superfície está acima de E_p , não ocorre repassivação, e uma elevação contínua na corrente resulta sobre o arranhão.

Estas técnicas de arranhões enfatizam que um dos principais parâmetros determinantes de suscetibilidade para pites, E_p , é determinado pelo processo de total importância de repassivação.

2.4.7 Corrosão por frestas (Crevice Corrosion)

RAMANATHAN cita que frestas são formadas devido a geometria de um sistema (por exemplo placas rebitadas), contatos entre metais e materiais não metálicos (borracha, plástico, vidro, etc.) e por sujeiras ou produtos de corrosão sobre uma superfície metálica (FIGURA 19). A corrosão por frestas resultante pode variar de uma corrosão uniforme a uma corrosão por pites.

FIGURA 19 - Locais de formação de frestas estreitas (a) devido a geometria estrutural; (b) devido a depósito sobre a superfície. – RAMANATHAN.

O meio (por exemplo fluidos corpóreos) deve conter agentes agressivos, normalmente íons cloreto, que potencializam a corrosão. Um típico exemplo de uma situação de corrosão por frestas em aplicação de implantes seria a fresta formada em uma área entre a placa do osso e o parafuso. Por causa dos eletrólitos na fresta, tem-se o acesso limitado para o meio eletrolítico; reações de natureza dada pelas equações de 2 a 5 causam uma formação, sobre um considerável período de indução, de íons metálicos e íons hidrogênio (abaixando o pH), e um decréscimo na concentração de oxigênio (O_2). Por causa dos íons hidrogênio serem usados, de acordo com a equação 5, íons cloreto são forçados a migrarem para dentro da fresta para manterem a neutralidade da carga. Outros íons negativos tal como hidróxidos têm menor mobilidade comparados aos cloretos. Um aumento na concentração de íons cloreto, também aumenta a concentração de espécies destruidoras da solução dentro da fenda juntamente com a concentração de íons metálicos e íons hidrogênio. A FIGURA 20 esquematiza a corrosão em uma fresta

FIGURA 20 - Esquema representando o meio que desenvolve uma fresta como um resultado da existência de uma célula de corrosão consistindo de um ânodo formado em uma fenda e um cátodo fora da fenda. - Kruger, J.(1983)

O meio que eventualmente forma na fenda é similar ao formado sob o precipitado de produto de corrosão que está recobrindo um pite. Do mesmo modo, o interior da fenda, por causa da concentração de oxigênio ser menor do que a média do ambiente, forma-se em maior quantidade arco catódico descoberto na superfície. Esta combinação da existência do ânodo de uma célula de corrosão e existência em um meio ácido de alta concentração de cloreto, onde a repassivação é dificultada, expõe o interior das frestas à corrosão.

Um interessante exemplo de corrosão por pites ou frestas combinados é o que freqüentemente é observado entre o lado inferior da cabeça de um parafuso ortopédico e a placa de compressão, nas quais são colocadas sobre o osso fraturado (FIGURA 21), conforme já comentado, esses efeitos podem ser devidos a prováveis diferenças na concentração de oxigênio perto do ponto de contato parafuso - placa (a) ou fora do dispositivo (b).

FIGURA 21 - Esquema de possíveis locais onde a corrosão por pite e por fresta podem atuar (na parte inferior da cabeça do parafuso) - DUMBLENTON,J.H & BLACK,J. (1975)

2.4.8 Corrosão sob Tensão (Stress Corrosion Cracking) e Corrosão Conjugada à Fadiga (Corrosion Fatigue)

A corrosão sob tensão (SCC) é uma forma de corrosão localizada definida como um processo que produz trincas em metais sob pressão simultaneamente com um agente corrosivo. Por causa da necessidade da aplicação de tensão, a destruição da camada passiva na superfície de um metal neste tipo de corrosão está geralmente relacionada a causas mecânicas. Um número de mecanismos tem sido propostos para explicar a SCC. Os principais entre esses mecanismos são os seguintes:

1 - Mecanismo de adsorção³ de tensão - Este mecanismo propõe que espécimes específicas adsorvidas interagem com a região deformada na ponta da trinca, causando a redução na resistência à ruptura

2 - Ruptura do filme - mecanismo de dissolução do metal - Este mecanismo propõe que o filme de proteção, normalmente presente sobre a superfície de um metal, é rompido por contínua deformação plástica junto a extremidade de uma trinca, onde a área do metal é exposta, tornando-se uma região anódica muito pequena e restrita, ocorrendo dissolução. O metal superficial restante, especialmente as paredes da trinca, agem como um cátodo.

3 - Mecanismo de fragilização por hidrogênio. - Este mecanismo de fratura resulta da produção de um região frágil na extremidade da trinca por causa da introdução de hidrogênio na liga através de reações catódicas.

Corrosão conjugada a fadiga tem algo similar ao modo de falha por SCC. Difere principalmente de SCC pois envolve situações onde a tensão aplicada é preferencialmente cíclica, ao invés de suportar uma tensão estática.

Tanto na corrosão associada a fadiga como na SCC, o mecanismo de destruição do filme, repassivação, adsorção de espécies prejudiciais, fragilização por hidrogênio e dissolução eletroquímica, em maior ou menor extensão, estão envolvidos na suscetibilidade à corrosão.

Desde que o controle do meio não é normalmente possível para proteger implantes contra SCC e fadiga associada a corrosão, a seleção de ligas e o tratamento superficial devem ser confiáveis. Normalmente, o tratamento superficial é o mais eficiente em reduzir a suscetibilidade à fadiga ou SCC, pela introdução de forças de compressão superficiais que neutralizariam danos por forças de tensão. O condicionamento superficial por bombardeio de partículas muito duras é um meio para introduzir tensão compressiva superficial. A remoção dos defeitos da superfície por meio de mecanismo de endurecimento por trabalho a frio também pode diminuir a possibilidade de ocorrência de trincas, através do aumento da resistência a iniciação de trincas. Tratamentos térmicos também podem ter efeitos nas propriedades de fadiga.

³ Adsorção - Fixação das moléculas de uma substância (adsorvato) na superfície de uma outra substância (adsorvente).

2.4.9 Corrosão por “Fretting”

Outra forma de corrosão muito importante para aplicação de implante, que resulta de uma ruptura do filme passivo de proteção, é a corrosão por “fretting”. O filme removido pela corrosão por fretting, resulta da abrasão que pode ocorrer quando dispositivos com vários componentes estão sendo friccionadas juntos sob pressão e sujeito a movimentos repetidos de pequena amplitude estando presente em meios onde oxidação pode ocorrer. Cada vez que uma superfície é friccionada contra outra, seus filmes de proteção são removidos, e reações com o meio produzem um novo filme óxido. A repetida remoção do filme óxido produz fragmentos de produtos de corrosão, o que pode trazer alguns prejuízos para os tecido do corpo. Boa resistência ao desgaste e habilidade para repassivação a altas velocidades minimiza a suscetibilidade de uma liga à corrosão por “fretting”. Infelizmente, todas as ligas correntemente usadas como implantes são sujeitas a sofrer este tipo de corrosão localizada.

2.4.10 Corrosão Intergranular

Todos os metais usados são formados de pequenos cristais ou grãos que são unidos pelas suas superfícies uns aos outros. Essa junção é denominada contorno de grão. Pequenas regiões adjacentes aos contornos de grãos, sob certas condições, são consideravelmente mais reativas (por serem mais anódicas) que o interior do grão.

RAMANATHAN afirma que esse tipo de corrosão se inicia sobre a superfície e ocorre devido a células de ação local, na vizinhança imediata de um contorno de grão. A força motriz é a diferença no potencial de corrosão que se desenvolve entre a zona fina do contorno de grão e o volume dos grãos adjacentes. Esta diferença de potencial pode ser devida a diferença na composição entre as duas zonas. A diferença na composição pode ser devido a migração de impurezas ou elementos de liga. Se a concentração do elemento de liga segregado é suficientemente alta, uma segunda fase pode precipitar nos contornos de grãos. A corrosão resultante no contorno de grão é denominada corrosão intergranular. Isso pode resultar na perda da resistência de um implante ou a produção de fragmentos (grãos que tenham se desprendido). Uma das maiores causas de corrosão intergranular de especial importância para uso de metais em implantes no corpo é a sensibilização. Sensibilização, como comentado anteriormente, ocorre especialmente nos aços inoxidáveis austeníticos, quando sofrem tratamentos térmicos impróprios. Desta forma, nos contornos de grãos há uma perda da resistência a corrosão por resultar numa liga mais anódica e, com isso, a corrosão

intergranular ocorre. A força motora para cada corrosão é a diferença de potencial entre os grãos interiores catódicos e as regiões de contornos de grãos anódicos.

Como cita RAMANATHAN, a corrosão intergranular pode causar uma diminuição no alongamento e, em casos severos, isto leva a perda marcante nas propriedades de tração, embora somente um pequeno volume de metal tenha sido corroído. Se o constituinte intermetálico é catódico com relação a zona empobrecida (FIGURA 22), este permanece intacto e células de ação local se desenvolvem entre a zona empobrecida e o constituinte intermetálico, levando à formação de trinca na zona empobrecida.

FIGURA 22 - Esquema indicando precipitados no contorno de grão e zona empobrecida no elemento de liga. - - RAMANATHAN.

Para assegurar que os implantes não irão sofrer de corrosão intergranular, um número de medidas de proteção podem ser tomadas para evitar a sensitização:

- 1- Tratamentos térmicos apropriados a altas temperaturas, para dissolução dos carbonetos, seguido de resfriamento brusco.
- 2- Adição de elementos de liga, tais como o nióbio (chamado de estabilizadores) que fixam o carbono e assim o carbeto de cromo não se forma.
- 3- Diminuição da concentração de carbono inicial do aço inoxidável para menos de 0,03%.

2.4.11 Corrosão Galvânica

RAMANATHAN declara que, quando dois metais são mergulhados em uma solução corrosiva ou condutora, existe uma diferença de potencial entre os metais. Se estes metais são colocados em contato, esta diferença de potencial produz um fluxo de corrente entre eles. A corrosão do metal menos resistente aumenta e a do metal mais resistente diminui,

comparado com o comportamento quando não estão em contato. Dessa forma, o metal mais resistente torna-se o cátodo e o menos resistente, o ânodo. Este tipo de corrosão é chamada de corrosão galvânica ou corrosão bimetálica.

Quando dois metais estão em contato em um eletrólito condutor, alguns fatores determinam a corrosão deste par:

- 1 - Os potenciais de corrosão dos dois metais no eletrólito;
- 2 - As reações catódicas na superfície do metal mais positivo;
- 3 - As reações anódicas na superfície do metal mais negativo;
- 4 - A área superficial dos dois metais

5 - A natureza e a condutividade do eletrólito (é bom lembrar que metais usados como implantes, na maior parte das vezes, possuem um filme sobre sua superfície e geralmente são expostos a meios não padronizados).

A diferença na área de dois metais acoplados determina a razão da área anódica para a área catódica. Se o metal catódico tem uma área maior e o metal anódico uma área menor, uma alta densidade de corrente (corrente/área) será aplicada junto ao ânodo. Uma maior área para o metal anódico, acoplado a um metal catódico de área menor, resultará numa densidade de corrente que produz uma baixa taxa de corrosão, estando isso a níveis aceitáveis.

Deve ser apontado que o acoplamento de dois metais quando estão separados numa série galvânica pode não resultar em corrosão, mas no aumento de proteção. A FIGURA 23 de Fontana e Greene mostra um exemplo de cada uma das situações.

FIGURA 23 - Comparação das taxas de corrosão construídas para titânio acoplado e não acoplado a platina. (Adaptado de Fontana, M.G. and Greene, N.D.: Corrosion Engineering. New York, 1967, MacGraw-Hill book Co. por KRUGER, J., 1983.)

Isto mostra que quando a platina é acoplada ao titânio numa solução ácida, a platina dá origem ao potencial de ligação para dentro da região passiva da curva de polarização para titânio, onde a corrente de corrosão é baixa. Desta forma havendo uma união da platina ao titânio, este conjunto não prejudicará o titânio, ao contrário, será benéfico.

2.4.12 Resistência à Corrosão

2.4.12.1 Aço Inoxidável Austenítico

Uma teoria citada anteriormente, diz que a resistência à corrosão destes aços é devida a formação da camada protetora constituída de óxidos. Outra, parte do princípio do oxigênio adsorvido na superfície. Dessa maneira, para apresentarem suas características de resistência à corrosão, os aços inoxidáveis devem manter-se permanentemente em presença de oxigênio ou de uma substância oxidante.

A adição de molibdênio ao aço inoxidável austenítico melhora a resistência a corrosão por pites

2.4.12.2 Titânio e ligas de Titânio

Como descrito em TITANIUM: CORROSION HAZARDS OVERVIEW, o titânio tem uma excelente resistência a corrosão. Esta resistência resulta de um filme óxido estável e protetor que está fortemente aderido a sua superfície. Experiências realizadas com titânio demonstraram que existem poucos modos de degradação em meios industriais comuns. Isto traz certa simplificação quanto à avaliação de uma liga de titânio, sob uma série de condições. Desse modo, corrosão uniforme, por fendas e fragilização por hidrogênio são situações que devem ser consideradas durante a seleção de uma liga de titânio. Pites e corrosão por frestas associada à tensão são muito raros de serem encontrados. Ataque intergranular e fadiga associada a corrosão tem baixa ocorrência, mas o titânio e suas ligas são, contudo, propensos ao fretting e desgaste.

2.4.12.3 Ligas de Base Cobalto

A AMERICAN SOCIETY FOR METALS afirma que o comportamento de corrosão do cobalto puro não tem sido tão extensivamente documentado como a do níquel, mas sabe-se que este comportamento é similar a do níquel, apesar de possuir reduzida resistência total a corrosão. Várias investigações têm sido feitas sobre ligas binárias de cobalto-cromo. Nas ligas de base cobalto tem-se verificado que uma pequena porcentagem de Cr, como por exemplo 10%, é suficiente para reduzir a corrente anódica para passivação de 500 para 1 mA/cm². Nestas ligas, como já citado, ocorre a formação de filme passivo de Cr₂O₃.

No caso de pites e frestas a resistência à corrosão nas ligas a base de cobalto é geralmente determinada pela concentração de cromo, molibdênio e tungstênio contidos na liga. Geralmente, a medida da corrosão localizada é feita por teste de imersão em soluções oxidantes de cloretos ou ensaios eletroquímicos contendo cloretos. A corrosão por frestas é usualmente medida por fixação de blocos à amostra para criar uma fresta entre a amostra e o bloco.

Nas ligas de base cobalto, não ocorre a fragilização por hidrogênio.

Essas ligas metálicas podem ter uma alteração no seu comportamento à corrosão quando submetidas ao revestimento de TiN.

Assim, o que se propões é o estudo do comportamento à corrosão dessas ligas quando submetidas a dois tipos de métodos diferentes de deposição por PVD: O método por Evaporação e o método por Magnetron Sputtering, comparando-as com as não revestidas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais usados como amostras

Os materiais* usados como amostras nos experimentos foram:

F 138	-	Aço Inoxidável austenítico,
F 75	-	Liga Co - Cr - Mo,
F 67	-	Titânio puro grau 2,
F 136	-	Liga Ti - 6Al - 4V.

Confeccionados com aproximadamente 1,4 cm de diâmetro por 0,5 cm de espessura

Desses materiais foram retiradas todas as amostras para a metalografia e ensaios realizados.

3.2 Preparação das amostras para metalografia

3.2.1 Método:

O método utilizado foi o de embutimento das amostras metálicas em resina acrílica, lixamento, polimento, ataque químico e fotografia.

Resina Acrílica:

a) Material: Para cada corpo de prova embutido, foram utilizados:

- 20 gramas de Resina Ortoftálica
- 03 mililitros de Monômero de Estireno
- 05 gotas de Peróxido de Metil-etil-cetona (PMEC)
- 01 gota de Acelerador D.M.A.

b) Embutimento: Escolheu-se a face da amostra para futuro polimento que é colocada voltada para uma superfície de vidro. As amostras foram identificadas, fixando-se um pequeno círculo de papel, como mostra a FIGURA 24. Como molde, foram utilizados

* As amostras seguem as normas técnicas da ASTM e foram fornecidas pela empresa Biomecânica de Jaú - SP.

canos de latão cortados. Neste molde foi vazada a resina líquida, esperando-se de 1 a 2 horas para o seu completo endurecimento.

FIGURA 24 - Desenho esquemático de embutimento de material para micrografia em resina

Retirou-se o molde de latão e o corpo de prova foi usinado, para dar um melhor acabamento na resina (retirada de algumas frestas), sendo depois polido. (FIGURA 25)

FIGURA 25 - Desenho esquemático de material já embutido e preparado para sequência de polimentos.

c) Lixamento e Polimento: O lixamento foi feito utilizando-se várias lixas, iniciando-se com as granulações maiores (lixas 120, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200) e observando-se as recomendações de limpeza e de movimentação da amostra em 90° para cada nova lixa utilizada.

Para o polimento, foram utilizados óxido de cromo e pastas de diamante (6µm, 3µm, 1µm, e ¼ µm)

Estes procedimentos permitiram a obtenção de uma superfície espelhada, pronta para receber o ataque.

d) Ataque químico: Os reagentes químicos utilizados para o ataque foram:

- para o aço inoxidável austenítico (F 138) :

água régia - 30 ml de HCl

10 ml de HNO₃

- para o titânio puro grau 2 (F 67) :

reativo de Keller - 2 ml de HF (48%)

3 ml de HCl concentrado

5 ml de HNO₃ concentrado

100 ml de H₂O destilada

- para a liga de titânio Ti - 6Al - 4V ELI (F 136) :

reativo de Kroll - 1-3 ml de HF

2 - 6 ml de HNO₃ para

1000 ml de H₂O destilada

- para a liga de base cobalto Co - Cr - Mo (F75) :

reativo de Kalling ASTM 95 - 2g de CuCl₂

40 ml de HCl

40 a 80 ml de etanol ou metanol a 95%

40 ml de H₂O destilada

e) Fotografia: As amostras assim preparadas foram observadas microscopicamente e a documentação microestrutural feita através de fotografias.

Essas fotografias foram feitas por um equipamento acoplado ao microscópio óptico, tipo Metallovert-Variophot (Leica).

3.3 Preparação das amostras para os ensaios eletroquímicos

3.3.1 – Origem das amostras

Os materiais para esses testes foram fornecidos pela empresa Biomecânica Industria e Comércio de Produtos Ortopédicos Ltda. da cidade de Jaú, S.P. Exceção se fez à liga F75 que foi comprada diretamente da empresa Micrometal Indústria e Comércio Ltda., de Pirajú, S.P., que também é fornecedora da Biomecânica.

A empresa Biomecânica forneceu as amostras usinadas nos já tamanhos aproximados de 1,4 cm de diâmetro por 0,5 cm de espessura

O aço inoxidável austenítico, o titânio e sua liga geralmente chegam a empresa em barras (FIGURA 26) já nas especificações de microestrutura e composição química em vários tamanhos e diâmetros. A liga de base cobalto vem no formato de peça (por exemplo, uma haste de fêmur) somente para sofrer o processo de acabamento e montagem, pois se trata de um processo de micro fundição.

FIGURA 26 - Barras de aço inoxidável, titânio e liga de titânio

Portanto, o aço, assim como o titânio e suas ligas, sofrem várias etapas até chegarem ao formato do dispositivo desejado.

Aço Inoxidável

Após a usinagem para atingir as dimensões desejadas, as amostras foram submetidas a vários processos de polimento para chegar ao acabamento final:

1 - Lixa rotativa n.º 180 usada a seco serve para retirar alguma rebarba que tenha ficado na peça (FIGURA 27);

2 - Lixa rotativa n.º 180 usada com “sebo industrial amarelo puro” para a retirada de riscos. A peça é passada nessa lixa na posição oblíqua a passada no item 1. Nesta etapa já se tem um certo brilho na peça e uma superfície bem lisa. (FIGURA 28);

3 - Roda com fibra de sisal dá á peça um acabamento praticamente polido (FIGURAS 29 e 30)

4 - Banho de eletrobrilho ou eletropolimento: a peça é mergulhada em um banho contendo uma substância química que comercialmente é denominada de “polieleto 3” por aproximadamente 3 minutos; a peça sai completamente polida (FIGURAS 31 e 32)

5 - Passivação: a peça então é mergulhada em um banho de ácido nítrico a 30% por 30 minutos, a temperatura ambiente, conforme norma ASTM F86-91

FIGURA 27 - Lixa rotativa n.º 180 - retirada de rebarbas de peças

FIGURA 28 - Lixa rotativa n.º 180 com sebo industrial para início de polimento.

FIGURA 29 - Roda com fibra de sisal

FIGURA 30 - Polimento de uma cabeça de fêmur na roda com fibra de sisal

FIGURA 31 - Banho de eletrobrilho: Polieletro 3

FIGURA 32 - Equipamento para banho de eletrobrilho.

Titânio e Ligas de titânio

No caso dessas amostras, foram igualmente usinadas e também passaram pelas etapas 1 e 2 como descritas acima;

A seguir, elas foram polidas no que a empresa chama de “rebolo de feltro”, apenas para dar um acabamento mais fino a peça. (FIGURA 33).

Depois disso, elas foram jateadas em uma câmara de jato de areia (FIGURA 34). O jateamento com grãos finos (microesferas) somente dá um aspecto opaco a peça, deixando-a lisa; o jateamento grosso permite uma superfície mais rugosa. O uso de um tipo ou outro de jateamento depende da finalidade da peça. Para o jateamento é usado o óxido de alumínio.

FIGURA 33 - Polimento de peças de titânio no rebolo de feltro

FIGURA 34 - Peça jateada dentro da câmara de jato de areia

Mostrou-se nas etapas acima como alguns dispositivos para implante confeccionados com esses materiais são preparados superficialmente e é com esse acabamento que as peças são colocadas no mercado.

Nesse trabalho, porém, optou-se por fazer um acabamento padrão nas peças, passando pelas lixas 180, 220, 240, 280, 320, 400, 500, 600, 1200, polimento com óxido de cromo (com subsequente limpeza em álcool e acetona no aparelho de ultra-som) e pastas de diamante 6 μm , 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm . As amostras foram deixadas, portanto, num mesmo padrão e já preparadas para o teste eletroquímico direto e para receber o revestimento de TiN. Essas medidas foram tomadas devido a irregularidade que a rugosidade feita pelos jatos de areia deixam sobre a superfície das amostras, inviabilizando o revestimento.

Foram confeccionadas um total de 48 amostras sendo 12 de cada tipo de metal. Dessas 12 amostras, 4 ficam sem revestimento, 4 com revestimento de TiN pelo método PVD por evaporação e 4 com revestimento de TiN pelo método PVD por magnetron Sputtering. (TABELA 06)

TABELA 06 – Quantidade de amostras confeccionadas para os ensaios eletroquímicos

Substrato	Sem Revestimento	Revestimento de TiN por PVD		Total de amostras
		Evaporação	Magnetron Sputtering	
Aço Inoxidável (F 138)	4	4	4	12
Titânio puro (F 67)	4	4	4	12
Ti – 6Al – 4V (F 136)	4	4	4	12
Co – Cr – Mo (F 75)	4	4	4	12
Total	16	16	16	48

3.3.2 Processo de Revestimentos

3.3.2.1 – Revestimento pelo método PVD por Evaporação.¹

Limpeza: As peças foram limpas por um processo que consiste de 7 etapas:

Etapas 1 – Tanque com solução de detergente alcalino a 80° C por 4 minutos, assistido por ultra-som

Etapas 2 – Tanque com solução de detergente alcalino a 60° C por 4 minutos, assistido por ultra-som

Etapas 3 e 4 - Enxágüe em tanques com água a temperatura ambiente. Há nesses tanques uma espécie de venturi que proporciona uma certo grau de borbulhamento na água, para ajudar na remoção do detergente alcalino. As peças ficam aproximadamente 30 segundos em cada tanque.

Etapas 5, 6 e 7 – Tanques com freon líquido, que é utilizado para expulsar água das peças,(o freon possui uma maior molhabilidade que a água), propiciando uma secagem sem manchas. Essas etapas ocorrem a 40° C², por aproximadamente 30 segundos por tanque. (FIGURAS 35, 36 e 37).

FIGURA 35 – Esquema do tratamento de limpeza de peças que serão submetidas a revestimento por TiN

¹ Método realizado pela Empresa Brasimet Com. e Ind. S.A.

² O freon líquido evapora a 40°C , por isso existe um dispositivo condensador feito com serpentinas de refrigeração na entrada dos compartimentos, que fica na temperatura aproximada de 10° C o que não permite a liberação desse freon para o meio ambiente.

FIGURA 36 – Aparelho utilizado para limpeza de materiais que serão submetidos ao revestimento de TiN (fotografia autorizada pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.)

FIGURA 37 - Aparelho utilizado para limpeza de materiais que serão submetidos ao revestimento de TiN - detalhe do tanque de freon. (fotografia autorizada pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.)

Passada essa etapa de limpeza, as peças são manipuladas pelos técnicos com o uso luvas, para que se evite contaminações superficiais. Essas peças são então acondicionadas em suportes próprios chamados de árvores e levadas ao reator para a deposição.

b) Revestimento: Dentro do equipamento de deposição, ou reator, é então feito um vácuo em torno de 10^{-5} mbar, para a retirada de ar, umidade e eliminar qualquer tipo de gás que esteja adsorvido na superfície dos materiais e na câmara, operação esta que leva em média de 40 a 60 minutos. É produzido então um plasma de argônio através de uma câmara de ionização. Submete-se as peças a serem revestidas a um potencial positivo, atraindo os elétrons das partículas de argônio ionizadas. Esse bombardeamento de elétrons tem a finalidade de aquecer as peças a aproximadamente 500°C. O tempo de aquecimento depende das dimensões da peça. É necessário manter uma homogeneidade de temperatura por toda a peça. Geralmente se consegue isso em aproximadamente 60 minutos. (FIGURA 38).

FIGURA 38 - Esquema do processo PVD - Deposição de TiN por evaporação - Aquecimento das peças a receberem o filme por bombardeamento elétrons – Esquema fornecido pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.

Após o aquecimento, as peças são ligadas em potencial negativo e os eletrodos auxiliares em potenciais positivos. Com isso os elétrons são atraídos aos ânodos auxiliares e os íons de argônio são atraídos às peças. Esse bombardeamento de íons argônio nas peças a serem revestidas tem a finalidade de limpeza da peça, uma vez que esse processo provoca um pequeno desgaste superficial, arrancando alguma sujeira que ainda tenha permanecido, inclusive filmes de óxidos, expondo portanto o metal e promovendo a ativação da superfície, sem o perigo de nova oxidação, que é garantido pelo vácuo que se formou dentro da câmara. Cerca de 30 minutos de bombardeamento são suficientes para a realização dessa limpeza. (FIGURA 39).

FIGURA 39 - Esquema do processo PVD - Deposição de TiN por evaporação - Limpeza das peças a receberem o filme por bombardeamento de íons de argônio – Esquema fornecido pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.

Para o revestimento, os ânodos auxiliares são desligados e o feixe de elétrons é direcionado ao cadinho, onde estão depositados algumas pastilhas de titânio. O feixe de elétrons faz com que as pastilhas se fundam e vaporizem, gerando átomos de titânio ionizados positivamente. Nesse mesmo instante é injetado para na câmara gás nitrogênio (N_2) que também se ioniza positivamente. Os cátions de titânio e nitrogênio são então atraídos pela peças com potencial negativo. Não se sabe ao certo se o nitreto de titânio é formado e depois depositado ou se a rede cristalina que forma o cristal se arranja sobre a superfície conforme os íons de titânio e nitrogênio vão sendo atraídos. A espessura deste filme formado é de 1 a 4 μm , mas a média é de 1,5 a 2,5 μm . A etapa de revestimento tem uma duração entre 2 a 3 horas.

Terminada esta etapa, espera-se em torno de 90 minutos para que ocorra o resfriamento até aproximadamente 180°C, antes de se tirar as peças da câmara de deposição, para se evitar uma oxidação do material que não tenha sofrido o revestimento (geralmente as superfícies de apoio das peças em contato com a árvore) e com isso prejudicando o material.

A etapa final é a de submeter essas peças ao ultra-som, para a verificação da resistência de adesão do revestimento ao metal base. (FIGURA 40).

FIGURA 40 - Esquema do processo PVD - Deposição de TiN por evaporação - Revestimento das peças por TiN – Esquema fornecido pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.

A FIGURA 41 mostra o equipamento usado para a realização dos revestimentos por PVD pelo método de evaporação.

FIGURA 41 – Equipamento de revestimento de TiN pelo processo PVD por evaporação (fotografia autorizada pela empresa BRASIMET - Com e Ind. S.A.)

3.3.2.2 – Revestimento pelo método PVD por Magnetron Sputtering³.

A deposição de TiN sobre as amostras foi realizado por um sistema experimental montado no Laboratório de Plasma (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina, o Triodo Magnetron Sputtering. (FIGURAS 42a e 42b)

A)

1,2,3	- Fluxímetros	10,11,12	- Trap
4	- Medidores de pressão	13	- Bomba Difusora
5	- Shutter	14	- Bomba Mecânica
6	- Câmara de descarga	15,16	- Fontes de Tensão
7	- Porta-amostras	17	- Sistema de refrigeração
8	- Amostras	18	-Termopar
9	- Magnetron		

³ Método experimental realizado pelo Laboratório de Materiais do Departamento de Física da Universidade de Santa Catarina.

B)

FIGURA 42 - Esquema (A) e foto (B) da montagem experimental do sistema de deposição de filmes tipo Magnetron Sputtering, montado no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Segundo FONTANA (1997) a diferença deste equipamento experimental com o Magnetron Sputtering tradicional, também chamado de Díodo Magnetron Sputtering, é a presença de uma tela posicionada próximo à superfície do alvo (FIGURAS 43 e 44), na borda da região luminescente da descarga, possui dimensões semelhantes a do Magnetron. Isso dá uma possível mudança na homogeneidade da região luminescente do plasma, pois esta fica concentrada entre a tela e o alvo.

a) Limpeza:

Por se tratar de um sistema experimental realizado em laboratório, não foi possível utilizar um equipamento semelhante ao da empresa Brasimet, para a limpeza das amostras, mas estas foram limpas e desengorduradas por um banho de éter de petróleo assistido com ultra-som a temperatura ambiente antes de serem colocadas no reator de deposição.

Encaixadas no porta-amostras e já dentro do reator, as peças são submetidas a uma descarga de Ar para arrancar (por sputtering) óxidos e contaminantes de suas superfícies. Este procedimento de descarga sobre as amostras também serve para estabelecer um pré aquecimento até a temperatura escolhida para deposição do filme.

B) Revestimento:

O revestimento de TiN sobre os substratos por esse sistema é idêntico ao sputtering convencional: o magnetron sputtering consiste de uma descarga em gases onde o cátodo é o alvo da descarga; ele só se distingue por uma montagem muito bem elaborada na qual campos magnéticos são colocados estrategicamente nas proximidades do alvo de modo a aprisionar os elétrons numa região próxima à superfície do cátodo, aumentando a taxa de ionização no plasma. O resultado da interação entre uma partícula dotada de certa carga a certa velocidade com um campo magnético é a produção de uma força na partícula. Essa força produzirá uma aceleração que é inversamente proporcional à massa da partícula.

O alvo utilizado é confeccionado em titânio e usa-se como gás de trabalho, uma mistura de Ar e N₂.

FIGURA 43 - Esquema da montagem do sistema Triodo Magnetron Sputtering. Somente a presença da tela, próxima ao alvo, diferencia este sistema do sistema Diodo Magnetron Sputtering, segundo Fontana (1997).

FIGURA 44 - Tela usada pelo sistema experimental Triodo Magnetron Sputtering.

3.3.3 –. Montagem do eletrodo de trabalho (amostra)

Para os ensaios eletroquímicos, as amostras foram embutidas na mesma resina utilizada para micrografias, junto com um fio condutor e tubo de vidro. Formando o eletrodo de trabalho. Neste dispositivo foram utilizados os seguintes materiais: (FIGURAS 45 e 46)

1. Tubo de PVC $\frac{3}{4}$ de polegada para o molde da resina.
2. Resina de embutimento
3. Prata condutora (solda prata) para o contato entre fio de cobre e amostras
4. Amostras de metais utilizados para implantes (citados acima)
5. Tubos capilares de vidro para servir como duto e isolamento para o fio de cobre
6. Fio de cobre de 0,5 mm

FIGURA 45 – Materiais usados para a confecção do dispositivo (eletrodo de trabalho) para o teste eletroquímico: tubo de PVC, amostra, fio de cobre e capilar de vidro

FIGURA 46 – Materiais usados para a confecção do eletrodo de trabalho para o teste eletroquímico: capilar de vidro, tubo de PVC, moldes confeccionados a partir do tubo de PVC, amostras e fios de cobre.

O fio de cobre com a amostra foi passado por dentro do capilar de vidro, já acoplado ao molde de PVC. Para o contato entre a amostra e o fio tomou-se o cuidado de se desgordurar essas duas áreas antes com acetona . A prata condutora serviu como o material de solda entre o fio e a amostra.(FIGURAS 47 E 48). Após isso, este sistema interno ao molde de PVC foi embutido em resina, seguindo os procedimentos convencionais de embutimento. (FIGURA 49). Após o endurecimento da resina, o molde de PVC foi retirado. Como área exposta da amostra ficou então somente a região frontal (Figura 50).

FIGURA 47 – Preparação do eletrodo de trabalho: amostra de biomaterial metálico unido ao fio de cobre por prata condutora (solda - prata).

FIGURA 48 – Preparação do eletrodo de trabalho: molde de PVC.

FIGURA 49 – Preparação do eletrodo de trabalho: Etapa de embutimento (colocação da resina).

FIGURA 50 – Preparação do eletrodo de trabalho: Etapa de final

3.3.4 – Procedimento dos ensaios eletroquímicos

As amostras foram desengorduradas com álcool comercial e secas com ar aquecido. Esses ensaios foram realizados dentro de uma célula de corrosão confeccionada especialmente para este trabalho. O esquema da célula é mostrado na FIGURA 51. Esta célula consiste de uma cuba de vidro, com uma tampa de Teflon, com entradas para os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodos (FIGURAS 52a e 52b).

O meio condutor usado como eletrólito foi o soro bovino diluído em soro fisiológico na proporção de 1:10. Uma medida imediata apontou essa diluição com pH em torno de 7,5. Estes testes foram realizados a temperatura entre 36,5° C e 37° C, mantida por um sistema de aquecimento fornecido por uma bomba termostática Tecnal - TE-184 (FIGURA 53).

O equipamento utilizado para traçar as curvas de polarização cíclica foi o potenciostato - galvanostato modelo 237-A da EG & G Princeton Applied Research, programa EG & G - Pal, software M352, versão 2.01 (FIGURA 54) do Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da USP – São Carlos e as velocidades de varredura foram 1 e 2 mV/s.

FIGURA 51 - Esquema da célula de corrosão utilizada

FIGURA 52 – A) Ilustração esquemática de um eletrodo de calomelano saturado comercial. Este eletrodo consiste de mercúrio em equilíbrio com Hg^{2+} , cuja atividade é determinada pela solubilidade de Hg_2Cl_2 (também conhecido como calomel). O mercúrio puro é coberto por Hg_2Cl_2 sólido, que é ligeiramente solúvel em KCl, o último preenchendo a célula e provendo o contato eletrolítico. (Ramanathan).

B) Contra eletrodo de platina.

FIGURA 53 - Ilustração da bomba termostática utilizada para manutenção de temperatura na célula de ensaio.

FIGURA 54 - Potenciostato – Galvanostato da EG&G utilizado nos ensaios de corrosão.

O Esquema do conjunto montado pode ser visto nas FIGURAS 55 e 56

FIGURA 55 - Esquema do dispositivo utilizado para os ensaios de corrosão: 1- Contra-eletrodo (platina), 2 - Eletrodo de trabalho (amostras), 3 - Eletrodo de referência (calomelano saturado), 4 - Eletrólito (soro bovino 1:10), 5 - Potenciostato - Galvanostato (EG & G), 6- Microcomputador, 7- Impressora, 8 - Bomba termostática, 9 - célula.

FIGURA 56 - Sistema utilizado para o ensaio de corrosão.

A fórmula para o cálculo das taxas de corrosão mostrada a seguir foi retirada do manual do programa M352 da EG & G / PARC, que foi o software utilizado no equipamento para o ensaio de corrosão.

$$T.C. = \frac{C \times P_{eq} \times I_{corr}}{d}$$

Onde:

- T.C. = Taxa de Corrosão
- C = Constante ($3,268 \times 10^3$)
- P_{eq} = Peso equivalente (dependente do material)
- d = Densidade do material.

O peso equivalente e a densidade dos materiais são mostrados na TABELA 07 (página 89). Para os materiais sem revestimento a densidade usada foi a do próprio material enquanto que para os materiais revestidos, a densidade usada foi a do revestimento de TiN.

Foram feitas imagens dos materiais revestidos antes e depois dos ensaios eletroquímicos por meio de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o equipamento Jeol JSM – 5800 LV Scanning Microscope do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

4 RESULTADOS

Para melhor caracterizar os materiais metálicos sem revestimento e com revestimento, foram confeccionadas respectivamente microscopia ótica e eletrônica, cujas micrografias são mostradas a seguir:

4.1 – Exame microestrutural dos biomateriais para revestimento

As FIGURAS 57 e 58 do aço inoxidável F138 mostram uma estrutura austenítica com baixíssima quantidade de inclusões e presença de maclas características da estrutura cfc. Os grãos são bastante pequenos respeitando os requisitos da norma.

O exame microestrutural do titânio puro grau 2 - F67 – (FIGURA 59) revela a fase (cfc) e também regiões ainda com bandas de deformação. Esse é um aspecto característico de uma estrutura que sofreu recristalização parcial.

Já a liga Ti – 6Al – 4V F 136 é formada por microestrutura $\alpha+\beta$ sendo que nos contornos, α é bem visível. (FIGURA 60)

Na liga Co-Cr-Mo F 75 é possível observar estruturas dendríticas α (cfc), de características do estado bruto de fusão.(FIGURA 61)

FIGURA 57 - Aço inoxidável austenítico (F138). Estrutura composta por grãos maclados característicos da estrutura austenítica. Aumento: 160X Ataque: água régia.

FIGURA 58 - Aço inoxidável austenítico (F138). Mesma estrutura em maior aumento. Aumento: 400X. Ataque: água régia.

FIGURA 59 - Titânio puro - Grau 2 (F 67). Microestrutura formada por fase alfa (fcc) com sinais de bandas de deformação indicando uma recristalização parcial. Aumento: 160 X. Ataque: reativo de Keller.

FIGURA 60 - Ti - 6Al - 4V (F136). A estrutura consiste de beta transformada contendo alfa acicular. Esta região alfa é bem visível nos contornos de grão de beta. Aumento: 80 X. Ataque: reativo de Kroll.

FIGURA 61 - Co - Cr - Mo (F 75). Estruturas dendríticas de alfa (fcc) características do estado bruto de fusão. Aumento: 80 X. Ataque: reativo de Kalling ASTM 95.

4.2 – Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura de Amostras Revestidas

As FIGURAS de 62, 63, 68,69 e 70 referem-se ao revestimento de TiN obtido pelo método de Magnetron Sputtering e da FIGURA 64 a 67 referem-se ao revestimento de TiN obtido pelo método de Evaporação.

Pode-se observar nas FIGURAS 62 e 63 micrografias obtidas através de MEV do revestimento de TiN sobre um substrato de Titânio puro, demonstrando a espessura do revestimento.

FIGURA 62 – Micrografia da espessura do filme de TiN pelo método Magnetron Sputtering. (MEV, x 800, 12Kv)

FIGURA 63 - Micrografia da espessura do filme de TiN com revestimento feito pelo método Magnetron Sputtering, em maior aumento. (MEV, x 1200, 10Kv)

Por se tratar de um filme extremamente fino, o revestimento de TiN depositado tende a acompanhar o relevo da superfície do substrato, seja rugoso ou polido. É o que demonstra as FIGURAS 64 e 65.

FIGURA 64 - Detalhe do revestimento de TiN pelo processo de evaporação sobre um substrato de Ti-6Al-4V com superfície submetida a jateamento fino antes do depósito do filme (MEV, x 850, 20KV).

FIGURA 65 - Micrografia do filme de TiN depositado pelo método de evaporação sobre superfície rugosa (substrato: Ti-6Al-4V, MEV, x 1400, 20KV).

Comparando com as FIGURAS 62 e 63 (página 72) e com as micrografias de FONTANA (1997) que fez caracterizações com o filme de TiN depositado por Magnetron Sputtering, as FIGURAS 66 e 67 mostram que as características de espessura e textura são muito semelhantes em ambos os tipos de revestimento.

FIGURA 66 - Detalhes do filme de TiN depositado pelo método de evaporação sobre substrato de Ti-6Al-4V acompanhando o relevo de uma superfície rugosa. (MEV, x 2000, 10KV).

FIGURA 67 - Detalhes do filme de TiN depositado pelo método de evaporação sobre substrato de Ti-6Al-4V acompanhando o relevo de uma superfície rugosa. (MEV, x2500, 10KV).

As FIGURAS 68 e 69 apresentam o revestimento sobre a superfície polida do substrato de Titânio puro.

FIGURA 68 - Micrografia mostrando o substrato de Ti e o revestimento de TiN por Magnetron Sputtering, detalhando o acompanhamento do revestimento sobre superfície polida. (MEV, x1000, 12KV)

FIGURA 69 – Aspecto com maior aumento da micrografia anterior. (MEV, x3000, 12KV)

A FIGURA 70 mostra a superfície de uma amostra com depósito de filme de TiN pelo método Magnetron Sputtering atacada com uma solução a base de ácido nítrico e fluorídrico (usado para microscopia óptica). Isto resultou no destacamento do revestimento e o aparecimento do substrato.

FIGURA 70 - Filme de TiN sobre substrato de Ti. Ataque químico destaca o filme e expõe o substrato (método de deposição: Magnetron Sputteing.- MEV, x1000, 10KV)

4.3 - Curvas dos Ensaio Eletroquímicos

A seguir serão apresentadas as curvas de potencial (E) vs. densidade de corrente (j) para as amostras ensaiadas:

Em todos os conjuntos de amostras para os ensaios, a amostra número 1 foi feita com velocidade de varredura de 2 mV/s, enquanto que nas demais foi de 1 mV/s.

As FIGURAS 71, 72 e 73 mostram um comportamento diferente do aço inoxidável F138 nos três tipos de caso; sem revestimento, com TiN por Evaporação e TiN por Magnetron Sputtering.

FIGURA 71 - Curvas das amostras de Aço Inoxidável F 138 sem revestimento

FIGURA 72 - Curvas das amostras de Aço Inoxidável F 138 com revestimento de TiN pelo método de Evaporação.

FIGURA 73 - Curvas das amostras de Aço Inoxidável F 138 com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.

As FIGURAS 74,75 e 76 são relativas aos ensaios do Titânio puro nas três especificações já citadas

FIGURA 74 - Curvas das amostras de Titânio puro grau 2 F 67 sem revestimento

FIGURA 75 - Curvas das amostras de Titânio puro grau 2 F 67 com revestimento de TiN pelo método de Evaporação.

FIGURA 76 - Curvas das amostras de Titânio puro grau 2 F 67 com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.

Aparentemente houve variações pouco significantes entre as três condições

FIGURA 77 - Curvas das amostras de da liga Ti – 6 Al – 4 V grau 5 F 136 sem revestimento

FIGURA 78 - Curvas das amostras da liga Ti – 6 Al – 4 V grau 5 F 136 com revestimento de TiN pelo método de Evaporação.

FIGURA 79 - Curvas das amostras da liga Ti – 6 Al – 4 V grau 5 F 136 com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.

As FIGURAS 77,78 e 79 apresentadas anteriormente referem-se a liga de Ti – 6Al – 4V nas diferentes situações superficiais. O comportamento observado é de alguma variação para as diferentes condições.

As FIGURAS 80, 81 e 82 ilustram um comportamento singular da liga Co-Cr-Mo F75 nas diferentes condições de ensaio.

FIGURA 80 - Curvas das amostras da liga Co – Cr - Mo F 75 sem revestimento .

FIGURA 81 - Curvas das amostras da liga Co – Cr - Mo F 75 com revestimento de TiN pelo método de Evaporação

FIGURA 82 - Curvas das amostras da liga Co – Cr - Mo F 75 com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.

Para uma melhor visualização do comportamento dos diferentes materiais com e sem revestimento, foram plotadas curvas comparativas, ilustradas nas figuras a seguir.

FIGURA 83 - Comparação entre os diferentes tipos de materiais usados como amostra, sem revestimento de TiN

Essas curvas mostram que os biomateriais metálicos usados, possuem comportamento bastante diferentes

FIGURA 84 - Comparação entre os diferentes tipos de materiais usados como amostra, com revestimento de TiN pelo método de Evaporação.

Uma rápida avaliação mostra uma certa uniformidade de comportamentos quando o revestimento de TiN é feito pelo método de Evaporação.

FIGURA 85 - Comparação entre os diferentes tipos de materiais usados como amostra, com revestimento de TiN pelo método de Magnetron Sputtering.

No caso da FIGURA 85, o comportamento do revestimento por Magnetron Sputtering é muito diferente do anterior.

As figuras a seguir mostram as curvas nas três condições superficiais, agrupadas para cada uma dos biomateriais.

FIGURA 86 - Comparação das curvas dos ensaios de corrosão para o Aço Inoxidável F 138 com e sem revestimento de TiN.

FIGURA 87 - Comparação das curvas dos ensaios de corrosão para o Titânio comercialmente puro grau 2 F 67 com e sem revestimento de TiN.

FIGURA 88 - Comparação das curvas dos ensaios de corrosão para o Ti – 6Al – 4V grau 5 F 136 com e sem revestimento de TiN.

FIGURA 89 - Comparação das curvas dos ensaios de corrosão para o Co – Cr – Mo F 75 com e sem revestimento de TiN.

A seguir é apresentada a tabela com os parâmetros de corrosão mais importantes, cujos cálculos foram apresentados em Materiais e Métodos.

TABELA 07 - Resultados dos ensaios eletroquímicos : SR – sem revestimento, EV – evaporação, MS Magnetron Sputtering.

Amostra	Ecorr (V)	Icorr	P. Eq.	Densidade	Constante	Veloc. Corrosão
F138 SR # 1	-0,2839	1,19E-06	28	8,257	3,27E+03	1,32E-02
F138 SR # 2	-0,2782	9,30E-07	28	8,257	3,27E+03	1,03E-02
F138 SR # 3	-0,2675	1,34E-06	28	8,257	3,27E+03	1,49E-02
F138 SR # 4	-0,2628	3,33E-07	28	8,257	3,27E+03	3,69E-03
F138 EV # 1	-0,2862	2,12E-07	28	5,39	3,27E+03	3,60E-03
F138 EV # 2	-0,2166	1,18E-07	28	5,39	3,27E+03	2,01E-03
F138 EV # 3	-0,2646	1,35E-07	28	5,39	3,27E+03	2,29E-03
F138 EV # 4	-0,269	1,61E-07	28	5,39	3,27E+03	2,72E-03
F138 MS # 1	-0,3551	7,13E-07	28	5,39	3,27E+03	1,21E-02
F138 MS # 2	0,4161	3,09E-06	28	5,39	3,27E+03	5,24E-02
F138 MS # 3	0,3728	6,08E-07	28	5,39	3,27E+03	1,03E-02
F67 SR # 1	-0,3163	5,68E-07	11,97	4,855	3,27E+03	4,58E-03
F67 SR # 2	-0,4541	7,88E-08	11,97	4,855	3,27E+03	6,35E-04
F67 SR # 3	-0,3551	1,38E-07	11,97	4,855	3,27E+03	1,11E-03
F67 SR # 4	-0,3393	1,31E-07	11,97	4,855	3,27E+03	1,06E-03
F67 EV # 1	-0,2991	7,85E-07	11,97	5,39	3,27E+03	5,70E-03
F67 EV # 2	-0,2692	2,22E-07	11,97	5,39	3,27E+03	1,61E-03
F67 EV # 3	-0,2735	2,20E-07	11,97	5,39	3,27E+03	1,59E-03
F67 EV # 4	-0,2832	2,46E-07	11,97	5,39	3,27E+03	1,79E-03
F67 MS # 1	-0,4277	2,80E-06	11,97	5,39	3,27E+03	2,03E-02
F67 MS # 2	-0,2875	2,62E-07	11,97	5,39	3,27E+03	1,90E-03
F67 MS # 3	-0,2838	2,90E-07	11,97	5,39	3,27E+03	2,10E-03
F67 MS # 4	-0,2813	2,94E-07	11,97	5,39	3,27E+03	2,13E-03
F136 SR # 1	-0,3105	1,46E-07	11,97	4,855	3,27E+03	1,18E-03
F136 SR # 2	-0,2244	9,94E-08	11,97	4,855	3,27E+03	8,00E-04
F136 SR # 3	-0,4193	5,80E-08	11,97	4,855	3,27E+03	4,68E-04
F136 SR # 4	-0,0133	1,49E-07	11,97	4,855	3,27E+03	1,20E-03
F136 EV # 1	-0,2883	2,41E-07	11,97	5,39	3,27E+03	1,75E-03
F136 EV # 2	-0,2806	1,84E-07	11,97	5,39	3,27E+03	1,33E-03
F136 EV # 3	-0,2779	1,37E-07	11,97	5,39	3,27E+03	9,96E-04
F136 EV # 4	0,2097	5,15E-08	11,97	5,39	3,27E+03	3,74E-04
F136 MS # 1	-0,393	4,71E-07	11,97	5,39	3,27E+03	3,42E-03
F136 MS # 2	-0,3852	3,05E-07	11,97	5,39	3,27E+03	2,21E-03
F136 MS # 3	-0,3572	3,23E-07	11,97	5,39	3,27E+03	2,34E-03
F75 SR # 1	-0,07936	1,97E-06	29,5	8,89	3,27E+03	2,14E-02
F75 SR # 2	-0,7595	1,19E-06	29,5	8,89	3,27E+03	1,29E-02
F75 SR # 3	-0,7789	1,84E-06	29,5	8,89	3,27E+03	1,99E-02
F75 SR # 4	-0,2	1,57E-06	29,5	8,89	3,27E+03	1,70E-02
F75 EV # 1	-0,2716	2,42E-07	29,5	5,39	3,27E+03	4,32E-03
F75 EV # 2	-0,2852	1,35E-07	29,5	5,39	3,27E+03	2,41E-03
F75 EV # 3	-0,2848	1,34E-07	29,5	5,39	3,27E+03	2,39E-03
F75 EV # 4	-0,2746	1,42E-07	29,5	5,39	3,27E+03	2,54E-03
F75 MS # 1	-0,4293	5,27E-07	29,5	5,39	3,27E+03	9,43E-03
F75 MS # 2	-0,3366	1,36E-07	29,5	5,39	3,27E+03	2,43E-03
F75 MS # 3	-0,3988	1,27E-07	29,5	5,39	3,27E+03	2,27E-03
F75 MS # 4	-0,4261	1,31E-07	29,5	5,39	3,27E+03	2,34E-03

A TABELA 07 mostra os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos dos materiais revestidos e sem revestimento de TiN.

A seguir, são fornecidos os valores e comparado o desempenho de cada amostra.

TABELA 08 – Média dos parâmetros eletroquímicos dos ensaios de corrosão para o aço F 138.

Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Taxa de corrosão $\times 10^{-3}$ (mm/ano)
F 138 s/revestimento	- 0,2765	1,1549	12,80
F 138 c/revest. de TiN por Evaporação	-0,2501	0,1378	2,34
F 138 c/revest de TiN por M. Sputtering	-0,3639	0,6602	12,10

No caso do aço inoxidável ASTM F138, o melhor desempenho se deu para o revestimento de TiN realizado pelo método de Evaporação, que proporcionou a menor taxa de corrosão. Isto pôde ser verificado nos ensaios já que o revestimento por Magnetron Sputtering sofreu uma dissolução durante o próprio ensaio eletroquímico, deixando algumas áreas do substrato exposta ao eletrólito.

TABELA 09 – Média dos parâmetros eletroquímicos dos ensaios de corrosão para o Titânio puro grau 2 F67.

Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Taxa de corrosão $\times 10^{-3}$ (mm/ano)
F 67 s/revestimento	- 0,3472	0,1345	1,08
F 67 c/revest. de TiN por Evaporação	-0,1155	0,2294	1,66
F 67 c/revest de TiN por M. Sputtering	-0,2857	0,2818	2,04

Neste caso, o revestimento de TiN sobre as amostras de Titânio comercialmente puro grau 2 ASTM F 67 não trouxe benefício para o desempenho em corrosão.

TABELA 10 – Média dos parâmetros eletroquímicos dos ensaios de corrosão para a liga Ti – 6Al – 4V grau 5 F 136.

Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Taxa de corrosão $\times 10^{-3}$ (mm/ano)
F 136 s/revestimento	- 0,2675	0,1313	1,06
F 136 c/revest. de TiN por Evaporação	-0,2823	0,1875	2,66
F 136 c/revest de TiN por M. Sputtering	-0,3784	0,3664	1,35

Nas amostras de Ti – 6Al – 4V grau 5 ASTM F136 ocorreu a mesma situação comparada com as amostras de Titânio puro.

TABELA 11 – Média dos parâmetros eletroquímicos dos ensaios de corrosão para a liga Co – Cr – Mo F75.

Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Taxa de corrosão $\times 10^{-3}$ (mm/ano)
F 75 s/revestimento	- 0,7692	1,7933	16,6
F 75 c/revest. de TiN por Evaporação	-0,2791	0,1367	2,35
F 75 c/revest de TiN por M. Sputtering	-0,3977	0,1312	2,45

Para a liga Co – Cr – Mo ASTM F 75, obteve-se uma melhora significativa com o revestimento de TiN, sendo o método de deposição por Evaporação o mais eficiente contra a corrosão, apresentando a menor taxa de corrosão.

Observou-se também que a liga de Co – Cr - Mo sem revestimento obteve uma taxa de corrosão maior que a dos outros materiais, o que não é comprovado pela literatura (AMERICAN SOCIETY FOR METALS).

TABELA 12 – Comparação da taxa de corrosão entre as amostras sem revestimento.

Amostra sem revestimento	Taxa de corrosão $\times 10^{-3}$ (mm/ano)
Aço Inoxidável F 138	12,80
Titânio Puro F 67	1,08
Ti – 6Al – 4V F 136	1,06
Co-Cr- Mo F75	16,6

As TABELAS 13 e 14 mostram as taxas de corrosão dos revestimentos obtidos, respectivamente para os depósitos realizados por Evaporação e Magnetron Sputtering, indicando um melhor desempenho da técnica por Evaporação.

TABELA 13 – Comparação da taxa de corrosão entre as amostras revestidas com TiN por Evaporação

Amostra revestidas com TiN por Evaporação	Taxa de corrosão $\times 10^{-3}$ (mm/ano)
Aço Inoxidável F 138	2,34
Titânio Puro F 67	1,66
Ti – 6Al – 4V F 136	2,66
Co-Cr- Mo F75	2,35

TABELA 14 – Comparação da taxa de corrosão entre as amostras revestidas com TiN por Magnetron Sputtering

Amostra revestidas com TiN por Magnetron Sputtering	Taxa de corrosão $\times 10^{-3}$ (mm/ano)
Aço Inoxidável F 138	12,80
Titânio Puro F 67	1,08
Ti – 6Al – 4V F 136	1,06
Co-Cr- Mo F75	16,6

Esses materiais foram examinados por microscopia eletrônica de varredura para visualização das ocorrências sobre suas superfícies.

4.4 - Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura Após os Ensaios Eletroquímicos

Nas figuras subseqüentes, é mostrado o tipo de ataque corrosivo que ocorreu nas amostras ensaiadas. A corrosão predominante foi por pites nas amostras sem revestimento e com o revestimento realizado pelo método de Evaporação. Houve uma dissolução do revestimento realizado pelo método Magnetron Sputtering, sendo que o pite no substrato ocorreu após isso. Esse material desprendido foi precipitado no fundo da célula de corrosão.

A FIGURA 90 mostra a formação de inúmeros pites no aço inoxidável F 138 sem revestimento, evidenciado na FIGURA 91.

FIGURA 90 - Amostra de Aço Inoxidável F138 após ensaio de corrosão. Em detalhe, a forma de corrosão realizada através da formação de pites. (MEV, x 70, 10KV)

FIGURA 91 - Amostra de Aço Inoxidável F138 após ensaio de corrosão. Pite de corrosão em maior aumento. (MEV, x 800, 10KV)

As FIGURAS 92, 93 e 94 mostram também a formação de pites no caso do aço inoxidável F 138 revestido com TiN pelo método de Evaporação. Observe na FIGURA 93 as trincas ocorrida no revestimento (setas brancas), o que demonstra que existe atividade corrosiva entre o substrato e o filme, que por sua vez, acaba desprendendo o filme do substrato.

FIGURA 92 - Revestimento de TiN pelo método de Evaporação após ensaio de corrosão. Os pontos indicam a formação dos pites de corrosão (substrato: F138 – MEV, x 200, 10 KV)

FIGURA 93 - Revestimento de TiN pelo método de Evaporação após ensaio de corrosão. Pites de corrosão em maior aumento. (substrato: F138 – MEV, x 1800, 10 KV)

FIGURA 94 - Revestimento de TiN pelo método de Evaporação após ensaio de corrosão. Pites de corrosão em maior aumento. (substrato: F138 – MEV, x 2000, 10 KV)

As FIGURAS 95 e 96 mostram o aspecto superficial da peça de aço inoxidável F138 revestida com TiN pelo método Magnetron Sputtering.

FIGURA 95 - Revestimento de TiN pelo método Magnetron Sputtering após ensaio de corrosão. Observe a dissolução do revestimento e a formação de pites no substrato (substrato: F138, MEV, x 550, 10KV)

FIGURA 96 - Revestimento de TiN pelo método Magnetron Sputtering após ensaio de corrosão. Detalhe do pite de corrosão no substrato (substrato: F138, MEV, x 2700, 10KV)

O que se observa é uma intensa descamação do revestimento, expondo o substrato, ocasionando o aparecimento de inumeros pites de corrosão.

FIGURA 97 – Aço inoxidável ASTM F 138 após ensaio de corrosão. a) x100 e b) x1000 - substrato sem revestimento; c) x 250 e d) x1500 – substrato revestido pelo método PVD por Evaporação; e) x250 e f) x1500 – substrato revestido pelo método PVD por Magnetron Sputtering. As setas nas figuras a esquerda indicam a região ampliada nas figuras a direita.

A FIGURA 97 coloca todas essas condições sob um mesmo aumento, evidenciando a atuação protetora do TiN por Evaporação nas FIGURAS 97c e 97d.

a)

b)

c)

d)

e)

FIGURA 98 – Liga Cobalto – Cromo – Molibdênio ASTM F 75 após ensaio de corrosão. a) x200 - substrato sem revestimento; b) x250 e c) x1500 – substrato revestido pelo método PVD por Evaporação; d) x250 e e) x1500 – substratos revestidos pelo método PVD por Magnetron Sputtering. As setas nas figuras a esquerda indicam a região ampliada nas figuras a direita.

O aspecto superficial da FIGURA 98d indica uma intensa descamação do filme de TiN no Substrato de Co – Cr – Mo. Na FIGURA 98b e 98c a integridade do filme é quebrada pela formação de pequenos pites.

FIGURA 99 – Titânio comercialmente puro Grau 2 ASTM F 67 após ensaio de corrosão. a) x250 - substrato sem revestimento; b) x250– substrato revestido. As setas nas figuras indicam impurezas na superfície, utilizadas como referência.

FIGURA 100 – Ti – 6Al – 4V ASTM F 136 após ensaio de corrosão. a) x100 - substrato sem revestimento; b) x250 – substrato revestido. As setas nas figuras indicam impurezas na superfície, utilizadas como referência.

Aspectos uniformes da superfície sem e com revestimento para o Titânio e para a liga Ti – 6Al – 4V são observadas respectivamente nas FIGURAS 99 e 100.

5 – DISCUSSÕES

Micrografias das ligas sem revestimento

O aço inoxidável apresenta estrutura bastante fina, atendendo os requisitos da norma ASTM F138, o que é demonstrado nas FIGURAS 57 e 58.

O titânio puro também apresenta estrutura refinada, obtida pela deformação e recristalização indicada por bandas de deformação remanescentes.

A liga de Ti – 6Al – 4V mostra estrutura pouco refinada formada por $\alpha + \beta$. Das microestruturas observadas é a que possui grãos mais grosseiros. Estruturas desse tipo normalmente têm a sua tenacidade prejudicada.

A liga Co – Cr – Mo apresenta estrutura compatível com a condição fundida, mostrando uma estrutura predominantemente dendrítica. Observa-se também uma precipitação importante.

Embora a empresa tenha fornecido um certificado de composição química, uma nova análise foi efetuada via espectroscopia de absorção atômica. Essa análise revelou uma intensa heterogeneidade na composição estando o teor de cromo em torno de 6 % abaixo do especificado pela Norma ASTM F 75, o que demonstra a TABELA 15, lembrando que o cromo é o mais importante elemento de liga da matriz, responsável em fornecer resistência adicional como soluto e resistência contra corrosão e oxidação.

TABELA 15 – Resultados obtidos para análise de porcentagem do Cobalto, Cromo e Molibdênio da liga F75 fornecida para confecção das amostras.

Amostra		Norma ASTM F 75	
Co	64,41 %	Co	58,9 - 63,9 %
Cr	21,25 %	Cr	27-30 %
Mo	6,1 %	Mo	5-7 %

Diante desses indicativos, o que se fez posteriormente foi uma inspeção visual da peça adquirida e ela mostrou pequenos vazios em seu interior, mostrando problemas de fundição.

Esse biomaterial foi melhor investigado em função do baixo desempenho obtido nos ensaios eletroquímicos, que serão comentados posteriormente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do revestimento de Nitreto de Titânio

As micrografias obtidas por MEV do revestimento de TiN mostram que em ambos os métodos e independente do substrato o aspecto e a espessura são praticamente os mesmos, comprovados pelas FIGURAS 62,63,66 e 67.

As FIGURAS 64, 65, 66 e 67 demonstram que o revestimento de TiN tende a acompanhar o relevo da superfície do substrato. Normalmente o revestimento é feito sobre superfícies polidas para um bom desempenho tribológico (FIGURAS 68 e 69). Revestimento em substrato rugoso tende a formar picos de TiN nos locais mais elevados, e por se tratar de uma material duro, tende a se quebrar com facilidade, expondo o substrato com o destacamento do revestimento (FIGURAS 64 e 65).

Ensaaios Eletroquímicos

As curvas de corrosão foram diferentemente agrupadas para uma melhor comparação dos resultados. A velocidade de varredura foi variada para verificar possíveis modificações dos resultados com alterações nesses parâmetros. O que se observou foi que a alteração de 2 mV/s para 1mV/s praticamente não modifica o comportamento. Optou-se por 1mV/s por ser um processo mais lento e com isso proporcionando melhor reprodutibilidade do fenômeno.

Dos biomateriais metálicos ensaiados sem revestimento, os lotes de amostras que se mostraram mais dispersivos foram os de Co – Cr – Mo, FIGURA 80 e da liga Ti – 6Al – 4V, FIGURA 77. Isto em parte poderia ser explicado pela heterogeneidade do material que, no caso do Co – Cr- Mo, foi confirmada por ensaios suplementares.

Quando as curvas dos diferentes materiais sem revestimento são plotadas juntas e baseados no conceito de que quanto maior o potencial de corrosão e menor a densidade de corrente, melhor o comportamento à corrosão, verificou-se que o melhor desempenho aconteceu para a liga de Ti – 6Al – 4V. Examinado na TABELA 12 o valor da taxa de corrosão para os biomateriais sem revestimento, o que se observa é que o “ranking” de materiais acontece na seguinte ordem:

Ti - 6Al - 4V $\cong$ Titânio puro < Aço Inoxidável < Co – Cr – Mo.

Assim o pior comportamento aconteceu para esta última liga, o que não é confirmado pela literatura. Este comportamento estaria relacionado às condições de fundição e composição química já mencionados.

Quando os biomateriais são revestidos com o TiN pelo método de Evaporação, o processo de corrosão é, por assim dizer, retardado, levando a uma homogeneidade de comportamento, conforme demonstrado na FIGURA 84 e também pela TABELA 13.

O mesmo não ocorreu quando o revestimento de TiN foi pelo método Magnetron Sputtering, onde o desempenho, de uma maneira geral, não melhorou, se comparado com as amostras sem revestimento. A FIGURA 85 evidencia este fato. Exceção foi verificada para a liga de Co – Cr – Mo, que, sob qualquer um dos métodos de revestimento, teve seu comportamento melhorado, Conforme demonstrado na TABELA 14.

Sem dúvida, os resultados mostram que o revestimento de TiN por Evaporação fornece uma barreira bastante efetiva em retardar os processos corrosivos. Entretanto, para o Titânio puro e a liga Ti – 6Al – 4V, a atuação desse revestimento para a proteção a corrosão é dispensável, já que eles naturalmente apresentam baixas taxas de corrosão, como se pode ver nas TABELAS 09 e 10.

Para biomateriais a base de Titânio, esses revestimentos visam ação contra desgaste, propriedade esta bastante importante em biotribologia, não trazendo contribuições para a resistência a corrosão.

Para as outras ligas (aço inoxidável e Co – Cr – Mo), a ação de proteção à corrosão foi significativa, demonstrada nas TABELAS 08 e 11.

Aspectos da superfície corroída.

A microscopia eletrônica de varredura executada nas amostras com e sem revestimento indicou de uma maneira geral o que já se discutiu acima, ou seja, para o aço inoxidável e para a liga Co – Cr – Mo o revestimento trouxe benefícios quanto a corrosão.

A FIGURA 97a e 97b mostram o aço inoxidável F138 sem revestimento indicando presença de inúmeros pites. Na situação de revestimento por Evaporação (FIGURAS 97c e 97d), o que se observa é uma diminuição nas dimensões dos pites, caracterizando a ação protetora do filme. Nas FIGURAS 97e e 97f observa-se o TiN por Magnetron Sputtering. Neste caso, conforme já comentado, houve uma intensa escamação do filme, ficando sua ação protetora prejudicada. O tamanho do pite pode ser bem observado em função das fotomicrografias estarem sob o mesmo aumento nas três condições.

O mecanismo de corrosão é bem observado na FIGURA 93, onde há a formação de pites e atividade corrosiva na região do substrato muito próxima ao filme. As setas brancas evidenciam detalhadamente as regiões de fraturas e conseqüente soltura do filme de TiN, referente ao substrato de aço inoxidável F138. Ainda neste caso do aço inoxidável, as FIGURAS 95 e 96 mostram que houve dissolução do revestimento obtido por Magnetron Sputtering, indicando baixa aderência e barreira ineficiente contra corrosão devido a exposição precoce do substrato.

Nas ligas Co – Cr – Mo F 75 verifica-se também situação similar a descrita para o aço inoxidável F 138. Embora a TABELA 11 revele um melhor comportamento do revestimento TiN por Magnetron Sputtering, o exame superficial mostra que o filme nestas condições de ensaio é instável, dissolvendo-se e precipitando no fundo da célula de ensaio eletroquímico, como já comentado. A FIGURA 98 ilustra bem esta situação. O revestimento de TiN obtido por Evaporação, ilustradas nas FIGURAS 98b e 98c, mostram uma superfície em melhor condição do que o revestimento obtido por Magnetron Sputtering (FIGURAS 98d e 98e). As curvas dos ensaios eletroquímicos são concordantes com esta observação (FIGURA 89).

No caso do Titânio puro e a liga Ti – 6Al – 4V, as FIGURAS 99 e 100, respectivamente, indicam que não há formação de pites aparentemente em nenhuma situação, evidenciando a propriedade de resistência a corrosão dessas ligas. A FIGURA 99a e 99b referem-se ao Titânio puro na situação sem revestimento e com revestimento respectivamente, muito similares as FIGURAS 100a e 100b, referentes a liga Ti – 6Al – 4V. Os pontos indicados pelas setas são apenas impurezas encontradas na superfície no material no momento da microscopia, que acabou servindo como referência, pois a superfície das amostras se encontravam muito homogêneas e de difícil visualização.

Este fato evidencia que, para os materiais usados nestes ensaios, o revestimento de TiN é eficiente como proteção contra a corrosão somente para o aço inoxidável e para a liga Co- Cr – Mo, não justificando seu uso, neste caso para o Titânio e sua liga.

6 – CONCLUSÕES

Dos biomateriais metálicos sem revestimento examinados, a liga de Ti – 6Al – 4V e a liga de Co – Cr – Mo apresentaram aspectos microestruturais que podem comprometer alguns requisitos importantes.

O melhor comportamento à corrosão para as ligas sem revestimento foi observado para as ligas de a base de Titânio, como preconizado na literatura.

A liga de Co – Cr – Mo F 75 sem revestimento teve seu desempenho à corrosão comprometido devido a heterogeneidades composicionais e microestruturais.

A corrosão predominante foi a por pites, evidenciando que, para o revestimento de TiN pelo método de Evaporação, os pites tiveram dimensões menores comparados com os materiais sem revestimento e os revestidos pelo método Magnetron Sputtering.

O TiN obtido pelo método Magnetron Sputtering sofreu uma dissolução do filme quando em contato com o eletrólito no momento do ensaio, expondo o substrato precocemente, indicando baixa aderência.

Para as ligas a base de Titânio, o revestimento não trouxe benefícios no aspecto resistência a corrosão, apresentando, as ligas revestidas, praticamente as mesmas taxas de corrosão daquelas sem revestimento.

Os biomateriais que se beneficiaram com este revestimento no aspecto de proteção à corrosão foram o aço inoxidável F 138 3 a liga Co – Cr – Mo F 75, justificando seu uso com esta finalidade.

Os achados experimentais revelam que o método de revestimento de TiN por Evaporação é o mais eficiente, promovendo uma barreira mais efetiva ao ataque corrosivo dentro das condições experimentais utilizadas.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de ciclos de solubilização para as ligas Co – Cr – Mo visando maior homogeneidade.
- Verificação das melhorias na propriedade contra corrosão dessas liga solubilizadas.
- Estudo de propriedades anti-desgaste desses dois métodos de deposição.
- Verificação da influência da espessura da camada de TiN nas propriedades anti-desgaste.
- Análise da superposição de duas camadas de TiN para propriedade contra corrosão.
- Utilização de outros tipo de nitretos cerâmicos como base para o Nitreto de Titânio (TiN) nos revestimentos de biomateriais, tais como Nitreto de Titânio Alumínio (AlTiN). Carbonitreto de Titânio (TiCN) e Nitreto de Cromo (CrN).
- Comparações a respeito de resistência a corrosão e desgaste entre os processo de deposição e nitretação por plasma para as ligas de Titânio.

Referências Bibliográficas

COHEN, J. (1979), Metal implants : Historical background and biological response to implantation. In: RUBIN, L.D. (ed.). *Biomaterials in Reconstructive Surgery*, St. Louis, Mosby, p. 46 - 61.

Conferência de Consenso da Sociedade Européia de Biomateriais (03 a 05 de março de 1986) *Definições em Biomateriais*, Chester, Inglaterra,

WILLIAMS, D.F., (1981), *Fundamental aspects of biocompatibility*, ed. CRC Press, Florida, USA, vol.1, p.2-5,

DUCHEYNE,P. & HASTINGS, G.W. (1984), *Funtional Behavior of orthopedic biomaterials*, ed. CRC Press, Florida, USA vol.1, p. 3

BOSCHI, A.O., (1996) O que é necessário para uma material possa ser considerado um biomaterial? In: *Seminário Regional de Biomateriais I* ,Santa Catarina, 1996. *Anais. Santa Catarina, UDESC. P.4 –16*

AÇOS VILLARES S.A., *Aços Inoxidáveis*, São Paulo p. 01.

SILVA, A.L.C. & MEI, P.R., *Aços e ligas especiais*, 2^a ed., Sumaré, SP, Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988,...p. 302 – 309.

SOARES, P., *Aços – características, tratamentos*, 3^a ed., 1980, p 160.

SILVA, A.L.C., & MEI, P.R., *Aços e ligas especiais*, 2^a ed., Sumaré, SP, Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988, p. 302 – 309

SOARES, P., *Aços – características, tratamentos*, 3^a ed., 1980,...p.160

LULA, R.A. (1989)., Stainless Steel. In: PARR J.G. & HANSON, A. *An Introduction to Stainless Steel*. Ohio - USA, ASM, p. 03.

ASTM F138 - 86 , *Standard Specifications for Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants*, p. 27

FUNDAÇÃO E SERVIÇOS (1996) v.2, n 41, maio, p. 36, 43 e 44.

DONACHIE JR.,M.J. (1986),(ed.) 9 Titanium. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook Ohio - USA. Metals Park, cap. 9, p. 01-12.

SEMLITSCH, M.F., WEBER, H.,STREICHER R.M., SCHON, R., (1992), Joint Replacement Components Made of Hot-forged and Surface-treated Ti - 6AL - 7Nb alloy, *Biomaterials*, v.13, n 11, p. 781-8,.

ZIEROLD, A.R. (1924), Reaction of Bone to Various Metals, *Arch. Surg*, v. 9, p. 365 - 412.

VENABLE, C.S. & STUCK, W.G. (1938), Electrolysis controlling factor in the use of Metals in Treating Fractures , *JAMA*, v. 111 (15), p. 1349 - 1352.

AUTRANE, O.E. (1957), Constructive Hip Surgery With Vitallium Mold, *J.Bone Joint Surg.*, v.39A (2), p.236 - 248.

MEARS, D.C. (1979), *Material and Orthopaedic Surgery*, Willians & Wilkins, p.17.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Metals Handbook, *Corrosion of Cobalt Base Alloys*, 9 ed., v. 13, p. 658 – 668

WOODMAM, J.L.; URBAN, R.M.; LIM, K. & GALANTE, J.O. (1984), *Cobalt, Chromiun and Nickel Release from Porous Coated Cast Cobalt - Chromiun Alloy*. In: Transactions of the 30th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society, v.9, p. 150.

JONES, L.C. & HUNGERFORD, D.S. (1987), *Urinary Metal Ion Levels in Patients Implanted with Porous Coated Total Hip Prosthesis*. In: Transactions of the 33rd Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society, v. 12, p. 317.

FONTANA, L.C., et.al., “Deposição reativa de filmes de TiN por Magnetron Sputtering” Anais do COBEM-CIDIM/95 XIII Congresso Brasileiro e II Encontro Ibero-Americano de Engenharia Mecânica), Belo Horizonte, 12 a 15 de Dezembro de 1995.

1997), “Nitrite Ceramics”

<http://www-dmasc.mit.edu/won/NitriteCeramics.html>, (24 Jul).

BRASIMET Comércio e Indústria S.A. “Informações Gerais para o Serviço de Revestimento DuroTiN (Processo PVD)” Departamento DuroTiN. (1997)

ASM “Handbook” Friction, Lubrification and Wear Technology... 2ª edição, V.18, p.840 - 849, 1995.

(1997) PVD EDUCATIONAL GUIDE

“Educational Guide to Vacuum Deposition Technology”

http://www.svc.org/Ed_PVD.html...(22 Mai)

(1997) “PVD by Sputtering”

<http://caligari.dartmouth.edu/~jiaying/sem/II.2.p4.html>...(24 Jul).

(1997) “Sputtek Inc.Advanced PVD (Physical Vapour Deposition) Wear-Resistent & Low-Friction Coating”...<http://webhome.idirect.com/~sputtek/sputtek.html>, (22 Mai).

DION, I., et.al. TiN coating: surface characterization and haemocompatibility “Biomaterials” v.14, nº.3 p.169 – 176, 1993.

DION, I., et.al. Ex vivo leucocyte adhesion and protein adsorption on TiN... “Biomaterials” v.14, nº.9 p.712 – 719, 1993.

FONTANA, M.G., *Corrosion Engineering*, 3^a edition, ed. McGraw-Hill, EUA 1986

GENTIL, V., *Corrosão*...ed. G.B. Almeida, Rio de Janeiro, 1970.

KRUGER, J., Fundamental aspect of the corrosion of metallic implants, In: RUBIN, R. *Biomaterials in Reconstructive Surgery*, EUA, 1983, cap.14, p. 145-157.

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

DUMBLENTON, J.H & BLACK, J., *An Introduction to Orthopaedic Materials*, ed. Charles C. Thomas. Springfield - E.U.A. 1975

(1997), *Titanium: Corrosion Hazards Overview*,

[http:// www.metalogic.be/matweb/reading/mat-cor/ti_ccc.htm](http://www.metalogic.be/matweb/reading/mat-cor/ti_ccc.htm), (11 Dez).

AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Metals Handbook, *Corrosion of Cobalt Base Alloys*, 9^a Ed., v.13, p.658 - 668.