Universidade de São Paulo

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

ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE MATERIAIS PARA IMPLANTES COM REVESTIMENTO CERÂMICO DE HIDROXIAPATITA

Lisete Maria Florenzano de Mello

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Ovídio Richard
Crnkovic**

**São Carlos
2000**

Class.	EESC
Ext.	5514
Tempo	dia

Ficha catalográfica

Mello, Lisete Florenzano de
Análise da resistência à corrosão de materiais para
implantes com revestimento cerâmico de hidroxiapatita
/ Lisete Maria Florenzano. -- São Carlos, 1999.

Dissertação (Mestrado). -- Área Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e
IFSC, Universidade de São Paulo, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Ovídio Richard Crnkovic

1. Biomateriais metálicos. 2. Hidroxiapatita.
3. Revestimento. I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

E-mail: erica@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **LISETE MARIA FLORENZANO**, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17/01/2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. **Ovidio Richard Crnkovic** (*Orientador*) (EESC-USP)

Prof. Dr. **Gilberto Goissis** (IQSC-USP)

Prof. Dr. **Sebastião Elias Kuri** (UFSCar)

*Este trabalho é dedicado a todas
as pessoas de espírito livre, que
conseguem dar valor às várias
formas de vida que existem neste
mundo.*

***Las palabras siguen,
no se puede el río parar.
Tu canto es un río,
que baja bravío.
Camino a la libertad.***

**Música 'Plegaria por Victor Jara'
Tony Osanah e Henrique Bergen
Raíces de América**

Agradecimentos

Agradeço a meu pai Mário C. Florenzano, minha mãe Maria Vitória Simões e ao Ricardo A. A. Veiga por todo incentivo, nestas e em outras “viagens”. E também por acreditarem neste trabalho, antes mesmo de mim.

Agradecimento especial e de todo coração ao meu marido, Maurício, pois além de me ajudar de forma fundamental neste trabalho (sem ele este trabalho jamais teria chegado ao fim!), conseguiu me mostrar que existem outras formas de se viver (bem!!!).

Ao Prof. Dr. Ovídio R. Crnkovic e à Prof^a. Dr^a. Lauralice C. F. Canale, pela orientação e co-orientação indispensáveis nesta dissertação.

Aos Professores João M. D. A. Rollo e Luiz C. Casteletti, pelo equipamento para as fotos das microestruturas.

Aos Doutorandos André Luis Paschoal e Solange de Souza, pelos bons papos e por todas as dicas.

À Doutoranda Rosamel M. Riofano, pelas medidas da espessura do revestimento.

Ao Eliezer (Tico), do Departamento de Materiais, pela ajuda fundamental em todos os ensaios.

A todo o pessoal do Departamento de Materiais, que acima de tudo me fizeram dar boas risadas nos momentos críticos.

Ao Professor Artur de Jesus Motheo, do Instituto de Química de São Carlos, por todas as dicas, idéias e pelo equipamento onde os ensaios eletroquímicos foram realizados.

Ao Doutorando Everaldo Carlos Venâncio do Laboratório de Eletroquímica do IQSC, pelo apoio e monitoramento dos ensaios eletroquímicos.

A Walter Mariano, do Laboratório de Cerâmicas do DEMa da Universidade Federal de São Carlos, pela boa vontade para a realização do ensaio de porosidade.

A empresa Ogramac Metalização, pelo interesse em participar deste trabalho, fazendo todos os revestimentos de Hidroxiapatita usados.

A empresa Biomecânica, e ao Engenheiro Antônio Carlos Beato, pelo interesse no trabalho, e por ceder todas as amostras aqui utilizadas.

Ao Gallo, da MEV do Instituto de Física de São Carlos, pelas microscopias e pelo atendimento de “emergência”.

Ao Edinho, da vidraria do IQSC, pela paciência para a preparação da célula.

A EMBRAPA, pelo soro bovino utilizado nos ensaios.

E a todos os amigos que direta ou indiretamente deram aquele “empurrãozinho” essencial no “crux da via”.

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT.....	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 IMPLANTES ORTOPÉDICOS METÁLICOS	3
2.2 CORROSÃO	8
2.2.1 Oxidação e redução.....	8
2.2.2 Aspectos de corrosão eletroquímica.....	9
2.2.3 Formas de corrosão.....	12
2.2.4. Heterogeneidades	16
2.2.5. Potencial de eletrodo	17
2.2.6. Eletrodo de referência.....	20
2.2.7. Polarização.....	21
2.2.8. Velocidade de corrosão	22
2.2.9. Passivação.....	23
2.2.10. Medida da taxa de corrosão	26
2.3 CORROSÃO EM PRÓTESES.....	28
2.4 MATERIAIS	30
2.4.1 Aço inoxidável	30
2.4.2 Ligas cobalto-cromo-molibdênio	32
2.4.3 Cerâmicas.....	33
2.5 REVESTIMENTOS	36
2.5.1 Processo de aplicação	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 MATERIAIS DA BASE	39
3.2 REVESTIMENTO.....	39
3.2.1 Aplicação do revestimento	40
3.3 METODOLOGIA.....	42
3.3.1 Preparo das amostras para micrografia.....	42
3.3.2 Teste	43
4. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO.....	50

4.1 ENSAIO DE POROSIDADE	50
4.2 MICROGRAFIAS ANTES DO ENSAIO DE CORROSÃO	51
4.3 MICROSCOPIAS (MEV) ANTES DO ENSAIO DE CORROSÃO	54
4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	57
4.4.1 Curvas Aço Inox 316L	57
4.4.2 Curvas Aço Inox F138.....	58
4.4.3 Curvas Liga metálica F75	59
4.4.4 Taxas de corrosão.....	59
4.5 COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES METAIS-BASE SEM HA, EM AMBOS OS MEIOS	61
4.6 COMPARAÇÃO ENTRE METAIS-BASE COM HA NOS DOIS MEIOS.....	63
4.7 COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS REVESTIDAS E NÃO REVESTIDAS NOS DOIS MEIOS...	65
4.7 MICROGRAFIAS E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DEPOIS DOS ENSAIOS DE CORROSÃO	67
5. CONCLUSÕES	73
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
ANEXO A	79

Lista de Figuras

Figura 1- Ilustração de um implante de amarração (HOWMEDICA 1995).....	3
Figura 2- Ilustração e radiografia de um implante de cabeça de fêmur (HOWMEDICA 1991).....	5
Figura 3- Radiografia e ilustração que mostram a articulação do tipo bola-soquete existente entre o quadril e fêmur (HOWMEDICA 1997).	6
Figura 4- Diagrama que demonstra o carregamento da prótese femural (PARK1979).....	6
Figura 5- Foto de prótese com revestimento de hidroxiapatita (HA), adaptado de BORDEN et al. 1993.....	8
Figura 6 - Ilustração de uma célula eletroquímica com os componentes necessários para que haja corrosão, (BERGER 1988).	11
Figura 7- Principais tipos de corrosão (GENTIL 1982).	14
Figura 8- Célula mostrando a interface entre metal e eletrólito (GENTIL 1982).	18
Figura 9- Esquema para se determinar o potencial padrão de um elemento químico (FURTADO 1981).	19
Figura 10- Esquema que ilustra um paralelo entre energia livre e energia potencial gravitacional (FONTANA e GREENE 1978).	20
Figura 11- Eletrodo de referência de calomelano (UHLIG 1981).....	21
Figura 12- Esquema montado para medida de polarização (sobrevoltagem) (FONTANA e GREENE 1978).	22
Figura 13- Curva de polarização anódica ideal para um sistema exibindo passividade, (KRUEGER 1983).	24
Figura 14- Intersecção de três possíveis curvas de polarização catódica (linhas A, B e C) com uma curva de polarização anódica exibindo passividade. A taxa de corrosão depende da densidade de corrente na intersecção. A curva A produz um sistema passivo. A curva B um sistema ativo. A curva C um sistema instável. (KRUEGER 1983).....	25
Figura 15- Exemplo de região com <i>pitting</i> e sem <i>pitting</i> , dependendo de onde E_{corr} está localizado: acima ou abaixo de E_c (o potencial crítico para <i>pitting</i>), (KRUEGER 1983).	26
Figura 16- Extrapolação das curvas de polarização para determinação do E_{corr} e I_{corr} , (KRUEGER 1983).	27

Figura 17- Esquema do equipamento usado para determinação de curvas de polarização para metais em soluções eletrolíticas (KRUEGER 1983).	28
Figura 18- Ilustração bidimensional de deslizamento em ligações iônicas e não iônicas, (PARK 1979).	34
Figura 19- Esquema de equipamento usado para aspersão térmica do tipo <i>Flame Spray</i> . ..	38
Figura 20- Ilustração com as dimensões e formas das amostras metálicas utilizadas.	39
Figura 21- Pistola Flame Spray Metco 5 P II utilizada para depositar o revestimento nas amostras.	40
Figura 22- Fotografias tomadas durante o processo de deposição do revestimento de HA nas amostras. À esquerda, fotografia sem uso de flash, mostra a chama por onde sai o pó de HA.	41
Figura 23- Esquema de corte e embutimento das amostras para metalografia.	42
Figura 24- Croqui da célula usada para o ensaio de corrosão eletroquímica.	44
Figura 25- Detalhe dos eletrodos utilizados.	45
Figura 26- Eletrodo de trabalho (amostra embutida).	46
Figura 27- Esquema do teste de corrosão eletroquímica, onde: 1- Eletrodo de platina; 2- Eletrodo de calomelano; 3- Eletrodo de trabalho (amostra); 4- Potenciostato – galvanostato; 5- Microcomputador padrão PC com software M352; 6- Bomba termostática; 7- Célula de vidro com parede dupla.	47
Figura 28- Gráfico resultante do teste de análise da porosidade.	51
Figura 29- Micrografias (aumento 50x e 100x) do aço inox 316L. Ataque: água régia.	52
Figura 30- Micrografias (aumento 50x e 100x) do aço inox F138. Ataque: água régia.	53
Figura 31- Micrografia (aumento 100x) da liga F75. Ataque: água régia.	54
Figura 32- MEV (aumentos 2000x e 5000x) aço inox 316L.	55
Figura 33- MEV (aumentos 2000x e 5000x) do aço inox F138.	55
Figura 34- MEV (aumento 2000x e 5000x) da liga Co-Cr-Mo.	56
Figura 35 - MEV (aumento 500x) do revestimento de hidroxiapatita (HA).	56
Figura 36 - Aço inox 316L, com e sem HA, em soro bovino e fisiológico.	57
Figura 37 - Aço inox F138, com e sem HA, em soro bovino e fisiológico.	58
Figura 38- Liga Co-Cr-Mo F75, com e sem HA, em soro bovino e fisiológico.	59

Figura 39- Gráfico comparando a corrosão entre os aços inox 316L, F138 e a liga F75 não revestidos em soro bovino.	61
Figura 40- Gráfico comparando a corrosão entre os aços inox 316L, F138 e a liga F75 não revestidos em soro fisiológico.	62
Figura 41- Gráfico comparando a corrosão entre os aços inox 316L, F138 e a liga F75 revestidos com HA em soro bovino.	63
Figura 42- Gráfico comparando a corrosão entre os aços inox 316L, F138 e a liga F75 revestidos com HA em soro fisiológico.....	64
Figura 43- Gráfico comparando os materiais com e sem HA em soro bovino.	65
Figura 44- Gráfico comparando os materiais com e sem HA em soro fisiológico.	66
Figura 45 - Aço 316L, ensaiado em soro bovino. Micrografia (aumento 6x) e MEV mostrando pite em detalhe (aumento 500x).....	68
Figura 46 - Aço 316L, ensaio em soro fisiológico. Micrografia (aumento 6x) e MEV (500x).....	68
Figura 47 - Aço F138, ensaio em soro bovino. Micrografia (6x) e MEV (500x).	69
Figura 48 - F138, ensaio em soro fisiológico. Micrografia (6x) e MEV (500x).....	69
Figura 49 - Liga F75, ensaio em soro bovino. Micrografias (6x e 12x).	70
Figura 50 - Liga F75 em soro bovino. MEV (3000x).....	70
Figura 51 - Liga F75 em soro fisiológico. Micrografia (6x e 12x).....	71
Figura 52 - Liga F75 em soro fisiológico. MEV (500x e 3000x).....	71
Figura 53 - Revestimento de HA sobre aço 316L em soro bovino.	72
Figura 54 - Revestimento de HA sobre aço F138 em soro fisiológico.....	72

Lista de Tabelas

Tabela 1- Composição química dos aços inox segundo norma ASTM F138.	32
Tabela 2- Composição química da liga Co-Cr-Mo segundo a norma ASTM F75-92.....	33
Tabela 3- Comparação entre os diferentes tipos de processos de aspersão térmica.	37
Tabela 4 - Taxas de corrosão das amostras ensaiadas.....	60
Tabela 5 - Comparação entre as taxas de corrosão dos três materiais sem revestimento. ...	62
Tabela 6 - Comparação da taxa de corrosão dos materiais metálicos revestidos com HA..	64
Tabela 7 - Comparação da taxa de corrosão dos materiais metálicos revestidos e não revestidos com HA	67

Lista de Abreviaturas e Siglas

a	altura
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	<i>Alloy Casting Institute</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
al.	outros
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
D	diâmetro
d	densidade
ddp	diferença de potencial
e	elétron
E	potencial
E^0	potencial padrão
EAW	processo de asperção térmica a arco elétrico – arame
E_{corr}	potencial de corrosão
emf	força eletromotriz
E_p	potencial de passivação
F	constante de Faraday
HA	hidroxiapatita
HVOF	processo de asperção térmica a gás a alta velocidade – pó
I	corrente
I_a	corrente anódica
I_c	corrente catódica
I_{corr}	densidade de corrente de corrosão
I_p	densidade de corrente de passivação
M	molar
MEV	microscopia eletrônica de varredura
n	número
NBR	Norma Brasileira Registrada
OFP	processo de asperção térmica a gás – pó (ou <i>flame spray</i>)
OFW	processo de asperção térmica a gás – arame
PA	processo de asperção térmica plasma – pó
pH	potencial hidrogenionte
R	resistência
S	área
t	tempo

RESUMO

MELLO, L. M. F. (1999). *Análise da resistência à corrosão de materiais para implantes com revestimento cerâmico de hidroxiapatita*. São Carlos. 77p. Dissertação (Mestrado) - Área de Interunidades EESC - IFQSC - EESC, Universidade de São Paulo.

Metais são largamente empregados em implantes (endopróteses), principalmente nos que tem finalidade ortopédica. O meio fisiológico representa um meio extremamente agressivo, provocando corrosão que pode resultar em sérios problemas aos pacientes que recebem os implantes. Passou-se a utilizar revestimentos sobre o metal-base de implantes para melhorar a sua resistência à corrosão. Mais recentemente, revestimentos porosos de cerâmica, que permitem ao tecido ósseo um crescimento por entre a porosidade, passaram a ser empregados, pois assim dispensam o uso de cimentos acrílicos na fixação da prótese ao osso. A hidroxiapatita (HA) é um dos revestimentos cerâmicos cuja aplicação comercial tem crescido bastante, principalmente em cirurgias de substituição total de quadril (*total hip replacement*). A corrosão eletroquímica em metais comumente empregados em endopróteses e que aceitam o revestimento de hidroxiapatita (aços inox F138 grau 2, 316L grau 1 e liga Co-Cr-Mo F75) foi estudada, de forma a determinar se este tipo de revestimento influi ou não na corrosão. Através de testes, e análises metalográficas e de microscopia eletrônica de varredura, foi analisada a corrosão destes materiais em dois meios fisiológicos (Soro Bovino e Soro Fisiológico), comparando-se os resultados obtidos com e sem revestimento de hidroxiapatita.

Os materiais revestidos com hidroxiapatita tiveram, em ambos os meios, uma menor taxa de corrosão.

O soro bovino mostrou-se mais agressivo nas amostras sem revestimento, e o soro fisiológico atacou mais as amostras revestidas.

Quanto aos materiais revestidos, a liga F75 teve a menor taxa de corrosão. Entre as amostras sem revestimento, o aço F138 foi o menos corroído.

Palavras Chave: biomateriais metálicos, corrosão em meio fisiológico, hidroxiapatita, revestimento cerâmico.

Abstract

MELLO, L. M. F. (1999). *Analysis of the corrosion resistance of materials for implants with ceramic coating of hidroxiapatite*. São Carlos. 77p.
Dissertação (Mestrado) - Área de Interunidades EESC - IFQSC - EESC,
Universidade de São Paulo.

Metals are widely used in implants (endoprotheses), mainly in orthopedic ones. The physiologic solution is very aggressive, and promote the metal corrosion, that may drive the patient that receive the implant to serious complications. Coatings over the base metal are being applied to improve the corrosion resistance. Recently, ceramic porous-coating began to be used. This kind of coating allows the bone tissue to ingrowth into the pores of HA-coated, and so avoid the use of acrylic cements do bind the prothesis to the bone. The hidroxiapatite (HA) is one of the ceramic coatings that the commercial use have been growing, mainly in total hip replacement surgeries. The Electro-Chemical corrosion in the most common metals used in endoprotheses, that accept the HA-coat was studied (stainless steels F138 grade 1 and 316L grade 2 and F75 Co-Cr-Mo alloy). By this way, this study aimed to tell if the HA-coat has any influence in the corrosion rate. Trough chemical-electro corrosion tests, and metallographies, and electronic microscopy, the corrosion of these metals was analyzed in two different physiologic solutions, confronting the results between HA-coated and non coated samples.

Coated samples had, in both solutions, a lower corrosion rate.

The bovine solution was more aggressive between non coated samples. But fisiologic solution was more aggressive with coated samples.

Between coated samples, F75 alloy had the lower corrosion rate. But F138 stainless steel without coating was the less corroded.

Keywords: metallic biomateriais, physiologic corrosion, hidroxiapatita, ceramic coat.

1. INTRODUÇÃO

Cerca de cem anos atrás três eventos influenciaram fortemente os conceitos atuais da relação entre tecido e metais, segundo COHEN (1983). O primeiro deles foi o desenvolvimento da moderna ciência da patologia celular por Virchow (publicação de 1857). O segundo foi a descoberta de Pasteur (1870) que microorganismos podiam causar doenças e, especificamente, inflamação e o terceiro foram os efeitos das guerras ocorridas no século dezenove (Guerra Civil Americana em 1861 e Guerra Franco-Prussiana em 1870, por exemplo).

Durante as guerras, foi possível observar os efeitos de metais nos tecidos na forma de balas e estilhaços. Os médicos observaram que, na maioria, o efeito era apenas inflamatório mas, em alguns casos, o metal era também envolvido por uma bolsa de tecido fibroso (como uma cicatriz), onde dificilmente causaria qualquer problema.

Já existia o conceito de que inflamações eram causadas por bactérias, mas não se sabia que podiam também ser causadas por irritação devido ao metal. Ainda assim médicos viram a possibilidade de usar metais para a fixação de fraturas.

No começo do século vinte é que cirurgiões perceberam que infecção por microorganismos e irritação do tecido por metais eram fenômenos diferentes. No final do século dezenove muitos cirurgiões começaram a usar placas e parafusos para fixação de fraturas, dando especial atenção à assepsia. Mesmo assim, o seu uso não era bem aceito devido às constantes infecções e posteriores amputações.

Durante as três primeiras décadas do século vinte, não houve nenhum aprofundamento no uso de metais como implante em tratamentos ortopédicos devido à falta de um metal que fosse bem tolerado pelos tecidos. Os avanços que houve foram na metalurgia, principalmente com o aço. Apesar de já se conhecer uma grande variedade de aços, nenhum possuía resistência à corrosão suficiente para ser usado como material de implante. Também nessa época foram desenvolvidas as ligas de cobalto-cromo. Os sucessos de aplicações dentárias, com essas ligas, aumentaram o incentivo para os primeiros usos na cirurgia para implantes ortopédicos. Posteriormente o desenvolvimento do aço inoxidável também permitiu sua aplicação em implantes, devido à alta resistência à corrosão.

Mais recentemente (1990) passou-se a utilizar revestimentos sobre estes metais-base (substratos), de forma conseguir ainda melhor resistência à corrosão e outras propriedades mecânicas desejáveis. Revestimentos cerâmicos e porosos passaram a ser estudados e aplicados, pois permitem uma fixação da prótese ao tecido ósseo de forma natural (fixação biológica), sem o uso de cimentos acrílicos. Os estudos ligados à diversos tipos de

revestimento ainda avançam, e o revestimento cerâmico de hidroxiapatita tem-se mostrado uma das possibilidades interessantes e que ainda possui amplo campo para pesquisa e estudo.

O objetivo deste trabalho é, por meio de testes eletroquímicos, avaliar o desempenho quanto à corrosão em dois meios fisiológicos: soro fisiológico e soro bovino. Utilizar-se-ão metais-base comumente utilizados para implantes (aço inox ASTM F138 grau 1 e grau 2 e liga Cobalto-Cromo-Molibdênio ASTM F75) revestidos com hidroxiapatita (HA) aplicada através do método *flame spray*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 IMPLANTES ORTOPÉDICOS METÁLICOS

Muitos são os tipos de próteses metálicas nos dias atuais. Tem-se desde dispositivos para a fixação e estabilização de fraturas como placas e parafusos, hastes intramedulares, grampos, etc até substituições totais de juntas, como de joelho e quadril, onde além dos metais são empregados componentes feitos de polietileno de alta densidade. Como exemplo, na **Figura 1** pode-se observar cabos usados para amarração óssea.

Figura 1- Ilustração de um implante de amarração (HOWMEDICA 1995).

As duas exigências para materiais para implantes, de acordo com BRETTLE(1970), são: as propriedades mecânicas compatíveis para que o implante possa desempenhar suas funções de suporte, fixação ou substituição óssea adequadamente e a resistência à corrosão no corpo, para que a presença do implante não cause maiores irritações.

As propriedades mecânicas desejadas são:

- Alto limite elástico e de resistência, permanecendo constante com o tempo,
- Alto módulo de Young,

- Boa resistência à fadiga e capacidade de amortecimento,
- Ausência de fadiga por corrosão e corrosão sob tensão.

Segundo FONTANA E GREENE(1978), são necessários altos limites de elasticidade e de resistência à tração para resistir às flexões, à quebra e fraturas por fadiga, enquanto um adequado alongamento é necessário para se evitar a fragilidade da peça.

Quanto à corrosão em fluido corpóreo, nas ligas usadas atualmente, essa taxa é tão baixa que a perda das propriedades mecânicas em função da corrosão não deve ser levada em consideração. Taxas de corrosão são importantes no sentido biológico, isto é, os produtos de corrosão liberados no corpo podem interferir no funcionamento do organismo. Quando um material e seus produtos de corrosão não interferem significativamente nos processos biológicos, ele é dito biocompatível. Esta característica pode ser descrita em termos de efeitos locais e sistêmicos, ou seja, a influência em tecidos adjacentes ao implante e efeitos remotos produzidos pelo transporte dos produtos de corrosão para longe do local do implante.

Dos materiais metálicos conhecidos, três ligas metálicas conseguem suprir as exigências acima citadas, segundo MEARS(1979). São elas o aço inoxidável austenítico (ASTM F138), cobalto-cromo fundido (ASTM F75) e titânio (ASTM F67, F136).

Segundo HERNÁNDEZ et al(1999), a resposta do tecido biológico aos materiais implantados podem, entre outras, constituir-se de inflamações do tecido ao redor do implante, encapsulamento do implante por tecido fibroso e presença de células maiores no local do implante.

Alguns íons metálicos são rapidamente transportados e eliminados pelo corpo; outros se acumulam em órgãos específicos, de acordo com FONTANA E GREENE(1978). Este acúmulo pode gerar um potencial risco de câncer em pacientes com implantes permanentes, isto é, que não são retirados em uma segunda intervenção cirúrgica.

Como já comentado, a corrosão é uma grande preocupação no caso do uso de ligas metálicas, já que o meio fisiológico é altamente agressivo. Portanto, faz-se necessário um estudo mais detalhado sobre corrosão, o qual será abordado mais adiante neste trabalho.

Figura 2-Ilustração e radiografia de um implante de cabeça de fêmur (HOWMEDICA 1991).

A **Figura 2** e a **Figura 3** ilustram substituições totais de quadril. De acordo com PARK(1979), as articulações de juntas são mais problemáticas que o reparo de fraturas de ossos longos. Essas incluem desgaste, corrosão e seus produtos, assim como a complicada dinâmica do movimento. Na substituição total de juntas, a probabilidade de infecção é grande, devido à natureza agressiva da colocação do implante. Se algum tipo de falha ocorre neste tipo de cirurgia, é difícil fazê-la uma segunda vez devido à grande perda de tecidos naturais. Por essas razões, cirurgiões usam implantes como último recurso. Entretanto, o uso de próteses de quadril tem aumentado em pacientes idosos. Por esse motivo, no presente trabalho, o implante a ser estudado será a prótese de quadril.

A junta de quadril, segundo PARK(1979), possui uma articulação do tipo bola e soquete, como pode ser visto na **Figura 3**.

Figura 3- Radiografia e ilustração que mostram a articulação do tipo bola-soquete existente entre o quadril e fêmur (HOWMEDICA 1997).

Essa junta possui duas superfícies cartilaginosas macias opostas, que são lubrificadas pelo viscoso líquido sinovial, onde este adere à cartilagem e durante o carregamento ele penetra na superfície, reduzindo a fricção.

Figura 4-Diagrama que demonstra o carregamento da prótese femoral (PARK1979).

Na substituição da articulação fêmur-quadril (chamada substituição total de quadril), a parte lesada normalmente é a cabeça de fêmur, que deve portanto ser retirada. Há também a colocação de um acetábulo no quadril, onde o implante que substitui a cabeça de fêmur irá se encaixar. O implante roda livremente no acetábulo, conferindo-lhe os movimentos da junta de quadril substituída. O mecanismo acima descrito pode ser visto na **Figura 3**.

A maior dificuldade na substituição de juntas, segundo PARK(1979), é a fixação do implante, já que este deve suportar pesadas cargas, como pode ser visto na **Figura 4**, e há concentração de tensões em pontos de contato mais estreitos. Uma técnica usada é o uso de cimento acrílico. Este é inserido no furo feito no osso (no caso, o fêmur) e a prótese é então colocada sob pressão nesse mesmo furo. O cimento é também usado para a fixação do acetábulo. Na **Figura 3**, a haste femural e o acetábulo são fixados ao osso por meio de cimento acrílico.

O uso do cimento tem desvantagens: pode interferir nas funções sistêmicas, causar necrose das células próximas e a cavidade intramedular feita para sua inserção é muito longa, podendo aumentar a necrose dos tecidos. Outro problema é a extensão de tecido destruído, tanto na colocação do implante como na sua retirada, caso seja necessário.

Segundo TONI et al(1987), o uso de próteses sem cimento tem aumentado entre os cirurgiões.

Foi provado experimentalmente que a fixação da prótese é estável se houver a formação de uma conexão contínua entre o tecido ósseo e o material do implante, de acordo com TRENTANI et al(1987). Essa conexão se dá pelo crescimento ósseo através de uma superfície porosa do implante, como observado em TONI et al(1987). Essa superfície porosa é ilustrada pela **Figura 5**.

Segundo OONISHI et al(1987), o revestimento de apatita sobre o metal base é usado para a fixação de próteses sem cimento.

Figura 5- Foto de prótese com revestimento de hidroxiapatita (HA), adaptado de BORDEN et al. 1993.

2.2 CORROSÃO

Segundo FONTANA E GREENE (1978), corrosão pode ser definida como a destruição ou deterioração do material ou de suas propriedades devido a reação com o ambiente; ou também como a destruição de materiais por outros meios que não mecânicos.

Praticamente todos os ambientes são corrosivos em alguma escala. Como exemplo tem-se o ar e a umidade, atmosferas rural, urbana e industrial, água, sal. Mas nem toda corrosão é prejudicial.

FURTADO (1981), classifica a corrosão de acordo com dois critérios: (1) segundo o meio onde ocorre, e (2) segundo a sua forma. No primeiro caso, podemos subdividi-lo em dois tipos:

- a) Corrosão química: ocorre em meio não-iônico, incluindo os gases, a altas e baixas temperaturas, líquidos anidros e os metais fundidos. Pode-se assimilá-la a uma forma de corrosão seca.
- b) Corrosão eletroquímica: o meio é iônico, envolvendo os íons da água. Por isso é chamada de corrosão úmida. É o tipo mais comum.

Para o presente trabalho, dar-se-á enfoque à corrosão eletroquímica, devido à presença de íons no corpo humano que induzem a esse tipo de corrosão.

2.2.1 OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

De acordo com GENTIL (1982), tem-se que:

Oxidação: perda de elétrons, ou aumento do número de oxidação. Esta reação se dá no ânodo.

Redução: ganho de elétrons, ou diminuição do número de oxidação. A reação se dá no cátodo.

Pode-se citar como exemplo a reação entre o zinco e o ácido clorídrico:

Ou

Pode-se observar que o íon cloreto não é envolvido na reação. O zinco é oxidado (perda de elétrons) para íons de zinco e os íons de hidrogênio são reduzidos (ganho de elétrons) para gás hidrogênio.

Portanto, pode-se escrever:

A oxidação é indicada por um aumento na valência ou produção de elétrons. Uma diminuição na carga de valência ou o consumo de elétrons significa uma redução ou reação catódica.

As equações acima ocorrem simultaneamente e na mesma taxa na superfície do metal, de acordo com FONTANA E GREENE (1978). Se isso não fosse verdade, o metal poderia espontaneamente ficar carregado eletricamente, o que é impossível. Portanto, isto leva a um dos mais importantes princípios da corrosão: durante a corrosão metálica, a taxa de oxidação é igual à taxa de redução, em termos de produção e consumo de elétrons.

2.2.2 ASPECTOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA

Corrosão em metais, seja em contato com a atmosfera, água ou solo, é causada, de acordo com BERGER(1988), por:

- Um fluxo de eletricidade de um metal para outro metal;
- Um fluxo de eletricidade de uma parte da superfície de um metal para outra parte do mesmo, quando as condições permitem esse fluxo.

Deve haver também um condutor úmido ou eletrólito para que este fluxo de corrente se desenvolva. A presença de um eletrólito é a condição básica para que o processo de corrosão ocorra. Água, especialmente a salgada, é um excelente eletrólito. Os íons (eletricidade) passam de uma área negativa para uma área positiva através do eletrólito.

Em alguns casos o mecanismo da corrosão envolve outros aspectos. O fluxo de energia pode ser de um metal à outro ou de um recipiente metálico de algum tipo, o qual pode ser o solo. Isto é próprio de ambientes com a presença de terra. O solo frequentemente possui partículas metálicas dispersas que provém uma condução natural da eletricidade para metais enterrados.

A água facilmente dissolve uma pequena porcentagem de oxigênio em solução, e isto pode tornar-se altamente corrosivo, de acordo com GENTIL(1982). Outros elementos também podem ser encontrados, tais como:

- Gases dissolvidos: nitrogênio, dióxido de carbono, amônia, dióxido de enxofre;
- Sais dissolvidos: cloreto de sódio, de ferro e de magnésio, carbonato de cálcio;
- Matéria orgânica de origem animal ou vegetal;
- Bactérias, limos e algas;
- Sólidos em suspensão.

O gás mais comumente encontrado na água é o oxigênio. Este pode ter um papel importante no controle dos processos corrosivos, pois apresenta: (1) ação despolarizante que acelera a corrosão; por esta razão é feita a deaeração da água de caldeiras, por exemplo; (2) ação passivante em superfícies metálicas, como em ligas de alumínio e cromo, pois forma um filme de óxido (Al_2O_3 e Cr_2O_3) que protege o metal da corrosão.

Deve-se também considerar o pH, a temperatura e a velocidade de escoamento, para se ter uma idéia mais clara do caráter corrosivo da água, de acordo com GENTIL(1982).

Dependendo do material e do valor do pH, pode-se ter uma aceleração da corrosão. Por exemplo, com o pH ácido verifica-se a ocorrência de corrosão em ferro e alumínio, e o pH básico é agressivo para alumínio, zinco, chumbo e estanho.

Quanto à velocidade de escoamento, a corrosão vai variar de acordo com o movimento do condutor eletrolítico (uniforme ou turbulento). À princípio, o movimento relativo do eletrólito aumenta a taxa de corrosão, já que mais oxigênio entra em contato com a superfície. Com velocidades mais altas, pode haver passivação devido à quantidade de oxigênio em contato com a superfície, ocorrendo decréscimo da taxa de corrosão. Utilizando-se um eletrólito com concentração alta de cloreto de sódio (água do mar, por exemplo), a passivação não é atingida qualquer que seja a velocidade.

Em altas velocidades, além da corrosão, pode ocorrer uma ação erosiva devido ao produto de corrosão, aumentando a taxa de corrosão.

Quanto à temperatura, um aumento desta usualmente provoca uma aceleração da corrosão. A diminuição da polarização e da sobretensão, aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons provocam essa aceleração.

CORROSÃO ELETROQUÍMICA

Segundo BERGER(1988), a corrosão eletroquímica , em sua forma mais simples, pode ser ilustrada pela Figura 6.

Figura 6 -Ilustração de uma célula eletroquímica com os componentes necessários para que haja corrosão, (BERGER 1988).

Na célula apresentada, pode-se observar os seguintes componentes:

1. Ânodo metálico;
2. Cátodo metálico;
3. Um condutor metálico entre o ânodo e o cátodo;
4. Um eletrólito em contato com o ânodo e o cátodo, mas não necessariamente de mesma composição para os dois eletrodos.

Estes componentes estão arranjados para formar um circuito fechado. Como exemplo, o ânodo poderia ser o ferro, o cátodo o cobre e o eletrólito pode ou não ter a mesma composição em ambos os eletrodos.

Segundo UHLIG(1979), no eletrólito a corrente é transportada por portadores positivos e negativos, os íons (átomos ou grupos de átomos carregados eletricamente). A corrente que cada um dos íons leva depende de sua respectiva carga elétrica e mobilidade. O total de corrente positiva e negativa no eletrólito é sempre exatamente equivalente ao total de corrente levada à união metálica pelos elétrons. A Lei de Ohm, $I=E/R$, onde I é a intensidade de corrente, E a diferença de potencial, e R a resistência, se aplica precisamente ao fluxo de corrente tanto no eletrólito quanto nos metais.

Conforme visto em GENTIL(1982), no processo eletroquímico existem três etapas: (1)processo anódico, onde ocorre a passagem dos íons para a solução; (2)deslocamento dos elétrons e íons, onde se observa a transferência dos elétrons da região anódica para a catódica pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução; (3)processo catódico, onde se dá a recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução.

Se a célula, conforme a figura acima, fosse construída e colocada em funcionamento, a corrente elétrica iria fluir através do condutor metálico e do eletrólito. O ânodo iria corroer, sendo esta a reação de oxidação. Simultaneamente, uma reação química não destrutiva (redução) aconteceria no cátodo, geralmente produzindo gás hidrogênio nesse eletrodo. Quando a camada de gás isolasse o cátodo do eletrólito, o fluxo de corrente pararia, polarizando assim a célula. Entretanto, oxigênio ou outro agente despolarizante geralmente está presente para reagir com o hidrogênio, reduzindo esse efeito; portanto, a célula continuaria a funcionar. As reações anódicas e catódicas são equivalentes, isto é, a passagem de um cátion para uma solução no ânodo é acompanhada da descarga simultânea de um cátion no cátodo, não havendo acúmulo de eletricidade, conforme GENTIL(1982).

Se o condutor metálico fosse substituído por um voltímetro, uma diferença de potencial(ddp) seria observada entre os eletrodos, de acordo com BERGER(1988). Essa ddp, responsável pelas correntes elétricas, ocorre devido ao contato entre condutores metálicos diferentes ou devido à diferenças na concentração de uma solução, geralmente relacionadas ao oxigênio dissolvido na água.

2.2.3 FORMAS DE CORROSÃO

De acordo com GENTIL(1982), são encontradas as seguintes formas de corrosão:

- Uniforme;
- Por placas;

- Alveolar;
- Puntiforme;
- Intergranular;
- Intragranular;
- Filiforme;
- Por esfoliação.

A **Figura 7** mostra ilustrações dos principais tipos de corrosão, para uma melhor visualização destes.

Chapa sem corrosão

Corrosão uniforme

Corrosão em placas

Corrosão alveolar

Corrosão puntiforme
(pite) Corrosão intergranular
ou intragranular
(vista aérea) Corrosão intergranular
(micrografia)

Corrosão filiforme

Corrosão intragranular
(micrografia)

Corrosão por esfoliação

Figura 7-Principais tipos de corrosão (GENTIL 1982).

Segue uma breve descrição dos tipos citados acima.

Na corrosão uniforme, observa-se uma deterioração em toda a superfície, com perda uniforme da espessura.

Por placas, a corrosão ocorre em regiões da superfície, havendo a formação de placas com escavações.

Em corrosão alveolar, esta se processa na superfície do material, formando sulcos semelhantes a alvéolos. Apresentam fundo arredondado e profundidade menor que seu diâmetro.

Puntiforme, ou por pites, a corrosão se processa em pontos ou pequenas áreas localizadas da superfície. Há a formação de pites: cavidades em que o fundo tem forma angulosa e sua profundidade é geralmente maior que seu diâmetro.

Na intergranular, ocorre a corrosão entre os grãos da rede cristalina do material. Em decorrência disto, o material perde suas propriedades mecânicas podendo fraturar quando solicitado.

Na corrosão intragranular, o processo corrosivo se dá nos grãos da rede cristalina do material, que poderá fraturar-se devido à perda de suas propriedades mecânicas.

Em filiforme, a corrosão ocorre na forma de filamentos finos, que se propagam em diferentes direções e não se cruzam. Geralmente ocorre em superfícies metálicas revestidas com tintas ou metais, havendo o deslocamento do revestimento. Esta corrosão tem sido mais observada quando a umidade relativa do ar é maior que 85% e em revestimentos mais permeáveis ao oxigênio e água. Pode também ocorrer quando o revestimento apresenta algum tipo de falha.

Por esfoliação, a corrosão ocorre em diferentes camadas. O produto de corrosão que se forma entre a estrutura separa as camadas, causando o inchaço do material. Este tipo de corrosão é mais observado em ligas de alumínio, das séries 2000, 5000 e 7000.

Deve-se ainda citar as seguintes formas de corrosão, segundo KRUGER(1983): corrosão em fenda (crevice corrosion), corrosão sob tensão (stress corrosion cracking) e corrosão por *fretting* (atrito).

Em corrosão em fenda, a corrosão se dá na área entre uma placa implantada e os parafusos usados para sua fixação. No interior da fenda há menor concentração de oxigênio que em sua volta. Portanto, a fenda se torna o ânodo da célula de corrosão.

A corrosão sob tensão é uma forma de corrosão localizada que produz trincas no metal por ação de uma tensão constante.

Na corrosão por fretting, ocorre a quebra do filme passivo de proteção. Essa remoção do filme é causada por uma abrasão que pode ocorrer quando vários componentes de um sistema deslizam uns sobre os outros com um certo carregamento. A corrosão por *fretting* resulta quando duas superfícies, encaixadas com pequena folga, são expostas a uma carga e a pequenos movimentos repetitivos, uma em relação a outra. Esse sistema deve estar em um meio onde a corrosão possa ocorrer.

As formas mais encontradas em próteses serão estudadas na seção 2.3, sobre corrosão em próteses.

2.2.4. HETEROGENEIDADES

As ligas de ferro, logo após sua produção e ainda líquidas, apresentam-se relativamente homogêneas, de acordo com FURTADO(1981). Durante a solidificação, as ligas tornam-se heterogêneas, devido à uma série de fenômenos resultantes de várias causas e praticamente inevitáveis.

Pode ocorrer corrosão eletroquímica sempre que se constatar uma heterogeneidade no sistema formado por material metálico e meio corrosivo. Isto porque a diferença de potencial resultante possibilita a formação de regiões anódicas e catódicas. Serão citadas as heterogeneidades mais comuns, segundo GENTIL (1982):

Contorno de grão: há, no contorno de grão, certo desarranjo dos átomos, devido ao encontro entre os grãos. Esse desarranjo provoca frequentemente algumas imperfeições no interior dos cristais. O limite entre os grãos é uma região não homogênea. Pode haver variação da orientação dos átomos, e também a formação seletiva de partículas de fase diferente da solução sólida inicial. Observou-se através de experiências, que o contorno de grão funciona como área anódica em relação ao grão, que funciona como área catódica. Esta pode ser uma razão para a corrosão ocorrer preferencialmente nos contornos, como no ataque intergranular. Em algumas soluções, um mesmo metal pode apresentar o contorno como área catódica, em relação ao grão.

Orientação dos grãos: quando em diferentes direções, a orientação dos grãos geram diferentes potenciais.

Diferença de tamanho dos grãos: o grão fino tem energia interna maior que o grão grosso. Portanto espera-se uma diferença de potencial entre os dois.

Tratamentos térmicos ou metalúrgicos diferentes: há a formação de uma diferença de potencial entre as regiões de um material, quando uma parte do mesmo sofre um tratamento térmico diferente das outras áreas. Tem-se como exemplo a soldagem de

metais: ocorre uma modificação de fase ou de composição devido ao aumento de temperatura localizado. Pode haver então a formação de uma diferença de potencial.

Observou-se também, segundo GENTIL(1982), que superfícies rugosas apresentam uma variação da diferença de potencial em relação à superfícies lisas.. Isto devido ao fato de que a película de óxido (passiva) formada na superfície rugosa ser menos contínua que na superfície lisa.

Com relação ao meio corrosivo, foram constatadas várias heterogeneidades responsáveis por corrosão eletroquímica. Dentre elas, tem-se a concentração diferencial. Esta ocorre quando superfícies metálicas são superpostas, havendo pequenas frestas entre elas. Admite-se que no eletrólito em repouso em contato com o conjunto metálico (mesmo com igualdade de concentração nas partes mais internas e externas da fresta) ocorra um processo de dissolução do metal, com consequente formação de íons metálicos. Pode-se estabelecer um gradiente de concentração devido ao processo de difusão ser lento, e a solução do eletrólito passa a ser mais concentrada em íons no interior da fresta. Portanto, há uma diferença de potencial e formação de pilha, com corrosão na parte externa da fresta, que funciona como ânodo (menor concentração de íons na solução).

2.2.5. POTENCIAL DE ELETRODO

De acordo com GENTIL(1982) e FURTADO(1981), ao mergulhar-se um metal em solução aquosa de seus próprios íons, haverá a formação de um sistema de natureza elétrica e química, descrito por:

Este sistema resulta numa diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida, chamada de diferença de potencial eletroquímico.

O eletrodo, segundo GENTIL(1982), é formado pelo metal e pela solução eletrolítica vizinha ao metal, como se pode observar na **Figura 8**.

Figura 8- Célula mostrando a interface entre metal e eletrólito (GENTIL 1982).

Segundo PIRON(1987), somente a diferença entre dois potenciais, cada um com seu potencial próprio, pode ser medida. Assim, convencionou-se um eletrodo padrão cujo potencial é zero. Este eletrodo é o de hidrogênio.

Fazendo-se uma pilha, ilustrada na **Figura 9**, na qual um dos eletrodos é o eletrodo de hidrogênio e o outro é o eletrodo do metal a ser medido imerso numa solução que tenha seus íons dissolvidos nas condições padrão (um molar, para materiais dissolvidos, pressão de 1 atm para gases e a forma mais estável a 25°C para sólidos), pode-se medir o potencial da pilha. O valor obtido é chamado de potencial padrão ou potencial normal. É construída dessa maneira a série eletroquímica dos metais.

O eletrodo de hidrogênio, de acordo com GENTIL(1982), é constituído por um fio de platina com uma placa de platina em sua extremidade. Esta adsorve grande quantidade de hidrogênio, agindo como se fosse um eletrodo de hidrogênio. Esse eletrodo é imerso em uma solução 1 molar de íons hidrogênio, através do qual hidrogênio gasoso é borbulhado à pressão de 1 atmosfera e temperatura de 25°C. Este eletrodo pode ser observado na **Figura 9**.

Figura 9- Esquema para se determinar o potencial padrão de um elemento químico (FURTADO 1981).

Observa-se em FURTADO(1981), que esta diferença de potencial entre a fase sólida e a líquida faz com que o sistema evolua espontaneamente, de modo atingir um estado de equilíbrio. Existe um intercâmbio contínuo de íons metálicos entre as duas fases. A velocidade de intercâmbio em uma direção não será igual à outra. Aquela que diminuir a energia livre do sistema irá predominar.

De acordo com FONTANA E GREENE(1978), a energia livre é uma medida direta da capacidade de trabalho ou energia elétrica máxima disponível de um sistema. Quando ocorre uma transição de um estado para outro desse sistema, há uma variação da energia livre. Se esta variação é negativa, houve uma perda de energia do sistema e portanto essa é a direção da reação que ocorre espontaneamente. Isto é, nenhuma força externa age no sistema, ele tende a mudar para seu estado de menor energia. Se a variação na energia é positiva, houve um aumento na energia livre durante a transição de estado, e portanto energia foi dada ao sistema. A **Figura 10** ilustra uma analogia mecânica do processo.

Figura 10- Esquema que ilustra um paralelo entre energia livre e energia potencial gravitacional (FONTANA e GREENE 1978).

Como pode-se observar na figura acima, a transição da posição 1 para a 2 é a direção espontânea para este sistema. A transição inversa não é espontânea, já que energia tem que ser aplicada para que a posição 1 seja alcançada.

A variação de energia livre, de acordo com FONTANA E GREENE(1978) é uma função de estado, não dependendo assim do caminho da reação.

2.2.6. ELETRODO DE REFERÊNCIA

Segundo FONTANA E GREENE(1978), a diferença de potencial entre um eletrodo qualquer e o eletrodo de hidrogênio (potencial zero) é chamada de série eletromotriz (emf), ou meia célula, ou potencial de oxidação-redução (redox). Neste caso, os potenciais se referem a eletrodos nos quais todos os reagentes tem concentração igual a unidade e estão a 25°C.

As medidas do potencial de eletrodo representam valores da tendência das reações simultâneas ocorrerem nos eletrodos de uma pilha. Normalmente em testes de corrosão, a reação de um dos eletrodos é conhecida, e o interesse está na reação que se dá no outro eletrodo. Para que isto seja possível, é necessário o uso de um eletrodo que tenha um valor de potencial relativamente fixo, independentemente do meio em que se encontre, de acordo com UHLIG(1981). É este o papel do eletrodo de referência.

Segundo PIRON(1987), eletrodos usados como referência devem oferecer um potencial estável e de fácil reprodução, livre de flutuações significantes. Portanto, qualquer alteração do potencial é o resultado da variação do potencial do eletrodo de interesse, e não do eletrodo de referência.

Um tipo de eletrodo de referência é o eletrodo de calomelano, **Figura 11**.

Figura 11- Eletrodo de referência de calomelano (UHLIG 1981).

O eletrodo de calomelano é composto por mercúrio em contato com cloreto mercuroso (calomelano), Cl_2Hg_2 . Observa-se na **Figura 11**, que o mercúrio puro cobre um fio de platina que atravessa o fundo de um tubo de vidro. Por cima do mercúrio há cloreto mercuroso sólido, que é pouco solúvel na solução de cloreto de potássio que preenche o eletrodo.

A atividade do mercúrio é determinada pela solubilidade do calomelano. A reação que se processa é:

2.2.7. POLARIZAÇÃO

Segundo CHILTON(1973), a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo é a força motora do processo de corrosão eletroquímica, onde a taxa de corrosão será determinada pelo fluxo de corrente que passa pelo circuito. Por exemplo, qualquer fator que aumente a resistência do circuito ou diminua a diferença de potencial entre os eletrodos irá provocar uma diminuição no fluxo de corrente e assim uma alteração na taxa de corrosão.

Usualmente, quando há um fluxo de corrente pelo eletrodo, seu potencial muda do valor inicial observado, quando nenhuma corrente está aplicada sobre ele (potencial de equilíbrio ou reversível). Esta mudança do potencial de equilíbrio quando uma corrente passa pelo eletrodo é chamada polarização. Polarização dos processos anódicos e catódicos são chamados, respectivamente, de polarização anódica e polarização catódica.

A magnitude da polarização é freqüentemente medida em termos de sobrevoltagem, segundo FONTANA E GREENE(1978). Supervoltagem é uma medida da polarização em relação ao potencial de equilíbrio de um eletrodo. Por exemplo, na **Figura 12**, um eletrodo de zinco, cujo potencial de equilíbrio é $-0,76V$, é colocado com um eletrodo de platina num meio eletrolítico. Depois de curto-circuitados, o potencial do eletrodo de zinco é $-0,66V$. Assim, sua sobrevoltagem é $+0,10V$.

Figura 12- Esquema montado para medida de polarização (sobrevoltagem) (FONTANA e GREENE 1978).

2.2.8. VELOCIDADE DE CORROSÃO

De acordo com GENTIL(1982), a perda de massa de material em função do tempo por unidade de área é representada pela velocidade de corrosão eletroquímica. O valor da velocidade pode ser calculado através da relação I / FS , onde I é a intensidade de corrente, F é a constante de Faraday e S é a área em contato com o eletrólito.

Pode-se observar que a velocidade de corrosão é diretamente proporcional à intensidade de corrente. Esta, por sua vez, depende do potencial da célula de corrosão e da resistividade dos circuitos metálico e eletrolítico.

Segundo UHLIG(1979), a resistência do eletrólito e a polarização dos eletrodos limitam a quantidade de corrente produzida.

De acordo com SHOESMITH(1987), todo o processo pode ser controlado por uma das muitas reações envolvidas. Por exemplo, controlando a reação de transferência de elétrons, tanto catódica quanto anódica, pode-se controlar a taxa da velocidade de corrosão.

2.2.9. PASSIVAÇÃO

Segundo FONTANA E GREENE(1978), passivação está relacionada com a perda da reatividade química. Ela ocorre em alguns metais e ligas, sob condições particulares.

Os metais que sofrem passivação não sofrem corrosão. Dentre os metais com esse tipo de comportamento estão os de uso em engenharia, como o aço, níquel e cromo, bem como suas ligas.

Segundo KRUGER(1983), a passivação ocorre devido à presença de um filme protetor que diminui consideravelmente a taxa de corrosão.

A reação de formação desse filme, de acordo com SHOESMITH(1987), se deve, em alguns casos, ao acúmulo do produto da corrosão na superfície, podendo ocorrer supersaturação quanto a óxidos sólidos e hidróxidos. Esse filme, como visto em GENTIL(1982), impede que o meio corrosivo entre em contato com o material.

Em alguns casos, o filme de óxido pode ser destruído facilmente. Mas outros filmes são mais resistentes, como no caso do aço inoxidável. Aqui, mesmo se houver fratura do filme, este pode formar-se novamente, desde que haja oxigênio mesmo em pequena quantidade dissolvido na solução. A falta de oxigênio na solução pode provocar um ataque corrosivo bastante rápido, já que não haverá oxigênio para reparar fraturas no filme.

Segundo GENTIL(1982), a passivação corresponde a um aumento na polarização anódica, já que ocorre a cobertura das áreas anódicas pelo filme de óxido. Este comportamento leva a uma diminuição da corrente de corrosão para valores bastante pequenos.

Para materiais que não exibem passividade, quando o potencial aumenta, a corrente também aumenta. Há, portanto, um aumento da taxa de corrosão.

Já em materiais que apresentam a propriedade de passivação, a corrente inicialmente aumenta com um aumento do potencial, de acordo com KRUGER(1983). Quando o potencial de passivação E_p é atingido (formou-se o filme), a densidade de corrente crítica para passivação, i_p , também é alcançada. Neste ponto, há uma queda brusca da densidade de corrente: o material está passivado. Mesmo com um aumento de seu potencial, a densidade de corrente não se altera. Este comportamento pode ser exemplificado pela **Figura 13**.

Figura 13- Curva de polarização anódica ideal para um sistema exibindo passividade, (KRUEGER 1983).

Observando-se a **Figura 13**, tem-se que a partir de um potencial relativamente alto, a densidade de corrente passa a aumentar novamente. Esta região é chamada transpassiva; há a possibilidade de ocorrência de corrosão por *pite*, e o aumento da oxigenação provoca um aumento da corrosão.

A taxa de corrosão depende de onde a curva de polarização catódica intercepta a curva de polarização anódica do material, como pode ser observado na **Figura 14**. No caso da reação catódica produzir uma curva de polarização A, o potencial de corrosão estará localizado na região passiva e o sistema pode exibir uma baixa taxa de corrosão. No caso da curva B, o potencial de corrosão estará na região ativa e a taxa de corrosão pode ser alta. A curva C representa um caso intermediário, onde a passivação será instável, e a superfície irá oscilar entre os estados ativo e passivo.

Figura 14- Intersecção de três possíveis curvas de polarização catódica (linhas A, B e C) com uma curva de polarização anódica exibindo passividade. A taxa de corrosão depende da densidade de corrente na intersecção.

A curva A produz um sistema passivo.

A curva B um sistema ativo.

A curva C um sistema instável.

(KRUEGER 1983)

Se a curva de polarização catódica interceptar a região de pites, poderá haver este tipo de corrosão, como pode ser visto na **Figura 15**.

Figura 15- Exemplo de região com *pitting* e sem *pitting*, dependendo de onde E_{corr} está localizado: acima ou abaixo de E_c (o potencial crítico para *pitting*), (KRUEGER 1983).

2.2.10. MEDIDA DA TAXA DE CORROSÃO

Os dois métodos mais utilizados para a determinação da taxa de corrosão são, de acordo com JONES(1992), pela extrapolação de Tafel e pela Polarização Linear (ou Método de Resistência à Polarização). Aqui será citado o método da extrapolação de Tafel.

Pela extrapolação de Tafel, a taxa de corrosão pode ser encontrada usando-se as curvas de polarização. Estas curvas relacionam potencial (V) e densidade de corrente (A/cm^2).

De acordo com KRUGER(1983), a taxa de corrosão é dependente do valor da densidade de corrente de corrosão, I_{corr} . Este valor é obtido da intersecção entre a densidade de corrente e o potencial de corrosão, E_{corr} . Estes valores podem ser observados na **Figura 16**.

Figura 16- Extrapolação das curvas de polarização para determinação do E_{corr} e I_{corr} , (KRUEGER 1983).

Como pode ser observado na **Figura 16**, a intersecção entre o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão é obtida fazendo-se a extrapolação das curvas anódica e catódica, representadas pelas linhas pontilhadas.

Segundo FONTANA E GREENE(1978), o potencial de corrosão é o único ponto do sistema onde os potenciais de oxidação e redução são iguais.

Para a determinação da curva de polarização para metais, é montado o seguinte sistema, como pode-se observar na **Figura 17**:

- A: potenciostato
- B: amostra
- C: eletrólito
- D: contra-eletrodo
- E: eletrodo de referência
- F: voltímetro de alta impedância
- G: amperímetro.

Figura 17- Esquema do equipamento usado para determinação de curvas de polarização para metais em soluções eletrolíticas (KRUEGER 1983).

Uma corrente da bateria (A) é aplicada à superfície do metal (B) que será testado em um ambiente de interesse (C), em relação a um contra-eletródo inerte (D). O fluxo de elétrons enviado pela bateria para o contra-eletródo causa uma mudança do potencial do metal (B), isto é, ocorre uma polarização. Esta polarização é medida em relação ao eletrodo de referência (E), e lida pelo voltímetro (F). A corrente que passa pelo sistema é medida pelo amperímetro (G). O potencial de corrosão anódica é igual ao de corrosão catódica, quando a densidade de corrente for igual a taxa de corrosão, como pode ser visto na **Figura 16**. Dessa forma, é determinada a taxa de corrosão.

2.3 CORROSÃO EM PRÓTESES

Todas as ligas metálicas usadas como materiais para implantes perdem alguns de seus átomos para a superfície dos tecidos quando colocados em contato pela primeira vez, segundo COHEN(1983). Uma perda pequena e não progressiva não tem maiores consequências. Entretanto, pequenas perdas podem ter consequências mais sérias se forem progressivas, ou se os produtos químicos formados irritarem excessivamente os tecidos. Esses produtos químicos formados são produtos da corrosão ocorrida na interface tecido-metal.

Como já visto anteriormente, os materiais usados em implantes resistem à corrosão devido à formação de um filme passivo (passivação). De acordo com KRUGER(1983), o processo de quebra desse filme dá início às formas de corrosão localizadas, as quais são uma das maiores causas de falhas de implantes no corpo.

De acordo com SCHWEITZER(1989), o filme de óxido formado, citado acima, pode ser destruído em reações onde ocorre sua redução e em presença de íons cloreto.

Os tipos de corrosão mais frequentes são: corrosão galvânica, por pites, corrosão em fenda, *fretting* e corrosão sob tensão, de acordo com POHLER(1983).

A corrosão galvânica ocorre quando dois metais com diferentes potenciais eletroquímicos estão conectados, num meio eletrolítico. Este tipo de corrosão pode ser iniciada por "contaminação" do implante por outro material. Por exemplo, óxido de ferro ou outro tipo de aço pode permanecer na superfície do implante durante o processo de fabricação; também pode ocorrer a contaminação do implante durante a sua colocação no paciente, ao utilizar-se ferramentas de outro material que não do implante.

Corrosão por pites pode iniciar em áreas da superfície do implante em que o filme passivo foi enfraquecido, ou onde existam irregularidades estruturais do material. O ataque progride devido a um processo acelerado no interior do pite, onde há diferença de concentração de íons. Aços inox são conhecidos pela susceptibilidade à corrosão por pite na presença de íons cloreto. As ligas Co-Cr são mais resistentes que os aços inox a este tipo de corrosão.

Corrosão em fendas ocorre principalmente devido à diferença de concentração de oxigênio na fenda e na superfície do material. O mecanismo é similar ao do pite. Materiais com tendência à corrosão por pites também são susceptíveis à corrosão em fenda. Um exemplo é o sistema placa e parafuso, utilizado para fixação de fraturas.

Corrosão por *fretting* ocorre em materiais em movimento relativo um contra o outro. A intensidade do desgaste é uma função do carregamento, movimento relativo, configuração da superfície, dureza e resistência ao desgaste do material; depende também da combinação dos materiais. O movimento relativo entre dois implantes pode destruir o filme passivo. Nos materiais utilizados como implante, superfícies danificadas mecanicamente começam a repassivar imediatamente. Mas por outro lado, sob uma carga funcional o filme passivo é danificado continuamente e a repassivação não ocorre rápida o suficiente, e a corrosão pode se iniciar.

2.4 MATERIAIS

A partir de 1960, houve o início de programas de pesquisa para o desenvolvimento e uso de materiais biomédicos, isto é, a criação de novos materiais que pudessem ser fabricados e manufaturados para substituir partes do corpo que não estivessem desenvolvendo suas funções satisfatoriamente, de acordo com LYMAN(1974).

Segundo HOEPPNER(1994), quanto maior a complexidade funcional do implante, mais severa será a exigência do material para a sua construção. Foi observado que o sucesso ou falha de qualquer implante depende tanto da escolha do material quanto de sua configuração e design funcional.

Além disso, o implante deve continuar funcional durante a vida do paciente. Ele não deve degradar-se no corpo com o tempo, seja por fadiga, fretting, corrosão ou carregamento de impacto.

Os materiais usados para implantes devem possuir, além da resistência à corrosão e conseqüente biocompatibilidade, propriedades mecânicas adequadas, como já visto no item 2.1.

Como visto em HOEPPNER(1994), GILBERT(1997), POHLER(1983) e já comentado anteriormente, as ligas metálicas mais usadas na fabricação de endopróteses são as ligas de titânio, Co-Cr e aço inoxidável.

A interface entre as ligas de titânio e a cerâmica utilizada neste trabalho (hidroxiapatita), de acordo com YANG et al(1995), é potencialmente fraca. Isto pode comprometer o funcionamento do implante, principalmente porque a função da hidroxiapatita é de fixação biológica.

Será dado enfoque, neste trabalho, às ligas de Co-Cr e aço inoxidável (aço inox) e às cerâmicas.

2.4.1 AÇO INOXIDÁVEL

Segundo SCHWEITZER(1988), o aço inoxidável, ou aço inox, é provavelmente o material mais conhecido e mais comumente usado em implantes quando a resistência à corrosão é desejada.

Estes aços são produzidos como ligas fundidas [Alloy Casting Institute (ACI)] ou trabalhadas [American Iron and Steel Institute (AISI)]. Geralmente, sua base é o ferro. Contém também de 12 a 30% de cromo, 0 a 22% de níquel e menores porcentagens de carbono (0,08% por exemplo), cobre, molibdênio, selênio, tantálio e titânio. São resistentes à corrosão e ao calor e são facilmente fabricados em formas complexas.

Os mais de 70 tipos estão, em sua maioria, divididos em três grupos, segundo SOUZA(1997):

- Austeníticos
- Martensíticos
- Ferríticos

Tem-se também os aços austeníticos duplex e os endurecidos por precipitação.

Segundo DAVISON(1987), o elemento cromo é essencial na formação do filme passivo, que como visto na seção 2.2.9, confere a resistência à corrosão características dos aços inox.

De acordo com MEARS(1979), BRETTLE(1970) e PARK(1979), entre outros, os aços inoxidáveis usados para implantes ortopédicos são os austeníticos. Portanto, neste trabalho, serão enfocados apenas os aços dessa categoria.

AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

De acordo com SCHWEITZER(1988), os aços inox austeníticos contém níquel e cromo. A adição de quantidades substanciais de níquel a ligas de alto cromo estabiliza a austenita à temperatura ambiente. Este grupo de aços contém de 16 a 26% de cromo e de 6 a 22% de níquel. O nível de carbono é mantido baixo (0,08%) para minimizar a precipitação de carbeto. Essas ligas para implantes são normalizadas pela ASTM, **Tabela 1**.

Tabela 1- Composição química dos aços inox segundo norma ASTM F138.

Elemento	Composição (%)	
	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.

Segundo DAVISON(1987), a austenita é caracterizada por ser não-magnética, e possui excelente tenacidade. Essas características são fundamentais para o uso desse material como implante ortopédico.

Como observado em GENTIL(1982), a precipitação de carbeto nos contornos de grão ocorre devido à permanência ou resfriamento lento do aço em uma faixa de temperatura que vai de 400 a 900°C, para os aços austeníticos. Segundo DAVISON(1987), a exposição do aço à essas temperaturas leva a uma precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão, que provoca um esgotamento de cromo nas áreas adjacentes à esses carbeto.

Quando isso ocorre, diz-se que o material foi sensibilizado, de acordo com GENTIL(1982). Quanto maior o teor de carbono, maior a extensão da sensibilização em uma dada temperatura num determinado tempo. As propriedades físicas, após a sensibilização, não são muito alteradas; a liga apenas se torna menos dúctil. Entretanto, se colocada em meio corrosivo, esta irá corroer nos contornos de grão (corrosão intergranular).

A sensibilização pode ser evitada usando-se aços com baixos teores de carbono, adicionando-se nióbio e titânio ou limitando-se a permanência do aço na faixa de temperatura de sensibilização para o mínimo possível (400-900°C).

2.4.2 LIGAS COBALTO-CROMO-MOLIBDÊNIO

De acordo com SHI et al(1994), as ligas de cobalto-cromo tem sido usadas como material para implante ortopédico há mais de 60 anos. Estas ligas possuem resistência à

corrosão adequada para essa finalidade, mas sua baixa ductilidade e uma pequena incidência de fraturas exigem uma melhora das suas propriedades mecânicas. Principalmente para aplicações em próteses de quadril, sua ductilidade deve ser melhorada. Pode haver precipitação de carbeto ao longo dos contornos de grão, causando concentração de tensões nessas áreas, podendo iniciar microfissuras durante deformações plásticas. Outras propriedades relacionadas às ligas de Co-Cr, segundo CROOK(1987), são alta resistência ao desgaste e à abrasão, resistência a uma larga gama de temperaturas e ambientes.

As ligas são caracterizadas por conter altos teores de cromo (de 18 a 35%), como visto em AMERICAN SOCIETY FOR METALS, onde este elemento confere às ligas a resistência à corrosão característica. Segundo ANDERSEN(1987), isto ocorre através da formação de um filme passivo (Cr_2O_3). Outros elementos presentes são carbono, tungstênio, titânio, zircônio e molibdênio. A adição de molibdênio nas ligas fundidas, segundo PARK(1979), diminuem o tamanho dos grãos durante sua solidificação, aumentando assim sua resistência. As ligas de Co-Cr tem excelente resistência à fadiga.

As ligas podem ser manufaturadas tanto por fundição como por conformação, segundo PARK(1979).

De acordo com ANDERSEN(1987), as ligas de Co-Cr-Mo (ASTM F75, F799) podem ser usadas como implantes ortopédicos. Na **Tabela 2** encontra-se a composição da liga F75 segundo a norma ASTM F75-92.

Tabela 2- Composição química da liga Co-Cr-Mo segundo a norma ASTM F75-92.

Elemento	Composição (%)	
	Mínimo	Máximo
Carbono	-	0,35
Manganês	-	1,00
Cobalto	balanceado	balanceado
Silício	-	1,00
Cromo	27,00	30,00
Níquel	-	1,00
Molibdênio	5,00	7,00
Ferro	-	0,75

2.4.3 CERÂMICAS

De acordo com PARK(1979), as cerâmicas contém elementos metálicos e não-metálicos, unidos por ligações iônicas ou covalentes. As ligações iônicas são altamente

direcionais e estáveis. Portanto, esses materiais têm alto ponto de fusão. Em média, esses valores são maiores que de metais e polímeros. Geralmente, são também mais duros e mais resistentes à variações químicas.

Ao contrário dos metais e polímeros, as cerâmicas são resistentes ao cisalhamento, devido à natureza iônica de suas ligações. Para ocorrer cisalhamento, um plano de átomos deve deslizar em relação ao outro. Entretanto, os íons com a mesma carga elétrica se repelem; o movimento entre os planos atômicos se torna difícil devido à essa repulsão. Por essa razão, as cerâmicas são frágeis e resistentes à deformações em temperatura ambiente. As cerâmicas são também sensíveis ao entalhe ou microfissuras, devido à concentração de tensões ao redor da ponta da trinca. As ligações acima citadas e o deslizamento entre os planos atômicos são ilustrados na **Figura 18**.

Figura 18- Ilustração bidimensional de deslizamento em ligações iônicas e não iônicas, (PARK 1979).

Recentemente, materiais cerâmicos vem sendo utilizados como materiais para implantes, já que estes possuem características imprescindíveis para algumas aplicações, segundo PARK(1979).

De acordo com LIU(1996), a cerâmica hidroxiapatita (HA) vem sendo amplamente usada como implante, devido a sua composição ser semelhante à dos ossos e a sua alta biocompatibilidade com os tecidos.

Assim sendo, neste trabalho a cerâmica enfocada será a hidroxiapatita, que como visto possui as características necessárias para ser usada como material para implante.

HIDROXIAPATITA

De acordo com a norma ASTM F1088-87 e ASTM F1185-88, a fórmula química da hidroxiapatita é:

A hidroxiapatita (HA) comercializada é obtida por via úmida ou através de uma conversão hidrotérmica de aragonita encontrada no esqueleto de alguns corais, segundo WHITE(1997). A reação ocorre segundo a equação:

aragonita

hidroxiapatita

Com o revestimento de hidroxiapatita, obtém-se a fixação de um implante sem o uso de cimento acrílico, segundo OONISHI(1987).

Como visto em BARINOV(1995), a hidroxiapatita é um bom material para implante no corpo humano, exceto pelas suas características mecânicas.

De acordo com HERNÁNDEZ et al(1999), a HA é um material osteoindutor, isto é, ele induz o crescimento ósseo. Algumas possíveis aplicações da HA como material de implante são:

- Fraturas mandibulares
- Reconstrução de ossos faciais
- Próteses ortopédicas
- Implantes odontológicos
- Prótese do ouvido médio.

Segundo YANG et al(1995), a interface entre o revestimento de HA e o osso é boa, tanto do ponto de vista biológico quanto do biomecânico.

O revestimento de hidroxiapatita em materiais metálicos tem-se mostrado biologicamente vantajoso, de acordo com WU(1995). A formação de adesão química entre o osso e o revestimento, estímulo do crescimento de tecido pelos poros do revestimento e proteção do tecido ósseo adjacente ao implante contra íons metálicos liberados pelos implantes são algumas dessas vantagens.

Como mostra HOLLISTER et al(1996), implantes com revestimento poroso tem 90% de seus resultados entre bom e excelente, em 5 anos de estudo. Problemas com a fixação dos implantes com revestimento poroso podem estar relacionados à alterações da tensão sobre o osso próximo a interface com o implante, e a subsequente resposta biológica do osso adjacente.

Segundo LIU(1996), o tamanho dos poros determina o crescimento dos tecidos através deste. Poros com tamanho de 100 μ m são necessários para a boa funcionalidade do implante; poros maiores que 200 μ m são essenciais para uma osteoindução. Tamanhos de poros entre 40-100 μ m permitem o crescimento de tecidos ósseos não-mineralizados, enquanto poros de 15-40 μ m permitem a penetração de tecido fibroso no revestimento.

2.5 REVESTIMENTOS

Segundo SELLA et al(1986), a resistência à corrosão dos materiais pode ser aumentada com o uso de revestimentos protetores. O selamento da superfície por algum revestimento é um recurso usado pelos fabricantes.

Não importa o quanto um filme superficial possa ser impermeável, sempre haverá interrupções nesse filme, de acordo com COHEN(1983). Essas interrupções podem ocorrer devido a riscamento ou por dobramento da peça.

Como observado em TRENTANI(1986), ao revestir-se peças, pode-se fazer uso das propriedades positivas tanto do metal base como do revestimento. Como exemplo, tem-se o titânio (metal base) revestido por uma camada de alumina (revestimento cerâmico). Neste caso, a peça final terá a resistência mecânica do titânio e a dureza da cerâmica.

Segundo MEARS(1979), houve grande relutância quanto à combinação de metais diferentes, devido à possibilidade de formação de uma pilha galvânica e conseqüente corrosão de um dos metais. Por esta razão, foi introduzido uma grande variedade de substâncias não metálicas, incluindo polímeros, cerâmicas e silicones. Assim, esses materiais podem ser combinados sem o risco de formação de uma pilha galvânica.

De acordo com HOEPPNER(1993), o uso de revestimento cerâmico poroso em endopróteses metálicas tem se tornado bastante popular. Este tipo de revestimento permite o crescimento ósseo pelos seus poros, criando assim um intertravamento mecânico direto entre o osso e o metal, sem o uso de cimento acrílico.

O presente trabalho tem como objetivo analisar a resistência à corrosão do revestimento poroso de hidroxiapatita (revestimento cerâmico) aplicado pelo método *flame spray*.

2.5.1 PROCESSO DE APLICAÇÃO

O *flame spray* é um dos processos utilizados em aspersão térmica. Na aspersão térmica, partículas metálicas ou não-metálicas são projetadas contra um substrato para formar um revestimento. O material do revestimento encontra-se na forma de arames ou pós, e são aquecidos até sua fusão ou estado plástico, sendo então lançados contra um substrato através de um gás comprimido.

O mecanismo envolvido em aspersão térmica é: (1)aquecimento do arame ou pó até sua fusão ou estado plástico; (2)projeção das partículas do material aquecido; (3)impacto e adesão das partículas no substrato.

Os principais processos utilizados em aspersão térmica são:

- Processo a gás – arame (OFW)
- Processo a arco elétrico – arame (EAW)
- Processo a gás – pó (OFP ou *flame spray*)
- Plasma – pó (PA)
- Processo a gás a alta velocidade – pó (HVOF).

São dados alguns parâmetros de cada processo na **Tabela 3**:

Tabela 3- Comparação entre os diferentes tipos de processos de aspersão térmica.

Processo	Fluxo de Gás [m ³ /h]	Temperat. [°C]	Velocidade de Impacto [m/s]	Resistênci a Coesão	Custo Relativo	Taxa de Deposição [Kg/h]	Energia [kW]
OFP	11	2200	30	Baixa	3	7	25-75
OFW	71	2800	180	Média	3	9	50-100
EAW	71	5500	240	Alta	1	16	4-8
Plasma	17-28	8300	240-1220	Muito alta	4	23	100-250
HVOF	28-57	3100	610-1060	Muito alta	5	14	100-270
Plasma à Vácuo	8,4	8300	240-610	Muito alta	10	10	50-100

Segundo FONTANA(1978), no processo *flame spray*, também chamado de metalização, acetileno ou propano são utilizados como combustíveis para a chama junto com oxigênio.

O pó entra na pistola de aspersão por gravidade ou pressurização. É então empurrado até o bico, onde é fundido e projetado no substrato através de ar comprimido. Em comparação com outras técnicas de aspersão térmica, no processo de *flame spray* as partículas saem com uma baixa velocidade. A ligação do revestimento com o substrato é mecânica. Portanto, o revestimento possui alta porosidade e menor adesão que nos outros processos. A **Figura 19** ilustra o processo citado acima.

De acordo com FONTANA(1978), o revestimento é usualmente poroso e não é protetor sob severas condições de corrosão em via úmida. A superfície a ser revestida deve ser jateada para a obtenção de uma melhor adesão mecânica. Materiais com alto ponto de

fusão podem ser utilizados. As pistolas para *flame spray* são as de menor custo e fácil montagem.

Figura 19- Esquema de equipamento usado para aspersão térmica do tipo *Flame Spray*.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS DA BASE

Os materiais usados como substrato para os testes foram cedidos pela empresa Biomecânica de Jaú – SP, fabricante de implantes ortopédicos.

Os materiais em questão são:

- ASTM F75 Liga Co-Cr-Mo
- ASTM F138 Aço inoxidável grau 2
- AISI 316L Aço inoxidável grau 1

O aço AISI 316L grau 1 corresponde ao aço ASTM F138 grau 1. Assim, neste trabalho, toda vez que for citado o aço inox F138 deve-se subentender que trata-se do aço de grau 2; o mesmo ocorrendo para o aço 316L, onde estará subentendido tratar-se do aço de grau 1.

Esses materiais foram escolhidos por serem os mais indicados para a fabricação de implantes ortopédicos, como já visto na Revisão Bibliográfica deste trabalho. Além disso, eles estão entre os materiais mais usados pela empresa Biomecânica, fato este relevante, já que a intenção do trabalho é a de ensaiar peças voltadas para o uso comercial.

Como pode-se observar na **Figura 20**, as amostras cedidas são cilíndricas, com diâmetro em torno de 12mm e altura de 6mm. Em uma das faces existe um furo, de 3mm de diâmetro por 3mm de profundidade, onde posteriormente será soldado um fio de cobre necessário para o ensaio eletroquímico.

Figura 20- Ilustração com as dimensões e formas das amostras metálicas utilizadas.

3.2 REVESTIMENTO

O revestimento utilizado foi o de hidroxiapatita (HA), aplicado pelo processo de aspersão térmica do tipo *flame spray*. Como já visto na seção 2.5 e 2.5.1 deste trabalho, o

revestimento produzido por este tipo de aplicação é poroso. Essa porosidade é desejada, já que através dela haverá o crescimento do tecido ósseo para a fixação do implante, sem a utilização de cimento acrílico. Além da porosidade, este processo foi escolhido pelo seu baixo custo e facilidade de aplicação em relação aos outros processos. A aplicação do revestimento foi feita pela empresa Ogramac Metalização, de Santo Antônio de Posse – SP.

A hidroxiapatita utilizada, na forma de pó, é de procedência nacional. A relação de cálcio sobre fósforo do material é: $\text{Ca/P} = 1,67$. Sua fórmula química, como já visto na seção 2.4.3:

3.2.1 APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO

O equipamento utilizado para a aplicação do revestimento de hidroxiapatita, de acordo com a empresa, foi uma pistola *flame spray* 5 P II da Metco, ilustrado na **Figura 21**.

Figura 21- Pistola Flame Spray Metco 5 P II utilizada para depositar o revestimento nas amostras.

Os parâmetros utilizados foram:

• Válvula do controle de pó	5 – 7
• Bico	5 P 7 M
• Ar comprimido	70 PSI

- Oxigênio / acetileno 34
- Distância de aplicação 2 ½ “ do bico

Figura 22- Fotografias tomadas durante o processo de deposição do revestimento de HA nas amostras. À esquerda, fotografia sem uso de flash, mostra a chama por onde sai o pó de HA.

De acordo com a empresa Ogramac Metalização, a temperatura da HA na saída do bico de aplicação é de aproximadamente 900°C. Foi medida a temperatura da amostra logo após a aplicação do revestimento: 75°C.

A espessura do revestimento é de aproximadamente 0,1mm, segundo a empresa Ogramac. Essa espessura é determinada pelo número de passes da pistola pelo substrato. Os passes são feitos manualmente, e o valor da espessura é determinado medindo-se a altura da amostra antes e depois da aplicação do revestimento através de um micrômetro.

Essa espessura foi checada por meio de um microdurômetro Buehler, modelo micromet 2104. As medidas encontradas foram de 0,090mm para o menor pico da porosidade e de 0,105mm para o maior.

A porosidade do material aplicado foi determinada pelo ensaio de porosidade por mercúrio retido, feito na Universidade Federal de São Carlos, no Departamento de Engenharia de Materiais, Laboratório de Cerâmicas. Nesse ensaio, uma amostra apenas do revestimento é mergulhada em mercúrio até total imersão. É aplicada então pressão

(crescente em função do tempo) nesse sistema, até que o mercúrio consiga penetrar por todos os poros. É plotado um gráfico da pressão (PSI) pela penetração de mercúrio(cm^3/g). O diâmetro médio do poro será dado pela fórmula:

$$D_{\text{med}} = 175 / \text{pressão}$$

3.3 METODOLOGIA

As amostras recebidas da empresa Biomecânica foram separadas em dois lotes. O primeiro foi revestido com HA pela empresa Ogramac, e o segundo permaneceu sem revestimento algum.

Uma amostra de cada material foi retirada para análise metalográfica. O mesmo ocorreu para a obtenção de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície das amostras.

Nas amostras revestidas, além das procedimentos citados acima, foi feito um ensaio de porosidade, para a determinação do tamanho destes.

Procedeu-se então ao ensaio de corrosão eletroquímica. Após este ensaio, realizaram-se novas micrografias (desta vez da superfície das amostras) e microscopias (MEV).

3.3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA MICROGRAFIA

Foram feitas micrografias das amostras, antes e depois dos ensaios de corrosão. O objetivo deste processo foi a de se analisar a microestrutura dos metais usados como substrato.

As amostras foram embutidas em resina acrílica, conforme ilustrado na **Figura 23**. Foram então lixadas (lixas usadas, na ordem: 220, 320, 400, 600, 1200, 2000), polidas com óxido de cromo, em alumina ($0,3$ e $0,05\mu\text{m}$) e em pasta de diamante ($6, 3, 1, 1/4\mu\text{m}$).

Figura 23- Esquema de corte e embutimento das amostras para metalografia.

Fez-se o ataque das amostras com água régia. Para a liga F75, foi usado o reativo de Kalling, como visto no trabalho de PASCHOAL(1998). Este reativo não atacou a amostra. Por esta razão, utilizou-se a água régia para este material, cujo o ataque foi satisfatório. A composição química dos reagentes citados segue abaixo:

- Água régia
30 ml de HCl
10 ml de HNO₃
- Reativo de Kalling
2g de CuCl₂
40 ml de HCl
40 a 80 ml de etanol ou metanol a 95%
40 ml de H₂O destilada.

As amostras foram vistas através de microscópio ótico, e em seguida as fotos foram feitas utilizando-se o equipamento Metallovert – Variophot, da Leica acoplado ao microscópio ótico.

3.3.2 TESTE

Para o teste de corrosão eletroquímica, o método utilizado foi pela extrapolação de Tafel. Apesar do método de Polarização Linear ser mais utilizado, optou-se pelo anterior devido à existência deste método no software usado durante os ensaios.

Para que o teste de corrosão eletroquímica pudesse ser realizado, vários passos foram dados. Segue abaixo descrição detalhada de cada um deles.

3.3.2.1 CÉLULA

A célula utilizada foi especialmente confeccionada para este trabalho. Ela possui parede dupla, como pode ser observado na **Figura 24**. Isto permite a passagem da água da bomba termostática sem contato com eletrólito, para que este eletrólito se mantenha a 37°C.

Figura 24- Croqui da célula usada para o ensaio de corrosão eletroquímica.

A célula foi feita na vidraria do Instituto de Química de São Carlos. Sua confecção foi bastante trabalhosa, em função de sua parede dupla. Para que ela tivesse esta característica, fez-se o uso de uma solda de vidro entre dois tubos de diâmetros diferentes. Essa solda aumentava muito as tensões do retículo cristalino do vidro, fragilizando-o. A célula era então colocada por várias horas em um forno, para alívio dessas tensões, para que o vidro não se quebrasse. Mesmo assim, três células se quebraram. Apenas na quarta tentativa conseguiu-se que esta não se quebrasse, devido ao aumento do número de horas no forno.

A tampa foi feita de teflon, na oficina do Departamento de Materiais da EESC. Ela foi feita de modo que seu encaixe na célula fosse pela sua parede externa. Este cuidado foi tomado pois o teflon tem uma variação dimensional (dilatação) muito grande com a temperatura; se o encaixe fosse pela parede interna, esta poderia se fraturar, devido a dilatação do teflon. O furo do eletrodo de calomelano foi feito com uma inclinação de 10° , para aumentar sua proximidade do eletrodo de trabalho. A tampa do eletrodo de trabalho, como observado na **Figura 24**, foi feita para que este pudesse ser retirado e recolocado na célula sem que toda a tampa fosse removida. Assim, todos os outros eletrodos se mantinham na sua posição inicial e apenas o de trabalho era trocado.

O termômetro em contato com o eletrólito mediu a temperatura deste, que era aquecido pela água circulada externamente pela bomba hidrostática.

3.3.2.2 PREPARO DOS ELETRODOS

O eletrodo de referência (platina) e o contra-eletrodo (calomelano) usados foram comerciais. As ilustrações dos eletrodos utilizados podem ser encontradas na **Figura 25**.

Figura 25- Detalhe dos eletrodos utilizados.

As amostras para o eletrodo de trabalho tiveram, primeiramente, fios de cobre soldados com estanho nos furos de uma das faces, como pode ser observado na **Figura 26**.

Este fio de cobre passou por dentro de um tubo de vidro, para que não houvesse contato dele com o eletrólito. A amostra foi então embutida em resina acrílica, usando-se como molde tubos de PVC devidamente cortados e furados, para a passagem do tubo de vidro, que também ficou preso na resina. Durante o embutimento, especial atenção foi tomada para que a resina não penetrasse pelo revestimento poroso. Para isso, o revestimento foi coberto por uma camada de vaselina, que impede a entrada da resina pelos poros. O contato entre a resina e o tubo de vidro foi reforçado com o uso de cola epóxi (tipo Araldite). As amostras foram então desengorduradas através de banhos, em álcool e depois em acetona, com agitação feita por ultrassom.

Figura 26- Eletrodo de trabalho (amostra embutida).

3.3.2.3 MEIO CORROSIVO

Um dos eletrólitos foi soro fisiológico – solução de NaCl a 0,9%. O pH da solução foi medido através de um pHmetro: 5,6. Como o esperado era aproximadamente 7,2, uma correção foi feita com a adição de NaOH bastante diluído. Dessa forma, o pH de 7,3 foi atingido.

O outro eletrólito foi preparado diluindo-se soro bovino (10%) em soro fisiológico (100%). Seu pH também foi medido: 7,3.

O soro bovino foi cedido pela Embrapa – Fazenda Canchim.

3.3.2.4 EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado foi o potenciostato – galvanostato modelo 237 – A da EG & G Princeton Applied Research. O programa utilizado para a plotagem das curvas de polarização cíclica foi da EG & G – PAR, software M352, versão 2.01. Os ensaios foram feitos no Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da Escola de Engenharia de São Carlos.

Figura 27- Esquema do teste de corrosão eletroquímica, onde:

- 1- Eletrodo de platina;
- 2- Eletrodo de calomelano;
- 3- Eletrodo de trabalho (amostra);
- 4- Potenciostato – galvanostato;
- 5- Microcomputador padrão PC com software M352;
- 6- Bomba termostática;
- 7- Célula de vidro com parede dupla.

Como se observa na **Figura 27**, uma bomba termostática é acoplada à célula, para que a temperatura do eletrólito seja mantida em 37°C. A água circula pela parte mais externa da célula, que possui parede dupla. A temperatura da bomba foi mantida à 36,1°C, já que neste temperatura o termômetro em contato com o eletrólito marcava 37°C.

Os eletrodos de trabalho, referência e de calomelano são conectados ao potenciostato – galvanostato. Este, por sua vez, é acoplado ao computador onde o software M352 está instalado. Esse software fornece a curva de polarização da amostra que está sendo ensaiada. É ele, também, que faz os cálculos de taxa de corrosão, que é o objetivo deste trabalho. De acordo com o manual do software, a taxa de corrosão é calculada pela fórmula:

$$TC = (C \times P_{eq} \times I_{corr}) / d$$

Onde: TC taxa de corrosão [mm/ano]

C constante, de valor $3,268 \times 10^3$ [valor para TC em mm/ano]

P_{eq} peso equivalente do material [g]

d densidade do material [g/cm^3].

O I_{corr} é obtido da extrapolação das curvas de polarização, produzindo o diagrama de Evans, como já visto na **Figura 16**.

3.3.2.5 PARÂMETROS PARA O ENSAIO E DETERMINAÇÃO DAS CURVAS

Para o ensaio de corrosão eletroquímica, alguns parâmetros devem ser estipulados. O primeiro é o intervalo entre os valores de potencial que será varrido. Neste trabalho, o potencial variou de -1V até 1V. Outro parâmetro é a velocidade de varredura, que no caso foi usado o valor de 1mV/s. Esses parâmetros foram determinados pelo estudo de outros trabalhos, que também usaram ensaios eletroquímicos para obtenção de resultados. São eles: SELLA et al(1986), PASZENDA e MARCINIAK(1998), LI et al(1999), GILBERT(1997), PASCHOAL(1998).

Esses dados eram colocados no software, que tomava os pontos de potencial por densidade de corrente, dando assim as curvas de polarização.

Os ensaios foram feitos com três amostras, já que uma delas poderia estar fora do padrão. Neste caso, ainda haveriam duas curvas a serem comparadas.

Em alguns dos ensaios realizados uma das curvas ficou fora do padrão. Esta curva foi descartada para o cálculo da taxa de corrosão. As curvas foram agrupadas da seguinte maneira, para melhor visualização dos resultados:

- Aço 316L: com e sem HA, tanto em soro bovino quanto em soro fisiológico
- Liga F75: com e sem HA, tanto em soro bovino quanto em soro fisiológico
- Aço F138: com e sem HA, tanto em soro bovino quanto em soro fisiológico

Foram feitas também algumas curvas e tabelas comparativas:

- Entre os materiais sem HA, em ambos os meios corrosivos
- Entre os materiais com HA, em ambos os meios
- Entre as amostras revestidas e não revestidas, nos dois meios.

Para os gráficos e tabelas acima, utilizou-se a média da taxa de corrosão entre os dois valores mais próximos entre si. As curvas escolhidas foram as que tiveram o melhor comportamento, em comparação às curvas de polarização esperadas.

4. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram obtidos através dos diferentes ensaios:

1. O ensaio de porosidade forneceu as dimensões dos poros do revestimento de hidroxiapatita.
2. Através da análise das micrografias dos materiais usados como substrato, tiradas antes dos ensaios de corrosão, pôde-se avaliar a microestrutura dos materiais.
3. A análise das microscopias eletrônicas de varredura (MEV), feitas antes e depois da corrosão, mostrou as alterações ocorridas na superfície das amostras, podendo-se então sugerir um tipo de corrosão predominante.
4. Através dos ensaios de corrosão eletroquímica foi possível a obtenção das curvas de polarização e a taxa de corrosão das amostras.

4.1 ENSAIO DE POROSIDADE

O ensaio forneceu os seguintes resultados, obtidos através do gráfico da **Figura 28**:

- Diâmetro médio: 14,5 μ m
- 80% dos poros entre: 43,7 e 8,7 μ m
- Volume de mercúrio penetrado: 0,140 cm³
- Mercúrio retido: zero

Como não houve mercúrio retido na amostra, conclui-se que 100% dos poros são cilíndricos. O peso da amostra utilizada, determinada antes do ensaio, foi de 0,1565g.

Figura 28- Gráfico resultante do teste de análise da porosidade.

4.2 MICROGRAFIAS ANTES DO ENSAIO DE CORROSÃO

Seguem as micrografias anteriores ao ensaio de corrosão.

Figura 29- Micrografias (aumento 50x e 100x) do aço inox 316L. Ataque: água régia.

Observa-se nas micrografias do aço 316L (**Figura 29**) uma matriz austenítica, contendo poucas inclusões não-metálicas as quais são provavelmente ricas em cromo. A estrutura possui maclas de recristalização. Deduz-se, então, que o material foi trabalhado mecanicamente e depois recristalizado. Trata-se, portanto, de uma estrutura homogênea (apenas uma fase).

Figura 30- Micrografias (aumento 50x e 100x) do aço inox F138. Ataque: água régia.

A estrutura observada na **Figura 30** é inteiramente austenítica contendo também inclusões, mas em maior quantidade que no caso anterior. É possível verificar também, em ambos os aumentos, as maclas características da estrutura CFC recristalizada.

Figura 31- Micrografia (aumento 100x) da liga F75. Ataques: água régia.

Pode-se observar na micrografia da **Figura 31** que a liga F75 (Co-Cr) apresenta uma estrutura dendrítica primária e uma fase eutética, característica de estrutura bruta de fusão.

4.3 MICROSCOPIAS (MEV) ANTES DO ENSAIO DE CORROSÃO

Nas imagens obtidas por MEV, observa-se que nos materiais não-revestidos, existem linhas de polimento mais profundas nos aços inox (**Figura 32 e Figura 33**) do que na liga F75 (**Figura 34**) em função da menor dureza que o aço inox apresenta. As superfícies apresentam-se praticamente limpas, sem pites ou qualquer outra falha onde possa ocorrer uma corrosão acelerada. Na **Figura 35** pode-se observar o revestimento poroso em forma de plaquetas de hidroxiapatita. Em algumas áreas, as plaquetas se acumulam, formando picos. Nota-se também a presença de alguns poros mais profundos.

Através dessas irregularidades do revestimento poroso ocorre o crescimento ósseo para a fixação biológica do implante, como já comentado anteriormente.

Figura 32- MEV (aumentos 2000x e 5000x) aço inox 316L.

Figura 33- MEV (aumentos 2000x e 5000x) do aço inox F138.

Figura 34- MEV (aumento 2000x e 5000x) da liga Co-Cr-Mo.

Figura 35 - MEV (aumento 500x) do revestimento de hidroxiapatita (HA).

4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A seguir serão apresentadas as curvas de polarização obtidas nos testes de corrosão eletroquímica.

4.4.1 CURVAS AÇO INOX 316L

Figura 36 - Aço inox 316L, com e sem HA, em soro bovino e fisiológico.

Pode-se observar na **Figura 36** que as curvas se agrupam duas a duas. As amostras com HA tem seus potenciais de corrosão próximos, o mesmo ocorrendo com as amostras não revestidas.

Observa-se, com relação ao potencial de pite, que a amostra 316L sem revestimento em soro fisiológico é a última a iniciar a corrosão por pite (valor mais alto de potencial de pite). Já a amostra 316L com HA em soro fisiológico foi a primeira a ter essa forma de corrosão.

4.4.2 CURVAS AÇO INOX F138

Figura 37 - Aço inox F138, com e sem HA, em soro bovino e fisiológico.

Na **Figura 37**, as curvas também se agrupam em amostras revestidas e amostras não revestidas. Os valores de potencial de corrosão são praticamente os mesmos do aço 316L.

Com relação ao potencial de pite, nas amostras F138 sem HA em soro bovino e F138 com HA em soro fisiológico, a determinação desse potencial não foi conseguida, pois não há a presença de um ponto de inflexão bem determinado. Já nas outras amostras, observa-se que a F138 sem HA em soro fisiológico iniciou a corrosão por pite antes da amostra F138 com HA em soro bovino.

4.4.3 CURVAS LIGA METÁLICA F75

Figura 38- Liga Co-Cr-Mo F75, com e sem HA, em soro bovino e fisiológico.

Observa-se na **Figura 38** que as duas amostras com revestimento de HA tem seus pontos de inflexão bastante próximos, o que não ocorre com as amostras sem revestimento. Este comportamento pode ter ocorrido devido ao fato de que a liga F75 não é homogênea. Assim, sem o revestimento protetor, a diferença entre as curvas de polarização é mais acentuada.

4.4.4 TAXAS DE CORROSÃO

As taxas de corrosão calculadas são apresentadas na **Tabela 4**:

Tabela 4 - Taxas de corrosão das amostras ensaiadas

AMOSTRA	TAXA DE CORROSÃO EM SORO BOVINO (mm/ano)	TAXA DE CORROSÃO EM SORO FISIOLÓGICO(mm/ano)
316L HA	0,0212	0,0361
316L	0,0698	0,0330
F75 HA	0,0057	0,0042
F75	5,3375	0,0722
F138 HA	0,0110	0,0227
F138	0,0532	0,0336

Os valores da taxa de corrosão apresentados na tabela acima são obtidos da média aritmética entre as duas medidas mais próximas entre si, para cada amostra. Este procedimento foi adotado para que os valores utilizados fossem os mais representativos possíveis. Apesar dos resultados terem sido próximos, não foram idênticos e o uso de valores médios foi o caminho encontrado para contornar este problema. A tabela completa, com todos os dados para os ensaios encontra-se no Anexo A.

No caso das amostras revestidas com HA, a área utilizada para os cálculo da taxa de corrosão foi a geométrica; não foi levada em consideração a área real em contato com o eletrólito.

Foram criados, a partir dos dados já apresentados, alguns gráficos e tabelas comparativos, para melhor visualização dos resultados. As comparações criadas foram as seguintes:

- Entre os materiais sem HA, em ambos os meios corrosivos
- Entre os materiais com HA, em ambos os meios
- Entre as amostras revestidas e não revestidas, nos dois meios.

Segue a apresentação e discussão de cada uma destas comparações.

4.5 COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES METAIS-BASE SEM HA, EM AMBOS OS MEIOS

Figura 39- Gráfico comparando a corrosão entre os aços inox 316L, F138 e a liga F75 não revestidos em soro bovino.

Pela **Figura 39**, pode-se notar que os pontos de inflexão dos dois aços inox são semelhantes. Já a liga F75 tem um potencial de corrosão bastante diferente.

Figura 40- Gráfico comparando a corrosão entre os aços inox 316L, F138 e a liga F75 não revestidos em soro fisiológico.

Já em soro fisiológico, as três amostras tiveram seus pontos de inflexão praticamente no mesmo ponto, como mostra a **Figura 40**.

Tabela 5 - Comparação entre as taxas de corrosão dos três materiais sem revestimento.

	TAXAS DE CORROSÃO (mm/ano)		
ELETRÓLITO	316L sem HA	F75 sem HA	F138 sem HA
Soro fisiológico	0,0330	0,0722	0,0336
Soro bovino	0,0698	5,3375	0,0532

Por meio das **Figura 40**, **Figura 40** e **Tabela 5**, observa-se que o aço inox F138 (grau 2) teve uma taxa de corrosão menor do que o aço 316L (grau 1) em soro bovino. Este comportamento era esperado, já que o F138 possui uma menor porcentagem de carbono em sua liga, característica esta que minimiza a precipitação de carbeto de cromo. Como já visto na seção 2.4.1 deste trabalho, a formação destes carbeto de cromo é indesejada, pois estes provocam um esgotamento de cromo em suas áreas adjacentes, prejudicando a formação do filme de óxido protetor.

Apesar de mais nobre, a liga F75 sem revestimento teve uma taxa de corrosão maior que os dois aços inox também sem revestimento. Este fato contraria o apresentado pela literatura. Este comportamento está relacionado com a microestrutura da liga, que é bruta de

fusão, como visto na seção 4.1, mais especificamente na **Figura 31**. A liga é, portanto, heterogênea. A presença de mais de uma fase facilita a ocorrência de uma ddp entre elas, o que induz a uma corrosão acelerada, através de um comportamento semelhante ao de uma pilha. Para que a liga tenha um comportamento adequado, esta deve estar homogênea, o que pode ser conseguido através de uma solubilização.

4.6 COMPARAÇÃO ENTRE METAIS-BASE COM HA NOS DOIS MEIOS

Figura 41- Gráfico comparando a corrosão entre os aços inox 316L, F138 e a liga F75 revestidos com HA em soro bovino.

Nota-se pela **Figura 41** que os potenciais de corrosão do 316L e do F138 são semelhantes. Já a liga F75 apresentou-se levemente diferente.

Figura 42- Gráfico comparando a corrosão entre os aços inox 316L, F138 e a liga F75 revestidos com HA em soro fisiológico.

Novamente, pela **Figura 42**, observa-se que apenas o F75 tem seu ponto de inflexão diferente das outras curvas. Provavelmente, alguns poros do revestimento de hidroxiapatita permitem o contato entre o eletrólito e o metal-base. Assim, por se tratar de diferentes materiais (liga à base de cobalto-cromo e aço inox), seus potenciais de corrosão não são os mesmos.

Tabela 6 - Comparação da taxa de corrosão dos materiais metálicos revestidos com HA

ELETRÓLITO	TAXAS DE CORROSÃO (mm/ano)		
	316L com HA	F75 com HA	F138 com HA
Soro fisiológico	0,0361	0,0042	0,0227
Soro bovino	0,0212	0,0057	0,0110

Pela **Tabela 6** observa-se que a liga F75 teve sua taxa de corrosão menor que os dois aços inox nos dois meios. Entre os aços, o F138 foi o que corroeu menos. Estes resultados eram esperados, de acordo com a literatura pesquisada.

A grande diferença entre o comportamento da liga F75 revestida e não revestida deve-se provavelmente ao fato de que, na liga revestida, o eletrólito atinge o metal apenas através da porosidade do revestimento, resultando em uma área de contato muito pequena. Este ponto de contato atinge apenas uma das fases do metal, não possibilitando assim o

surgimento de uma ddp entre elas. No caso do poro do revestimento coincidentemente atingir as duas fases em alguns pontos, a taxa de corrosão ainda se mantém pequena devido à área exposta ao eletrólito ser mínima.

4.7 COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS REVESTIDAS E NÃO REVESTIDAS NOS DOIS MEIOS

Figura 43- Gráfico comparando os materiais com e sem HA em soro bovino.

Figura 44- Gráfico comparando os materiais com e sem HA em soro fisiológico.

Pela análise da **Figura 43** e da **Figura 44**, observa-se uma diferença entre o comportamento das curvas com e sem HA em ambos os meios. Os pontos de inflexão das amostras com revestimento são semelhantes entre si, o mesmo ocorrendo com as amostras não revestidas. A única curva que não segue o padrão descrito acima é a curva F75 sem HA em soro bovino. Como já dito anteriormente, esta liga tem uma microestrutura heterogênea, o que pode ter causado este comportamento.

Tabela 7 - Comparação da taxa de corrosão dos materiais metálicos revestidos e não revestidos com HA

AMOSTRA	TAXAS DE CORROSÃO (mm/ano)	
	COM HA	SEM HA
316L BOV	0,0212	0,0689
F75 BOV	0,0057	5,3375
F138 BOV	0,0110	0,0532
316L FIS	0,0361	0,0330
F75 FIS	0,0042	0,0722
F138 FIS	0,0227	0,0336

Pela Tabela 7, observa-se que todas as amostras revestidas tiveram taxas de corrosão menores que as amostras não revestidas, tanto no soro bovino quanto no fisiológico; exceção feita ao aço 316L em soro fisiológico, cujas taxas de corrosão foram praticamente as mesmas.

As amostras com HA tiveram uma corrosão menor no soro bovino; as amostras sem revestimento corroeram menos no soro fisiológico. A razão para este comportamento deve estar, provavelmente, no fato de que o soro bovino é menos fluido que o fisiológico. Assim, o soro bovino não consegue penetrar com a mesma facilidade que o soro fisiológico em todos os poros da hidroxiapatita, reduzindo assim a área de contato e consequentemente a taxa de corrosão destas amostras.

Nas amostras sem revestimento, o soro bovino mostrou-se mais agressivo que o fisiológico.

4.7 MICROGRAFIAS E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DEPOIS DOS ENSAIOS DE CORROSÃO

As micrografias e microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram tiradas da superfície das amostras. Para as microscopias o aumento utilizado foi de 6 vezes. Em alguns casos foram feitas, também, fotos com aumento maior (12 vezes). Tentou-se, dessa maneira, fazer com que as fotos pudessem ser comparadas entre si, com relação à dimensão e extensão do ataque ocorrido.

As MEV foram obtidas com aumento de 500 vezes, pelo mesmo motivo anterior.

Figura 45 - Aço 316L, ensaiado em soro bovino. Micrografia (aumento 6x) e MEV mostrando pite em detalhe (aumento 500x).

Figura 46 - Aço 316L, ensaio em soro fisiológico. Micrografia (aumento 6x) e MEV (500x).

Pelas **Figuras 45 e 46**, observa-se que a forma de corrosão predominante foi por pite. Na **Figura 45** (soro bovino) há uma diversidade de tamanhos e grande quantidade de pites. Em soro fisiológico (**Figura 46**), os pites estão em menor quantidade, e são menores (vê-se pela MEV) que aqueles no soro bovino.

Pelos cálculos da taxa de corrosão, o soro bovino é mais agressivo que o soro fisiológico nos materiais sem revestimento. As fotos acima comprovam, portanto, os cálculos realizados anteriormente.

Figura 47 - Aço F138, ensaio em soro bovino. Micrografia (6x) e MEV (500x).

Figura 48 - F138, ensaio em soro fisiológico. Micrografia (6x) e MEV (500x).

Nota-se a presença de pites tanto em soro fisiológico quanto bovino (**Figura 47** e **Figura 48**). Como era esperado, pelas taxas de corrosão, em soro fisiológico a corrosão é menos acentuada. Pelas figuras acima, pode-se observar que no soro bovino a amostra tem pites maiores e em maior quantidade.

Figura 49 - Liga F75, ensaio em soro bovino. Micrografias (6x e 12x).

Figura 50 - Liga F75 em soro bovino. MEV (3000x).

Na **Figura 49**, observa-se a presença de pontos de corrosão, provavelmente devido à alguma falha do material. Nota-se, também, de um modo geral, que a corrosão foi uniforme, localizada na fase eutética do material.

A **Figura 50** mostra com um aumento maior a fase corroída.

Figura 51 - Liga F75 em soro fisiológico. Micrografia (6x e 12x).

Figura 52 - Liga F75 em soro fisiológico. MEV (500x e 3000x).

Na **Figura 51**, há alguns pontos de corrosão acentuada, como visto na **Figura 49**. Mas observa-se a corrosão uniforme de toda a superfície, na fase eutética. Pela **Figura 52**, esta fase corroída é mostrada em maiores detalhes.

Comparando-se o comportamento da liga F75 nos dois meios, observa-se por meio das **Figuras 49, 50, 51 e 52**, que o soro bovino foi mais agressivo, como já destacado anteriormente, já que a amostra ensaiada neste meio apresenta-se mais atacada.

Figura 53 -Revestimento de HA sobre aço 316L em soro bovino.

Figura 54 -Revestimento de HA sobre aço F138 em soro fisiológico.

Analizando-se as **Figuras 53 e 54**, e a **Figura 35** do material antes do ensaio de corrosão, observa-se que não houve alteração do aspecto do revestimento. A corrosão das amostras revestidas deve ter ocorrido através dos poros cuja profundidade alcançou o metal-base. Desse modo, a HA não foi corroída; o material que sofreu ataque foi o metal-base.

Assim, o que se pode verificar é que além da função de promover a fixação biológica, este revestimento funciona também como uma barreira efetiva à corrosão, protegendo metais do ataque corrosivo e retardando a sua degradação.

5. CONCLUSÕES

Os materiais revestidos com hidroxiapatita (HA) tiveram, tanto em soro fisiológico quanto em bovino, uma menor taxa de corrosão. Houve, portanto, uma proteção à corrosão do metal-base através do revestimento.

O soro bovino mostrou-se mais agressivo nas amostras sem revestimento. Já o soro fisiológico atacou mais as amostras com revestimento de HA. Esta diferença ocorreu, provavelmente, devido ao fato de um eletrólito ser mais fluido que o outro. Faz-se necessário, portanto, que este parâmetro seja levado em conta ao realizar-se ensaios de corrosão eletroquímicos.

Dos materiais revestidos com HA, a liga F75 teve a menor taxa de corrosão. Entretanto, dos materiais sem revestimento, o aço F138 foi o menos corroído. A liga F75 sem HA mostrou o pior resultado entre as amostras ensaiadas.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar:

Realização de um teste de aderência do revestimento feito pelo processo *flame spray*,

Ensaiai, em testes eletroquímicos, amostras revestidas com HA pelo processo *flame spray* com tamanho de poros maiores,

Fazer teste de impedância em amostras revestidas com HA pelo método *flame spray* para uma melhor caracterização do processo de corrosão envolvido,

Ensaiai, em testes eletroquímicos, amostras revestidas com HA pelo processo *flame spray* com diferentes espessuras,

Utilização de outros meios eletrolítico para testes eletroquímicos, visando uma melhor simulação do meio fisiológico humano,

Testar quanto à corrosão, a performance do revestimento de hidroxiapatita aplicado através do uso de outros métodos de aspersão térmica.

Testar quanto à corrosão e aderência o revestimento de hidroxiapatita aplicado em duas etapas: na primeira, uma camada não porosa do revestimento seria depositada através do método HVOF (aspersão térmica); na segunda, a camada porosa de HA seria aplicada sobre a anterior. Desse modo, o contato entre o eletrólito e o metal-base seria evitado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals Handbook*. 8 ed., v.7, p.187-195.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM F1088-87 (Reapproved 1992). Standard Specification for Beta-Tricalcium Phosphate for Surgical Implants.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM F1185-88 (Reapproved 1993). Standard Specification for Composition of Ceramic Hydroxiapatite for Surgical Implants.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM F138-86. Standard Specification for Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM F75-92. Standard Specification for Cast Cobalt-Chromium-Molybdenum Alloy for Surgical Implant Application.
- ANDERSEN, P.J. Applications of cobalt-base alloys. In: *Metals Handbook*, 9 ed. Metals Park, Ohio, v.13, 1987.
- BARINOV, S. M.; SHEVCHENKO, V. Y. Dynamic fatigue of porous hydroxiapatite bioceramics in air. *Journal of Materials Science Letters*, 14, p.582-583, 1995.
- BERGER, D. M. Fundamentals and prevention of metallic corrosion. In: *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*. 2.ed. New York, Ed. Marcel Dekker, 1988.
- BORDEN, L.S. et al. Howmedica surgical techniques: the E-series femoral components. 1.ed. USA, Ed. Howmedica, 1993.
- BRETTLE, J. A survey of the literature on metallic surgical implants. *The British Journal of Accident Surgery*, England, 1970.
- CHILTON, J.P. *Principles of Metallic Corrosion*. 2.ed. England, Ed. The Chemical Society, 1973.
- COHEN, Jonathan. Metal implants: historical background and biological response to implantation. In: RUBIN, Leonard R. *Biomaterials in Reconstructive Surgery*. EUA, 1983.
- CROOK, P. Corrosion of cobalt-base alloys. In: *Metals Handbook*, 9 ed. Metals Park, Ohio, v.13, 1987.
- DAVISON, R. M.; DeBOLD, T.; JOHNSON, M. J. Corrosion of stainless steels. In: *Metals Handbook*, 9 ed. Metals Park, Ohio, v.13, 1987.
- FONTANA, Mars G.; GREENE, Norbert D. *Corrosion Engineering*. 2.ed. Japão, Ed. McGraw-Hill, 1978.

- FURTADO, Paulo. *Introdução à Corrosão e Proteção das Superfícies Metálicas*. 1.ed. Belo Horizonte, Ed. Imprensa Universitária da UFMG, 1981.
- GENTIL, Vicente. *Corrosão*. 2.ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1982.
- GILBERT, J. L. Step-polarization impedance spectroscopy of implant alloys in physiologic solutions. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.40, n.2, p.233-243, 1998.
- HERNÁNDEZ, R. et al. Hidroxiapatita y sus aplicaciones. *Revista Mexicana de Física*, 45 suplemento 1, p.144-147, 1999.
- HOEPPNER, D. W.; CHANDRASEKARAN, V. Fretting in orthopaedic implants: a review. *Wear*, 173, p.189-197, 1994.
- HOLLISTER, Scott J. et al. Relative effects of wound healing and mechanical stimulus on early bone response to porous-coated implants. *Journal of Orthopaedic Research Society*, 14, p.654-662, 1996.
- HOWMEDICA. Dall-miles cable grip system; mini cleat, Ed. Howmedica, 1995.
- HOWMEDICA. The dall-miles trochanter cable grip system, Ed. Howmedica, 1991.
- HOWMEDICA. X-change: revision instruments system, Ed. Howmedica, 1997.
- JONES, D. A. *Principles and Prevention of Corrosion*. 1.ed. EUA, Ed. Macmillan Publishing Company, 1992.
- KRUGER, J. Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants. In: RUBIN, Leonard R. *Biomaterials in Reconstructive Surgery*, cap 14, p.145-157, USA, 1983.
- LI, Ying-Sing et al. Surface-enhanced raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on implant Co-Cr-Mo alloy in biosimulating solutions. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.30, n° 2, p.97-103, USA, 1999.
- LIU, Dean-Mo. Control of pore geometry on influencing the mechanical property of porous hydroxyapatite bioceramic. *Journal of Materials Science Letters*, v.15, p.419-421, 1996.
- LYMAN, D. J. et al. Biomedical materials in surgery. *Annual Review of Materials Science*, v.4, p.415-431, 1974.
- MEARS, D.C. The dissolution of implantable materials. In: *Materials and Orthopaedic Surgery*. Williams and Wilkins, 1979.
- OONISHI, H. et al. Hydroxylapatite coating on Ti and AlO₂ – studies on the biological fixation. In: *Proceedings of the Conference on Biomaterials*, 6, Bologna, 1986, Amsterdam, Elsevier. p.69-86.
- PARK, Joon Bu. *Biomaterials: an introduction*. ed. New York, Plenum Press, 1979.

- PASCHOAL, André Luis. *Avaliação da Resistência à Corrosão em Meio Fisiológico de Metais Revestidos com Nitreto de Titânio*. São Carlos, 1998. 108p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PASZENDA, Z., MARCINIAK, J. The influence of base structure and carbon coating on the corrosion resistance of Co-Cr-Mo alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, v.78, p.143-149, Poland, 1998.
- PIRON, D. L. Potencial measurements with reference electrodes. In: *Metals Handbook*, 9 ed. Metals Park, Ohio, v.13, 1987.
- POHLER, O. E. M. Degradation of metallic orthopedic implants. In: RUBIN, Leonard R. *Biomaterials in Reconstructive Surgery*, cap 15, p.158-171, USA, 1983.
- SCHWEITZER, P.A. Stainless steels. In: *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*. 2.ed. New York, Ed. Marcel Dekker, 1988.
- SELLA, C. et al. Corrosion and protection of surgical and dental mettalic implants. In: *Procedings of the Conference on Biomaterials*, 6, Bologna, 1986, Amsterdam, Elsevier. p.119-124.
- SHI, LONGQUAN et al. The properties of a wrought biomedical cobalt-chromium alloy. *Journal of Materials Science*, 29, p.1233-1238, 1994.
- SHOESMITH, D. W. Kinetics of aqueous corrosion. In: *Metals Handbook*, 9 ed. Metals Park, Ohio, v.13, 1987.
- SOUZA, Solange de. *Aparências Metalográficas e Corrosão Seletiva de Fases de Aços Inoxidáveis Fundidos Austenítico e Martensítico Atacados Potenciostaticamente*. São Carlos, 1997. 166p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- TONI, A. et al. Experimental bone ingrowth study of 3-D porous ceramic coating (PORAL) for cementless hip prothesis. In: *Procedings of the Conference on Biomaterials*, 6, Bologna, 1986, Amsterdam, Elsevier. p.57-61.
- TRENTANI, C. et al. Ten year follow up of uncemented total hip prosthesis with alumina acetabulum and titanium femoral stem by plasma jet technique. In: *Procedings of the Conference on Biomaterials*, 6, Bologna, 1986, Amsterdam, Elsevier. p.177-182.
- UHLIG, H. H. *Corrosion y Control de Corrosion* 1.ed. Bilbao, Espanha, Ed. Urmo, 1979.
- WHITE, E.W. Biomaterials inovation: it's a long road to the operating room. *Mat. Res. Innovat*, 1, p.57-63, 1997.
- WU, J. D. et al.. The influences of plasma spraying parameters on the characteristics of hydroxiapatite coatings: a quantitative study. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 6, p.249-257, 1995.

YANG, C. Y. et al. Bond degradation at the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V alloy interface: an *in vitro* study. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 6,

ANEXO A

MATERIAL	AMOSTRA	C(mm/ano)	P _{eq}	I corr (A/cm ²)	P corr (V)	d (g/ml)	TC(mm/ano)
316L HAP	1	3,27E+03	28,0	9,18E-07	-6,08E-01	3,155	0,02662
316L HAP	2	3,27E+03	28,0	5,42E-07	-5,15E-01	3,155	0,01573
316L HSF	1	3,27E+03	28,0	1,58E-06	-6,97E-01	3,155	0,04588
316L HSF	3	3,27E+03	28,0	9,11E-07	-6,12E-01	3,155	0,02642
316L BOV	1	3,27E+03	28,0	6,99E-06	-2,97E-01	8,257	0,07749
316L BOV	3	3,27E+03	28,0	5,61E-06	-2,99E-01	8,257	0,06216
316L FIS	1	3,27E+03	28,0	3,69E-06	-2,74E-01	8,257	0,04086
316L FIS	2	3,27E+03	28,0	2,28E-06	-3,03E-01	8,257	0,02529
F75 HAP	1	3,27E+03	29,5	1,25E-07	-5,64E-01	3,155	0,00381
F75 HAP	2	3,27E+03	29,5	2,51E-07	-5,38E-01	3,155	0,00767
F75 HSF	1	3,27E+03	29,5	2,30E-07	-4,86E-01	3,155	0,00702
F75 HSF	2	3,27E+03	29,5	4,47E-08	-3,90E-01	3,155	0,00137
F75 BOV	1	3,27E+03	29,5	4,66E-04	-5,35E-01	8,890	5,04803
F75 BOV	2	3,27E+03	29,5	5,19E-04	-5,26E-01	8,890	5,62712
F75 FIS	1	3,27E+03	29,5	6,86E-06	-2,96E-01	8,890	0,07440
F75 FIS	2	3,27E+03	29,5	6,46E-06	-2,81E-01	8,890	0,07007
F138 HAP	1	3,27E+03	28,0	4,05E-07	-4,65E-01	3,155	0,01175
F138 HAP	2	3,27E+03	28,0	3,58E-07	-5,20E-01	3,155	0,01038
F138 HAF	1	3,27E+03	28,0	8,05E-07	-6,27E-01	3,155	0,02334
F138 HAF	2	3,27E+03	28,0	7,65E-07	-7,67E-01	3,155	0,02218
F138 BOV	1	3,27E+03	28,0	5,25E-06	-2,93E-01	8,257	0,05818
F138 BOV	2	3,27E+03	28,0	4,36E-06	-2,82E-01	8,257	0,04830
F138 FIS	1	3,27E+03	28,0	3,22E-06	-2,84E-01	8,257	0,03565
F138 FIS	2	3,27E+03	28,0	2,86E-06	-2,79E-01	8,257	0,03169