

ESTUDO COMPARATIVO DA CORROSÃO EM LIGAS BIOMÉDICAS

Cléber Di-Tano Camargo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Ciências da Universidade Federal de Itajubá para obtenção do título de Mestre em Materiais para Engenharia.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Necésio Gomes Costa

ITAJUBÁ – MG

2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

INSTITUTO DE CIÊNCIAS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA**

ESTUDO COMPARATIVO DA CORROSÃO EM LIGAS BIOMÉDICAS

Cléber Di-Tano Camargo

**ITAJUBÁ – MG
2003**

Itajubá, 09 de novembro de 2003

Dedicatória:

Dedico a minha mãe Therezinha Di Tano, ao meu pai Custódio Carlos Camargo, as minhas irmãs e ao meu sobrinho Pedro.

Agradecimentos:

Este trabalho só pode ser completado, graças à ajuda algumas pessoas, às quais presto aqui minha homenagem:

Ao Prof. Necesio, pelo apoio e orientação durante esses 2 anos de mestrado.

À minha mãe, pelo amor, incentivo, suporte e compreensão.

Ao meu pai, pelo suporte, incentivo e torcida.

Às minhas irmãs, Sabrina e Ana Elisa e ao meu sobrinho Pedro, pelo apoio e torcida.

Ao funcionário Toninho, do Laboratório de Metalurgia e Materiais da UNIFEI, pelo suporte e companheirismo durante esses anos de trabalho e convivência.

Aos amigos de mestrado, Paulo Eduardo, Valdir, Karina, Ana Carla, Luciana, Paulo Henrique e Ildefonso pelo companheirismo, amizade e ajuda em trabalhos técnicos.

À professora Silvia Agostinho, do Instituto de Química da USP, pela ajuda na técnica de Potenciometria e pela infra-estrutura de seu laboratório cedido para meus testes de mestrado.

Ao ITAL, através da pesquisadora Jozeti Gatti e sua equipe, pela cessão de seu laboratório para meus primeiros testes com um Potenciostato/galvanostato.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa concedida e pelo suporte financeiro em todas as etapas do trabalho.

A todos os professores, funcionários, em especial aos da PPG-UNIFEI e amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste presente trabalho.

Aos funcionários Marcos e Flaviano, da Metagal, que liberaram a câmara de Salt Spray e supervisionaram os testes durante os dois meses de teste.

Ao prof. Rogério, da Hídrica, que cedeu seu laboratório e equipamentos para diversas análises de perda de massa.

A prof^a Zebour Panossian e sua equipe do IPT pelo auxílio nos testes de potenciometria no laboratório de corrosão do IPT.

Resumo

Camargo, Cléber Di-Tano, *Estudo Comparativo da Corrosão em Ligas Biomédicas*. Itajubá: Instituto de Ciências (ICI), Universidade Federal de Itajubá, 2003. 91p. Dissertação de Mestrado.

A escolha dos materiais metálicos para implantes ortopédicos é feita com base na sua resistência mecânica, resistência à corrosão, e segundo resultados de ensaios *in vivo* e *in vitro*. Neste trabalho estudou-se o comportamento quanto à corrosão das ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb, Ti-6Al-11Nb e do aço inoxidável F-138.

As quatro ligas de titânio e o aço inoxidável F-138 foram submetidos ao teste de potenciometria em meio de uma solução de Ringer com pH 7,00. Ensaio de perda de massa também foram realizados. As ligas com os piores resultados em perda de massa foram novamente submetidas ao ensaio de potenciometria. A curva de polarização das amostras neste segundo teste de potenciometria foi comparada com a curva de polarização de outras amostras das mesmas ligas analisadas somente em potenciometria.

No ensaio de potenciometria, a liga Ti-6Al-7Nb apresentou a melhor resposta quanto a resistência à corrosão formando filmes de passivação num intervalo de potencial maior do que as outras ligas estudadas e as outras ligas só apresentaram a formação de um único filme passivador. A liga Ti-6Al-7Nb foi a única que não indicou a presença de corrosão por pite. Os resultados de perda de massa permitiram obter a taxa de corrosão destas ligas: Ti-6Al-7Nb- $1,17 \times 10^{-3}$ mm/ano, Ti-6Al-11Nb $1,29 \times 10^{-3}$ mm/ano, Ti-6Al-5Nb- $1,29 \times 10^{-3}$ mm/ano, Ti-6Al-3Nb- $1,40 \times 10^{-3}$ mm/ano e aço inoxidável F-138- $1,44 \times 10^{-3}$ mm/ano. A liga Ti-6Al-3Nb apresentou, no segundo teste de Potenciometria, uma resistência à corrosão pior que da amostra do primeiro ensaio, seu filme de passivação formado não impediu o crescimento da densidade de corrente. O aço inoxidável F-138 apresentou um resultado melhor que o primeiro ensaio, atingindo um potencial maior com a mesma densidade de corrente final, entretanto, apresentou uma resistência à corrosão inferior à liga Ti-6Al-3Nb.

Palavras Chave: Ligas de titânio, aço inoxidável F 138, potenciometria, névoa salina, perda de massa, taxa de corrosão.

Abstract.

Camargo, Cléber Di-Tano, *Comparative Study of Corrosion on Biomedical Alloys*. Itajubá: Instituto de Ciências (ICI), Universidade Federal de Itajubá, 2003. 91p. Dissertação de Mestrado.

The choice of the material for implants is done based on the mechanical resistance, corrosion resistance and according to the *in vivo* and *in vitro* tests. In this work the behavior regarding to the corrosion of two alloys already used, Ti-6Al-7Nb and the stainless steel F-138 and three titanium alloys: Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb and Ti-6Al-11Nb, was investigated, which has a great potential for prosthetic material despite of not being used yet.

The four titanium alloys and the stainless steel F-138 was submitted to the potentiometry test in Ringer solution mean and pH 7.00. Lost weight test was carried out too. The two alloys with worse corrosion rate obtained on lost weight test were submitted to the potentiometry test again. The polarization curve of these samples on second potentiometry test was compared with the polarization curve of samples of the same alloy submitted on potentiometry test only.

In the potentiometry test, the Ti-6Al-7Nb alloy was presented the better result on the corrosion resistance, formation of much passivation films in largest potential space than other studied alloys. The Ti-6Al-7Nb alloy was the only not to present pitting corrosion. The lost weight test allowing to obtain the corrosion rate of these alloys: Ti-6Al-7Nb – 1.17×10^{-3} mm/year, Ti-6Al-11Nb and Ti-6Al-5Nb - 1.29×10^{-3} mm/year both, Ti-6Al-3Nb - 1.40×10^{-3} mm/year and the stainless steel F-138 - 1.44×10^{-3} mm/year. The Ti-6Al-3Nb alloy on second potentiometry test was presented a less corrosion resistance than the sample of same alloy submitted on potentiometry test only. It's passivation film formatted don't stopped the increase of the current density. The stainless steel F-138 has been presented a better result than same sample submitted on potentiometry test only. It's current density was the same obtained to the first potentiometry test but it's potential space was large. The corrosion resistance of the stainless steel F-138 was inferior to the corrosion resistance of the Ti-6Al-3Nb alloy on the second potentiometry test yet.

Keywords: titanium alloy, stainless steel F-138, potentiometry, salt spray, lost weight and corrosion rate.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	v
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	01
1.2 Objetivos.....	05
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA POTENCIOMETRIA.....	06
2.1 Passivação.....	10
2.2 Estudo das Ligas Biomédicas.....	16
2.3 Eletrodo de Referência.....	18
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Biomateriais.....	22
3.1.1 Titânio.....	24
3.1.2 Aço Inoxidável.....	26
3.2 Corrosão das Ligas Biomédicas.. ..	31
3.2.1 Efeito dos Cloretos nas Ligas Biomédicas.....	33
3.3 Potenciometria	35
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Materiais.....	41
4.2 Metodologia Experimental.....	42
4.2.1 Potenciometria e Caracterização Metalográfica.....	42
4.2.2 Teste de Névoa Salina.....	48
4.2.3 Perda de Massa.....	51
4.2.4 Potenciometria e Caracterização Metalográfica – parte II.	53
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1 Curvas de Polarização e Micrografias.....	55
5.2 Névoa Salina e Perda de Massa.....	66
5.3 Micrografia das Amostras após Perda de Massa.....	72
5.4 Potenciometria das ligas Ti-6Al-3Nb e aço inoxidável F-138.....	76
5.5 Análise por Técnica de MEV e EDS.....	79

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	83
6.1 Conclusões.....	83
6.2 Trabalhos futuros.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (apud).....	90
BIBLIOGRAFIAS.....	91

Lista de figuras

Figura 1 -	Imagem de uma prótese de coxa femoral	03
Figura 2 -	Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_c = potencial de equilíbrio.....	08
Figura 3 -	Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama de densidades de corrente absolutas. E_c = potencial de equilíbrio.....	09
Figura 4 -	Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama logarítmico. E_c = potencial de equilíbrio, i_0 = densidade de corrente de troca.....	09
Figura 5 -	Taxa de corrosão de um metal passivável.....	11
Figura 6 -	Taxa de corrosão de um metal não passivável.....	12
Figura 7 -	Curva de polarização anódica em solução estática para corrosão-cavitação e corrosão-erosão a 18 °C em meio NaCl 3,5% para o Ti 5111, Neville <i>et. al.</i> , (2001).....	14
Figura 8 -	Curva de polarização anódica em solução estática para corrosão-cavitação e corrosão-erosão a 18 °C em meio NaCl 3,5% para a liga Ti-6Al-4V ELI, Neville <i>et. al.</i> , (2001).....	14
Figura 9 -	Curva de polarização anódica em solução estática para corrosão-cavitação e corrosão-erosão a 18 °C em meio NaCl 3,5% para a liga Ti-6Al-4V ELI/Ru, Neville <i>et. al.</i> , (2001).....	15
Figura 10 -	Desenho esquemático de dois tipos de eletrodos de referência de calomelano comerciais típicos (a) com disco sinterizado ou uma fibra porosa e (b) envolta por uma capa de vidro esmerilhado, (Skoog <i>et al.</i> 1998).....	21
Figura 11 -	Componentes protéticos feitos de titânio utilizados na ortopedia e na odontologia	26
Figura 12 -	Curvas de polarização das ligas Ti ₃ Al e Ti ₃ Al-11Nb em solução	

	de HCl 0,5N saturado com argônio (Ar) (Lee <i>et al.</i> , 2002).....	36
Figura 13 -	Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V em solução HCl desaeurada em 0,1 e 4,0 M à temperatura ambiente (Galvanetto <i>et al.</i> , 2001).....	38
Figura 14 -	Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V e as diferentes amostras nitretadas em HCl 0,1 M desaeurada (Galvanetto <i>et al.</i> , 2001).....	38
Figura 15 -	Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V e as diferentes amostras nitretadas em solução de HCl 4,0 M aerada (Galvanetto <i>et al.</i> , 2001).....	39
Figura 16 -	Perda de massa da liga Ti-6Al-4V e de diferentes amostras nitretadas em solução HCl 4,0 M à 90° C, após 8 horas de imersão (Galvanetto <i>et al.</i> , 2001).....	39
Figura 17 -	Equipamento usados para levantamento das curvas de polarização. Potenciostato/Galvanostato EG&G modelo 273-A (1), microcomputador (2) e um voltímetro (3).....	43
Figura 18 -	Desenho esquemático de um eletrodo de trabalho (amostra) para teste de potenciometria.....	43
Figura 19 -	Desenho esquemático da célula eletrolítica utilizada nos testes de potenciometria.....	45
Figura 20 -	Célula eletrolítica (1) com o eletrodo de referência (2) e o contra-eletrodo de platina (3).....	47
Figura 21 -	Esquema de funcionamento do potenciostato/galvanostato da marca EG&G, modelo 273-A.....	48
Figura 22 -	Vista frontal da câmara de névoa salina.....	49
Figura 23 -	Painel de controle da câmara de névoa salina.....	50
Figura 24 -	Vista do Reservatório de solução salina da câmara de névoa salina.....	51
Figura 25 -	Método de obtenção da massa perdida de corrosão.....	53
Figura 26 -	Curva de Polarização Potenciométrica da liga Ti-6Al-7Nb.....	56
Figura 27 -	Micrografias da liga Ti-6Al-7Nb (a) antes do ensaio de	

potenciometria com aumento de 100x e (b) depois do ensaio com aumento de 200x micrografia da amostra após lavagem e (c) após ultrasonada em água destilada.....	57
Figura 28 – Curva de Polarização Potenciométrica da liga Ti-6Al-5Nb.....	58
Figura 29 - Micrografias da liga Ti-6Al-5Nb (a) antes do ensaio de potenciometria com aumento de 100x e (b) depois do ensaio com aumento de 200x.....	59
Figura 30 – Curva de Polarização Potenciométrica da liga Ti-6Al-3Nb.....	60
Figura 31 - Micrografias da liga Ti-6Al-3Nb (a) antes, (b) depois do ensaio de potenciometria e (c) mesma imagem da anterior, porém com maior aumento (200x).....	61
Figura 32 – Curva de Polarização Potenciométrica da liga Ti-6Al-11Nb.....	62
Figura 33 - Micrografias da liga Ti-6Al-11Nb (a) antes do ensaio de potenciometria com aumento de 100x e (b) depois do ensaio de potenciometria com aumento de 200x.....	63
Figura 34 – Curva Potenciométrica de Polarização do aço inoxidável F-138.	64
Figura 35 – Micrografias do aço inoxidável F-138 antes do ensaio de potenciometria (a) com aumento de 100x e depois do ensaio (b) com aumento de 200x.....	64
Figura 36 – Variação da massa perdida do aço inoxidável F-138 pelo tempo após ataque de ácido nítrico (HNO ₃).....	67
Figura 37 – Variação da massa perdida da liga Ti-6Al-7Nb pelo tempo após ataque de fluoreto de sódio (NaF).....	68
Figura 38 – Variação da massa perdida da liga Ti-6Al-3Nb após ataque de fluoreto de sódio (NaF).....	69
Figura 39 – Variação da massa perdida da liga Ti-6Al-5Nb por tempo após ataque de fluoreto de sódio.....	69
Figura 40 – Variação da massa perdida da liga Ti-6Al-11Nb por tempo após ataque de fluoreto de sódio.....	70
Figura 41 – Resultados de perda de massa das quatro ligas de titânio após o ataque em fluoreto de sódio.....	72

Figura 42 – Micrografias da liga Ti-6Al-3Nb antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x.....	73
Figura 43 – Micrografias da liga Ti-6Al-5Nb antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x.....	74
Figura 44 – Micrografias da liga Ti-6Al-7Nb antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x.....	75
Figura 45 – Micrografias da liga Ti-6Al-11Nb antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x.....	75
Figura 46 – Micrografias do aço inoxidável F-138 antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x....	76
Figura 47 – Curva de Polarização da liga Ti-6Al-5Nb após teste de névoa salina.....	77
Figura 48 – Curva de Polarização do aço inoxidável F-138 após teste de névoa salina e perda de massa.....	78
Figura 49 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga Ti-6Al-3Nb com aumento de 1000x.....	79
Figura 50 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável F-138 com aumento de 300x.....	79

Lista de tabelas

Tabela I -	Potenciais de eletrodos de referência em soluções aquosas.....	19
Tabela II -	Cronologia da utilização de implantes metálicos.....	22
Tabela III –	Composição química (%) dos aços inoxidáveis utilizados como próteses.....	29
Tabela IV -	Preços da prótese total de quadril.....	30
Tabela V –	Composição aproximada dos constituintes do plasma sanguíneo humano.....	34
Tabela VI –	Composição química máxima do aço inoxidável F-138 (% peso).....	41
Tabela VII -	Composição química máxima (% peso) das ligas de titânio.....	42
Tabela VIII -	Composição química da solução de Ringer.....	44
Tabela IX –	Variação do número de grãos por cm ² das lixas `água.....	44
Tabela X –	Composições químicas das soluções de ataque para cada tipo de liga.....	45
Tabela XI –	Parâmetros dos testes de potenciometria para obtenção das curvas de polarização.....	47
Tabela XII –	Potencial de corrosão e densidade de corrente final obtidas pelas curvas de polarização das ligas estudadas.....	65
Tabela XIII -	Massa perdida de corrosão e taxas de corrosão das ligas aço inoxidável F-138, das ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al- 5Nb e Ti-6Al-11Nb.....	67
Tabela XIV	Análise do teor dos elementos químicos na liga Ti-6Al-3Nb pela técnica de EDS.....	80
Tabela XV -	Análise do teor dos elementos químicos no aço inoxidável F- 138 pela técnica de EDS.....	81

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O corpo humano é um sistema que funciona em harmonia e eficiência, porém é muito complexo. Este sistema mesmo perfeito pode sofrer graves danos que necessitam de reparos, alguns destes danos podendo ser permanentes; necessitando, por exemplo, serem substituídos por próteses ortopédicas. As próteses ortopédicas são materiais de origem poliméricas ou metálicas, nas quais se encaixam no segundo tipo, as próteses feitas de aço inoxidável (304 L, 316 L, F-138, etc.) e das ligas de titânio (Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V). Atualmente, a maioria das próteses ortopédicas é feita de materiais metálicos, especialmente para implantes em ossos femorais, tibia, braços e quadril.

O estudo na área de implantes ortopédicos ganhou importância no início do século passado quando começaram também as primeiras grandes guerras. As primeiras próteses ortopédicas feitas na época eram de aço inoxidável, que apresentavam ótima resistência à corrosão devido à presença dos elementos níquel e cromo. A falta de um conhecimento do corpo humano mais detalhado, entretanto, mostrava índices altíssimos de rejeição às próteses implantadas, devido principalmente às infecções cirúrgicas. Essas infecções eram causadas pela falta de higiene nos ambientes de cirurgia - incluindo falta de esterilização dos materiais e equipamentos - e pela falta de antibióticos para combater as inúmeras bactérias causadoras destas infecções (Meinert e Wolf, 1998).

Com o avanço da tecnologia militar, passou-se também a ter necessidade de melhoria na área de implantes. A melhoria nas cirurgias de implantes reduziu sensivelmente o alto índice de mortes por infecções cirúrgicas. A partir daí começou a haver uma grande preocupação, não somente com as propriedades mecânicas, mas também com a compatibilidade material/organismo, que pode ser definido como biocompatibilidade.

Biocompatibilidade, segundo Williams (1997), é a capacidade de um material para se desempenhar em uma aplicação específica com uma resposta apropriada do organismo receptor.

O índice de rejeição das próteses pelo organismo foi diminuindo consideravelmente, graças a uma maior conscientização de higiene e desenvolvimento de diversos antibióticos, que mostraram uma redução nas baixas por infecções cirúrgicas.

As primeiras próteses ortopédicas, nos anos 20, eram fixas, não permitindo articulação nenhuma. Mais tarde desenvolveram-se placas e parafusos para fixação de ossos fraturados e melhoria de articulações, juntamente com o desenvolvimento de uma nova liga à base de cobalto e cromo. Mas somente nos anos 40 que o emprego de placas e parafusos ganhou impulso (Bannon e Mild, 1983 apud Chaves, 2001).

O titânio foi utilizado como prótese no final dos anos 50, na ex-União Soviética, e a primeira liga produzida foi o Ti-6Al-4V, sendo que as placas e parafusos eram feitos com o metal puro (Bannon e Mild, 1983 apud Chaves, 2001). O emprego da liga Ti-6Al-4V começou a ganhar espaço como biomaterial, em relação ao aço inoxidável, devido a sua excelente relação resistência/peso, ótima biocompatibilidade e pela sua suficiente resistência a corrosão (Meinert e Wolf, 1998). A maior leveza da liga de titânio em relação ao aço inoxidável acarretou numa menor diferença de peso em relação ao osso humano - apesar desta diferença ainda não ser a ideal - e conseqüentemente uma menor rejeição por parte do organismo. A Figura 1 apresenta a imagem de uma prótese de coxa femoral

Atualmente há estudos como o trabalho de Neeraj *et. al.* (2001), que dizem que o vanádio por ser um elemento tóxico causa sérios problemas à saúde do paciente, pois o despreendimento do vanádio da liga para o organismo tenderia a ficar retido dentro do mesmo. Assim sendo o organismo teria um acúmulo considerável de vanádio com o

passar dos anos, o que acarretaria em sérios problemas de saúde devido a sua alta toxicidade. Embora citado em literatura, isto ainda não foi confirmado.



Figura 1 – Imagem de uma prótese de coxa femoral.

As ligas de Ti-6Al-4V vêm sendo substituídas pelas ligas Ti-6Al-7Nb de maneira a solucionar o problema da toxicidade do vanádio. Essas ligas apresentam propriedades mecânicas e resistência a corrosão similares à liga Ti-6Al-4V. Além disso, apresentam densidades bem próximas: a liga Ti-6Al-7Nb tem densidade de $4,52 \text{ g/cm}^3$, enquanto que a liga Ti-6Al-4V apresenta uma densidade um pouco menor, $4,43 \text{ g/cm}^3$ (Black e Hastings, 1998).

O problema do titânio está relacionado ao seu alto custo de extração e purificação que encarece demais o produto. Além disso, há o problema do alto custo no forjamento da liga que necessita de equipamento com 1,5 a 2,5 vezes a capacidade de um equipamento de forjamento de uma mesma peça de aço baixo carbono. A energia requerida para a extração do titânio é aproximadamente de 126 KW h/ton. e a requerida para recuperação gira em torno de $52,4 \text{ KW h/ton.}$, isto é, a energia necessária para a extração do titânio perdido no processo extração, e que resulta numa relação Energia de extração/Energia de recuperação de aproximadamente 2,4, e a energia requerida para a extração do titânio a partir do minério a nível industrial é de aproximadamente 501 J/ton e a teórica é de 12 J/ton o que torna realmente caro o processo de extração do

metal, visto que a energia no país é caríssima. Além do mais, o preço do titânio (99,95%) é aproximadamente US\$ 100.00/lb (Filho, 1981).

As principais fontes minerais do titânio são a ilmenita (titanato de ferro) que contém de 50 a 70% de TiO_2 , os concentrados de leucoxeno (até 78% de TiO_2) e a rutila que contém até 98% de TiO_2 e cujas reservas - fontes mais viáveis - estão localizadas em Serra Leoa e na costa leste da Austrália (Bomberger *et al.*, 1985 *apud* Chaves, 2001). Este fator inibe o uso das próteses ortopédicas à base de titânio no Brasil, pois a matéria-prima básica é estrangeira e sua produção é totalmente feita no exterior. Somado a isto, o alto custo - extração, purificação e produção da liga - e uma falta de tecnologia necessária para produção, fez com que poucas empresas se interessassem pelo material, predominando aqui, o uso das próteses de aço inoxidável.

Os estudos da liga Ti-6Al-7Nb não podem ser descartados totalmente no país, pois apesar do titânio nacional não ter a excelente qualidade das extraídas na Austrália e em Serra Leoa, o Brasil tem uma grande reserva deste minério. O Brasil detém 95% da reserva mundial de nióbio, além de uma boa reserva de alumínio. Uma política econômica mais estável e uma valorização maior da moeda, podem tornar viáveis a produção das próteses de titânio futuramente.

As ligas Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-11Nb não são ligas comerciais, conseqüentemente não são utilizados na fabricação de próteses. Entretanto estes materiais têm grande potencial para serem usados como materiais protéticos. O estudo destas ligas neste trabalho teve por finalidade comparar suas respectivas resistências a corrosão com a liga Ti-6Al-7Nb e o aço inoxidável F 138 pelas curvas de polarização potenciodinâmicas e pelo ensaio de névoa salina. Desta forma pode-se avaliar o tipo e a forma de corrosão formado e a resistência a corrosão. Isto nos garante conhecer melhor as características de cada liga e juntamente com resultados de outros trabalhos que enfoque a avaliação de propriedades mecânicas, toxicidade e biocompatibilidade saber se há condições de comercializá-los.

1.2 Objetivos

Como objetivos específicos deste trabalho encontram-se:

- 1) Estudo da resistência à corrosão das ligas de titânio - Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-11Nb - e do aço inoxidável F-138 usando a técnica de névoa salina.
- 2) Análise do comportamento do material no que se refere à passivação, transpassivação e potencial de circuito aberto através do levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas das ligas de titânio - Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-11Nb - e do aço inoxidável F-138 em solução de Ringer.
- 3) Obtenção da taxa de corrosão das ligas de titânio - Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-11Nb - e aço inoxidável F-138 pelos ensaios de névoa salina e perda de massa.
- 4) Caracterização via Microscopia Óptica, do tipo e forma de corrosão sofrida pelas amostras quando em presença de solução de Ringer, através do levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas e em presença de cloreto de sódio, na câmara de névoa salina.
- 5) Obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas das duas ligas que apresentarem as maiores taxas de corrosão nos testes de névoa salina e perda de massa e posterior caracterização via Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, para comparação com amostras das mesmas ligas analisadas somente através das curvas de polarização potenciodinâmicas e, desta forma, verificar se o material sofre maior corrosão.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA POTENCIOMETRIA

Os métodos potenciométricos de análise estão baseados em medidas do potencial de células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis. A técnica de potenciometria é usada para o estudo da corrosão dos materiais. Esse estudo se baseia no levantamento das curvas de polarização que podem apresentar a região anódica e catódica, o potencial de circuito aberto, o potencial de formação da película passivadora, a região de passivação e a região de transpassivação, também conhecida como a região de formação de pite e a avaliação da taxa de corrosão.

Os principais ensaios eletroquímicos utilizados na avaliação da taxa de corrosão dos metais e suas ligas são: o método de extrapolação da reta de Tafel, o método dos três pontos, o método de polarização linear (Stern-Geary), o método do eletrodo duplo e o método de eletrodo duplo direto (Wolyneć, 2002). No entanto estes métodos não são aplicados a todas as combinações de materiais e meios, como por exemplo, as ligas de titânio em solução de Ringer que é uma solução passiva. Além do mais, as ligas de titânio são materiais conhecidos por sua boa resistência à corrosão. Para um estudo mais detalhado da corrosão num meio passivante, de onde se pode avaliar a taxa de corrosão, o potencial de corrosão (potencial de circuito aberto), o potencial de pite e a região de passivação, utiliza-se às técnicas de polarização eletroquímicas, na qual a mais comum é a técnica de potenciocinética ou potenciodinâmica (Wolyneć, 2002).

Na técnica de polarização potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização (potencial do eletrodo “E” versus densidade de corrente “i”) do metal dentro do eletrólito na direção anódica, isto é, na região anódica ou de corrosão do metal. A velocidade de varredura é padronizada, geralmente adotada entre 0,1 a 1 mV/cm². A corrosão por pite é a corrosão obtida nesta técnica, os pontos de pites são caracterizados por um ataque altamente localizado em metais que se apresentam

passivados, como exemplo: os aços inoxidáveis, o titânio e suas ligas (Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V, etc.), as ligas de alumínio, as ligas de níquel, entre outros. A corrosão somente ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite, que é também conhecido como início da região de transpassivação. Dessa forma, esse potencial tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque (Wolyneec, 2002).

O eletrólito tem papel fundamental na resistência à corrosão e conseqüentemente na obtenção da taxa de corrosão do metal, pois se o eletrólito for um meio ativo, isto é, que favoreça o processo de corrosão, pode-se utilizar a equação de Tafel para determinação da taxa de corrosão do metal. Mas como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, a curva de polarização deve ser apresentada num diagrama E vs. $\log |i|$ (Panossian, 1993). A vantagem desse diagrama é que parte da curva apresentada pelo diagrama que é válida pela equação de Tafel é uma reta e apresenta todos os coeficientes da equação como: os declives de Tafel (ou declives da reta), densidade de corrente de troca i_0 (intercepto das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_c ($\eta = 0$ para $i = i_0$)) (Panossian, 1993). As Figuras 2 e 3 apresentam os desenhos esquemáticos de uma curva de polarização anódica e catódica num diagrama de densidades de correntes relativas e absolutas, respectivamente e a Figura 4 apresenta as curvas de polarização num diagrama logarítmico. No entanto a equação de Tafel só é válida para sobretensões (em valor absoluto) superiores a aproximadamente 0,03 volts (Wolyneec, 2002), e para valores absolutos inferiores (de sobretensão), a equação válida é a equação geral da cinética de eletrodo, que é o caso dos eletrólitos passivantes. A equação I apresenta a fórmula da equação geral da cinética de eletrodo ou equação de Butler-Volmer.

$$i = i_0 \cdot \left(\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right) \dots\dots\dots(I)$$

onde zF são constantes da variação da energia livre, η é a sobretensão, α é o coeficiente de transferência ou de simetria, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin.

Esta equação constitui a equação geral da cinética de eletrodo e é bastante complexa não permitindo que η seja expresso em função de i , mas podendo ser simplificada para valores de sobretensão, em valor absoluto, superiores a 0,03 volts, situação em que um dos termos exponenciais da equação se torna desprezível com relação ao outro (Wolyneć, 2002).

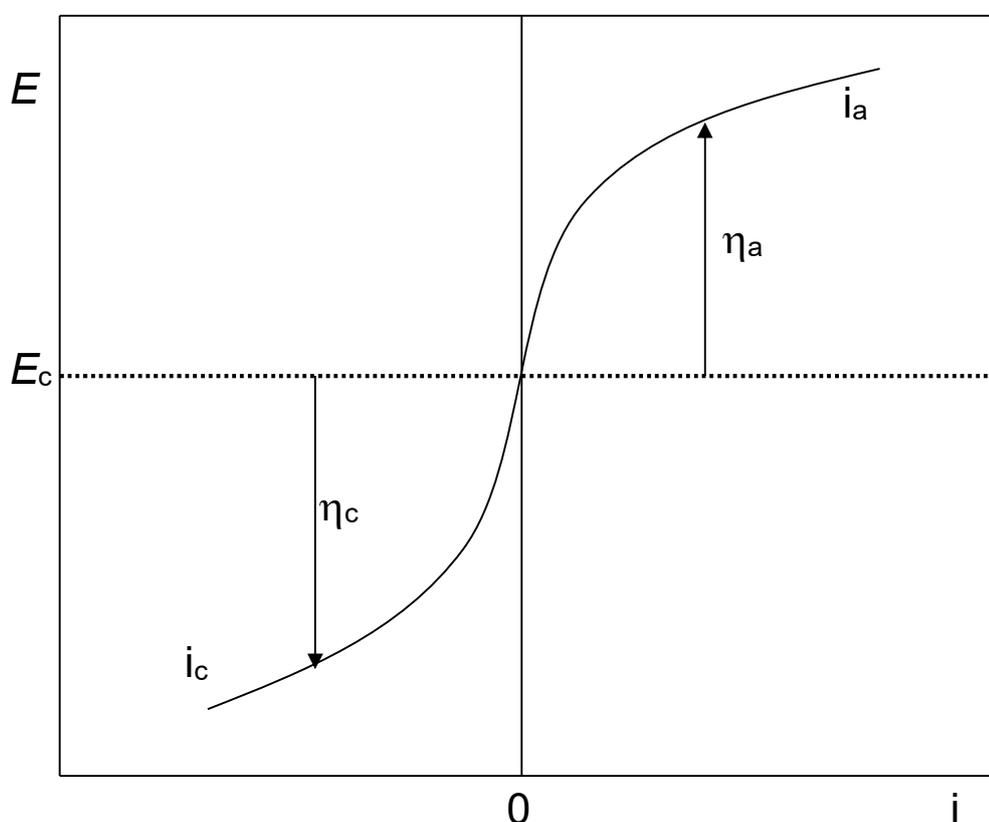


Figura 2 – Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_c = potencial de equilíbrio.

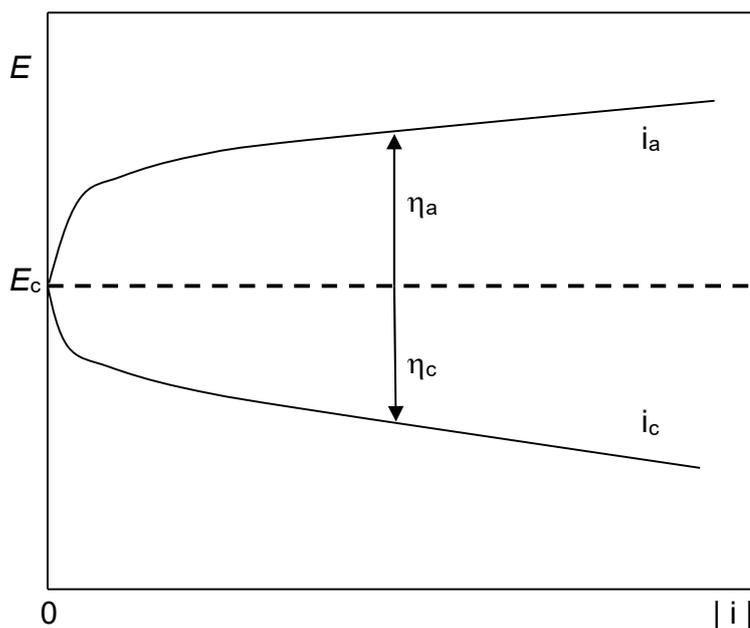


Figura 3 – Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama de densidades de corrente absolutas. E_c = potencial de equilíbrio.

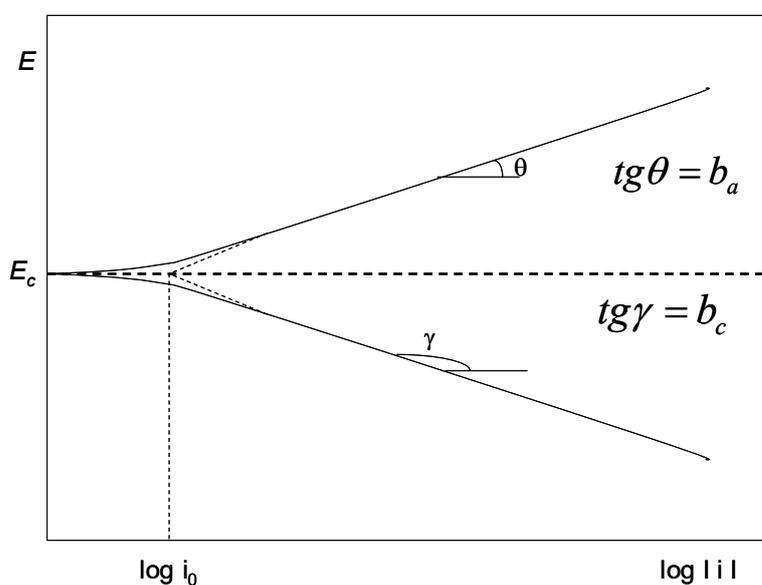


Figura 4 – Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama logarítmico. E_c = potencial de equilíbrio, i_0 = densidade de corrente de troca.

Na Figura 4 pode-se observar o diagrama E versus $\log |i|$ onde são traçadas duas tangentes na área de reta de cada região, anódica e catódica, na qual a intersecção

dessas tangentes no eixo x (log I_i) nos fornece a densidade de corrente de troca e o ângulo formado com uma reta paralela ao eixo x na parte reta da curva (anódica e catódica) nos fornece os declives anódico (b_a) e catódico (b_c) de Tafel que são utilizadas nas equações de Tafel expressa nas equações II e III, respectivamente, para o cálculo da sobretensão anódica e catódica, respectivamente (Wolyneec, 2002).

$$\eta_a = b_a * \log \frac{I_a I}{i_0} \dots\dots\dots \text{II}$$

$$\eta_c = b_c * \log \frac{I_c I}{i_0} \dots\dots\dots \text{III}$$

As equações II e III são formalmente semelhantes e podem ser representadas de maneira única por meio da equação IV.

$$\eta = b * \log \frac{I_i I}{i_0} \dots\dots\dots \text{IV}$$

A equação IV é equação de Tafel generalizada para o cálculo da sobretensão e b é a constante ou declive anódico ou catódico.

2.1 Passivação

A passivação é uma das principais qualidades dos metais, e de acordo com Fontana (1978), é difícil defini-lo devido a sua natureza complexa e pelas condições específicas sob a qual ela ocorre. Fontana (1978) também afirma que a passivação refere-se à perda de reatividade química de certos metais e ligas sob condições ambientais do meio, isto é, certos metais e ligas tornam-se essencialmente inertes e atuam como se fossem metais nobres, tais como platina e ouro. As curvas de polarização potenciodinâmicas são um dos meios mais utilizados para determinar a

passivação. Nas curvas de polarização, a passivação é observada pela modificação do potencial do eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre) devido à formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante.

Os metais e as ligas metálicas que se passivam são os formadores de películas protetoras. Como exemplo, pode-se citar:

- Cromo, níquel, titânio, aço inoxidável e monel passivam-se na grande maioria dos meios corrosivos, especialmente na atmosfera;
- Chumbo: passiva na presença de ácido sulfúrico;
- Ferro: passiva na presença de ácido nítrico concentrado e não se passiva na presença de ácido nítrico diluído;
- A maioria dos metais e ligas passiva-se na presença de meios básicos, com exceção dos metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb).

As Figuras 5 e 6 apresentam os gráficos de taxa de corrosão de um metal passivável e de um metal não passivável, respectivamente.

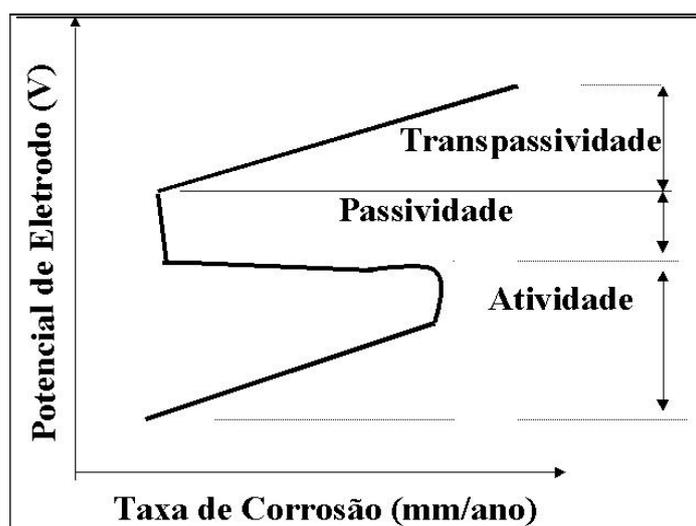


Figura 5 – Taxa de corrosão de um metal passivável.

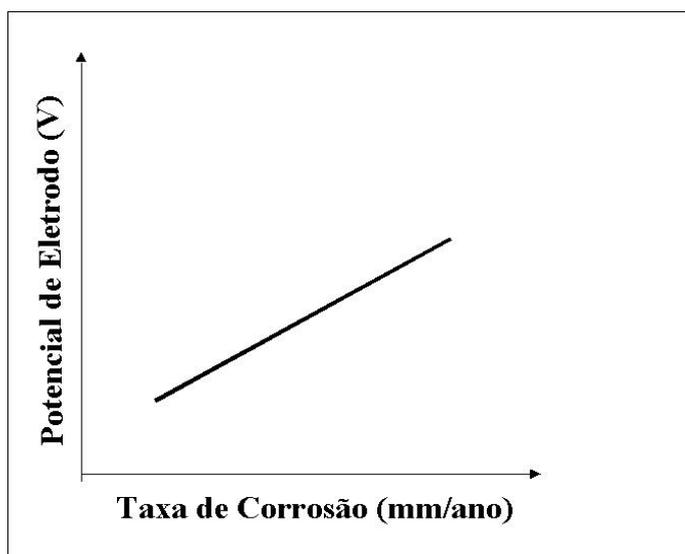


Figura 6 – Taxa de corrosão de um metal não passivável.

Na Figura 5 pode ser observado o típico comportamento de um metal que demonstra efeitos de passivação. O comportamento deste metal ou liga pode ser convenientemente dividido em três regiões: ativa, passiva e transpassiva. Na região ativa, o comportamento deste metal é idêntico ao de um metal normal, na qual há um desprezo no aumento no poder de oxidação da solução, o que causa um rápido aumento na taxa de corrosão (Fontana, 1978). No entanto, a partir de um valor de potencial característico para cada sistema metal/meio, denominado potencial de passivação, E_p , verifica-se uma diminuição brusca de corrente. Este ponto indica que sobre a superfície do metal formou-se uma película protetora e que a corrente não mais variará com um determinado aumento do potencial (Panossian, 1993), mas dependendo do metal ou do meio a corrente não variará mais independente do aumento do potencial – não há região de transpassivação. Após atingir determinado potencial – a maioria dos casos – a película de óxido apresenta baixa resistividade elétrica, de modo que, ao atingir o valor de potencial – potencial de equilíbrio do oxigênio - a água é oxidada com a formação de gás oxigênio de acordo com a reação, fórmula V, da região de transpassivação:



Neste caso, o metal continua passivo e funciona como anodo inerte (Panossian, 1993), como apresentada na Figura 5.

Nos casos em que a película passiva não é estável, ela pode sofrer dissolução eletroquímica a partir de um determinado valor de potencial, voltando o metal a corroer, como no caso dos aços inoxidáveis com o filme passivador de óxido de cromo em meio aerado (Panossian, 1993). Neste caso, região de transpassivação, tem-se a formação de pontos de pites.

Na Figura 6 pode ser observado o típico comportamento de um metal que não sofre efeitos de passivação num determinado meio. Neste meio, o metal tem um comportamento idêntico ao de um metal passivante na região ativa, isto é, há um desprezo no aumento no poder de oxidação da solução, o que causa um rápido aumento na taxa de corrosão (Fontana, 1978), porém este processo se dá durante todo o tempo, o que resulta num aumento na taxa de corrosão e conseqüentemente, uma diminuição no tempo de vida útil do metal.

Nas curvas de polarização, além da corrosão por pite - identificado pela presença da região de transpassivação - mostrado na Figura 2, há outros tipos de corrosão que podem ser acusados pelo aumento de corrente. Entre estes podemos citar: a corrosão por cavitação e a corrosão por erosão. Neville *et. al.*, (2001) estudaram a corrosão por cavitação e erosão (líquido-sólido) no titânio e suas ligas *in situ* em meio NaCl 3,5% estático através das curvas de polarização anódicas. As Figuras 7, 8 e 9 apresentam as curvas de polarização sub-estáticas de corrosão por erosão e por cavitação a 18 °C em meio NaCl 3,5% para as amostras: Ti 5111, Ti-6Al-4V ELI e Ti-6Al-4V ELI/Ru respectivamente.

As curvas de polarização anódica de corrosão-cavitação e corrosão-erosão foram estudadas para determinar as características de corrosão e a resistência dos materiais à corrosão, pois a taxa de corrosão foi obtida através da perda de massa nos ensaios potenciométricos. Nas Figuras 7, 8 e 9 pode-se notar que as três amostras apresentaram comportamento passivo em meio salino, isto é, mostraram boa resistência à corrosão, e os riscos horizontais apresentados em uma das curvas de cada Figura (7, 8 e 9) indica a corrosão por erosão, Neville *et. al.*, (2001).

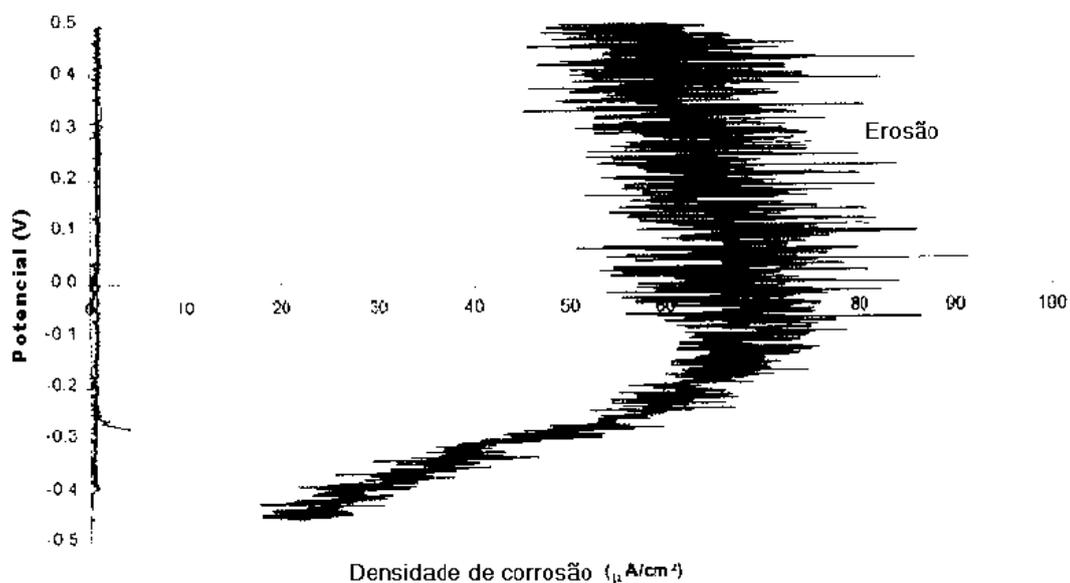


Figura 7 – Curva de polarização anódica em solução estática para corrosão-cavitação e corrosão-erosão a 18 °C em meio NaCl 3,5% para o Ti 5111, Neville *et. al.*, (2001).

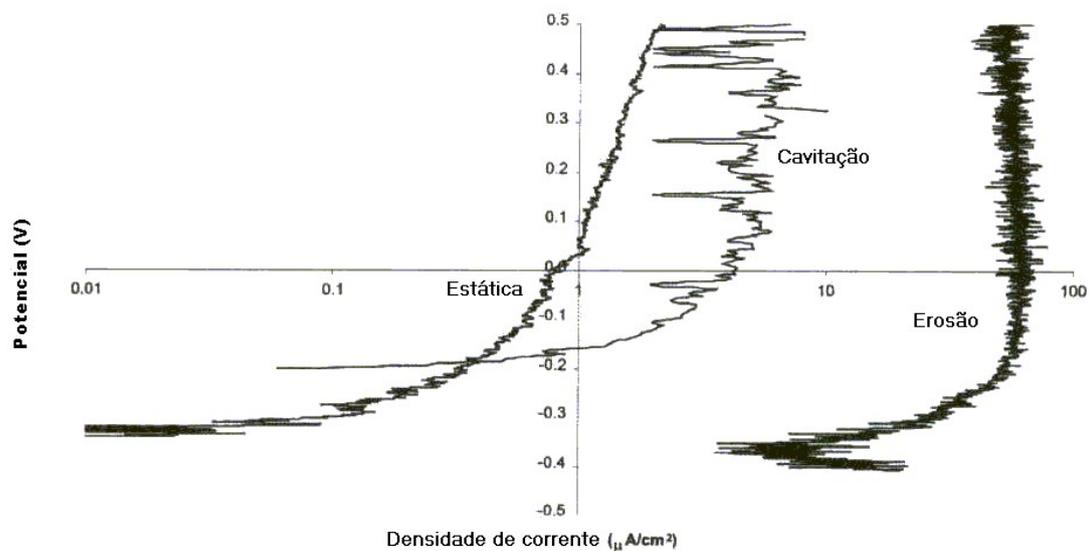


Figura 8 - Curva de polarização anódica em solução estática para corrosão-cavitação e corrosão-erosão a 18 °C em meio NaCl 3,5% para a liga Ti-6Al-4V ELI, Neville *et. al.*, (2001).

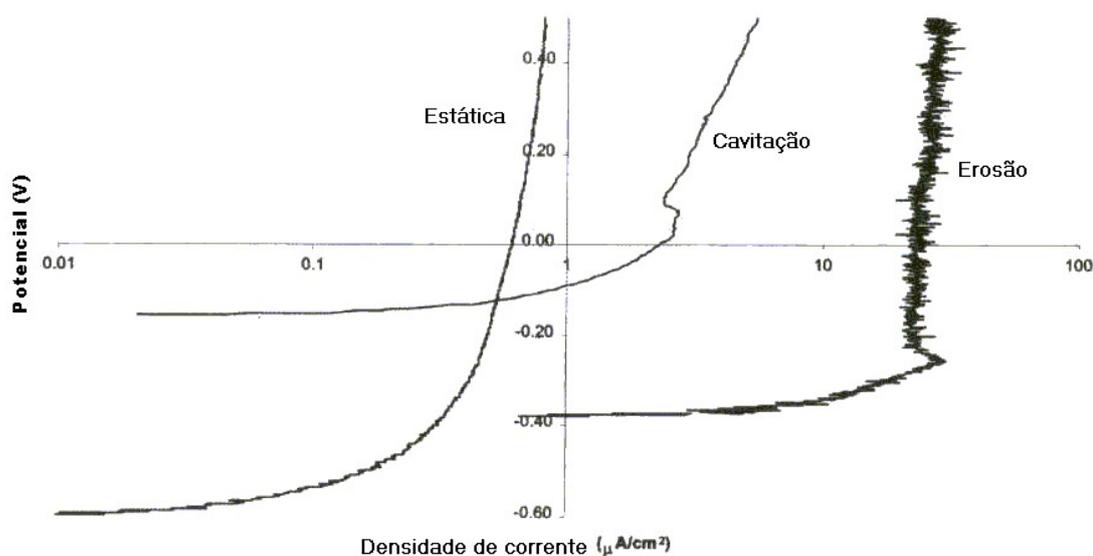


Figura 9 - Curva de polarização anódica em solução estática para corrosão-cavitação e corrosão-erosão a 18 °C em meio NaCl 3,5% para a liga Ti-6Al-4V ELI/Ru, Neville *et. al.*, (2001).

Outro tipo de resultado obtido pelas curvas de polarização é a de corrosão por frestas. As curvas de polarização podem dar uma falsa indicação deste tipo de corrosão. Variações abruptas podem ocorrer na curva de polarização, contudo estas variações podem ser interferências causadas por espaçamentos entre a amostra e o material de isolamento ou embutimento. Evitar a ocorrência de frestas pelo isolamento de bordas é sempre uma medida necessária, Gentil (2003).

Se a amostra estiver sujeita a tensões durante o teste de obtenção da curva de polarização, a densidade de corrente pode alternar dentro de certos limites e o potencial aumentar, indicando erros de medidas. Geralmente, isto ocorre na região de formação da película passivadora, Gentil (2003).

2.2 Estudo das Ligas Biomédicas

As curvas de polarização são umas das técnicas mais utilizadas para o estudo da corrosão em materiais, tanto na área industrial como na área comercial, médica, etc. Alguns dos materiais metálicos mais estudados por esta técnica são: os aços inoxidáveis, o titânio e suas ligas. Estes materiais são largamente utilizados em diversos setores como engenharia civil, aeroespacial, automobilístico, militar, biomateriais, etc.

Na área biomédica, atualmente, muitos estudos com estas ligas são feitas através das curvas de polarização para se determinar a resistência à corrosão, principalmente para o uso destas ligas como próteses ortopédicas. Os pesquisadores Niinomi *et. al.*, (1999) estudaram a resistência à corrosão por fratura por desgaste da liga biomédica de titânio- β através da técnica pino-em-disco em meio de solução de Ringer, cuja a perda de massa fornecia a taxa de corrosão. O trabalho comparava a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr de elementos não tóxicos, com as ligas biomédicas convencionais Ti-6Al-4V ELI e Ti-6Al-7Nb e os pesquisadores verificaram que a liga de titânio- β com elementos não tóxicos apresentou uma menor perda de massa e a largura da cavidade também foi menor que a das demais ligas (Ti-6Al-4V ELI e Ti-6Al-7Nb). Niinomi *et. al.*, (1999) também afirmaram que a toxicidade dos elementos de liga nas ligas de titânio biomédicas convencionais (Ti-6Al-4V ELI e Ti-6Al-7Nb) como Al e V e o alto módulo de elasticidade destas ligas em relação ao osso, quando comparadas com as ligas tipo β (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr), são pontos negativos para as ligas convencionais.

Gonzáles *et. al.*, (1999) estudaram o comportamento da corrosão do titânio e algumas de suas ligas em aplicações em implantes biomédicos e dentários. Os pesquisadores estudaram a influência dos elementos de ligas e o potencial de resistência à corrosão do Ti suas ligas como: Ti-7Al-4,5V, Ti-5Al-4,5V, Ti-5Al-2,5Fe, Ti-10Mo, Ti-10Mo -10Al. por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) simulando as condições fisiológicas humana utilizando a solução de Ringer com pH 7.8 e em diferentes potenciais (E_{corr} , -650, -500, 0, +200 e +400 mV/SCE). Os pesquisadores, Gonzáles *et. al.*, (1998) puderam mostrar nestas condições, que todas as ligas Ti-base

exibiram passivação espontânea. Isto evidenciou o Mo, V e o Fe melhoraram a passividade e limitaram a corrosão ativa da fase β do Ti, ainda que o Al que enriquece a fase α e é danosa para a passividade e resistência à corrosão do Ti tenha sido encontrada. Gonzáles *et. al.*, (1999) também concluíram que o molibdênio aumenta a estabilidade do filme passivo, aumentando consideravelmente a faixa passiva das ligas, o que pode ser explicado pela formação do cloreto de molibdênio insolúvel. Os pesquisadores também concluíram que o eis é um método poderoso para caracterizar a influência dos elementos de liga no comportamento do Ti.

Kahn *et. al.*, (1996) estudaram a corrosão e desgaste *in vitro* das ligas de titânio em ambiente biológico. Kahn *et. al.*, (1996) fizeram estudos de polarização anódica cíclica em várias ligas de titânio de variadas composições e estruturas de fases. Todos os materiais foram expostos a um teste de corrosão acelerada usando um potenciostato, e seus comportamentos eletroquímicos foram analisados dentro de uma faixa que estava em torno de 0 a 5000 mV. O eletrólito usado foi uma solução de fosfato salino com pH 5,00, 7,40 e 9,00. As curvas de polarização obtidas por Kahn *et. al.*, (1996) representaram as duas regiões ativa e passiva dos materiais, e suas curvas foram usadas para comparar a resistência à corrosão por pites de cada material. O desgaste destes materiais foi estudo por Kahn *et. al.*, (1996), em ambos os ambientes: corrosivo e não-corrosivo. Um aparato simples de desgaste tipo pino-no-disco foi utilizado para simular a ação conjunta de desgaste e corrosão. Com este aparato, Kahn *et. al.*, (1996), também puderam avaliar o efeito de desgaste-corrosão acelerado, à qual foi também avaliado o desgaste na superfície das amostras antes da corrosão. Isto evidenciou que a mistura das fases α e β das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb possuíssem as melhores combinações em resistência à corrosão e ao desgaste, embora o Ti puro (comercial) e as ligas próximo- β -Ti-13Nb-13Zr e β -Ti-15Mo exibissem as melhores propriedades de resistência à corrosão.

Kahn *et. al.*, (1996) concluíram que este estudo tem mostrado, na seqüência, que as ligas Ti puro (comercial), as ligas próximo- β -Ti-13Nb-13Zr ou β -Ti-15Mo mostram melhores resistência à corrosão. Uma investigação dos elementos de liga tem mostrado

que o nióbio e o menor grau de zircônio produz os mais favoráveis efeitos em termos de resistência à corrosão, em oposição ao molibdênio, vanádio e alumínio, nesta ordem.

2.3 Eletrodo de Referência

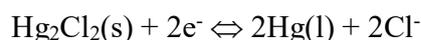
Na enorme gama de aplicações eletroanalíticas, é desejável que se conheça o potencial de meia-célula de um eletrodo, constante e completamente insensível à composição da solução em estudo. Um eletrodo que se encaixa nessa descrição é o chamado eletrodo de referência. Com o eletrodo de referência, está sempre em conjunto, um eletrodo de trabalho ou indicador, cuja resposta depende da concentração do analito.

Um eletrodo de referência é tido como ideal, quando ele é reversível e pode obedecer a equação de Nernst, ao qual mostra um potencial constante no tempo e retorna ao seu potencial inicial após ter-se submetido a pequena corrente e, exibindo baixa histerese sob ciclos de temperatura. Apesar de nenhum eletrodo de referência atender a esses ideais, muitos surpreendem por apresentar características bem próximas.

Os eletrodos de referência de calomelano consistem de um tubo interno contendo uma pasta de mercúrio, Hg_2Cl_2 e KCl saturado e que também contém KCl saturado. As meias-células de calomelano podem ser representadas da seguinte forma:



onde x representa a concentração molar de cloreto de potássio na solução. O potencial de eletrodo para esta meia-célula é determinado pela reação



e é dependente da concentração de cloreto x. Assim, essa grandeza deve ser especificada na descrição do eletrodo.

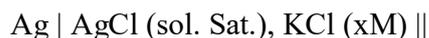
A Tabela I lista a composição e os potenciais para os três eletrodos de calomelano mais freqüentemente encontrados (Skoog *et al.* 1998).

Tabela I – Potenciais de eletrodos de referência em soluções aquosas (Skoog *et al.* 1998).

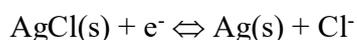
Temperatura, (°C)	Potencial de Eletrodo (V) x. EPH				
	Calomelano 0,1 M	Calomelano 3,5 M	Calomelano Saturado	Ag/AgCl 3,5 M	Ag/AgCl Saturado
10		0,256		0,215	0,214
12	0,3362		0,2528		
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189
38	0,3338		0,2355		
40		0,244		0,193	0,184

Uma desvantagem dos eletrodos de calomelano está relacionado a temperatura, pois o potencial só adquire novo valor muito lentamente, devido ao tempo necessário para o restabelecimento do equilíbrio de solubilidade do cloreto de potássio e do calomelano.

O sistema de eletrodos de referência mais comercializado é o eletrodo de prata imerso em uma solução de cloreto de potássio que tenha sido saturada com cloreto de prata.



O potencial do eletrodo é determinado pela semi-reação



Normalmente, esse eletrodo é preparado com uma solução de cloreto de potássio 3,5 M ou saturada. Os potenciais desses eletrodos estão apresentados na Tabela I. O tubo interno do eletrodo de prata/cloreto de prata é substituído por um fio de prata; esse fio está imerso em uma solução de cloreto de potássio que está saturada com cloreto de prata.

A vantagem dos eletrodos de prata/cloreto de prata é que eles podem ser usados em temperaturas acima de 60°C, enquanto que os eletrodos de calomelano não podem. A desvantagem é que íons de mercúrio reagem com um número menor de componentes das amostras do que os íons prata (que podem reagir com proteínas, por exemplo); essas reações possivelmente levam ao entupimento da junção entre o eletrodo e a solução do analito (Skoog *et al.* 1998).

A Figura 10 apresenta o desenho esquemático de dois tipos de eletrodos de referencia de calomelano. O eletrodo de calomelano, Figura 10.(a) apresenta na parte inferior uma ponta em forma de disco sinterizado ou uma fibra porosa. O eletrodo de calomelano da Figura 10.(b) apresenta a ponta inferior envolta por uma capa de vidro esmerilhado. Esses eletrodos apresentam o nível de líquido interno que deve ser mantido no eletrodo. Esse nível deve ser mantido sempre acima da solução da amostra para impedir a contaminação da solução do eletrodo e o entupimento da junção devido à reação da solução do analito com os íons prata ou mercúrio da solução interna.

O entupimento da junção é provavelmente a fonte mais comum de comportamento errático da célula em medidas potenciométricas. O nível do líquido estando acima da solução do analito, alguma contaminação da amostra é inevitável. Na maior parte dos casos, a extensão da contaminação é tão pequena que não precisa ser considerada. Para a determinação de íons, como cloreto, potássio, prata e mercúrio, no entanto, deve-se tomar precauções para evitar essa fonte de erros. Uma das formas mais usuais consiste em interpor uma segunda ponte salina entre o analito e o eletrodo de referência; essa ponte deve conter um eletrólito que não interfira, tal como nitrato de potássio ou sulfato

de sódio. Os eletrodos de junção dupla, que são baseados neste conceito são oferecidos por vários fabricantes de equipamentos.

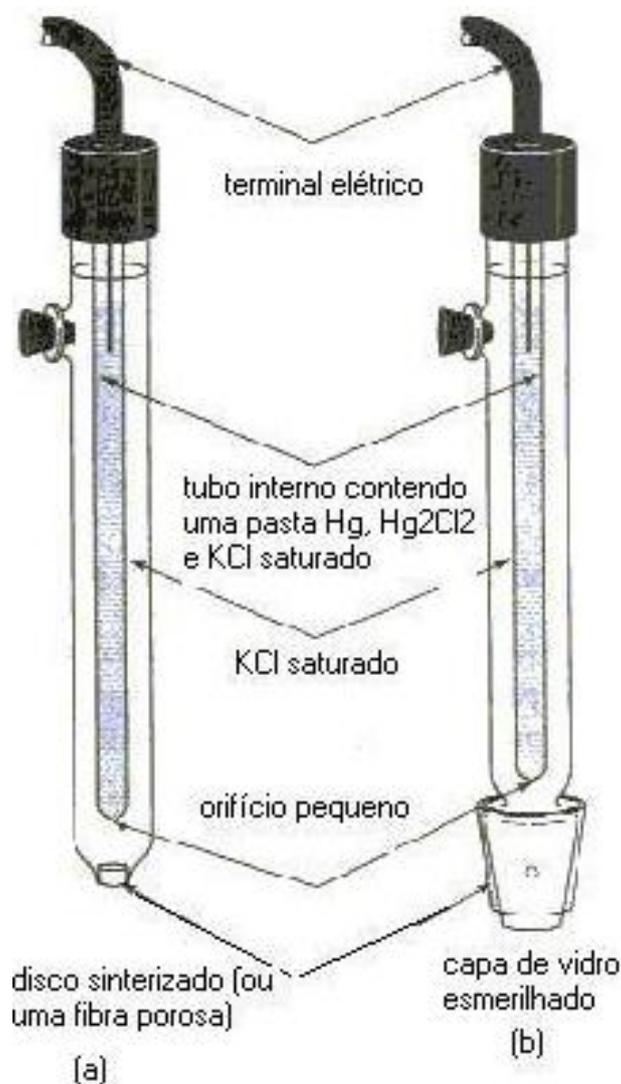


Figura 10 – Desenho esquemático de dois tipos de eletrodos de referência de calomelano comerciais típicos (a) com disco sinterizado ou uma fibra porosa e (b) envolta por uma capa de vidro esmerilhado, (Skoog *et al.* 1998).

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Biomateriais

Os biomateriais foram inicialmente usados à cerca de 2000 anos por romanos, chineses e astecas, os quais já utilizava o ouro na odontologia, vidro em olhos e madeira em dentes. A Tabela II apresenta a evolução cronológica dos materiais metálicos usados como implantes (Lopez, 1993 *apud* Chaves, 2001).

Tabela II – Cronologia da utilização de implantes metálicos (Lopez, 1993 *apud* Chaves, 2001).

Data	Registro
1565	Placa de ouro na reparação de palato partido.
por volta de 1650	Arames finos de ferro, bronze e ouro usados em suturas.
1775	Implantes internos de bronze.
1886	Placas perfuradas de aço com superfície niquelada, permitindo a fixação ao osso por parafusos.
1926	Próteses de aço inoxidável.
1936	Próteses de liga a base de Co-Cr-Mo-C.
a partir de 1960	Início do uso do titânio em próteses, tornando-se significativo após a metade da década seguinte.

O estudo na área de implantes ortopédicos é de difícil entendimento por abordar um assunto interdisciplinar. Este estudo pode ser iniciado com a definição de conceitos e termos técnicos que são muito utilizados, porém de pouco domínio da engenharia. Um dos principais termos a ser utilizado é o termo biomaterial. Biomaterial é definido como qualquer substância ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética que venham interagir com o fluido fisiológico do corpo humano. Essas substâncias são usadas por qualquer período de tempo, como

parte ou sistemas completos, na substituição de tecidos, órgãos ou funções do corpo. Para que a coexistência não desencadeie reações adversas ou incontroláveis nos sistemas biológicos, o material estranho ao corpo humano deve ser biocompatível.

Segundo Vallet-Regí (1997), os materiais biocompatíveis podem ter respostas biológicas induzidas no organismo diferentemente; sendo assim pode-se classificá-los em três formas: biotoleráveis, bioinertes e bioativos. De acordo com Klein *et al.* (2001), materiais bioinertes são aqueles que não apresentam qualquer tipo de reatividade quando introduzidos no corpo humano, devido às baixas taxas de dissolução. Rigo *et al.* (1999) mencionam que os materiais bioativos criam ligações químicas fortes com os tecidos ósseos, mas não resistem a altas tensões mecânicas e que os materiais biotoleráveis induzem a uma resposta mínima do sistema imunológico, sendo aceito pelo organismo receptor.

Uma prótese além de ser biocompatível, ela também deve apresentar biofuncionalidade. Para uma prótese ser biofuncional, ela deve ter as características mecânicas adequadas para cumprir as funções desejadas, uma boa resistência à corrosão pelo tempo desejado e deve também permitir a esterilização (Bernick *et al.* 1989 *apud* Garcia Júnior *et al.* 2001).

O entendimento do termo osteointegração é também de extrema importância no estudo de biomateriais. A osteointegração é responsável pelo crescimento ósseo na superfície da prótese, o que ajuda na fixação do material implantado. Ela inicia-se imediatamente após o contato da prótese com os tecidos vivos ao seu redor. Esse contato provocará em pouco tempo reações em todo o sistema (prótese/tecidos vivos), que irão dizer se o material implantado sofreu reação positiva do organismo e se o procedimento cirúrgico teve êxito.

Os biomateriais podem ser metálicos, cerâmicos e poliméricos. Entre os materiais metálicos destacam-se as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V, e os aços inoxidáveis. A liga

Ti-6Al-7Nb e o aço inoxidável F-138 são atualmente materiais utilizados como próteses ortopédicas. A liga Ti-6Al-7Nb é utilizada como prótese total de quadril, devido a sua fase β , que torna o material com menor módulo de elasticidade e menor densidade em comparação com o aço inoxidável, podendo apresentar propriedades mecânicas mais próximas a do osso humano e conseqüentemente reduz ainda mais a probabilidade de rejeição pelo organismo.

3.1.1 Titânio

O titânio é um dos metais mais abundantes do mundo, podendo ser encontrado em quase todas as rochas cristalinas. Ele tem aspecto branco e brilhante, baixa densidade e boa ductilidade.

O titânio começou a ser usado a partir de 1960 e o seu uso não parou mais de crescer. Isto se deve às suas excelentes biocompatibilidade, bioinerticidade e adequada propriedade mecânica, além de ser um material bem mais leve que outras ligas, como o aço inoxidável, ligas a base de cobalto e níquel e a liga Co-Cr-Mo-C, e ter um baixo módulo de elasticidade (Lopez, 1993 *apud* Chaves, 2001).

A ótima biocompatibilidade e o menor módulo de elasticidade das ligas de titânio em relação aos aços inoxidáveis e ligas a base de cobalto e níquel, explicam a sua boa e rápida resposta junto ao organismo (Chaves, 2001). O contato com o osso não sofre intervenção dos tecidos fibrosos, que ao passar do tempo começa a encapsular a prótese, formando uma barreira de tecido fibroso e conseqüentemente, promovendo o crescimento ósseo na região da prótese, melhorando assim a fixação do material implantado (Nishiguchi *et al.*, 2001).

O titânio e suas ligas conquistaram espaço na área de odontologia, sendo muito utilizados na fabricação de aparelhos de correção dentária, maxilares, entre outros. Ele é

utilizado também na área de ortopedia, como próteses de quadril (total ou parcial), cotovelos e joelhos. Todas essas conquistas se devem basicamente a sua boa resistência mecânica, suficiente resistência à corrosão e biotolerância (Meinert e Wolf, 1998).

A partir do início da década de 90, graças as excelentes propriedades do titânio e suas ligas, houve um grande investimento em pesquisas dessas ligas na área de implantes, principalmente em países de maior tecnologia como Estados Unidos e Japão.

Os pesquisadores Picu e Majorell (2002) estudaram o comportamento mecânico da liga Ti-6Al-4V em altas e médias temperaturas. Eles mostraram que a resistência da liga a altas temperaturas depende do fluxo de tensão do material, principalmente nas regiões de descontinuidade. Teter *et al.* (2001) estudaram os efeitos do hidrogênio na deformação e fratura do β -Titânio, e constataram que nenhum hidreto foi associado com o processo de fratura, indicando que o mecanismo tensão-indução por hidretos não foi responsável pela observação exata da transição dúctil-frágil.

Os cientistas Kato *et al.* (2000) estudaram a forma de ligação direta do titânio ao osso após tratamento à quente e álcali. Os autores usaram quatro tipos de próteses de ligas de titânio de um fêmur canino com e sem tratamento alcalino e a quente; e após quatro semanas, todos os tipos de implantes com tratamento térmico e alcalino apresentaram uma ligação significativa com alta resistência mecânica. Os implantes que não foram tratados termicamente e alcalinos no mesmo período apresentaram uma ligação de resistência bem mais fraca.

Henriques *et al.* (2001) processaram a liga Ti-6Al-7Nb através do processo de metalurgia do pó, melhorando as partes de geometria mais complexas, aumento da densidade, composição química homogênea e alta resistência à tensão. O método consistia em duas etapas. A primeira, em se produzir o pó e depois sinterizar o material com pressurização à temperatura ambiente ou a altas temperaturas, para aumentar sua

densidade. Na segunda etapa fez-se um tratamento térmico do material para otimizar as propriedades mecânicas do material compactado final.

A Figura 11 apresenta alguns dispositivos protéticos utilizados no corpo humano e cujo levantamento da taxa de corrosão é importante para se avaliar a resistência à corrosão do material.

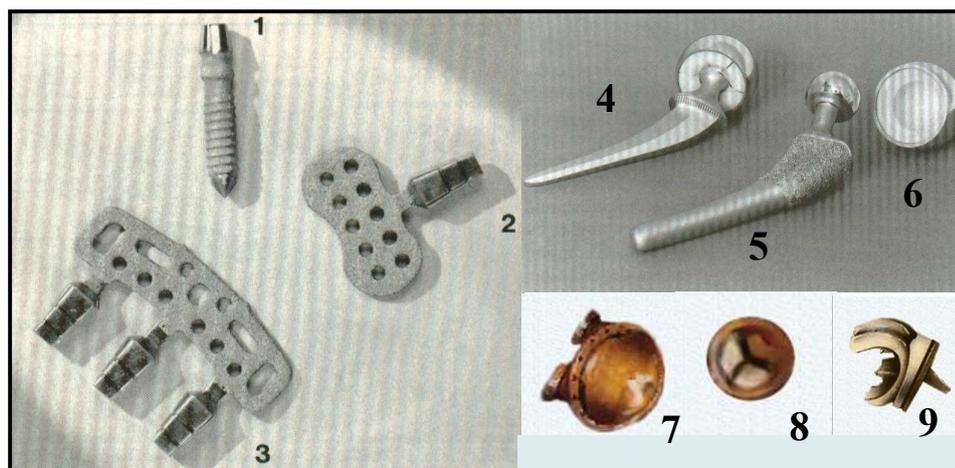


Figura 11 – Componentes protéticos feitos de titânio utilizados na ortopedia e na odontologia. De acordo com a numeração: (1) parafuso para implante unitário de dente (2) parafuso com base larga, em caso de perda óssea e preenchimento com hidroxiapatita, para implante unitário de dente (3) parafuso para implante triplo de dente (4) haste metálica da coxa femoral com acetábulo (5) haste metálica da coxa femoral recoberta com hidroxiapatita (6) acetábulo de polímero de alto peso molecular (7) ventrículo artificial (8) válvula cardíaca (9) prótese de joelho, (Welding Journal Vol.66 n°2 página 51, fevereiro de 1987 apud Ndiaye, D. 2001).

3.1.2 Aço Inoxidável

O aço inoxidável, de acordo com Tebecherani (2001), foi descoberto por acaso. Em 1912, o inglês Harry Brearly estudava uma liga Fe-Cr (13%) e quando tentava fazer

algumas observações metalográficas verificou que a liga fabricada resistia a maior parte dos reagentes que se utilizavam na época em metalografia. Foi o próprio Brearly quem deu o nome à liga, chamando-a de “stainless steel - aço inoxidável ou aço que não mancha”.

Em 1913, na Alemanha, Eduard Maurer estudava a liga Fe-Cr com 8% de Ni, e observou que a liga resistia durante vários meses a vapores agressivos. Estes dois aços hoje são conhecidos respectivamente como, AISI 420 (martensítico) e AISI 302 (austenítico). Nessa época era difícil compreender que se aquecendo duas ligas a altas temperaturas (1000°C) e resfriando-as rapidamente, obteríamos duas ligas completamente diferentes, uma com alta dureza (AISI 420) e outra com ótima ductilidade (AISI 302) (Tebecherani, 2001).

Os aços inoxidáveis, a partir desse período, não pararam de evoluir, principalmente devido ao crescimento das indústrias petrolífera, aeronáutica, de criogenia e até mesmo devido à 2ª guerra mundial. Esta última colaborou muito no avanço científico, principalmente no desenvolvimento e fabricação de próteses ortopédicas - quadril, pernas, braços, joelhos e cotovelos - e dentárias (Tebecherani, 2001).

As próteses de aço são feitas de aços inoxidáveis austeníticos, pois estes não são magnéticos e não podem ser endurecidos por tratamentos térmicos. Além do mais, são dúcteis e apresentam excelente soldabilidade (Abreu *et al.*, 2001). Essas ligas são especiais, com excelentes propriedades mecânicas e suficiente resistência à corrosão (Meinert e Wolf, 1998). O aço inoxidável 304, por exemplo, contém 18% de Cr e 8% de Ni e teor de carbono limitado em 0,08%, porém em meio com íons cloreto, especialmente, o aço inoxidável 304 apresenta propensão à forma de corrosão por pites. É um tipo de corrosão extraordinariamente localizada, pela qual, em determinados pontos da superfície no material, o meio agressivo consegue quebrar o filme passivo para depois progredir em profundidade.

O crescimento dos pites se dá em um processo autocatalítico e, embora a perda da massa possa ser às vezes insignificante, gera uma forma de corrosão extremamente prejudicial, já que muitas vezes um pite é suficiente para deixar um equipamento fora de serviço. O molibdênio é introduzido como elemento de liga nos aços inoxidáveis precisamente para diminuir a susceptibilidade a esta forma de corrosão. A presença do molibdênio permite a formação de uma camada passiva mais resistente e, nos casos em que, o aço inoxidável 304 não resiste à ação de determinados meios, corroendo por pites, os aços inoxidáveis 316 e 317 constituem uma excelente solução. Quando os aços são submetidos por algum tempo a temperatura entre 450 a 850°C, eles estão sujeitos a precipitação de carbonetos de cromo em seus contornos de grãos, o que os torna sensibilizados. Essa precipitação abundante de carbonetos resulta na diminuição do teor de cromo nas regiões vizinhas aos contornos, regiões que tem sua resistência à corrosão drasticamente comprometida, tornando o material susceptível à corrosão intergranular em certos meios (Tebecherani, 2001).

As zonas termicamente afetadas por operação de soldagem são particularmente sensíveis a esta forma de corrosão, já que durante o ciclo térmico da soldagem parte do material fica mantido na faixa crítica de temperatura. A consideração deste fenômeno levou ao desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos de baixo teor de carbono, 304L, 316L e 317L, nos quais o teor de carbono é controlado em um máximo de 0,03%, ficando assim extremamente reduzida a possibilidade de sensibilização. Os aços inoxidáveis 304L e 316L são muito utilizados na fabricação de próteses ortopédicas e odontológicas, graças a essa diminuição da sensibilização que conseqüentemente resulta numa melhora na resistência a corrosão.

A Tabela III apresenta a composição química dos aços inoxidáveis austeníticos mais utilizados na fabricação de próteses ortopédicas (Tebecherani, 2001).

Tabela III – Composição química (%) dos aços inoxidáveis utilizados como próteses (Tebecherani, 2001).

Aço inox. \ Comp (%)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
304	0,08	1,00	2,00	0,045	0,03	18,00-20,00	8,00-10,50
304 L	0,03	-	2,00	0,045	0,03	18,00	8,00
316	0,08	-	1,00	0,045	0,03	16,00-18,00	10,00-14,00
316 L	0,03	-	2,00	0,045	0,03	16,00-18,00	10,00-14,00
F 138	0,00 – 0,03	0,75	2,00	0,025	0,010	17,00–19,00	13,00–15,50

Inox. – Inoxidável / Comp. – Composição.

Comparando a composição química dos aços inoxidáveis 304/304 L e 316/316 L apresentado na Tabela III, pode-se observar que tanto o 304 L como o 316 L apresentam teores de carbono bem menores que os aços 304 e 316, o que aumenta a ductilidade da liga. Com exceção do aço inoxidável F-138, todos esses aços inoxidáveis apresentam praticamente a mesma faixa de teor de cromo (16,00- 20,00). O teor de manganês no aço inoxidável 316 é a metade dos outros três aços, entretanto o teor de níquel é bem maior que os aços 304 e 304 L, tornando-o mais dúctil. Quando se compara o F-138 com os demais aços, observa-se que este apresenta uma porcentagem de carbono e fósforo bem menor que as demais ligas, o que o torna mais dúctil e mais resistente a corrosão, já que um alto teor de fósforo fragilizaria o material.

O aço inoxidável forma uma película de óxido de cromo (CrO_2) sobre a superfície do aço. Esta película tem a mesma função da película de óxido de titânio (TiO_2) formada sobre a superfície da liga Ti-6Al-7Nb. No entanto, o TiO_2 é altamente resistente e estável, praticamente não reagindo mais com nenhuma substância. Além do mais, se a operação de implante ocasionar qualquer arranhão, por menor que seja, a película óxida passivadora se romperá, deixando o material susceptível a corrosão.

As próteses de aço inoxidável são, ainda hoje, as mais utilizadas no mundo, mesmo com o crescente mercado das ligas de titânio. O Brasil, atualmente, tem estudado muito as ligas de aço inoxidável como próteses, inclusive na área de corrosão.

O aço inoxidável apesar de não ter a mesma eficiência das ligas de titânio, apresenta algumas vantagens que devem ser consideradas:

- A prótese de aço inoxidável é bem mais barata que a de titânio, conforme apresentado na Tabela IV;
- O custo de produção do aço é bem mais barato que a do titânio;
- O Brasil detém tecnologia para produzir o aço, já a produção do titânio é toda estrangeira;
- O Brasil é um dos maiores produtores de aço do mundo.
- Existe uma boa variedade de ligas utilizadas como próteses. Entre eles estão: F-138, AISI 304, AISI 304L, AISI 316 e AISI 316L.

Tabela IV – Preços da prótese total de quadril.

Preço da Prótese Total de Quadril em US\$ (2000)	
Aço inoxidável	700,00
Ti-6Al-7Nb	1,500.00

As próteses de aço inoxidável apesar de não ter o mesmo desempenho do titânio em relação às propriedades mecânicas, apresenta um tempo de vida relativamente grande, devido aos seus elementos de liga que lhe conferem boa resistência a corrosão. Suas propriedades mecânicas, mesmo inferiores às de titânio, são boas e por ser um material biocompatível e de custo mais baixo que a liga de titânio, ele ganhou mais espaço no Brasil. Entretanto não se pode descartar completamente as pesquisas e investimentos nas ligas de titânio, pois o seu uso como prótese é uma tendência mundial, além do mais, a economia do país pode voltar a crescer e novos investimentos

externos podem chegar, o que ajudaria no desenvolvimento tecnológico de extração e purificação do titânio.

3.2 Corrosão de Ligas Biomédicas

A corrosão é um dos principais problemas enfrentados pela engenharia. As ligas biomédicas podem estar sujeitas ao ataque quando em presença de fluido fisiológico e isto pode ser fatal para a recuperação de um paciente que sofreu uma cirurgia.

Sobral e Neto (2001) avaliaram a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNSS 31803 - estrutura austeno-ferrítico e dos aços inoxidáveis 304 e 316. Os ensaios foram conduzidos em meio eletrolítico de NaCl (concentração de 3%) usando a técnica de potenciometria e em névoa salina pelo período de 350 horas. O aço inoxidável duplex UNSS 31803 apresentou melhores resultados de resistência à corrosão quando comparado com os outros aços ensaiados e que esse aço se passiva e permanece no estado passivo em diversos meios a que são expostos mais facilmente. Em potenciometria o aço inoxidável duplex UNSS 31803 apresentou uma tendência a corrosão por pites. Nos ensaios de névoa salina simulando uma atmosfera marítima durante 350 horas, o aço inoxidável duplex UNSS 31803 não apresentou nenhum sinal de corrosão após este período. Análises microestruturais das amostras foram realizadas através de Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura (MEV) e pela energia dispersiva de raios-X (EDAX).

Os pesquisadores Agostinho *et al.* (2001 a) estudaram a corrosão por pites do aço inoxidável austenítico em solução de Ringer lactado. Esse aço é utilizado em implantes ortopédicos e apresenta um teor de nióbio da ordem de 0,3% (em peso) e alto teor de nitrogênio, da ordem de 0,4% (em peso). O aço inoxidável austenítico ISO 5823-9 apresentou uma melhor aplicabilidade em implantes ortopédicos quando comparado com o aço inoxidável F-138. Ele se mostrou mais resistente que o aço inoxidável F-138,

tanto pelo valor do potencial de pite quanto pela ordem de grandeza da sua corrente passiva em meios de NaCl ($0,11 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 36,5^\circ\text{C}$) e em meio de NaCl (a concentração de 0,9% e temperatura de 40°C). Os mesmos pesquisadores Agostinho *et al.* (2001 b), apresentaram um trabalho em que fizeram um estudo comparativo e de caracterização eletroquímica do aço inoxidável ISO 5823-9, empregados em implantes ortopédicos. Este material foi estudado em meios desaerados de NaCl (0,9 %, $\text{pH} = 4,0$ e $T = 40^\circ\text{C}$) e foi comparado com os aços 316 L e F-138, através de curvas de polarização potenciodinâmica e análise da superfície por Microscopia Óptica. O aço estudado apresentou uma densidade de corrente de passivação cerca de mil vezes menor do que as observadas para os aços 316 L e F-138. Enquanto os aços 316 L e F-138 apresentaram potenciais de pite iguais a 270 mV/SCE e 370 mV/SCE, respectivamente, o aço ISO 5832-9 mostrou apenas uma elevação de corrente na região de transpassivação, isto é, a 1150 mV/SCE. A Análise por Microscopia Óptica da superfície polida e após o ataque por 15 minutos a 50 mV acima do que o potencial de elevação da corrente, mostraram a presença de corrosão localizada nos aços 316 e F-138.

Reider e Gomes (2001) estudaram a corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, e avaliaram o uso de um indicador para processos de corrosão localizada em aços inoxidáveis austeníticos 304. Este indicador seria uma substância que reage com alguns dos produtos de corrosão do material, como por exemplo, o Fe^{2+} , gerando um composto facilmente identificado visualmente através de mudança de cor.

Schmidt e Azambuja (2001) descreveram o efeito do íon fluoreto no comportamento passivo da liga Ti-6Al-4V em soro Ringer lactado com $\text{pH} 7,2$ através de estudos eletroquímicos. Os autores observaram que o potencial de corrosão da liga no soro encontra-se na região de estabilidade termodinâmica do TiO_2 e desloca-se para valores mais negativos com a adição do íon fluoreto. O voltamograma da liga no soro apresentou um comportamento ativo-passivo em torno de $-0,1 \text{ V/SCE}$ que é alterado com a presença do fluoreto observando-se um aumento das correntes anódicas.

O trabalho de Guastaldi *et al.* (2001) compara as respostas eletroquímicas dos biomateriais: Ti comercialmente puro, Ti-Pd, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo em meio de NaCl 0,9%, aerado, a temperatura ambiente. Foram realizadas curvas de polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica. Das medidas eletroquímicas constatou-se que para uma extensa faixa de potencial de 3 V/SCE, estes materiais possuem elevada resistência à corrosão, sem aparecimento de corrosão por pite ou rompimento de filme.

Neville e McDougall (2001) estudaram a corrosão por erosão e cavitação no titânio puro e na liga Ti-6Al-4V. O trabalho teve duas etapas de desgaste-corrosão: a primeira etapa foi o teste de erosão-corrosão e o segundo etapa foi de cavitação-corrosão. Na primeira etapa deste trabalho o material sofria o impacto de gotas de solução salina de NaCl a 3,5% e a região de erosão era identificado por potenciometria através da curva de polarização anódica. Na segunda etapa, o material era fixado horizontalmente numa câmara e era jateado pela mesma solução de NaCl a 3,5% seguido do teste de perda de massa e posteriormente pelo teste de potenciometria. Este foi usado para determinar a região de cavitação. Eles constataram que a liga Ti-6Al-4V apresentou melhores resultados que o titânio nos dois testes, apesar da liga ter apresentado pequenas regiões de erosão e cavitação.

3.2.1 Efeito dos Cloretos nas Ligas Biomédicas

Quando se estuda a resistência a corrosão das próteses, é necessário se levar em consideração o efeito dos íons cloreto. O organismo humano contém muito desses íons e eles são altamente reativos e agressivos, podendo reagir com o material implantado. Os íons cloreto podem aproveitar qualquer defeito na prótese e penetrar em seu interior, reagindo com os elementos de liga. Essa reação pode diminuir a resistência a corrosão e conseqüentemente fragilizar o material, diminuindo assim o tempo de vida da prótese.

As ligas de titânio apesar de altamente reativas com o oxigênio, formam uma resistente película passivadora (TiO_2), que tem uma excelente resposta ao cloreto. Na forma de óxido, a liga de titânio se estabiliza de tal forma que praticamente não reage mais, dando uma alta resistência à liga. Além do mais, o cloreto de titânio (TiCl_2) é o único cloreto insolúvel que existe, o que diminui muito o efeito da corrosão. No aço inoxidável isto não ocorre, pois o cloreto de cromo formado (CrCl_2) é solúvel e nunca se estabiliza, estando sempre susceptível a reação, fragilizando cada vez mais o material.

O pH tem uma grande importância sobre a resistência a corrosão das ligas, pois alguns materiais são mais susceptíveis a corrosão quando em pH mais ácidos. A Tabela V apresenta a composição aproximada dos constituintes do sangue em pH normal.

Tabela V – Composição aproximada dos constituintes do plasma sanguíneo humano.

Orgânicos Não Protéicos	
Constituintes	Concentração (mg/100 mL)
uréia	20-30
aminoácidos	35-65
ácido úrico	2-6
carboidratos	200-320
ácidos orgânicos	11-27
lipídios	385-675
ácidos graxos	150-500
Principais Proteínas	
Constituintes	Concentração (mg/100 mL)
globulina	2,8-4,5
fibrogênio	3,0-3,5
albumina	0,30
Inorgânicos	
Constituintes	Concentração (mg/100 mL)
Ca^{2+}	4,5-5,6
Mg^{2+}	1,6-2,2
K^+	3,8-5,4
Na^+	132-150
HCO_3^-	24-30
Cl^-	100-110
PO_4^{3-}	1,6-2,7
SO_4^{2-}	0,7-1,5

No caso do corpo humano, cujo pH é praticamente neutro, alguns fatores como alimentação, desgastes físicos e lesões na região da prótese, podem levar o pH a sofrer uma variação brusca, podendo atingir valores extremamente ácidos, entre 5,00 e 5,50. Nos níveis de pH baixo, a região se torna muito agressiva, com alta concentração de diversas substâncias, como uréia, aminoácidos, cloretos, etc, como apresentados na Tabela V.

3.3 Potenciometria

A potenciometria é uma das principais técnicas utilizadas para analisar a resistência a corrosão dos materiais. E um dos métodos da potenciometria mais utilizados é o levantamento da curva de polarização potenciodinâmica.

Os pesquisadores Lee *et al.* (2002) estudaram o comportamento do Ti e das ligas Ti₃Al e Ti₃Al-11Nb intermetálicos, e analisaram a resistência a corrosão destas ligas através da curva de polarização potenciodinâmica em solução de HCl 0,5 N e 1,0 N, solução de H₂SO₄ a 1,0 N e HNO₃ 1,0 N. Desta forma os autores puderam avaliar o comportamento das ligas em três meios diferentes, podendo determinar qual o material mais nobre em cada meio e conhecer o potencial de pites (E_{Pit}) que pode ser determinada do ponto onde a corrente de corrosão aumenta drasticamente após a passivação. A Figura 12 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica das ligas Ti₃Al e Ti₃Al-11Nb em solução de HCl 0,5 N saturado com argônio.

Na Figura 12 pode ser observado que os materiais: Ti, Ti₃Al e Ti₃Al-11Nb exibem comportamento passivo com $E_{corr} = -181,9$ mV SCE. A liga Ti₃Al-11Nb mostra uma densidade de corrente mais baixa no estado passivo do que o Ti e o Ti₃Al. No entanto, a transição de pite foi observada para as amostras de Ti₃Al e Ti₃Al-11Nb, isto é, atribuída à presença do alumínio (Al). A liga Ti₃Al exibe o potencial de pite mais baixo e a corrente de pite mais elevada do que o Ti₃Al-11Nb, indicando que a adição do nióbio

(Nb) no Ti_3Al melhora a resistência a corrosão por pite. Uma pequena variação para o Ti na faixa de 1800 mV esteja talvez associado com a evolução do gás. A análise feita das curvas de polarização em meio HCl 0,5 N também é apresentada na Figura 12, que também foi feita para os demais meios: HCl 1,0 N, H_2SO_4 1,0 N e HNO_3 1,0 N. Para o meio H_2SO_4 a 1,0 N, as curvas de polarização das amostras exibem faixas passivas em torno de $0,016 \text{ mA/cm}^2$ ($Ti_3Al-11Nb$), $0,063 \text{ mA/cm}^2$ (Ti_3Al) e $0,10 \text{ mA/cm}^2$ (Ti), indicando que a adição de Nb melhora o estado passivo do Ti_3Al . O valor do E_{corr} (-181,9 mV) do $Ti_3Al-11Nb$, contudo, é dado para ser mais baixo do que estes valores para Ti e Ti_3Al (-91 mV). Nenhuma evidencia de pite foi observada a 2000 mV. O menor pico nas regiões passivas do Ti provavelmente vem da evolução do gás. Na solução de HNO_3 1,0 N, as curvas de polarização mostram o comportamento passivo das três amostras com similares correntes passivas. A faixa de potencial passivo de -363,7 mV (Ti_3Al), -181,9 mV (Ti) e -91 mV ($Ti_3Al-11Nb$). O comportamento do Ti para o potencial de aproximadamente 1727 mV está claro, comparado com as ligas Ti_3Al e $Ti_3Al-11Nb$, a qual não é mostrado pite acima de 2000 mV nessa solução. Um pite de aproximadamente 0,3 mm de diâmetro foi formado no Ti durante o teste. Este pite consiste de muitos pequenos buracos. O pite do Ti em HNO_3 1,0 N pode ser causado pelos defeitos da superfície ou inclusões.

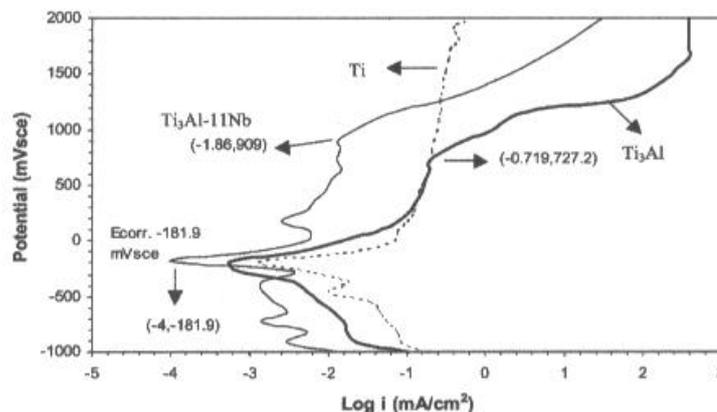


Figura 12 – Curvas de polarização das ligas Ti_3Al e $Ti_3Al-11Nb$ em solução de HCl 0,5N saturado com argônio (Ar) (Lee *et al.*, 2002).

Galvanetto *et al.* (2001) também utilizaram as curvas de polarização potenciodinâmicas para estudar a resistência a corrosão da liga Ti-6Al-4V nitretada via plasma, quando em presença de solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 e 4,0 M a temperatura ambiente. Eles compararam amostras desta liga com amostras da mesma liga não nitretada e verificaram quais ligas apresentaram melhores resultados.

A Figura 13 apresenta a curva de polarização da liga Ti-6Al-4V em solução de HCl 0,1 e 4,0 M desaerada à temperatura ambiente. A simples varredura potenciodinâmica da liga Ti-6Al-4V não tratada em meio HCl 0,1 M evidencia o típico comportamento passivo das ligas de titânio. Com o aumentando da concentração de hidrocloreto de 0,1 para 4,0 M, é observado o aparecimento de um ponto de dissolução ativa no potencial de -500 mV seguido por um plano passivo, o potencial de corrosão é diminuído e a corrente passiva aumenta acima de $3 \times 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Em solução de HCl 0,1 M, Galvanetto *et al.* (2001) mostraram que as amostras nitretadas apresentam correntes anódicas muito baixas, na faixa de 10^{-1} a $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ e mais baixa do que a corrente passiva medida para a liga não tratada, Figura 14. As amostras foram classificadas em três tipos: N1 para a amostra tratada a 700°C, N2 para amostra tratada a 900°C por 2 h e N3 para amostra tratada a 900°C por 8 h. As diferentes amostras nitretadas são caracterizadas pelo similar comportamento de polarização catódico e anódico, embora a amostra N3 exibisse o valor de corrente anódica mais baixa.

Para Galvanetto *et al.* (2001), quando se aumenta a concentração de hidrocloreto de 0,1 para 4,0 M não muda sensivelmente o comportamento da polarização das amostras nitretadas, Figura 14. É observado que não há dissolução anódica ativa das camadas nitretadas, como já evidenciado por Heide *et al.* (1993), para as camadas de TiN em seus experimentos com o diagrama de Pourbaix. O diagrama de Pourbaix é usado para traduzir a variação do potencial do eletrodo em função do pH do meio.

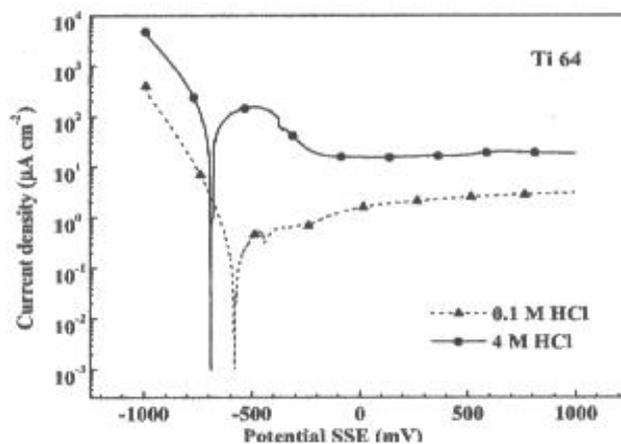


Figura 13 – Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V em solução HCl desaerada em 0,1 e 4,0 M à temperatura ambiente (Galvanetto *et al.*, 2001).

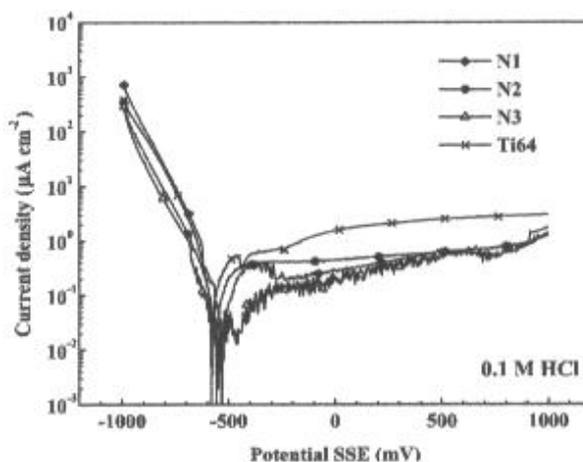


Figura 14 – Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V e as diferentes amostras nitretadas em HCl 0,1 M desaerada (Galvanetto *et al.*, 2001).

Galvanetto *et al.* (2001) também estudaram a resistência a corrosão da liga Ti-6Al-4V nitretada via plasma utilizando a técnica de perda de massa, apresentada na Figura 16, para diferentes amostras nitretadas em HCl 4,0 M a 90°C após 8 horas de imersão.

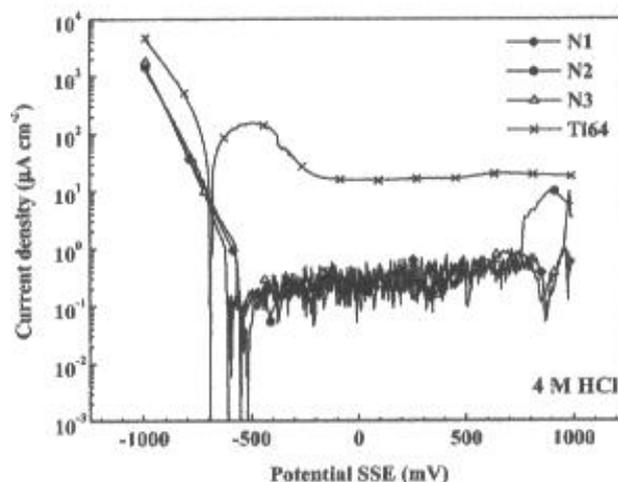


Figura 15 – Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V e as diferentes amostras nitretadas em solução de HCl 4,0 M aerada (Galvanetto *et al.*, 2001).

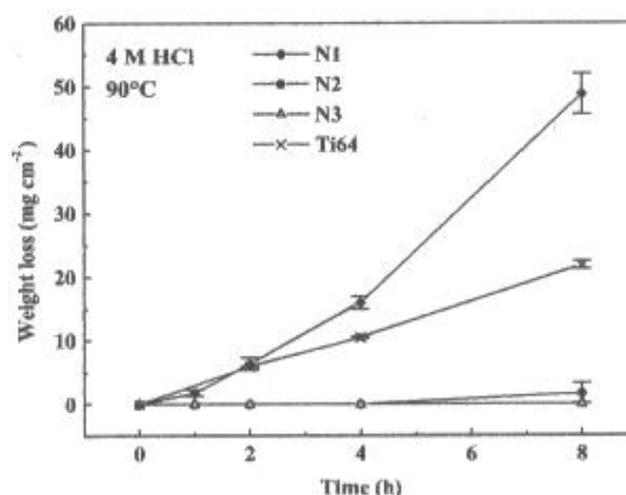


Figura 16 – Perda de massa da liga Ti-6Al-4V e de diferentes amostras nitretadas em solução HCl 4,0 M à 90° C, após 8 horas de imersão (Galvanetto *et al.*, 2001).

A estabilidade das amostras nitretadas pode ser observada na Figura 16 que com o tempo e o evidente efeito das condições dos diferentes tratamentos, um teste de imersão acelerada foi executado a 90°C (HCl 4,0 M). O tempo de imersão diferente permite seguir a evolução do ataque à corrosão, Figura 15. A liga não tratada mostra um comportamento linear de perda de massa x tempo, levando a taxa de corrosão para 54

mm ano⁻¹. As amostras nitretadas, como esperadas, não apresentaram um comportamento linear de perda de massa x tempo. As amostras N1 caracterizadas pelas mais baixas densidades de combinação de camadas, depois de um curto tempo de incubação foram fortemente corroídas com massas perdidas maiores do que uma medida para liga não tratada no mesmo tempo de imersão.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho envolveu o levantamento das curvas de polarização pela técnica de potenciometria, ensaios em névoa salina para posterior cálculo de perda de massa e caracterização metalográfica das ligas estudadas antes e após os experimentos.

4.1 Materiais

As ligas estudadas foram: Aço inoxidável F-138, liga Ti-6Al-7Nb, liga Ti-6Al-3Nb, liga Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-11Nb. As ligas Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-11Nb foram obtidas do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp. A liga Ti-6Al-7Nb foi obtida da Imperial Metal Industry (IMI) - Inglaterra. O aço inoxidável F-138 foi doado pela Baumer do Brasil.

As Tabela VI e VII apresentam a composição química do aço inoxidável F-138 e das ligas de titânio, respectivamente.

Tabela VI – Composição química máxima do aço inoxidável F-138(% peso).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0,00 – 3,00	0,75	2,00	0,025	0,010	17,00 – 19,00	13,00 – 15,50

Tabela VII - Composição química máxima (% peso) das ligas de titânio.

Elem. Quím. liga	Al	Fe	Nb	Ta	O	N	C	H	Ti
Ti-6Al-7Nb	5,5- 6,5	0,25	6,5 – 7,5	0,5	0,2	0,05	0,08	0,009	bal
Ti-6Al-3Nb	5,5-6,5	0,25	2,5-3,5	0,5	0,2	0,05	0,08	0,009	bal
Ti-6Al-5Nb	5,5-6,5	0,25	4,5-5,5	0,5	0,2	0,05	0,08	0,009	bal
Ti-6Al-11Nb	5,5-6,5	0,25	10,5-11,5	0,5	0,2	0,05	0,08	0,009	bal

bal - balanço, Elem. Quím. – Elemento Químico.

4.2 Metodologia Experimental

4.2.1 Potenciometria e Caracterização Metalográfica

A potenciometria foi usada para levantamento das curvas de polarização. Estas foram obtidas usando um potenciostato da marca EG&G, modelo 273-A do IPT. O potenciostato foi conectado a três eletrodos: eletrodo de trabalho, de referência e o contra-eleto. Estes foram imersos dentro de uma célula eletrolítica contendo a solução de Ringer, que simula o fluido fisiológico do sangue, o plasma, e cuja fórmula se encontra na Tabela VIII. Os dados eram obtidos através do uso do “software 352/252 corrosion analysis” versão 2.23 também da EG&G. A Figura 17 apresenta uma imagem dos equipamentos potenciostato/galvanostato, microcomputador e voltímetro. O voltímetro foi usado para verificar se o eletrodo de trabalho estava passando corrente ou se a resina epóxi estava isolando o material da cola de prata.

As amostras para o levantamento das curvas de polarização eram coladas a um fio de cobre usando uma cola de prata, e em seguida, foram embutidas em uma resina epóxi. O embutimento permitia que somente uma das superfícies das amostras fosse

exposta. A área exposta tinha aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$ e forma retangular. A Figura 18 apresenta um desenho esquemático de uma amostra embutida.



Figura 17 – Equipamento usados para levantamento das curvas de polarização. Potenciostato/Galvanostato EG&G modelo 273-A (1), microcomputador (2) e um voltímetro (3).

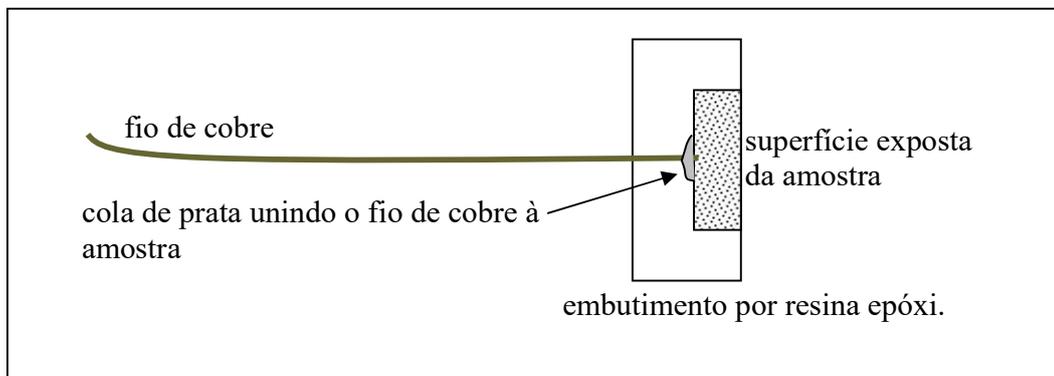


Figura 18– Desenho esquemático de um eletrodo de trabalho (amostra) para teste de potenciometria.

As amostras embutidas foram então lixadas em quatro diferentes lixas d' água de carbeto de silício (SiC), passando da mais grossa para a mais fina, sempre girando a

amostra em 90° no sentido horário ao se mudar de lixa. A Tabela IX apresenta o número de grãos por centímetro quadrado para cada lixa usada.

Tabela VIII – Composição química da solução de Ringer.

Solução	Massa ou Volume
NaCl	0,860 g
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,033 g
KCl	0,030 g
Água para injeção qsp	100 mL
Osmolaridade	309 mOsm/L
Na ⁺	147,0 mEq/L
Ca ⁺⁺	4,5 mEq/L
K ⁺	4,0 mEq/L
Cl ⁻	155,5 mEq/L

Tabela IX – Variação do número de grãos por cm² das lixas d'água.

Lixas	Números de grãos/cm ²
I	220
II	320
III	400
IV	600

Em seguida foi realizado o polimento, as amostras foram polidas, usando uma politriz de disco de feltro da marca Struers modelo DP e como abrasivo a alumina (Al₂O₃). Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada e álcool etílico. As amostras então eram secas com ar quente, para ataque com os reagentes específicos para observação metalográfica. O tempo de ataque de cada liga variou; a Tabela X apresenta as composições químicas das soluções e o tempo de imersão para cada tipo de

liga. A caracterização metalográfica foi feita utilizando um Microscópio Óptico da marca Zeiss, modelo Jenavert.

Tabela X – Composições químicas das soluções de ataque para cada tipo de liga.

Amostras	Composições Químicas das soluções de ataque	Tempo de imersão (s)
Aço Inox. F-138	Cloreto férrico com ácido clorídrico	30
Ti-6Al-7Nb	Ácido fluorídrico + água destilada (1:1)	15
Ti-6Al-3Nb	Ácido fluorídrico + água destilada (1:1)	15
Ti-6Al-5Nb	Ácido fluorídrico + água destilada (1:1)	15
Ti-6Al-11Nb	Ácido fluorídrico + água destilada (1:1)	15

Inox.- inoxidável

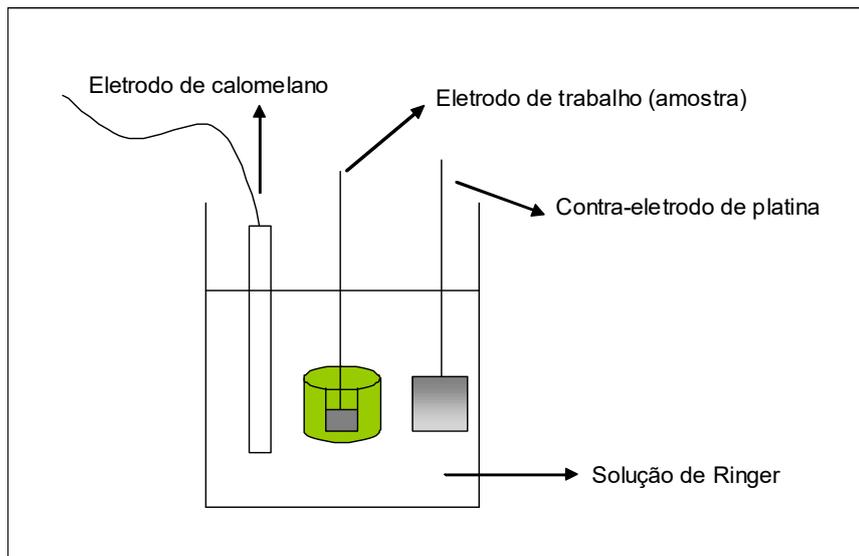


Figura 19 – Desenho esquemático da célula eletrolítica utilizada nos testes de potenciometria.

As amostras, após serem caracterizadas via Microscopia Ótica, foram preparadas para o ensaio de potenciometria. Elas foram lixadas, polidas, lavadas com água

destilada e álcool etílico - para retirada da solução de ataque - e posteriormente secas. A solução de Ringer, eletrólito usado, foi preparada diluindo-se uma pastilha de Ringer, fabricada pela BDH Limited Poole England, em água destilada num balão volumétrico de um litro. O volume foi completado com água destilada sob constante agitação até total homogeneização. O pH da solução (7,00) foi controlado pelo pHmetro da marca Digimed modelo DM-20. A Figura 19 apresenta um desenho esquemático da célula eletrolítica utilizada no ensaio eletroquímico.

A célula eletrolítica foi colocada em um banho-maria, da marca Quimis, a 37°C, devido a temperatura do corpo humano. Os eletrodos de trabalho, de referência de calomelano e o contra eletrodo de platina foram colocados imersos na solução de Ringer e conectados ao potenciostato. A Figura 20 apresenta uma imagem da célula eletrolítica com o eletrodo de referência e o contra-eletrodo.

O potencial de circuito aberto foi inicialmente obtido para definição do intervalo de varredura. Desta trabalhou-se com a faixa de potencial da região anódica, pois a região anódica é a que permite formar a película passivadora, determinar as regiões de passivação e transpassivação e verificar se o crescimento da densidade de corrente é significativo ou não. A Tabela XI apresenta os parâmetros utilizados para obtenção das curvas de polarização. O gráfico traçado da curva de polarização consiste de $\log i/A$ (mA/cm^2) versus E (mV). Cada teste durou aproximadamente 4 horas, necessitando de 2 horas de intervalo entre um teste e outro para descanso dos eletrodos e conseqüentemente não interferência nas medidas obtidas nos outros ensaios.

Para a realização do ensaio das curvas de polarização, foi necessário obter o potencial de circuito aberto de cada liga. Esse potencial indica o início da região anódica, que é a região de varredura adotada para obtenção da curva de polarização. O teste de circuito aberto consistiu em estabilizar o potencial entre a amostra e os eletrodos na solução de Ringer sem a aplicação de corrente. Quando o potencial passou a variar de +/- 50 mV/min., ele foi considerado constante - valor estacionário - e

conseqüentemente, sendo o valor do potencial de circuito aberto da amostra. O tempo de espera para estabilização do potencial durou aproximadamente dez minutos. Após conhecer o potencial de circuito aberto, adotou-se um valor de 100 mV abaixo do valor de circuito aberto como margem de segurança, para o início da varredura do material até o potencial de 2000 mV para as ligas de titânio e 600 mV para o aço inoxidável F-138, com densidade de corrente automática.



Figura 20 – Célula eletrolítica (1) com o eletrodo de referência (2) e o contra-eletrodo de platina (3).

Tabela XI – Parâmetros dos testes de potenciometria para obtenção das curvas de polarização

Liga	Intervalo de potencial (mV)	Controle de corrente	Taxa de varr. (mV/s)	Corr. máx./Pot. Máx.
Ti-6Al-7Nb	-300/+2000	Auto	0,2	2A/2V
Ti-6Al-3Nb	-150/+2000	Auto	0,2	2A/2V
Ti-6Al-5Nb	-100/+2000	Auto	0,2	2A/2V
Ti-6Al-11Nb	-300/+2000	Auto	0,2	2A/2V
Aço Inox. F-138	-200/+600	Auto	0,2	2A/2V

Corr. – corrente / máx. – máxima / Pot. – Potencial / Inox. – Inoxidável / Auto – Automático.

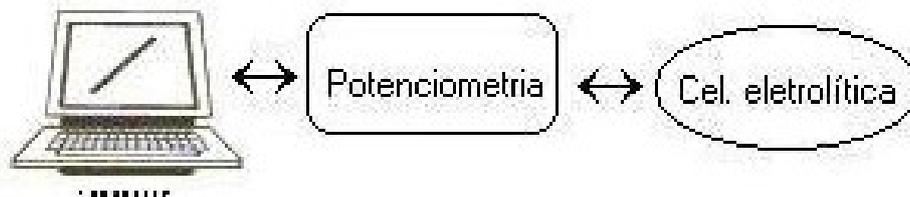


Figura 21 - Esquema de funcionamento do potenciostato/galvanostato da marca EG&G, modelo 273-A.

A Figura 21 apresenta o esquema de funcionamento do potenciostato. Neste esquema, o potenciostato/galvanostato está conectado tanto a um microcomputador como a uma célula eletrolítica. A cada resposta enviada pelos eletrodos ao potenciostato, o mesmo envia ao computador, e os dados são imediatamente registrados na tela do microcomputador. A velocidade de registro depende da taxa de varredura adotada, conforme apresentada na Tabela XI.

As amostras, após os testes de potenciometria, foram caracterizadas por Microscópio Óptico da marca Leica com o programa DC 200 no IPT em São Paulo-SP.

4.2.2 Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de Névoa Salina é um ensaio que simula um ambiente bastante agressivo, com alto teor de íons cloreto. Para os testes de névoa salina, as amostras também foram preparadas. Os passos foram os mesmos da potenciometria: lixamento, polimento e secagem, como descrito no item 4.2.1. Para estes ensaios, as amostras não foram embutidas, pois o objetivo do teste em névoa salina era obter a perda de massa do material. Como nos testes de potenciometria, houve-se a preocupação com a área de uma das superfícies de cada amostra, que necessitava ter aproximadamente 0,5 cm² e forma retangular.

As amostras após serem preparadas, foram pesadas, pois esta massa foi comparada com a massa após o teste de névoa salina e perda de massa. Após as amostras terem sido pesadas, elas foram colocadas dentro da câmara de névoa salina da marca Equilam, modelo SSE 500M cedida pela empresa Metagal em Santa Rita do Sapucaí-MG. A Figura 22 mostra a câmara de névoa salina utilizada no teste.

No ensaio, a solução salina (NaCl) é borrifada dentro da câmara de teste usando o princípio de injeção através de um bico localizado no topo da câmara de teste. O ar comprimido requerido é aquecido dentro de um umidificador pressurizado e saturado com a mistura antes de ser inserido no interior da câmara. A Figura 23 apresenta o painel frontal da câmara de névoa salina. O nível do tanque de solução salina é verificado através de um reservatório que é abastecido constantemente. A Figura 24 a vista do reservatório da câmara de névoa salina.

O aquecimento no interior da câmara garante um condicionamento uniforme da temperatura para o valor ajustado. A condensação gerada é drenada constantemente através de uma abertura no piso da câmara como um ralo, e a atmosfera corrosiva é exaurida através de uma abertura apropriada.



Figura 22 – Vista frontal da câmara de névoa salina.

A norma ASTM B-117 foi a usada para os testes em névoa salina foi a norma ASTM B 117 e as amostras de aço inoxidável F 138, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-11Nb ficaram expostas a solução de névoa salina durante 69 dias (1656 horas). Para o cálculo da taxa de corrosão das amostras, adotou-se a norma ASTM G-1 72, que calcula a taxa de corrosão através da técnica de perda de massa.



Figura 23 – Painel de controle da câmara de névoa salina.

As condições adotadas pela Norma ASTM B 117 para o teste de névoa salina foram:

- Temperatura da Câmara: 35°C
- Temperatura do Saturador: 47°C
- Coleta de Névoa: 1,5 mL / hora
- Porcentagem de Cloreto: 5%

As amostras, após os testes de névoa salina, foram submetidas ao teste de perda de massa, descrita no item 4.2.3.



Figura 24 – Vista do Reservatório de solução salina da câmara de névoa salina.

4.2.3 Perda de Massa

O teste de perda de massa foi feito logo após o teste de névoa salina, de acordo com a norma ASTM G-1 72, e consistia em submeter a amostra ao ataque de um reagente específico para retirada de resíduos obtidos na câmara de névoa salina e do material corroído.

As amostras inicialmente foram pesadas, pois a partir do valor da massa pesada é que se começou a montar o gráfico de massa perdida (g) versus tempo (s). Em seguida, as ligas de titânio foram atacadas em fluoreto de sódio (NaF) a temperatura ambiente e o aço inoxidável, atacado em ácido nítrico (HNO_3) a 60°C .

O ataque do aço inoxidável foi feito, mergulhando a amostra na solução HNO_3 a 60°C durante dez segundos, em seguida, a amostra foi secada e pesada. A diferença entre a massa registrada após o ensaio de névoa salina e a massa após o ataque é que foi

registrada - massa perdida - no gráfico. Depois de pesada, a amostra foi novamente imersa na solução HNO₃ seguindo o mesmo procedimento durante o tempo de oito minutos. As ligas de titânio seguiram o mesmo procedimento do aço inoxidável, porém o tempo de ataque foi de nove minutos de acordo com a norma ASTM G-1 72. Após o ataque de perda de massa, pode-se calcular a taxa de corrosão de cada liga através da fórmula dada pela Norma ASTM G-1 72:

$$\text{taxa de corrosão} = \frac{K.W}{A.T.D} \dots\dots\dots(\text{IV})$$

onde, K é a constante de conversão de unidades na taxa de corrosão e este valor é igual 8,76 x 10⁴ para mm/ano, o W é a massa perdida de corrosão em gramas, A é a área exposta em centímetros quadrados, T é o tempo de exposição em horas e o D é a densidade da amostra em g/cm³.

O cálculo da taxa de corrosão é feito utilizando a massa de corrosão perdida. Esta massa é obtida pelo encontro das tangentes à linha de produtos de corrosão removidos (linha reta no início da curva) e à linha de remoção do metal (linha de estabilização). A Figura 25 apresenta o gráfico ilustrativo plotado para a obtenção da massa perdida de corrosão, de acordo com a norma ASTM G 1 – 72 (em anexo) para determinação de massa perdida. As amostras, após sofrerem o ataque de perda de massa, foram caracterizadas por Microscópio Óptico da marca Zeiss, modelo Jenavert.

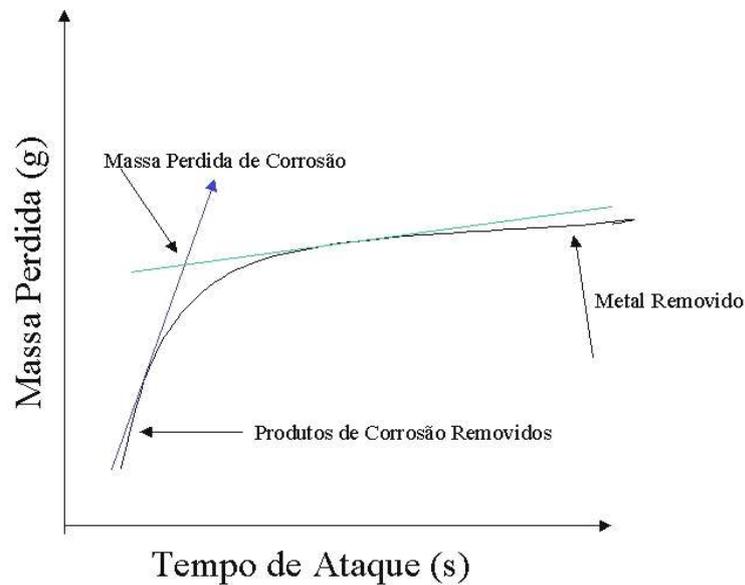


Figura 25 – Método de obtenção da massa perdida de corrosão.

4.2.4 Potenciometria e Caracterização Metalográfica – parte II

A liga Ti-6Al-3Nb e o aço inoxidável F-138, após serem testadas por névoa salina e perda de massa, foram submetidas ao teste de potenciometria, e desta forma, verificar se houve variação na resistência a corrosão em relação às respectivas ligas analisadas somente por potenciometria. Estas duas ligas foram escolhidas por apresentarem os piores resultados quanto à resistência a corrosão segundo os resultados de perda de massa.

Os procedimentos de preparação das amostras como lixamento, polimento, secagem e embutimento, assim como, os preparos da solução de Ringer, eletrodos e o potenciostato/galvanostato, descritos no item 4.2.1, não foram usados nesta etapa pois isto poderia modificar a superfície do material. O material foi apenas lavado para a retirada de resíduos.

As amostras, após serem analisadas em potenciometria, foram caracterizadas via Microscopia Óptica, através do microscópio óptico da marca Zeiss, modelo Jenavert. As amostras de aço inoxidável F-138 e Ti-6Al-3Nb também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da marca Jeol, modelo JXA-840A, acoplado a um EDS para determinação da composição química e verificação de pontos de corrosão.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos por potenciometria através das curvas de polarização e névoa salina para as ligas Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-11Nb e para o aço inoxidável F-138.

5.1 Curvas de Polarização e Micrografias

A curva de polarização da liga Ti-6Al-7Nb é apresentada na Figura 26. Nesta figura pode-se observar que o potencial de circuito aberto da liga Ti-6Al-7Nb encontra-se por volta de -220 mV. Este potencial está abaixo do potencial eletroquímico do material no corpo humano, que se encontra por volta de -70 a -100 mV, La Croix (1998). Nesta faixa de potencial, a liga pode liberar íons com maior frequência na região de implante, através de corrente galvânica. Isto pode aumentar a chance do implante causar uma rejeição no paciente.

Para a liga Ti-6Al-7Nb no intervalo entre -400 a +2000 mV (varredura em potencial), a curva de polarização anódica apresentou um potencial de circuito aberto muito pequeno, inferior a -200 mV, com uma densidade de corrente também muito pequeno, próximo de 10^{-13} A/cm². A partir deste potencial de circuito aberto, o material apresenta várias regiões com formação de uma película passivadora, sendo que a primeira logo após o potencial de circuito aberto (início da região anódica ou de corrosão), por volta de 10^{-9} A/cm². Este filme apresentado foi o maior formado durante todo o teste e também o que apresentou a maior quantidade de riscos na curva de polarização, o que indicou a formação de vários pequenos pontos de pites espalhados na superfície da amostra. A amostra só apresenta a região de transpassivação (rompimento

do filme passivador de TiO_2) a partir de 1000 mV, de onde a densidade de corrente cresce o tempo todo com o aumento de potencial, e a densidade de corrente final também não foi alta: 10^{-4} , o que indica que não houve a formação de grandes pontos de pites. Outro fator importante ressaltar é que o intervalo entre o potencial de circuito aberto e o início da região de transpassivação foi de 1000 mV, que é um intervalo considerável, principalmente na resistência à corrosão.

De acordo com Lee *et al.* (2002), o pequeno pico registrado à aproximadamente 1800 mV, quando a densidade de corrente atinge valor próximo de 10^{-4} A/cm^2 , pode estar associado com a evolução do gás hidrogênio. Lee *et al.* (2002) também atribuem a elevação do potencial e da densidade de corrente simultaneamente à presença do alumínio, isto só ocorre no momento em que se rompe a película passivadora em determinados pontos. Esta região é chamada de região de transição de pite.

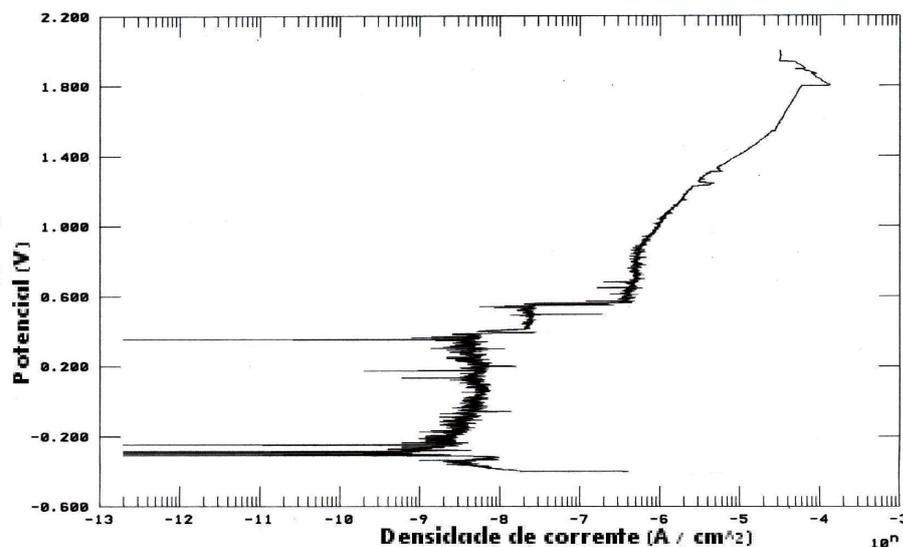


Figura 26 – Curva de Polarização da liga Ti-6Al-7Nb.

As micrografias da liga Ti-6Al-7Nb, antes e depois do ensaio de potenciometria, estão apresentadas nas Figuras 27 (a), (b) e (c). A micrografia da liga Ti-6Al-7Nb antes do ensaio de potenciometria, Figura 27.(a), não apresentou nenhum ponto de corrosão, pois não houve presença de pontos escuros ou brilhantes que indicariam a presença de

corrosão. As manchas mais escuras apresentadas nesta micrografia são as regiões com os maiores efeitos do ataque do ácido fluorídrico. A micrografia da liga Ti-6Al-7Nb obtida após o ensaio de potenciometria, Figura 27.(b), não apresentou pontos de corrosão, mas mostrou algumas pequenas regiões escuras, que estão indicadas por setas na figura. Estas regiões podem ser resíduos salinos (NaCl) provenientes do ensaio de potenciometria. Após a amostra ser lavada em água destilada e ultrasonada, as pequenas regiões escuras desapareceram, Figura 27.(c).

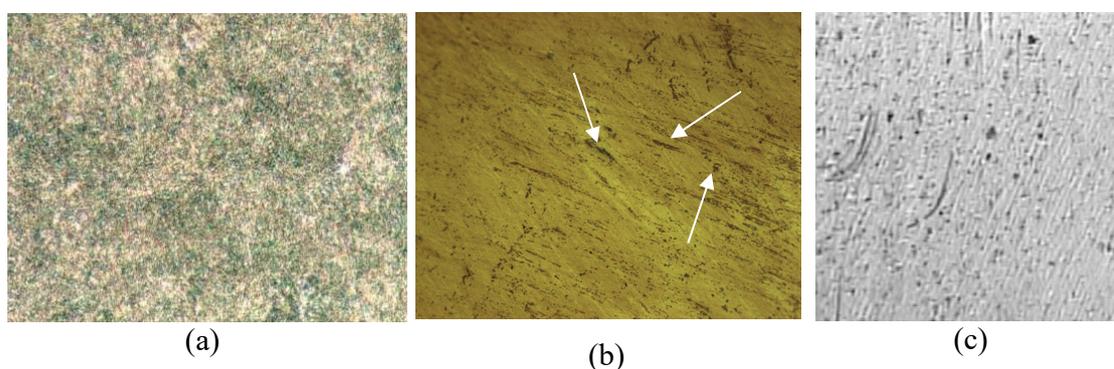


Figura 27 – Micrografias da liga Ti-6Al-7Nb (a) antes do ensaio de potenciometria com aumento de 100x e (b) depois do ensaio com aumento de 200x micrografia da amostra após lavagem e (c) após ultrasonada em água destilada.

A curva de polarização da liga Ti-6Al-5Nb é apresentada na Figura 28. Esta curva apresenta o comportamento desta liga desde o potencial de circuito aberto (-300 mV) até o potencial final de teste (+2000 mV). A potencial de circuito aberto da liga aconteceu por volta de -100 mV com uma densidade de corrente próxima de 10^{-9} A/cm², valores que mostram uma amostra inferior a liga Ti-6Al-7Nb. A partir do potencial de circuito aberto, a densidade de corrente aumenta 10000 vezes sem variação do potencial, o que não é um bom sinal em relação a sua resistência à corrosão. Entretanto, após este aumento da densidade de corrente, houve a formação de um filme passivador de TiO₂ que se mantém resistente por um longo período (de aproximadamente 1500 mV) até 1400 mV, a partir daí o filme se rompe e o material entra na região de transpassivação. Na região de transpassivação a densidade de

corrente aumenta muito em um pequeno intervalo de potencial, o que indica que os pites formados são poucos, porém são pontos grandes. Outro fator que confirma esta afirmação é a densidade de corrente final que ultrapassou o valor de 10^{-4} A/cm².

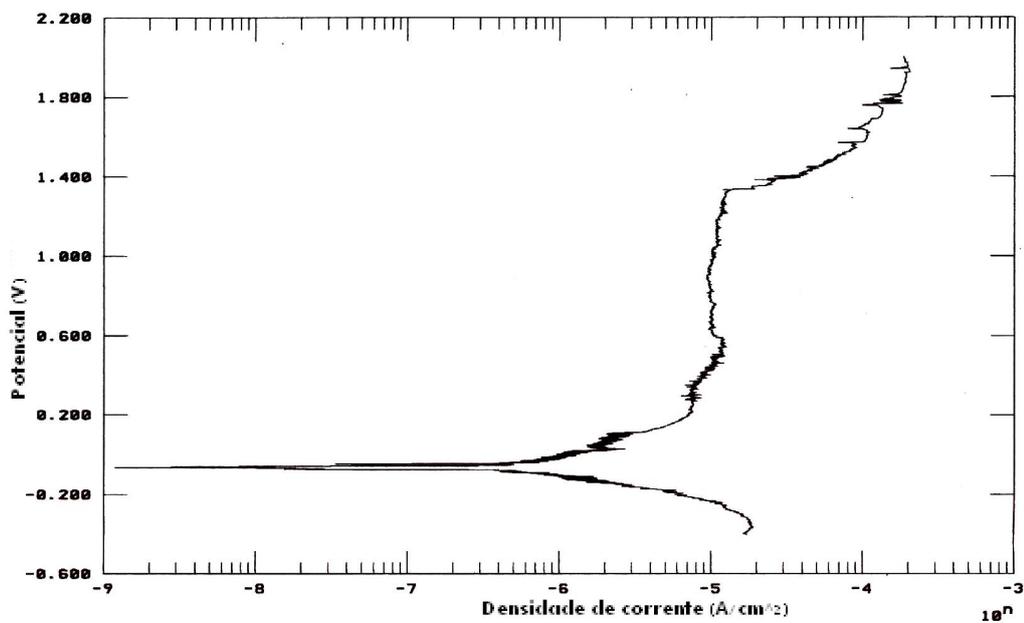


Figura 28 – Curva de Polarização da liga Ti-6Al-5Nb.

Comparando as curvas de polarização das duas ligas, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-5Nb, pode-se dizer que para a segunda liga por apresentar somente uma região de formação de película passivadora, tende a romper a camada passivada mais facilmente do que na primeira amostra, que apresentou várias regiões de passivação. Além disso, a densidade de corrente da segunda liga terminou com um valor dez vezes superior do que a da liga Ti-6Al-7Nb, indicando que a chance de ocorrer corrosão da segunda liga (Ti-6Al-5Nb) é maior. Observando ainda as Figuras 26 e 28, pode-se dizer que nenhuma das duas ligas apresentou regiões de passivação, isto é, não houve um decréscimo na densidade de corrente com o aumento do potencial. A região de transição de pite na liga Ti-6Al-7Nb, apesar de ser maior que a apresentada na liga Ti-6Al-5Nb, ela é menos acentuada, pois a densidade de corrente não cresceu tanto num mesmo intervalo de potencial. Isto

se deve ao fato do maior teor de Nb na liga Ti-6Al-7Nb que aumenta a resistência por pite, Lee *et al.* (2002).

As micrografias da liga Ti-6Al-5Nb antes e depois do ensaio de potenciometria são apresentadas Figura 29. A micrografia desta liga antes do ensaio, Figura 29.(a), não apresentou pontos de corrosão, apenas manchas escuras que são conseqüências do ataque com ácido fluorídrico. A micrografia da liga após o ensaio de potenciometria, Figura 29.(b), apresentou alguns pontos pretos distribuídos na amostra que indicam pontos de corrosão. Estes pontos escuros, indicados na figura por setas, apresentam formas arredondadas e de tamanho pequeno semelhante a pontos de pites.

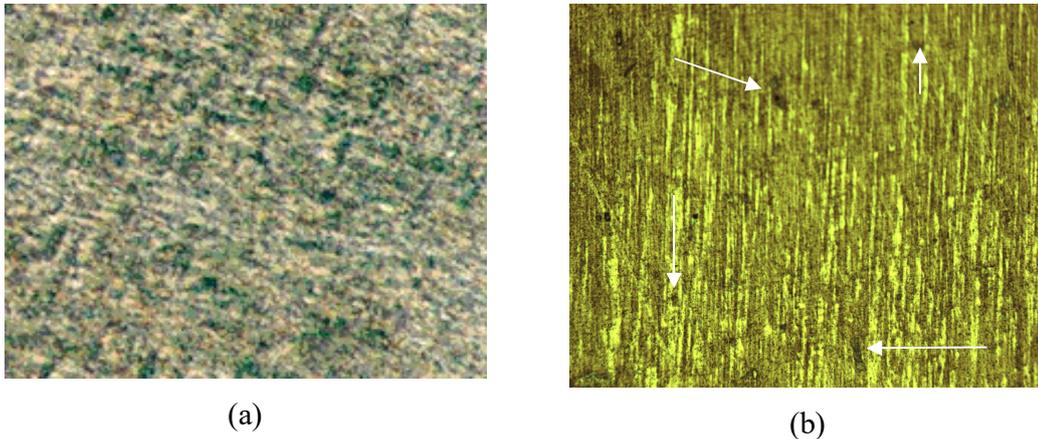


Figura 29 – Micrografias da liga Ti-6Al-5Nb (a) antes do ensaio de potenciometria com aumento de 100x e (b) depois do ensaio com aumento de 200x.

A curva de polarização da liga Ti-6Al-3Nb é apresentada na Figura 30. O intervalo de varredura do potencial foi entre -300 a +2000 mV. A liga Ti-6Al-3Nb apresenta um potencial de circuito aberto semelhante à liga Ti-6Al-5Nb, com a diferença da densidade de corrente 10 vezes menor (10^{-10} A/cm²) e com a formação de um pequeno filme passivador logo após a entrada na região anódica (10^{-8} A/cm² no mesmo potencial de circuito aberto). Após o rompimento deste filme a densidade de corrente aumenta praticamente 1000 vezes e dá um pequeno recuo, indicando uma passivação no material. Depois a densidade de corrente praticamente se estabiliza em

10^{-5} A/cm². A densidade de corrente final (10^{-5} A/cm²), apesar de baixa – menor até mesmo que a da liga Ti-6Al-7Nb – pode não significar ausência de pites na amostra, pois o enorme intervalo da densidade de corrente do circuito aberto até a região de passivação foi de aproximadamente 100000 vezes com uma pequena barreira – pequeno filme passivante de TiO₂ em 10^{-8} A/cm² -, isto pode indicar enormes pontos de pites na superfície da amostra, como pode ser visto na Figura 31.

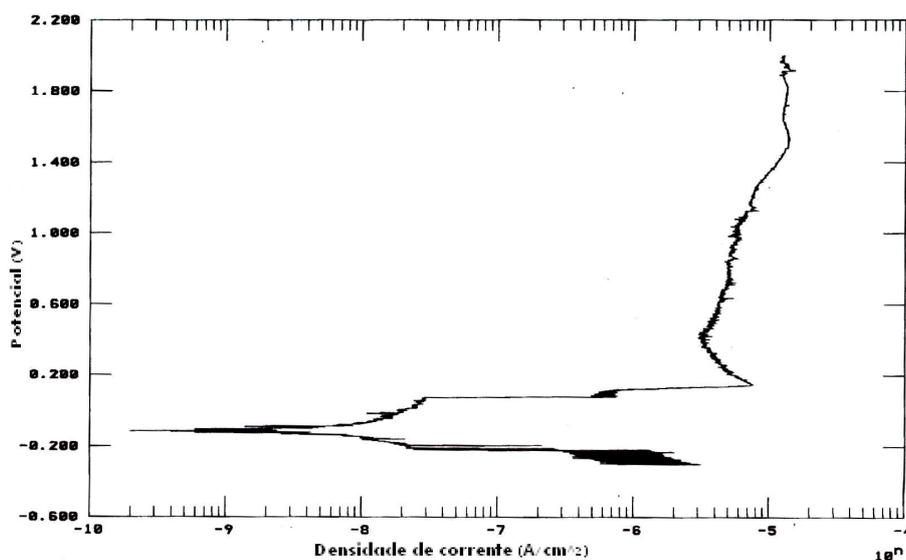


Figura 30 – Curva de Polarização da liga Ti-6Al-3Nb.

A Figura 31 apresenta as micrografias da liga Ti-6Al-3Nb antes, Figura 31.(a) e depois do ensaio de potenciometria, Figura 31.(b). A micrografia da liga Ti-6Al-3Nb antes do ensaio de potenciometria Figura 31.(a) apresenta uma superfície isenta de pontos de corrosão e, como nas micrografias das ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-5Nb antes do ensaio de potenciometria, apresenta uma região da superfície mais esverdeada que foi conseqüência do ataque de ácido fluorídrico. A micrografia da liga Ti-6Al-3Nb depois do ensaio de potenciometria apresenta uma superfície com vários pontos arredondados e escuros distribuídos por toda a superfície, que são pontos de corrosão por pites. Estes pontos de pites são bem uniformes, e de tamanho elevado quando comparado com os pontos apresentados na liga Ti-6Al-3Nb. Na micrografia (b) ainda

se percebe que há formação de novos pontos de pites, mas ainda não tão escuros quando os pites formados. A Figura 31.(c) apresenta a micrografia da liga Ti-6Al-3Nb após o ensaio de potenciometria com aumento de 200x. Nesta figura pode se observar que o ponto escuro é um ponto de pite, pois no seu centro há uma área mais clara, brilhante, característica de um óxido. Além do mais o ponto apresenta um formato de expansão, isto é, de crescimento. Outra observação importante que pode ser feita sobre a Figura 31.(c) é que há pequenos pontos de pites em formação em toda a superfície.

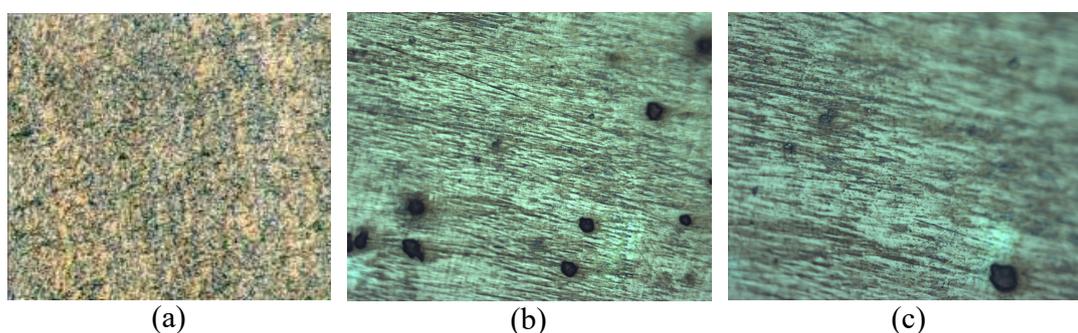


Figura 31 – Micrografias da liga Ti-6Al-3Nb (a) antes, (b) depois do ensaio de potenciometria com aumento de 100x e (c) mesma imagem da anterior, porém com maior aumento (200x).

A curva de polarização da liga Ti-6Al-11Nb é apresentada na Figura 32. O intervalo de varredura do potencial foi entre -300 a +2000 mV. A liga Ti-6Al-11Nb apresenta um potencial de circuito aberto de aproximadamente -250 mV e densidade de corrente próximo de 10^{-13} A/cm², semelhante a liga Ti-6Al-7Nb. Ao entrar na região anódica, a densidade de corrente cresce aproximadamente na ordem de 10^5 de onde há a formação de um pequeno filme passivador instável, pois este não impede o crescimento da corrente anódica. Um filme passivador de TiO₂ estável só é formado em aproximadamente 10^{-8} A/cm² e resiste um intervalo de potencial próximo de 900 mV, atingindo o valor de 1200 mV de onde rompe o filme passivador e entra na região de transpassivação onde há a formação de pontos de pites. A pequena variação na densidade de corrente na região de passivação – filme de passivação estável – indica que há a formação de pequenos pontos de pites, o mesmo fato ocorrido com a liga Ti-

6Al-7Nb (Figura 26), isto mostra uma melhor resistência a corrosão em relação as ligas Ti-6Al-3Nb e Ti-6Al-5Nb, pois uma maior quantidade de pequenos pontos de pites bem distribuídos tem um efeito negativo na amostra muito menor que poucos pontos de pites, porém grandes, cujo efeito destrutivo na amostra é muito maior.

As micrografias da liga Ti-6Al-11Nb antes e depois do ensaio de potenciometria são apresentadas na Figura 33. A micrografia da liga Ti-6Al-11Nb antes do ensaio de potenciometria, Figura 33.(a), apresentou uma superfície sem aspectos de corrosão com algumas regiões escuras devido ao ataque de ácido fluorídrico. A micrografia da liga após o ensaio de potenciometria, Figura 33.(b), também apresentou alguns pontos escuros indicados por setas na figura, indicando a presença de corrosão por pite. Este resultado está de acordo com os resultados da curva de polarização, onde aparece uma região de transição de pite.

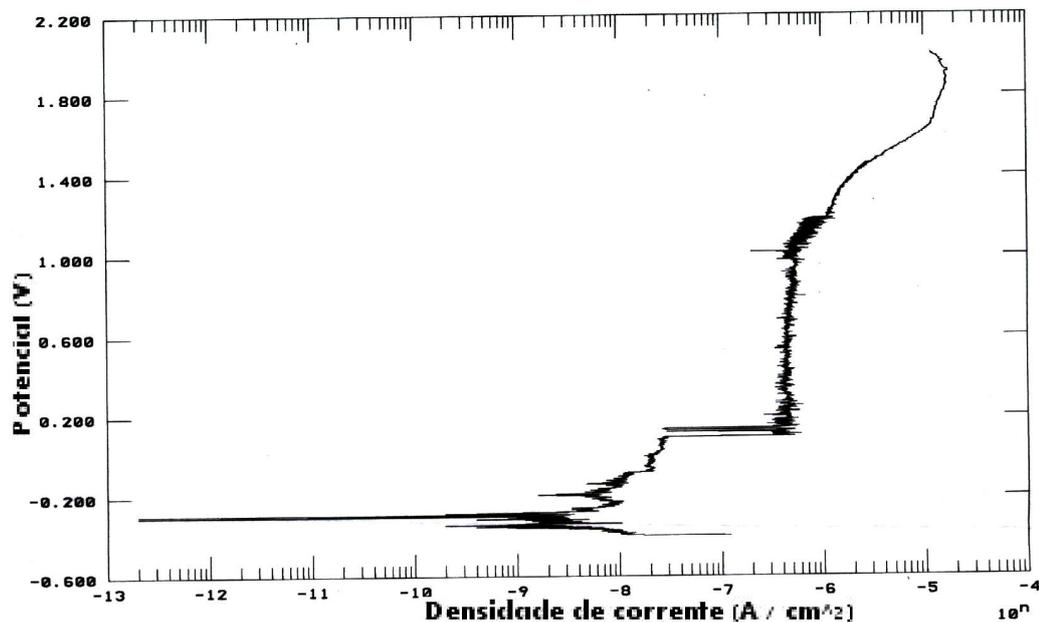


Figura 32 – Curva de Polarização da liga Ti-6Al-11Nb.

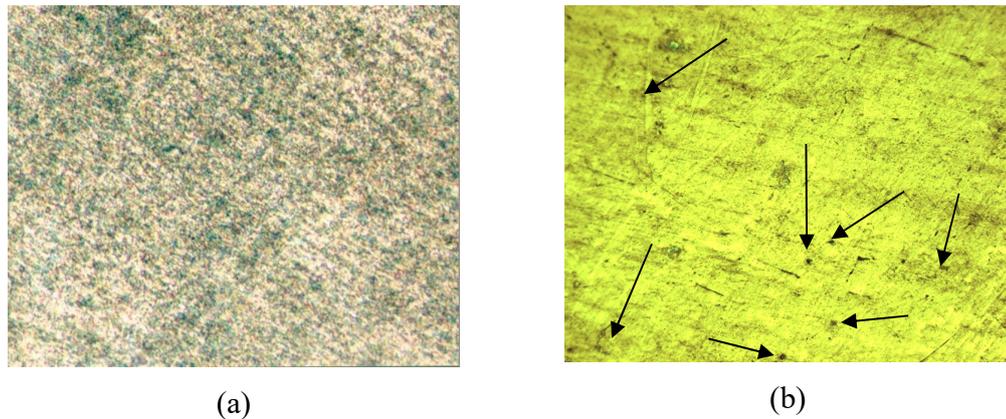


Figura 33 – Micrografias da liga Ti-6Al-11Nb (a) antes do ensaio de potenciometria com aumento de 100x e (b) depois do ensaio de potenciometria com aumento de 200x.

A Figura 34 apresenta a curva de polarização do aço inoxidável F-138. Esta figura descreve o comportamento do aço inoxidável F-138 durante o intervalo de potencial entre -300 a +600 mV. O potencial de circuito aberto da amostra foi de aproximadamente -200 mV, valor um pouco acima dos valores apresentados pelas ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-11Nb e um pouco abaixo dos valores apresentados pelas ligas Ti-6Al-3Nb e Ti-6Al-5Nb. Após o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente cresce muito, aproximadamente 10000 vezes, formando um filme instável de CrO_2 pois não impediu o crescimento da corrente de corrosão e também não resistiu muito tempo, se rompendo ao atingir 400 mV. A partir deste potencial, a amostra entrou na região de transpassivação e a corrente de corrosão cresceu de forma acelerada praticamente com o potencial estabilizado, indicando a formação de enormes pontos de pites. A densidade de corrente ao atingir o valor de aproximadamente $+5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, no final da região de passivação, começa a alternar seus valores, sempre no mesmo intervalo de $+5 \times 10^{-7}$ a $+5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, com a elevação do potencial e isto pode ser causado pela presença de fresta no eletrodo de trabalho. De acordo com Tebecherani (2001) a corrosão por frestas pode ocorrer em cavidades, recessos e outros espaços confinados onde se acumulam agentes corrosivos. Para esta corrosão se atribui uma deficiência de aeração, que não permite a presença de oxigênio suficiente para formar e manter a camada passivadora de dióxido de cromo. O potencial que identificou a possível presença de fresta se deu a

aproximadamente +400 mV e a partir daí o potencial se estabiliza e a densidade de corrente cresce na ordem de 10^{-5} atingindo um valor elevado de 10^{-3} A/cm².

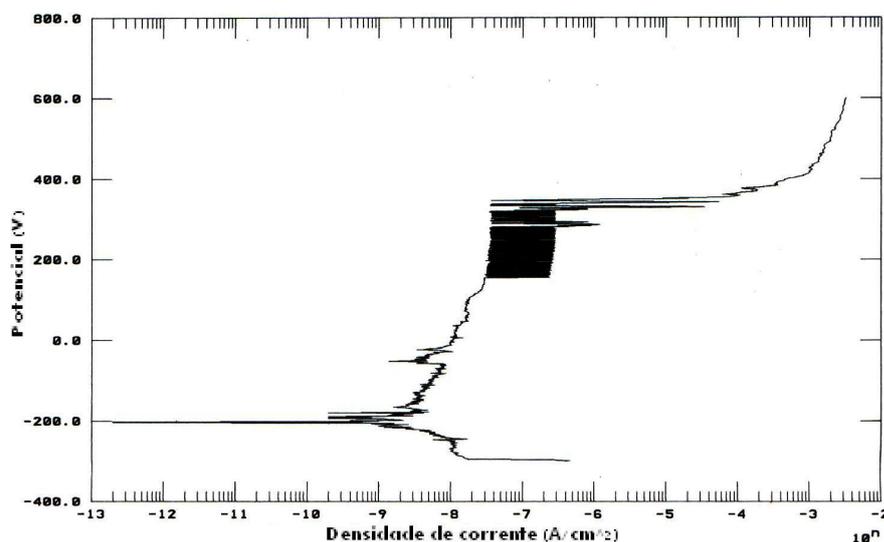


Figura 34 – Curva de Polarização do aço inoxidável F-138.

As micrografias do aço inoxidável F-138 antes e depois do ensaio de potenciometria são apresentadas na Figura 35. A micrografia do aço inoxidável apresentada na Figura 35.(a), antes do ensaio de potenciometria, não apresenta nenhuma região ou pontos de corrosão em sua superfície. A micrografia apenas mostra uma pequena região azulada que foi conseqüência da solução de ataque usada para

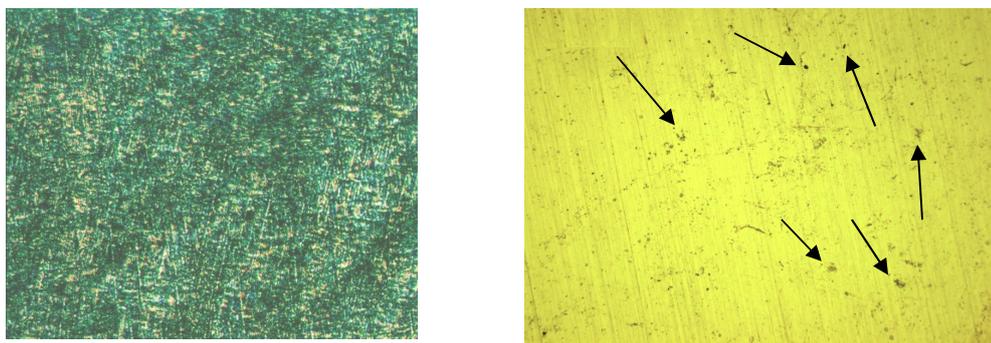


Figura 35 – Micrografias do aço inoxidável F-138 antes do ensaio de potenciometria (a) com aumento de 100x e depois do ensaio (b) com aumento de 200x.

análise via Microscopia Óptica. A micrografia do aço inoxidável F-138, apresentada na Figura 35.(b), depois do ensaio de potenciometria também apresenta pequenos pontos de corrosão (indicados por setas na figura) coincidindo com os resultados da curva de polarização.

A Tabela XII apresenta potencial de corrosão (região de transpassivação) das amostras estudadas e suas respectivas densidades de correntes.

Tabela XII – Potencial de corrosão e densidade de corrente final obtidas pelas curvas de polarização das ligas estudadas.

Ligas	Potencial (mV)	Densidade de corrente (A/cm ²)
Ti-6Al-3Nb	500	10 ⁻⁵
Ti-6Al-5Nb	1400	10 ⁻⁵
Ti-6Al-7Nb	1000	10 ⁻⁶
Ti-6Al-11Nb	1100	10 ⁻⁶
F-138	400	10 ⁻⁷

A Tabela XII mostra alguns dados muito interessantes, como por exemplo, o potencial de transpassivação (final da região de passivação e início da região de transpassivação) da liga Ti-6Al-5Nb é bem maior que as das ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-11Nb respectivamente, entretanto, ao iniciar a região de transpassivação, a densidade de corrente da liga Ti-6Al-5Nb cresce muito rápido, enquanto que a das ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-11Nb praticamente se estabilizam.

Comparando os resultados da liga Ti-6Al-7Nb apresentados na Tabela XII com os resultados para a liga Ti-6Al-4V (10⁰ µA/cm² em HCl 0,1 M e 10² µA/cm² em 4,0 M) obtidos por (Gavanetto *et. al.*, 2001), mostram resultados muito diferentes apesar das propriedades mecânicas e a resistência à corrosão das ligas serem muito semelhantes. Isto se deve ao fato do meio ácido utilizado por (Gavanetto *et. al.*, 2001) ser muito diluído, o que teria um efeito de corrosão muito pequeno nas ligas de titânio, além do

mais, o titânio tem boa resistência ao cloreto. Já em relação ao aço inoxidável F-138, comparou-se os dados apresentados na Tabela XII com os resultados do mesmo aço obtido por (Agostinho *et. al.*, 2001b) em meio solução de Ringer lactado. O aço inoxidável F-138 do trabalho de (Agostinho *et. al.*, 2001b) apresentou um potencial de corrosão de aproximadamente 370 mV, enquanto que o potencial obtido neste presente trabalho foi de 400 mV. Isto mostra que o material apresenta um mesmo comportamento numa mesma solução, no caso houve a diferença em que no trabalho de (Agostinho *et. al.*, 2001b) a solução de Ringer é lactado e a solução de Ringer neste trabalho não é, talvez isto explica a pequena diferença no valor onde a solução lactada diminuiu um pouco mais o valor do potencial e conseqüentemente diminuiu a resistência à corrosão do material.

5.2 Névoa Salina e Perda de Massa

Os resultados dos testes de perda massa do aço inoxidável F-138, das ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-11Nb estão apresentados nas Figuras 36, 37, 38, 39 e 40 respectivamente. A partir do encontro das duas linhas traçadas (produtos de corrosão removidas e metal removido) na curva plotada encontra-se o valor de massa perdida de corrosão (W). Através da equação obtem-se o valor de taxa de corrosão. Os valores de massa perdida de corrosão para as ligas estudadas estão apresentados na Tabela XIII.

$$\text{taxa de corrosão} = \frac{K.W}{A.T.D} \dots\dots\dots(V)$$

onde, K é a constante de conversão de unidades na taxa de corrosão e este valor é igual $8,76 \times 10^4$ para mm/ano, o W é a massa perdida de corrosão em gramas (média dos três ensaios), A é a área exposta em centímetros quadrados, T é o tempo de exposição em horas e o D é a densidade da amostra em g/cm^3 .

Tabela XIII – Massa perdida de corrosão e taxas de corrosão das ligas aço inoxidável F-138, das ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-11Nb.

amostras	massa perdida média(g)	taxa de corrosão (mm/ano)
F 138	0,00036	$4,02 \cdot 10^{-2}$
Ti-6Al-7Nb	0,00055	$3,93 \cdot 10^{-2}$
Ti-6Al-3Nb	0,00049	$3,50 \cdot 10^{-2}$
Ti-6Al-5Nb	0,00050	$3,57 \cdot 10^{-2}$
Ti-6Al-11Nb	0,00054	$3,86 \cdot 10^{-2}$

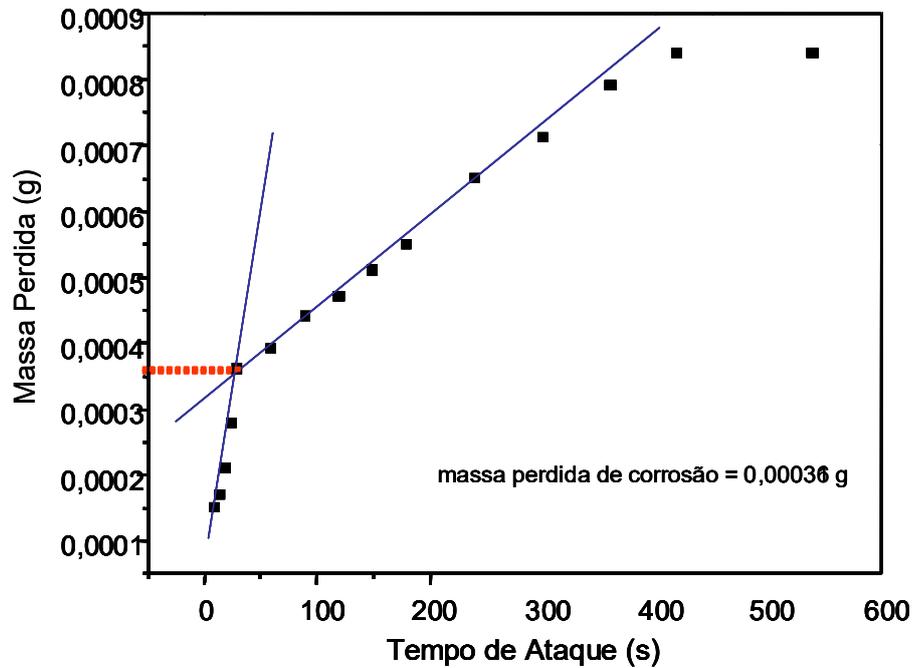


Figura 36 – Variação da massa perdida do aço inoxidável F-138 pelo tempo após ataque de ácido nítrico (HNO_3).

A liga Ti-6Al-3Nb apresentou a menor massa perdida de corrosão média, de aproximadamente 0,00049 g, como pode ser observada na Tabela XIII, que é o menor

valor apresentado entre todas as ligas e conseqüentemente, a taxa de corrosão obtida para esta liga também foi menor, de aproximadamente $3,50 \times 10^{-2}$ mm/ano, conforme apresentada na Tabela XIII. Isto mostra que, entre as ligas de titânio, quanto menor for o valor da massa perdida de corrosão, menor tende a ser a taxa de corrosão, mesmo que outros fatores também sejam levados em consideração como área e a densidade, mas como as ligas de titânio apresentam áreas semelhantes e têm densidades muito próximas, este valor da massa perdida de corrosão passa a ter grande influência no valor da taxa de corrosão obtida.

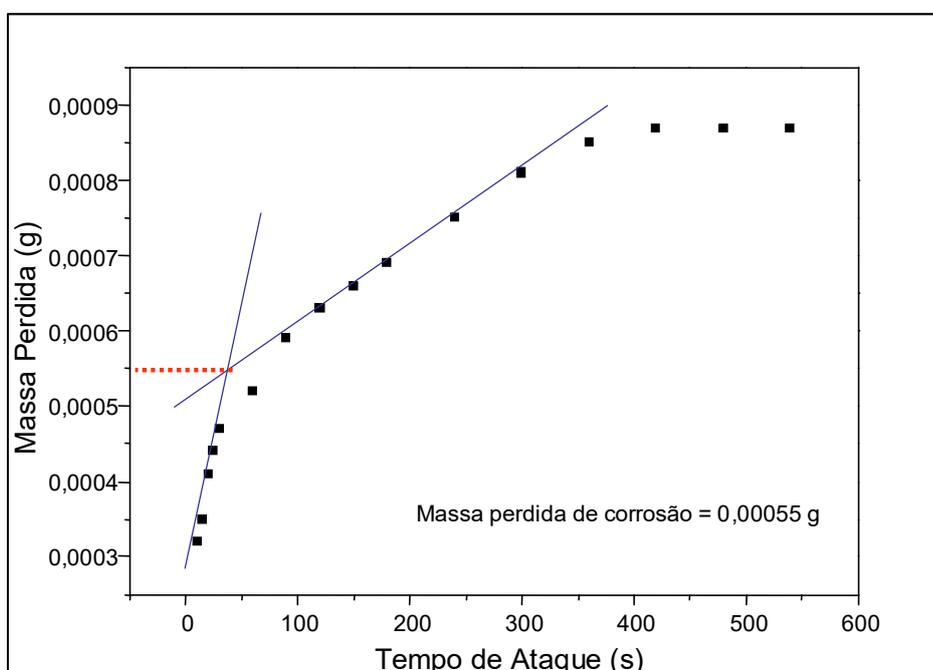


Figura 37 – Variação da massa perdida da liga Ti-6Al-7Nb pelo tempo após ataque de fluoreto de sódio (NaF).

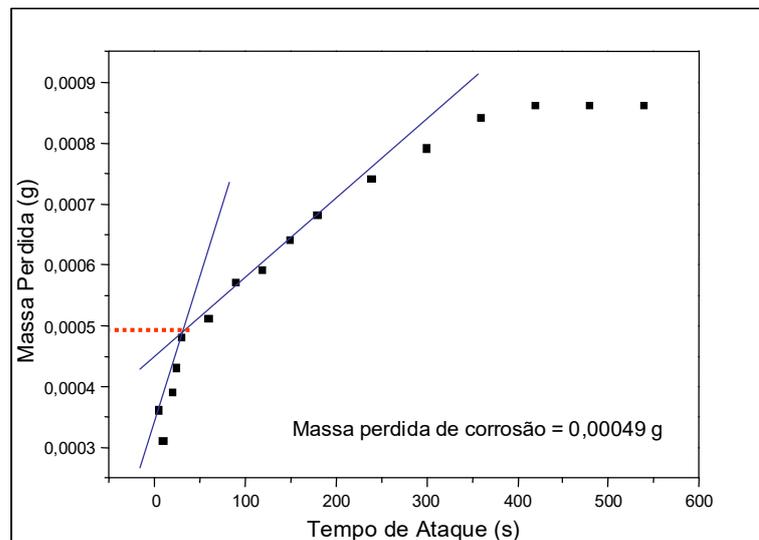


Figura 38 - Variação da massa perdida da liga Ti-6Al-3Nb após ataque de fluoreto de sódio (NaF).

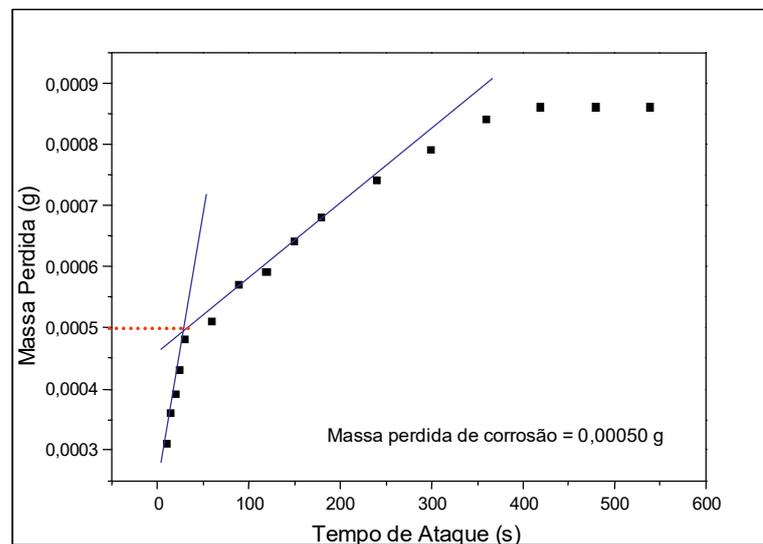


Figura 39 – Variação da massa perdida da liga Ti-6Al-5Nb por tempo após ataque de fluoreto de sódio.

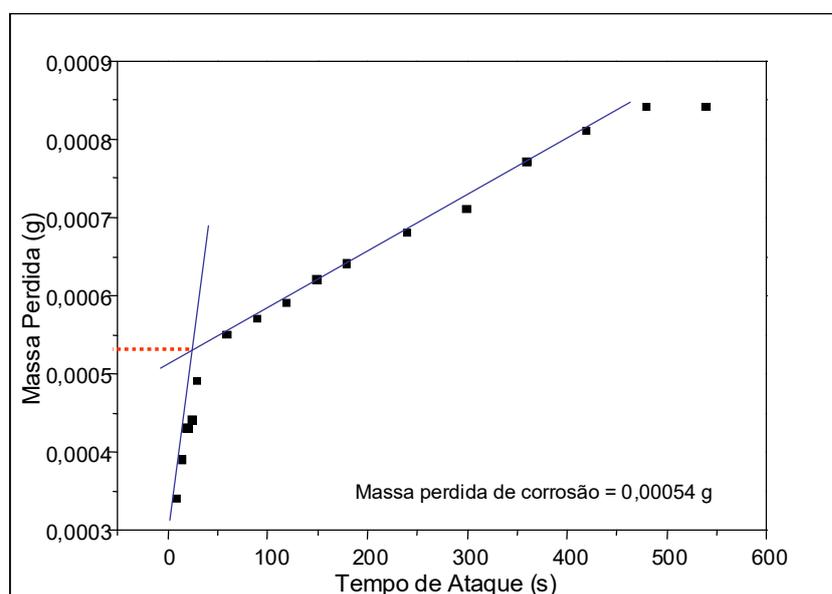


Figura 40 – Variação da massa perdida da liga Ti-6Al-11Nb por tempo após ataque de fluoreto de sódio.

A liga Ti-6Al-5Nb apresentou uma massa residual de aproximadamente 0,00050 g, como pode ser observada na Tabela XIII. Esta massa é a menor, depois da liga Ti-6Al-3Nb, isto se deve talvez ao seu maior teor de nióbio em relação à liga Ti-6Al-3Nb, pois o nióbio aumenta a resistência por pite, (Lee *et al.* 2002), entretanto mais vulnerável superficialmente. A taxa de corrosão obtida para esta liga foi de aproximadamente $3,57 \times 10^{-2}$ mm/ano, como pode ser observada na Tabela XIII. Esta taxa de corrosão, conseqüentemente, foi menor que a obtida pelas ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-11Nb, que foram as duas ligas com melhores resultados em potenciometria. Entretanto vale uma ressalva, a densidade para as ligas de titânio foi praticamente a mesma, entre 4,46 a 4,59, e como o tempo de ataque foi o mesmo, o que diferenciou foi a estabilidade da curva principalmente na região de remoção do metal, onde justamente as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-11Nb, que foram as duas ligas com melhores resultados em potenciometria, demoram um pouco mais para se estabilizarem, o que fez com que elas tivessem um valor um pouco maior massa perdida de corrosão, o que acarretou

numa maior taxa de corrosão, porém as curvas de todas as ligas de titânio tiveram o mesmo comportamento. Isto leva a crer que o nióbio ou outro elemento de liga tenha tido uma grande responsabilidade no resultado final.

A liga Ti-6Al-11Nb apresentou uma massa residual de aproximadamente 0,00054 g, como pode ser observada na Tabela XIII. Esta massa foi muito próxima à obtida pela liga Ti-6Al-7Nb e conseqüentemente, a taxa de corrosão obtida para esta liga também foi próxima, de aproximadamente $3,86 \times 10^{-2}$ mm/ano e $3,93 \times 10^{-2}$ mm/ano para a liga Ti-6Al-7Nb, conforme apresentada na Tabela XIII. O nióbio, como mencionado por Lee *et al.* (2002), tem como objetivo aumentar a resistência ao pite, e na liga Ti-6Al-7Nb talvez ele esteja otimizado, o que lhe garante melhor resultado na potenciometria, entretanto na perda de massa o ataque é mais superficial e isso talvez mostre que o nióbio não consiga proteger a amostra com a mesma eficiência já que neste ensaio a liga Ti-6Al-7Nb obteve o pior resultado (apesar de a diferença ser mínima). Para a potenciometria, o aumento no teor de nióbio (acima de 7%) na liga começa a diminuir sua resistência ao pite, o mesmo efeito acontece quando o teor do mesmo elemento for menor na liga (abaixo de 7%). Isto também explica o melhor rendimento da liga Ti-6Al-5Nb em relação à liga Ti-6Al-3Nb e um rendimento semelhante desta liga em relação à liga Ti-6Al-11Nb, já nos ensaios de névoa salina e perda de massa essa idéia já não faz mais sentido.

A taxa de corrosão obtida para a liga Ti-6Al-7Nb foi menor que a taxa de corrosão do aço inoxidável, apesar de sua massa de corrosão obtida ser bem maior. Isto se deve a maior estabilidade da liga de titânio, sua menor densidade e sua maior resistência à corrosão. O aço inoxidável F-138 obteve a maior taxa de corrosão, entretanto, sua este valor foi muito próximo do obtido pela liga Ti-6Al-7Nb e também pelas demais ligas de titânio, talvez devido ao aço inoxidável ter boa resistência à corrosão em meio salino altamente concentrado como as ligas de titânio, principalmente quando esta corrosão não é concentrada em pontos localizados (pites). Os resultados dos ensaios de névoa salina estão inversos com os resultados de potenciometria, permitindo colocar em

ordem crescente de taxa de corrosão as ligas: Ti-6Al-3Nb>Ti-6Al-5Nb> Ti-6Al-11Nb> Ti-6Al-7Nb>F-138. Se compararmos os resultados de taxa de corrosão das ligas Ti-6Al-3Nb e Ti-6Al-5Nb, verificamos que esses resultados são praticamente os mesmos. No entanto, ao observarmos as curvas de polarização dessas ligas, verifica-se que a liga Ti-6Al-5Nb apresenta uma densidade final de corrente menor que a obtida pela liga Ti-6Al-3Nb e menor também será a sua resistência a corrosão. Isto significa que uma maior densidade de corrente, maior será a possibilidade de rompimento da película passivadora.

A Figura 41 apresenta em um único gráfico os resultados da perda de massa de todas as ligas de titânio, mostrando a evolução da massa perdida pelo tempo de ataque. Como pode ser observada nesta figura, a liga Ti-6Al-11Nb foi a única que a curva de perda de massa apresentou um comportamento diferenciado. Observa-se também que as curvas das ligas Ti-6Al-3Nb e Ti-6Al-5Nb quase se coincidiram, o que explica valores próximos.

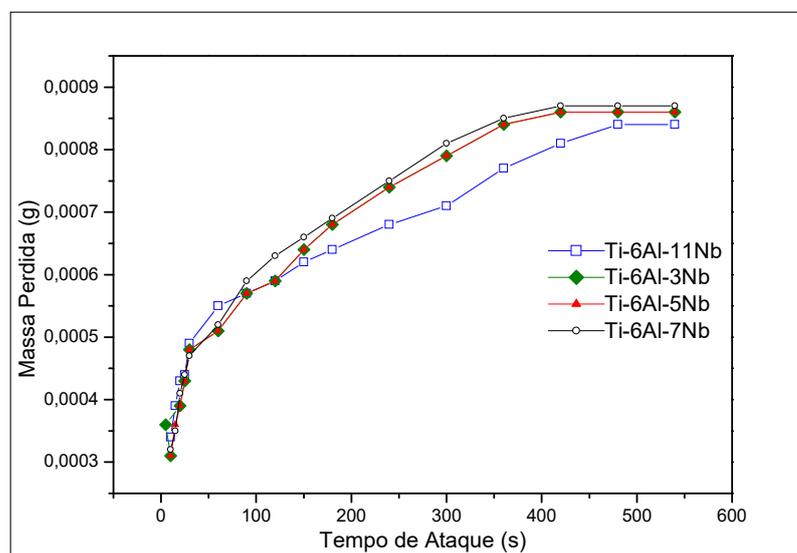


Figura 41 – Resultados de perda de massa das quatro ligas de titânio após o ataque em fluoreto de sódio.

Os gráficos apresentados nas Figuras 36, 37, 38, 39 e 40 não apresentam valores de massa de corrosão semelhantes à da Tabela XIII porque os resultados da Tabela se referem ao valor médio de três ensaios e os dos gráficos se referem apenas ao primeiro ensaio de cada amostra, por isso a liga de Ti-6Al-7Nb apresentou massa de corrosão superior ao da liga Ti-6Al-3Nb, por exemplo.

5.3 Micrografia das Amostras após Perda de Massa

As micrografias das ligas analisadas em névoa salina foram obtidas através da Microscopia Óptica com aumento de 100x e revelaram pontos escuros que indicam ser de corrosão.

A liga Ti-6Al-3Nb foi a que apresentou menor quantidade de pontos, sendo alguns pontos escuros maiores e bastantes dispersos na superfície. Estes pontos são de corrosão por pites, sendo os pontos escuros maiores a corrosão formada e os pontos menores a corrosão em formação. A Figura 42 apresenta a micrografia da liga Ti-6Al-3Nb antes, Figura 42.(a) e depois do teste de névoa salina, Figura 42.(b). Antes do teste de névoa salina a amostra não apresenta pontos de corrosão, apenas uma área mais escura em consequência do ataque na superfície. A micrografia após o teste, Figura 42.(b), nota-se a formação de vários pontos escuros na amostra que podem ser pontos de corrosão por pites.

A Figura 43 apresenta a imagem da micrografia da liga Ti-6Al-5Nb antes, Figura 43.(a) e depois do teste de névoa salina, Figura 43.(b). A micrografia antes, Figura 43.(a), apresentou as mesmas características da liga Ti-6Al-3Nb, isto é, apresentou apenas uma região mais escura em consequência do ataque ácido. A micrografia da liga depois do teste de névoa salina, Figura 43.(b), apresentou uma quantidade de pontos

escuras relativamente alta. Estes pontos são óxidos formados na superfície e apresentam características de pites.

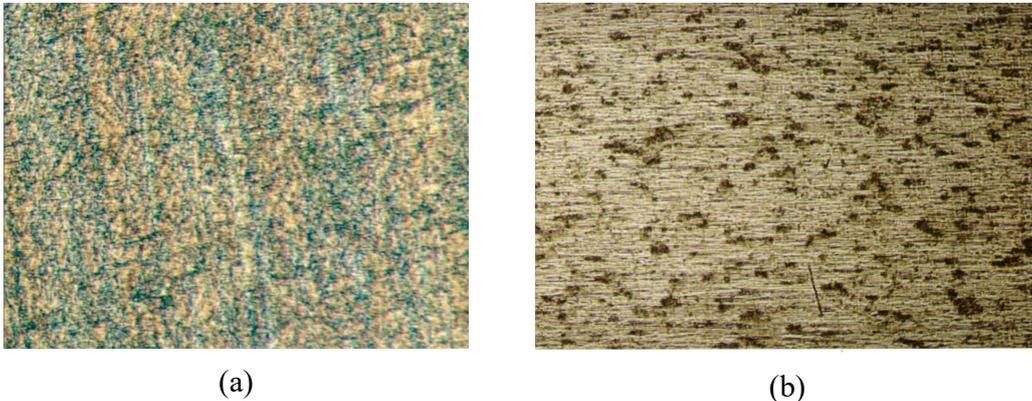


Figura 42 – Micrografias da liga Ti-6Al-3Nb antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x.

A imagem da micrografia da liga Ti-6Al-7Nb é apresentada na Figura 44. A imagem apresenta a micrografia antes, Figura 44.(a) e depois do teste de névoa salina, Figura 44.(b). A micrografia antes do teste, Figura 44.(a) apresentou apenas manchas escuras em consequência do ataque ácido, não apresentando sinais de corrosão. A micrografia da liga depois do teste de névoa salina, Figura 44.(b), apresentou vários pontinhos escuros e muita mancha. As manchas são consequência do forte fluxo da solução salina na amostra e os pontos escuros distribuídos na superfície da amostra são óxidos e tem forma arredondada com característica de pontos de pites. Os pontos maiores são os pites formados e os pontos menores, que estão espalhados por toda a superfície, são pites em formação.

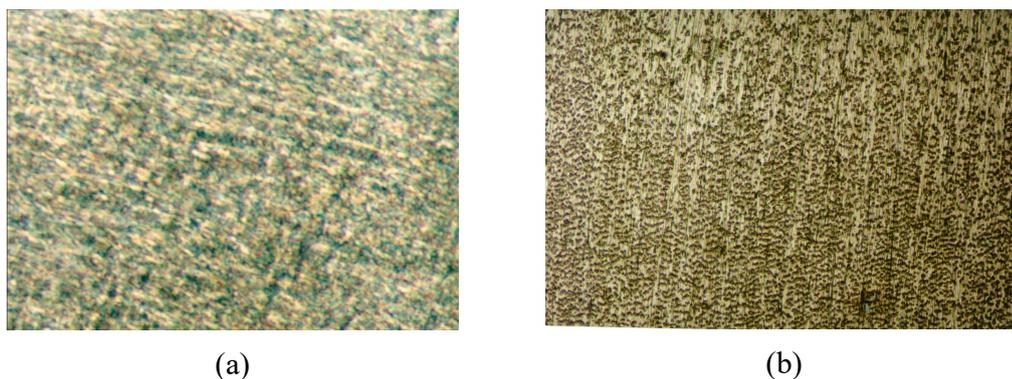


Figura 43 - Micrografias da liga Ti-6Al-5Nb antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x.

As micrografias da liga Ti-6Al-11Nb antes e depois do teste de névoa salina são apresentadas na Figura 45. A micrografia da liga Ti-6Al-11Nb antes do ensaio, Figura 45.(a), não apresenta pontos de corrosão, apenas manchas escuras, como as demais ligas de titânio, em consequência do ataque ácido. A micrografia da liga após o ensaio, Figura 45.(b), teste de névoa salina apresenta muitos pontos escuros que podem ser pontos de pites e também apresentou alguns arranhões, que podem ter ocorrido devido ao choque da solução salina na amostra.

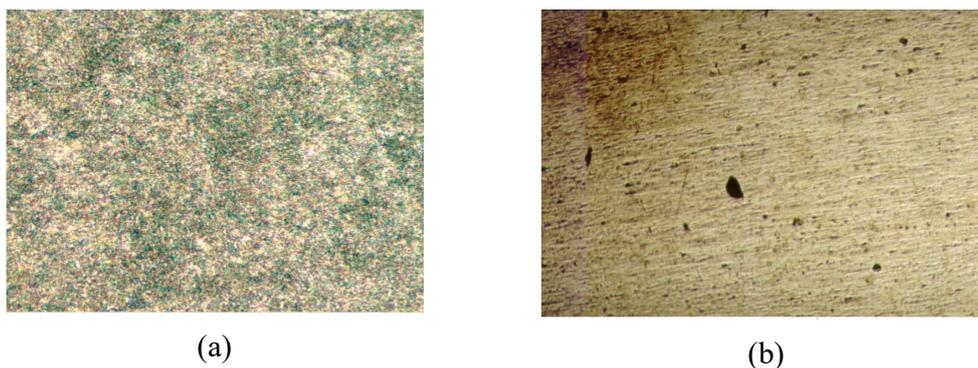


Figura 44 - Micrografias da liga Ti-6Al-7Nb antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x.

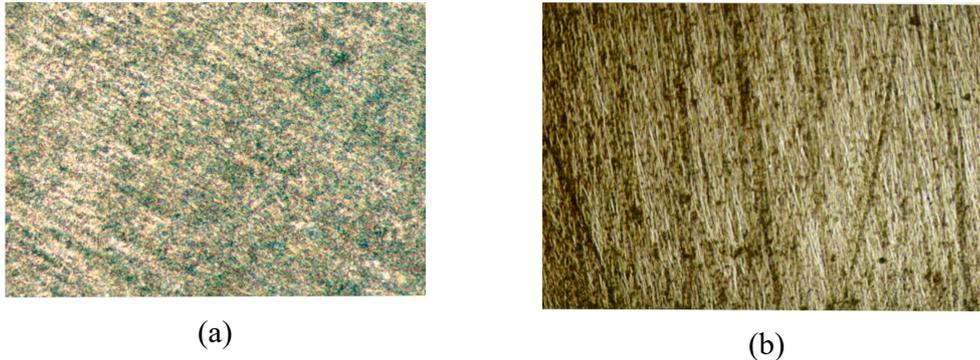


Figura 45 - Micrografias da liga Ti-6Al-11Nb antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x.

A Figura 46 apresenta a micrografia do aço inoxidável F-138 antes, Figura 46.(a) e depois, Figura 46.(b) do teste de névoa salina. A micrografia do aço inoxidável F-138 antes do teste de névoa salina, Figura 46.(a) apresentou algumas regiões azuladas que indicam ser conseqüências do ataque ácido sofrido pela amostra. A micrografia da amostras depois, Figura 46.(b) do teste de névoa salina apresentou um enorme ponto escuro próximo ao centro da superfície e diversos pontinhos distribuídos em toda a superfície. Este enorme ponto escuro é um pite formado e os pontinhos escuros consistem a corrosão no estado inicial.

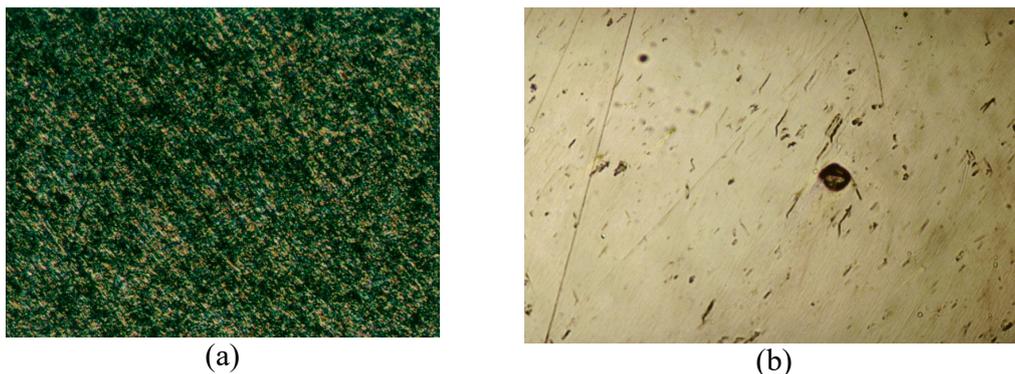


Figura 46 – Micrografias do aço inoxidável F-138 antes (a) e depois (b) do teste de névoa salina e perda de massa, com aumento de 100x.

A micrografia da liga Ti-6Al-3Nb apesar de ter obtido o melhor resultado em perda de massa, esta diferença foi muito pequena, além do mais o comportamento das curvas foram muito parecidas, com isso a liga Ti-6Al-3Nb foi a escolhida para o segundo ensaio eletroquímico de obtenção das curvas de polarização e comprovar a sua boa resistência à corrosão em névoa salina e perda de massa ou se os mesmos ensaios não são capaz de analisar o mesmo.

5.4 Curvas de Polarização da Liga Ti-6Al-3Nb e do Aço Inoxidável F-138 após Ensaio em Câmara de Névoa Salina

As curvas de polarização da liga Ti-6Al-3Nb e do aço inoxidável F-138 estão apresentados nas Figuras 47 e 48, respectivamente.

A liga Ti-6Al-3Nb foi submetida ao ensaio de curva de polarização nas mesmas condições em que outra amostra da mesma liga foi submetida, Figura 30. O ensaio de curva de polarização da liga Ti-6Al-3Nb apresentou uma piora na resistência a corrosão em comparação com a liga analisada somente em potenciometria. O potencial de circuito aberto da liga T-6Al-3Nb é de aproximadamente -240 mV, valor abaixo da liga Ti-6Al-3Nb analisada no primeiro teste, porém, após o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente aumenta, atingindo o valor de 10^{-5} A/cm². A partir daí, forma-se uma película passivadora de TiO₂, entretanto, esta película não é muito resistente, pois a densidade de corrente se mantém crescente, e esta região se confunde com a região de transição de pite. Apesar de ser um crescimento lento, ela atinge uma corrente próxima a 10^{-3} A/cm² ao final do teste, que é uma corrente considerada alta para este tipo de teste e que pode vir a causar corrosão na amostra. A liga Ti-6Al-3Nb do primeiro teste, também apresentou formação da película passivadora 10^{-5} A/cm², porém esta película se mantém resistente por determinado período, Figura 30, não permitindo o aumento da

densidade de corrente. A densidade final de corrente na liga do primeiro teste foi de 10^{-5} A/cm².

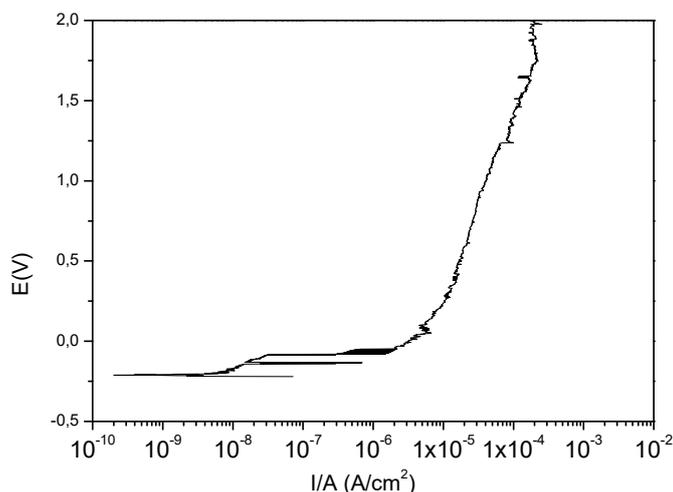


Figura 47 – Curva de Polarização da liga Ti-6Al-3Nb após teste de névoa salina.

O aço inoxidável F-138 apresentou uma melhor resistência à corrosão em relação a amostra do primeiro ensaio de curva de polarização, Figura 34. O aço inoxidável apesar de apresentar um potencial de circuito aberto maior que o do primeiro ensaio, valor de aproximadamente +50 mV, o aumento da densidade de corrente após o potencial de circuito aberto foi pequena, não ultrapassando o valor de 9×10^{-7} A/cm². A partir desta densidade é formada uma película passivadora na amostra de dióxido de cromo que não foi muito resistente. Esta película não impediu o crescimento da densidade de corrente, que ao atingir o potencial de +1200 mV rompe a resistência da película. A densidade de corrente então começa a crescer mais rapidamente, atingindo o valor de aproximadamente 10^{-3} A/cm². A partir desta densidade de corrente, o potencial aumenta, entrando na região de transição de pite. A amostra de aço do primeiro ensaio de potenciometria também apresentou uma densidade final de corrente de aproximadamente 10^{-3} A/cm², porém, o potencial final do teste foi de +600 mV, um potencial bem menor que o apresentado pela amostra do segundo ensaio.

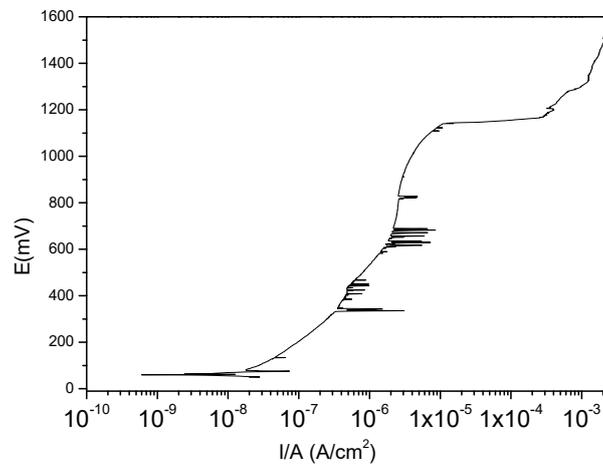


Figura 48 - Curva de Polarização do aço inoxidável F-138 após teste de névoa salina e perda de massa.

5.5 Análise por Técnica de MEV e EDS

A técnica de MEV-EDS foi utilizada para determinar a presença ou não de pontos de corrosão e para fazer uma análise da composição química das amostras. As Figuras 49 e 50 apresentam as imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti-6Al-3Nb e do aço inoxidável F-138 respectivamente, após o segundo ensaio de potenciometria.

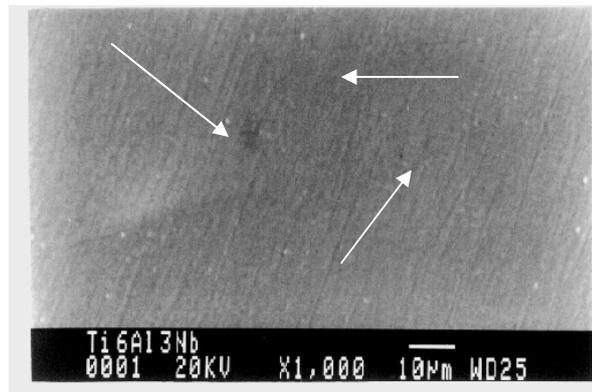


Figura 49 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga Ti-6Al-3Nb com aumento de 1000x.

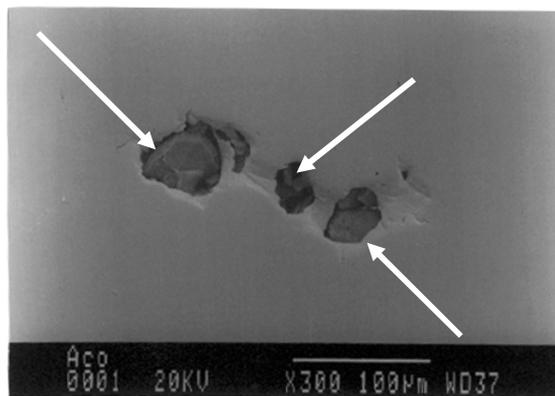


Figura 50 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do aço inoxidável F-138 com aumento de 300x.

A imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti-6Al-3Nb apresenta pequenos pontos de corrosão. Estes pontos de corrosão estão indicados por setas, como podem ser observados na Figura 49. A imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura do aço inoxidável F-138 apresenta pontos de corrosão bem definidos e estão indicados por setas, conforme apresentado na Figura 50. A liga Ti-6Al-3Nb mostrou-se um material mais resistente que o aço inoxidável F-138, pois comparando as imagens obtidas por MEV das Figuras 49 e 50 para a liga Ti-6Al-3Nb e para o aço inoxidável F-138 respectivamente, pode-se verificar que os pontos de corrosão na liga de titânio só

foram observados com um aumento da imagem da amostra de 1000 vezes, enquanto que a imagem dos pontos de corrosão observados na amostra do aço F-138 tiveram aumento de 300 vezes. A corrosão do aço inoxidável F-138 pode ter sido causada pelo acúmulo de vapor d'água na superfície interna da amostra que com o aumento da pressão na amostra explodiu, apresentando estes buracos no material. Os pontos de corrosão na liga Ti-6Al-3Nb podem ser corrosão por pites, entretanto, os pites aparentam estar na fase inicial de crescimento.

O EDS acoplado junto ao MEV foi utilizado para analisar os elementos químicos presentes na amostra e constatar se os pontos apresentados são de corrosão. As Tabelas XIV e XV apresentam a análise do teor dos elementos na liga Ti-6Al-3Nb e no aço inoxidável F-138 pela técnica de EDS, respectivamente.

Tabela XIV – Análise do teor dos elementos químicos na liga Ti-6Al-3Nb pela técnica de EDS

elementos	% Atômico	
	sem corrosão	com corrosão
Al	5,46	5,77
Nb	1,23	1,29
Ti	93,31	92,94

A composição química da liga Ti-6Al-3Nb apresentada na Tabela XIV informa o teor da liga num ponto de sua superfície sem corrosão e num ponto com corrosão, informando a variação atômica (em %) dos elementos da liga. Analisando a liga de titânio verifica-se que o teor de nióbio no ponto de corrosão aumentou em relação ao ponto sem corrosão. Com isto, pode-se dizer que o nióbio atuou na resistência à formação de pontos de corrosão por pites na amostra. Por outro lado, o teor de titânio diminuiu devido a formação de dióxido de titânio no local (pite).

Tabela XV - Análise do teor dos elementos químicos no aço inoxidável F-138 pela técnica de EDS.

elementos	% Atômico	
	sem corrosão	com corrosão
Fe	60,51	0,14
Cr	21,63	0,84
Ni	12,70	0,00
Mn	1,61	0,00
Mg	0,00	1,12
Mo	1,71	0,00
Si	0,92	0,00
Al	0,91	97,90

A composição química do aço inoxidável F-138 é apresentada na Tabela XV. Nesta tabela pode-se observar a diminuição do teor de cromo na região de corrosão em relação a região sem corrosão. Isto significa numa diminuição do teor de cromo, que reagiu com o oxigênio do meio formando dióxido de cromo (CrO_2) indicando que nessa região houve formação de pontos de corrosão. Outro fato que comprova que nesse ponto houve corrosão é a ausência de níquel na região (12,70% na região sem inclusão). A presença do níquel no material aumenta a resistência à corrosão de uma maneira geral, (Tebecherani, 2001), e sua ausência deixa o material desprotegido contra a corrosão. Além do mais, o molibdênio, que é responsável pela resistência à corrosão por via úmida também está ausente na região de corrosão (1,71% na região sem corrosão), o que comprova que este ponto analisado é de corrosão por pite (corrosão localizada).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

6.1 - Conclusões

- A liga Ti-6Al-7Nb apresentou a formação do filme passivador logo após a inversão de polarização, o que retardou o crescimento da densidade de corrente e conseqüentemente também retardou a formação de pequenos pontos de corrosão.
- O filme passivador formado na liga Ti-6Al-7Nb apresentou a vantagem, em relação ao filme formado nas outras ligas, em ter resistido por um intervalo de potencial maior. Quando o filme era rompido pela densidade de corrente, outro filme passivador era formado e o aumento desta densidade de corrente era interrompido.
- A sucessiva formação do filme passivador impediu que a densidade de corrente atingisse um alto potencial na região de transição de pite, o que aumentaria a possibilidade de formação de pite.
- A liga Ti-6Al-7Nb apresentou a maior taxa de corrosão, de $3,93 \times 10^{-2}$ mm/ano, enquanto que a liga Ti-6Al-3Nb apresentou a menor taxa de corrosão, $3,50 \times 10^{-2}$ mm/ano. Este valor encontrado para a liga Ti-6Al-3Nb foi um pouco menor que a taxa de corrosão do aço inoxidável, que foi de $4,02 \times 10^{-2}$ mm/ano. Entre as ligas estudadas o aço inoxidável foi apresentou a maior taxa de corrosão.
- O percentual de 7% de nióbio (Ti-6Al-7Nb) impede que a liga sofra corrosão. Comparando as amostras de liga de titânio, a liga Ti-6Al-7Nb quando submetida ao ensaio de névoa salina apresentou pontos de corrosão por pites e estes eram poucos e pequenos.

- Entre as três novas ligas de titânio estudadas neste trabalho, a liga Ti-6Al-11Nb foi a liga à apresentar as melhores condições de ser utilizada como biomaterial, devido a sua boa resistência à corrosão no teste de potenciometria através das curvas de polarização potenciodinâmicas como nos ensaios de névoa salina, apesar de ter o resultado, nesse ensaio, um pouco inferior as ligas Ti-6Al-3Nb e Ti-6Al-5Nb.
- A liga Ti-6Al-5Nb apesar de ter obtido um bom resultado no ensaio de névoa salina, tendo uma taxa de corrosão melhor que o da liga Ti-6Al-7Nb, não apresentou uma boa resistência em potenciometria, apresentando muitos pontos de pites espalhados por toda a superfície, ao contrário da liga Ti-6Al-11Nb que apresentou poucos e pequenos pontos de pites.
- Entre as ligas estudadas a ordem crescente de resistência à corrosão em potenciometria foi:
Ti-6Al-7Nb > Ti-6Al-11Nb > Ti-6Al-5Nb > Ti-6Al-3Nb > aço inoxidável F-138.
- Entre as ligas estudadas a ordem crescente de resistência à corrosão em névoa salina e perda de massa foi:
Ti-6Al-3Nb > Ti-6Al-5Nb > Ti-6Al-11Nb > Ti-6Al-7Nb > aço inoxidável F-138, oposto ao resultado obtido para os teste de curvas de polarização, exceto para o aço inoxidável F-138.

6.2 - Trabalhos Futuros

- Estudar outras ligas de titânio, como exemplo, ligas de titânio com maior concentração de nióbio e também novas ligas de aço inoxidável e analisar a resistência a corrosão nesses ambientes.
- Analisar o efeito dos íons fluoretos na resistência a corrosão das ligas estudadas neste trabalho. Reduzindo o pH para avaliar se capacidade de resistência à corrosão do titânio não é afetada.
- Estudo em Potenciometria, com as ligas deste trabalho, em solução de Ringer com pH's menores (6,00, 5,50 e 5,00) onde a concentração de íons cloretos estacionários é maior e conseqüentemente diminui a resistência a corrosão das ligas.
- Usar a técnica de Microscopia de Força Atômica para estudar a resistência a corrosão *in situ*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H. F. G.; CORREIA, A. N.; SOBRAL, A. V. C. **Estudo da ocorrência da corrosão em aços inoxidáveis AISI 316L e 444 utilizados na indústria petroquímica.** [S.l.: s.n.], 2001.

AGOSTINHO, S. M. L et al. **Estudo da corrosão por pites dos aços inoxidáveis aplicado em implantes ortopédicos em meio de solução ringer lactado.** [S.l.: s.n.], 2001.

_____. **Estudo comparativo e caracterização eletroquímica de ligas especiais de aços inoxidáveis aplicados em implantes ortopédicos.** [S.l.: s.n.], 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM B117:** standard recommended practice for operating salt spray (Fog) apparatus. Philadelphia, 1990.

_____. **ASTM G1 :** standard recommended practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens. Philadelphia, 1972.

CHAVES, Ricardo Risso. **Obtenção e caracterização de ligas de Ti-A1-Nb para usos em implantes ortopédicos.** [S.l.: s.n.], 2001.

GALVANETTO, E at al. **Corrosion resistance properties of plasma nitrated Ti-6Al-4V alloy in hydrochloric acid solutions.** Florença : Elsevier, 2002.

GONZÁLES, J.E.G., MIRZA-ROSCA, J.C. **Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications.** Tafira, Spain, 1999.

GUASTALDI, A. C.; CAPELA, J. M. V.; RAMIRES, I. **Estudo eletroquímico do titânio e ligas à base de titânio empregados como biomateriais em meio de NaCl.** Araraquara : UNESP, 2001.

HAHL, J.; TAYA, M.; SAITO, M. **Optimization of mass-produced trans-tibial prosthesis made of pultruded fiber reinforced plastics.** Materials Science and Engineering, [S.l.], A 285, p. 91-98, 2000.

HEIDE, N.; SCHULTZE, J. W. **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.**, [S.l.], B80, p. 467-471, 1993.

HENRIQUES, V. A. R.; BELLINATI, C. E.; SILVA, C. R. M. Production of Ti-6%Al-7% Nb alloy by powder metallurgy (P/M). **Journal of Materials Processing Technology**, [S.l.], 118, p. 212-215, 2001.

KAHN, M.A., WILLIAMS, R.L., WILLIAMS, D.F. **In vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment**. Liverpool, UK, 1996.

KATO, H et al. Titanium metals form direct bonding to bone after alkali and heat treatments. **Biomaterials**, [S.l.], 22, p. 2525-2533, 2001.

KLEIN, A. N.; FREDEL, M. C.; WENDHAUSEN, P. A. P. **Novos materiais : realidade e tendências de desenvolvimento**. [S.l.: s.n.], 2001.

LA CROIX, Sérgio Pietro. Polarização anódica em saliva artificial. **ABORJ**, Rio de Janeiro, nov. 1998.

LEE, J et al. **Corrosion behavior of TiAl-11 at.% Nb intermetallics**. [S.l.] : Elsevier, 2002.

MEINERT, K.; WOLF, G. K. Corrosion studies of stainless steel 316L, modified by ion beam techniques, under simulated physiological conditions. **Surface and coating technology**, [S.l.], 98, p. 1148-1156, 1998.

NEERAJ, T.; MILLS, M. J. **Short-range order (SRO) and its effect on the primary creep behavior of a Ti-6wt.%Al alloy**. Ohio : Elsevier, 2001.

NEVILLE, A.; McDOUGALL, B. A. B. **Erosion-and-cavitation-corrosion of titanium and its alloys**. Edimburgo : Elsevier, 2001.

NIINOMI, M., KURODA, D., FUKUNAGA, K., MORINAGA, M., KATO, Y. YASHIRO, T., SUZUKI, A. **Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys**. Toyohashi, Japan, Elsevier, 1999.

- NISHIGUCHI, S et al. Titanium metals form directed bonding to bone after alkali and heat treatments. **Biomaterials**, [s.l.], 22, p. 2525-2533, 2001.
- PICU, R. C.; MAJORELL, A. Mechanical behavior of Ti-6AL-4V at high and moderate temperatures - Part II : constitutive modeling. **Material Science and Engineering**, [S.l.], A326, p. 306-316, 2000.
- REIDER, M. A.; GOMES, J. A. C. P. **Avaliação preliminar de indicadores de corrosão localizada em aços inoxidáveis austeníticos**. [S.l.: s.n.], 2001.
- RIGO, E. C. S et al. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, [S.l.], v.15, n.1-2, p. 21-29, jan./ago. 1999.
- SCHMIDT, M.; AZAMBUJA, D. S. **Efeito do íon fluoreto na passivação da liga Ti-6Al-4V em Soro Ringer Lactado**. [S.l.: s.n.], 2001.
- SOBRAL, A. V. C.; L. NETO, P. **Estudo da ocorrência de sensibilização em aços inoxidáveis austeníticos AISI 321 utilizando técnicas eletroquímicas**. [S.l.: s.n.], 2001.
- TEBECHERANI, Ciro de Toledo Piza. **Aços inoxidáveis**. Disponível em : <http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/Artigo_para_pipesystem_sobre_inox1.pdf> Acesso em : 10 jun. 2003.
- TETER, D. F.; ROBERTSON, I. M.; BIRNBAUM, H. K. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of β -Titanium. **ACTA mater**, 49, p. 4313-4323, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (apud):

Adaptado do *Welding Journal* Vol.66 n°2 página 51, fevereiro 1987, In: Estudo de aderência de camadas de aço inoxidável AISI 316 L produzidas pela metalurgia do pó aplicado em biomateriais, Ndiaye, D., 2001.

Bannon *et al.* (1983) *apud* Chaves *et al.* (2001). Bannon, B.P., Mild, E.E. Titanium Alloys for Biomedical Application : An Overview in : Obtenção e Caracterização de Ligas de Ti-Al-Nb para Usos em Implantes Ortopédicos, Chaves, R.R. 2001.

Bernick *et al.* (1989) *apud* Garcia Júnior *et al.* (2001). Bernick, S. et al “Cellular events associated with the induction of bone by demineralized bone. **J Orthop Res**, v.7, p.1-11, 1989, In : Utilização de Implante Homógeno de Matriz Óssea, na Reconstrução do Assoalho Orbitário. Análise Histomorfológica em Ratos.

Bomberger *et al.* (1985) *apud* Chaves *et al.* (2001). Bomberger, H.B., Froes, F.H, Morton, P.H. Titanium – A Historical Perspective, In : Obtenção e Caracterização de Ligas de Ti-Al-Nb para Usos em Implantes Ortopédicos, Chaves, R.R. 2001.

Lopez *et. al.* (1993) *apud* Chaves *et. al.* (2001). Lopez, G.D. Biodeterioro y Corrosion de Implantes y Protesis Metalicos, In : Obtenção e Caracterização de Ligas de Ti-Al-Nb para Usos em Implantes Ortopédicos, Chaves, R.R. 2001.

BIBLIOGRAFIAS:

Black e Hastings (1998) Black, Jonathan and Hastings, Garth “Handbook of Biomaterial Properties. Editora Chapman & Hall, 1º edição, 1998, Londres, Inglaterra.

Gentil (2003) Gentil, Vicente “Corrosão” 4º edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003, Rio de Janeiro.

Fontana (1978) Fontana, Mars G., Greene, Norbert D. “Corrosion Engineering” 2º edition, International Student Edition, McGraw Hill Kogakusha, Ltd, 1978.

Panossian (1993) Panossian, Zehbour “Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas” 1º edição, IPT editora, Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São Paulo, Brasil, 1993.

Skoog *et al.* (1998) Skoog, Douglas A., Holler, F. James, Nieman, Timothy A. Princípios da Análise Instrumental, 5º edição, 1998, Artmed Editora S.A. São Paulo, Brasil.

Vallet-Regí (1997) Vallet-Regí, M. “Introduction to the World of Biomaterials”, Anal. Quim. Int. Ed., v. 93, p. S6 – S14.

Williams (1997) Williams D.F. “Definitions in Biomaterials”, In: Progress in Biomaterials Engineering [Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials]; Ed.: D.F. Williams. Amsterdam: Elsevier. v.4, chap. 6, p. 49-59.

Wolyneç (2002) Wolyneç, Stephan “Técnicas Eletroquímicas em Corrosão”
1º edição, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2002.