

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA POR Kenji Kawakami  
E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 29/07/1992

M. Ballistreri  
ORIENTADOR

"Estudo da Corrosão do Ti-6Al-4V, com e sem  
Depósito de  $TiO_2$ , em Solução de Hanks.  
Através de Técnicas Eletroquímicas."

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Dissertação de: Mestrado

Título: "Estudo da Corrosão do Ti-6Al-4V, com e sem  
Depósito de  $TiO_2$ , em Solução de Hanks,  
Através de Técnicas Eletroquímicas."

Autor: Kenji Kawakami

Orientador: Profa. Dra. Margarita Ballester F. Santos

Aprovado por

*Ballester*

Profa. Dra. Margarita B. F. Santos, Presidente

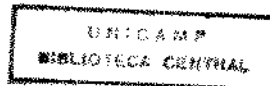
*Célia Marina de Alvarenga Freire*

Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

*Elisabete Jorge Pessine*

Profa. Dra. Elisabete Jorge Pessine

Campinas, 29 de julho 1992



Agradecimentos:

- Especialmente à profa. Margarita Ballester F. Santos não só pela orientação, mas também pela atenção e apoio durante o curso.
- À profa. Célia Marina de Alvarenga Freire, pela utilização do Lab. de Trat. de Superfícies.
- Ao prof. Rodnei Bertazzoli pelas sugestões iniciais.
- À Sra. Cláudia C. Aoki, pelos trabalhos de laboratório.
- À Sra. Rita Helena Buso Jacon, pelos ensaios de microscopia.
- À Ao Sr. Laerte Struziatto e ao Sr. José Luiz Lisboa, pela confecção dos corpos de prova.
- À Cascadura S.A., pela preparação das amostras depositadas.
- Ao CNPq e à Fapesp, pelo apoio financeiro.
- Aos amigos do Departamento de Eng. de Materiais e do Laboratório de Tratamentos de Superfícies, pela amizade e incentivo.

## RESUMO

As ligas de titânio têm substituído os aços inoxidáveis em aplicações como biomaterial, devido à alta resistência à corrosão e à biocompatibilidade. Uma deficiência do titânio é a sua baixa resistência à abrasão.

Neste trabalho a liga Ti-6Al-4V foi analisada com e sem depósito de  $\text{TiO}_2$ , que foi utilizado como uma tentativa de melhorar a resistência ao desgaste por abrasão. O aço inoxidável AISI 304 foi utilizado como material para comparação.

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: Varredura Linear, Polarização Linear e Extrapolação de Tafel.

Os resultados mostraram que a liga de titânio com e sem depósito de  $\text{TiO}_2$  têm maior resistência à corrosão que o aço AISI 304. Em geral, o Ti-6Al-4V sem depósito apresentou resultados de resistência à corrosão pouco superior aos resultados da liga com depósito.

## ABSTRACT

Titanium alloys have been substituting stainless steel in the applications as biomaterials, due to their high corrosion resistance and biocompatibility. One deficiency of titanium alloys is their abrasion resistance.

In this work the Ti-6Al-4V alloy is analysed with and without  $\text{TiO}_2$  deposit that is used as a trial coating in order to improve its abrasion resistance. The stainless steel AISI 304 is used as a comparative material.

The corrosion resistance is evaluated using the following electrochemical technics: Potentiodynamic Polarization, Linear Polarization and Tafel Extrapolation.

The results show that the titanium alloy with and without  $\text{TiO}_2$  is more corrosion resistant than stainless steel AISI 304. In general, Ti-6Al-4V without  $\text{TiO}_2$  deposit presents better corrosion resistance results than the alloy with deposit.

## ÍNDICE

1 - Introdução	1
2 - Características do Titânio e suas Ligas	2
2.1 - Introdução	2
2.2 - Propriedades Físicas e Mecânicas	4
Densidade	5
Expansão Térmica	5
Permeabilidade Magnética	5
Propriedades de Resistência Mecânica	6
2.3 - Resistência à Corrosão	8
Natureza do Filme Passivo	14
2.4 - A Biocompatibilidade do Titânio	16
Interface Tecido-Implante	17
Interface Osso-Titânio	18
Implantes Ortopédicos	18
3 - Métodos Eletroquímicos de Análise de Corrosão	20
3.1 - Introdução	20
3.2 - Curvas de Polarização	21

3.3 - Método de Polarização Linear	22
Equação Geral	22
Casos em que a Equação de Stern e Geary não é Válida	26
3.4 - Método da Extrapolação de Tafel	27
3.5 - Taxa de Corrosão	29
4 - Materiais e Equipamentos	30
4.1 - Materiais	30
4.2 - Potenciostato	31
4.3 - Célula Eletroquímica	32
4.4 - Eletrodo de Referência	32
4.5 - Contra-Eletrodo	32
4.6 - Eletrodos de Trabalho	34
5 - Procedimento Experimental	35
5.1 - Metalografia	35
5.2 - Ensaio de Microanálise	36
5.3 - Determinação da Proporção das Fases	36
5.4 - Ensaio de Dureza	36

5.5 - Ensaio de Espessura	37
5.6 - Ensaios Eletroquímicos	37
Preparação da Superfície	37
Decapagem do Contra-Eletrodo	38
Preparação da Solução Biológica	38
Deaeração	40
5.7 - Técnicas eletroquímica	40
Velocidades de Varredura de Potencial	41
Temperatura	41
Sistema Eletroquímico de Ensaio	42
6 - Resultados	43
6.1 - Metalografia	43
6.2 - Microanálise	44
6.3 - Proporção das Fases	45
6.4 - Composição da Liga	45
6.5 - Dureza do Ti-6Al-4V e do $TiO_2$	46
6.6 - Espessura do Depósito de $TiO_2$	46
6.7 - Ensaios Eletroquímicos	46



7 - Comentários e Discussões	63
Ti-6Al-4V sem Depósito	64
Ti-6Al-4V com Depósito	65
Aço Inoxidável AISI 304	66
Curvas de Extrapolação de Tafel	67
8 - Conclusões	67
Bibliografia	70
Índice de figuras	74
Índice de tabelas	79

ESTUDO DA CORROSÃO DO Ti-6Al-4V, COM E SEM DEPÓSITO DE  $\text{TiO}_2$ ,  
EM SOLUÇÃO DE HANKS, ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

1 - INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis, convencionais ou especialmente preparados para a aplicação como biomaterial, vêm substituindo a platina em implantes devido, principalmente, ao custo elevado da platina.

Os aços inoxidáveis, porém, têm-se mostrado um biomaterial ainda não definitivo uma vez que alguns de seus produtos de corrosão não são inertes ao meio biológico. Sabe-se, por exemplo, que o cromo é um elemento que provoca alergias. As próteses de aços inoxidáveis, quando implantados em adultos jovens podem requerer uma ou até duas substituições no decorrer da vida do paciente, o que aumenta os riscos devido às cirurgias.

O uso do titânio e suas ligas, como biomaterial, iniciou-se na década de 50 e, hoje, é largamente utilizado em substituição aos implantes de aços inoxidáveis devido às suas excelentes propriedades mecânicas associado a uma resistência à corrosão superior e tendo produtos de corrosão inertes.[1,2,3] além disso, a sua densidade é por volta de 60% da densidade dos aços.[1,4]

A biocompatibilidade de um material implantado pode ser avaliada através da camada fibrosa, que se forma entre o implante e o tecido orgânico. O tecido fibroso é uma resposta do organismo ante a presença de um corpo estranho, envolvendo-o e dificultando o ancoramento do implante.[5]

Uma camada fibrosa mais espessa representa uma maior agressividade do material do implante sobre o organismo em que o mesmo foi implantado.

Os objetivos deste trabalho são:

- Obtenção das curvas de polarização anódica do Ti-6Al-4V, com e sem depósito de  $\text{TiO}_2$  e do aço inoxidável AISI 304, em solução de Hanks.
- Verificação da influência da velocidade de varredura do potencial nos resultados de polarização.
- Verificação da influência da temperatura, nos ensaios de polarização.

As técnicas empregadas foram a Varredura Linear, Polarização Linear e a Extrapolação de Tafel.

## 2 - CARACTERÍSTICAS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

### 2.1 - INTRODUÇÃO

O titânio c. p. é, na verdade, uma liga de titânio e oxigênio. Pela Norma Britânica, para uso cirúrgico, o oxigênio contido deve ser de no máximo 0,5 %, em peso.

A figura 1 mostra o diagrama de fase binário do titânio e oxigênio. O oxigênio aparece em solução, tendo alta solubilidade, em estruturas hexagonais compactas de fase  $\alpha$ ,

que é o caso do titânio c. p. [3]

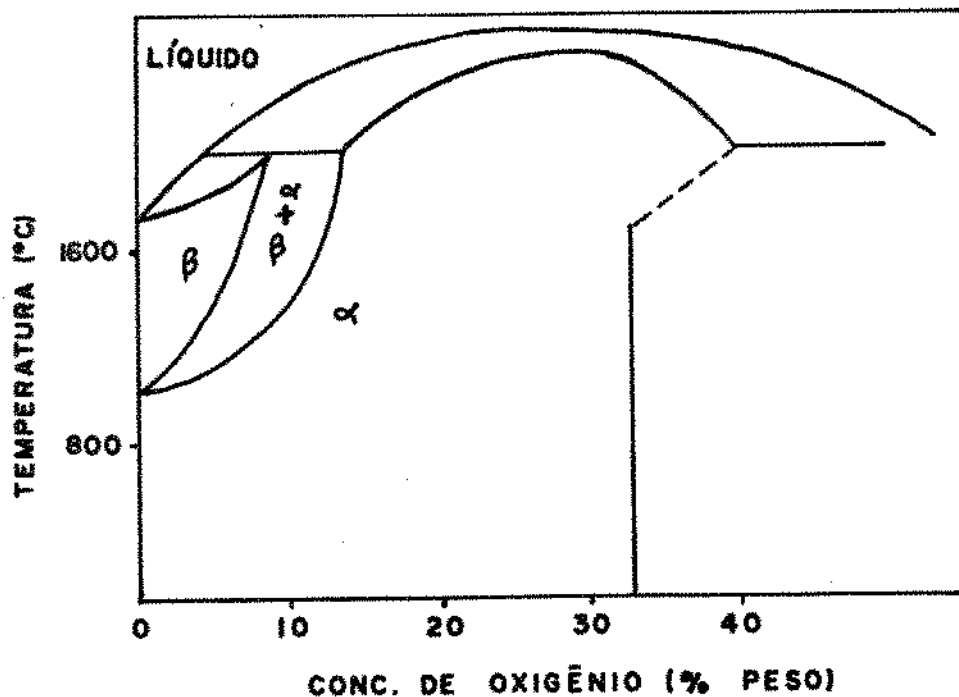


Figura 1 - Diagrama de fases do titânio e oxigênio. [3]

O oxigênio em, solução intersticial no titânio, ajuda na estabilização da fase  $\alpha$ . O titânio c. p. é largamente aplicado em implantes odontológicos.

Nas ligas de titânio elementos de transição como o molibidênio, o nióbio e vanádio agem como estabilizadores da fase  $\beta$ . O alumínio é um estabilizador da fase  $\alpha$ .

A temperatura de transformação alotrópica da estrutura  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$  é dependente da composição da liga, por exemplo a liga Ti-6Al-4V padrão apresenta essa transformação a  $996 \pm 14^\circ \text{C}$ , enquanto a liga Ti-6Al-4V Grau ELI a  $985 \pm 14^\circ \text{C}$ . [4]

A fase  $\alpha$  é hexagonal compacta (HC) e a fase  $\beta$  é cúbica de corpo centrado (CCC). A fase  $\alpha$  forma-se abaixo de  $882^\circ \text{C}$ , tem

boa resistência ao impacto, baixa conformabilidade e não é tratável termicamente, enquanto que a fase  $\beta$  aparece desde a fusão até 882°C e tem boa conformabilidade, boa resistência mecânica à quente, média resistência à fluência e é altamente tratável termicamente. O resultado de uma estrutura  $\alpha + \beta$  lamelar é que a peça tem boa conformabilidade, é resistente mecanicamente à frio, frágil à quente, tendo menor resistência à fluência.

Tanto o alumínio como o vanádio contribuem para baixar o ponto de fusão da liga, que é na faixa de 1630 a 1650° C, enquanto que o ponto de fusão do titânio c.p. é de 1675° C.

A liga Ti-6Al-4V é caracterizada por ser uma liga rica em composição  $\alpha$ - $\beta$ . O alumínio é estabilizador da fase  $\alpha$  e o vanádio é estabilizador da fase  $\beta$ , [3,4] com a estabilização das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , consegue-se estas fases à temperatura ambiente, uma vez que, segundo o diagrama de fases da figura 1, seria apenas a fase  $\alpha$ , [3] propiciando o aparecimento da estrutura  $\alpha + \beta$  lamelar proveniente da remoção da estrutura dendrítica, durante o resfriamento da liga. A estrutura  $\alpha + \beta$  lamelar devido à semelhança com estruturas forjadas confere às peças fundidas desta liga propriedades de resistência mecânica tão boas quanto as peças forjadas, baixando os custos de fabricação.

## 2.2. - PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

A maior parte das propriedades físicas do titânio e de suas ligas depende da direção de análise. Isto ocorre porque tanto os cristais  $\alpha$  como os cristais  $\beta$  são anisotrópicos. [4]

A seguir estão apresentados os valores, para o titânio, das principais propriedades físicas relevantes para uso como biomaterial.

#### DENSIDADE

A densidade do Ti-6Al-4V é  $4,43 \text{ g/cm}^3$ , o que corresponde a 56% da densidade do aço.[4]

#### EXPANSÃO TÉRMICA

A expansão térmica do Ti-6Al-4V depende da direção de teste, e é por volta da metade do aço austenítico e por volta de um terço do alumínio.[4]

#### PERMEABILIDADE MAGNÉTICA

A 20 Oersteds, a permeabilidade do Ti-6Al-4V é comparável a um campo de 1,00005 . A liga, portanto, é não magnética. Esta propriedade é dependente da direção de análise.[4]

Um biomaterial deve ter densidade baixa pois o osso assim o tem, não deve ser magnético, ter alta resistência mecânica, principalmente em articulações deve ter resistência à fadiga.

A tabela 1 apresenta um resumo das propriedades físicas de ligas de titânio.

Tabela 1 - Propriedades físicas de Ligas de Titânio.[1]

Propriedade	Ti-50A grau 2	Ti-6Al-4V grau 5	Ti-Pd grau 7
Mód. elasticidade tensão ( $10^6$ psi)	14,9	16,5	14,9
Mod. elasticidade torsão ( $10^6$ psi)	6,5	6,1	6,5
Densidade (lb/in. <sup>3</sup> )	0,163	0,160	0,163
Cond. térmica (75°) (BTU)/(ft <sup>2</sup> hr °F in.)	114,0	50,0	114,0
Coefic. Expansão, 32 - 600°F ( $10^{-6}$ in./in. °F)	5,1	5,1	5,1
Resist. elétrica (75°F) ( $\mu\Omega$ - cm)	56,0	171,0	56,7

#### PROPRIEDADES DE RESISTENCIA MECANICA

O módulo de elasticidade do Ti c.p. é 110 GPa, que é a metade do aço inoxidável ou da liga cromo-cobalto. O baixo valor do módulo é considerado por alguns autores como vantagem, porque ajudaria a superar a incompatibilidade mecânica do metal-osso, porém o osso tem módulo em torno de 10 GPa, ou seja, ainda assim muito longe do implante de titânio, o que sugere que este fato deve ter pouca influência na análise global da liga em relação a outras ligas.

O Ti-6Al-4V tem propriedades de tensão consideravelmente melhores que o titânio c.p., o que o torna melhor para uso

em situações onde alta tensão se apresenta, como em próteses de quadril ou em articulações artificiais do joelho.[3]

As propriedades de tensão mínimas, à temperatura ambiente, para várias ligas de titânio, definidas pela especificação ASTM, são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas mínimas para ligas de titânio temperadas.[1]

Liga	limite de resist.(ksi)	limite de escoam.(ksi)	alongamento 2 in. (%)
Ti-50A (grau 2)	50	40	20
Ti-6Al-4V (grau 5)	130	120	10
Ti-Pd (grau 7)	70	50	18

A resistência à fratura por fadiga do titânio é excelente,[3] como mostra a tabela 3, sendo que, diferentemente de outros metais, a resistência à fadiga do titânio não é afetada de maneira importante em muitos meios corrosivos.[1,3]

Tabela 3 - Resistência à fadiga do titânio.[1]

Liga	limite de resistência(ksi)	limite de fadiga(ksi)	Taxa LR/LF
Ti c.p.	52,6	32,7	0,62
Ti c.p.	92,2	47,1	0,51
Ti-6Al-4V	140,7	85,5	0,60
Ti-6Al-4V	163,4	92,8	0,56



Tanto Ti c.p. como Ti-6Al-4V têm um limite de fadiga bem definido. O Ti c.p. não deve ser utilizado em situações onde a tensão exceda a 100 Mpa, enquanto que para o Ti-6Al-4V o limite de fadiga é de aproximadamente 620 MPa. Isto comprova o grande aumento da margem de segurança contra a possibilidade de falhas por fadiga e sendo assim, a liga torna-se um material melhor para próteses de quadril, por exemplo, que o comercialmente puro.[3]

### 2.3 - RESISTENCIA A CORROSÃO

A corrosão pode ser um sério problema de metais, em aplicação como implante. O aço inoxidável é um exemplo de material que não tem suportado ao teste de tempo, sendo atualmente, recoberto com ligas cromo-cobalto.[3] O titânio tem se tornado popular porque é um dos metais mais resistentes a corrosão.[6 - 10] Apesar do titânio ser altamente reativo, o óxido formado na superfície ( $TiO_2$ ), [11] é extremamente estável, tendo efeito passivante sobre o metal.[1,12] As ligas de titânio têm-se mostrado com bastante capacidade de reparação de filmes passivantes rompidos.[1,2] A dissolução do titânio é complexa e depende grandemente do meio corrosivo, como mostra a tabela 4. A análise dos íons desprendidos da superfície do implante pode revelar importantes informações sobre a composição do filme superficial.

Análises Auger são comuns para determinações de filmes óxidos, como mostra a figura 2, onde uma amostra de Ti-6Al-4V, testada "in vitro", em solução de Hanks, por 12 semanas, teve a intensidade da linha Auger determinada.[13]

Técnicas eletroquímicas são usualmente utilizadas para estudo da corrosão de metais e ligas.[14,15,16,17] A figura 3 mostra curvas de polarização anódicas de aços inoxidáveis AISI 316L, Ti-6Al-4V Grau ELI e da liga cromo-cobalto-molibidênio fundida, todos passivados em eletrólitos deaerados.

Observando-se a tabela 5 conclui-se que o Ti-6Al-4V é mais resistente que as outras ligas. Os potenciais de passivação e ruptura da passividade para a liga Cr-Co-Mo indica uma possível susceptibilidade à crêvice ou pite, enquanto o aço apresentou-se com alta susceptibilidade a pites.[7,8]

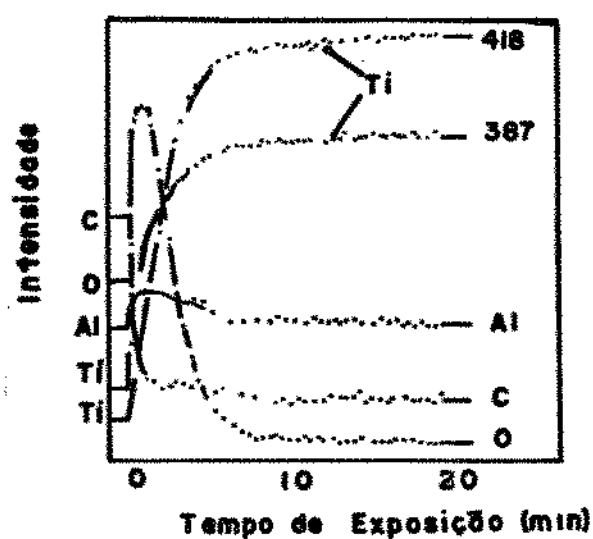


Figura 2- Intensidade das linhas-Auger de Ti, C, O e Al, em solução de Hanks, por 12 semanas.[13]

Tabela 4- Concentrações de vanádio, em diversas soluções, determinadas por Polarografia de Pulso Diferencial (DPP) e Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite. a) Hanks, b) Hanks + EDTA 2%, c) Hanks + leucina 0,1M, d) Hanks + citrato de sódio 0,05M, e) Hanks + 8-hidroxi-quinona saturada. t- tempo em semanas.[13]

solução de contato									
t	ppb	t	ppb	t	ppb	t	ppb	t	ppb
3	<2	2	<2	2	<2	2	6	2	<2
5	<2	4	<2	5	<2	4	12	4	<2
7	<2	6	<2	7	<2	6	76	6	<2
9	<2	8	<2	10	<2	8	217	9	<2
11	<2	11	<2	12	<2	10	297	11	<2
-	-	12	<2	-	-	12	357	-	-

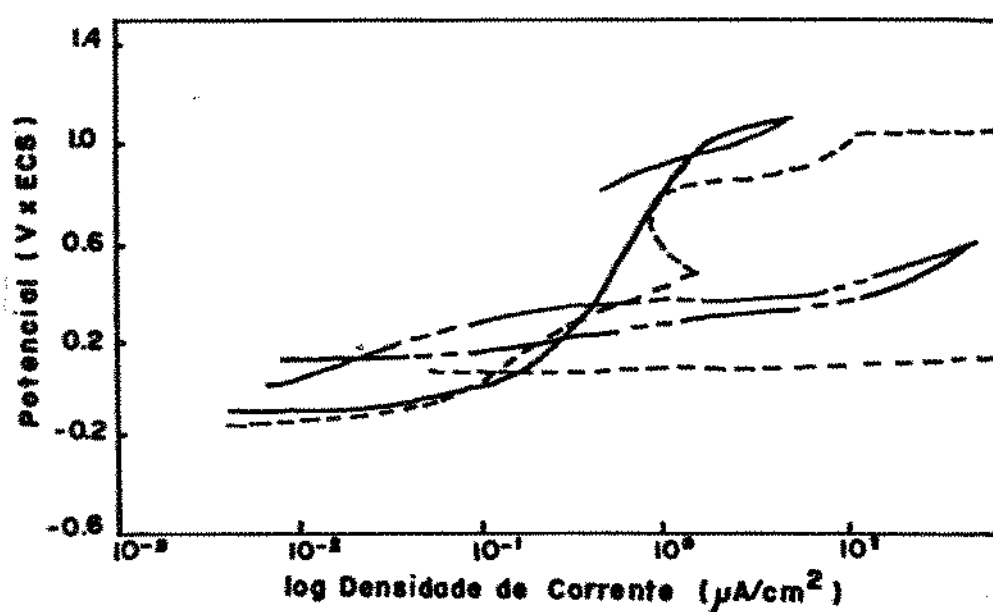


Figura 3 - Curvas de polarização anódicas, em eletrólito salino deaerado. Ti-6Al-4V(—), Co-Cr-Mo(---), 316L (---). [7,8]

Tabela 5 - Potenciais de varias ligas passivadas e de-a-radas  
 $E_c$ -Potencial de Corrosão,  $E_b$ -Potencial de Transpassividade,  
 $E_p$ -Potencial de Passivação,  $\Delta E = (E_p - E_c)$ [7]

liga	$E_c$	$E_b$	$E_p$	$\Delta E$
Cobalto	-0,050	+0,350	+0,167	0,217
Ti-6Al-4V	-0,111	+1,000	+0,980	1,091
Aço Inoxidável	-0,074	+0,250	-0,016	0,058

Falhas por Corrosão sob Tensão Fraturante não são conhecidas para o titânio. O titânio não é suceptível a crévice nem a pites,[19] sendo o Ti-6Al-4V inafetado pela presença de água salgada.[1,18]

A probabilidade da ocorrência de corrosão sob tensão fraturante é extremamente baixa para o Ti-6Al-4V, desde que se tome cuidados durante a fabricação e a implantação, como evitar a presença de áreas com altas tensões residuais provindas de tratamentos térmicos ou por trabalho a frio, cantos vivos também concentram tensões, na implantação do implante é importante não se aplicar esforços como pancadas com martelo, que fazem surgir áreas tensionadas na peça.[20]

A taxa de polarização anódica mostrada na figura 4 apresenta passividade sobre toda faixa varrida. Esta faixa excede o potencial reversível de solução do oxigênio. Das figuras 5, 6 e 7 conclui-se que o desenvolvimento passivo não é significamente afetado pelo pH,  $pO_2$ , polimento, esterilização ou adições de aminoácidos. O filme passivo, a 37°C, em solução de Ringer, também não é significativamente afetado.[6]

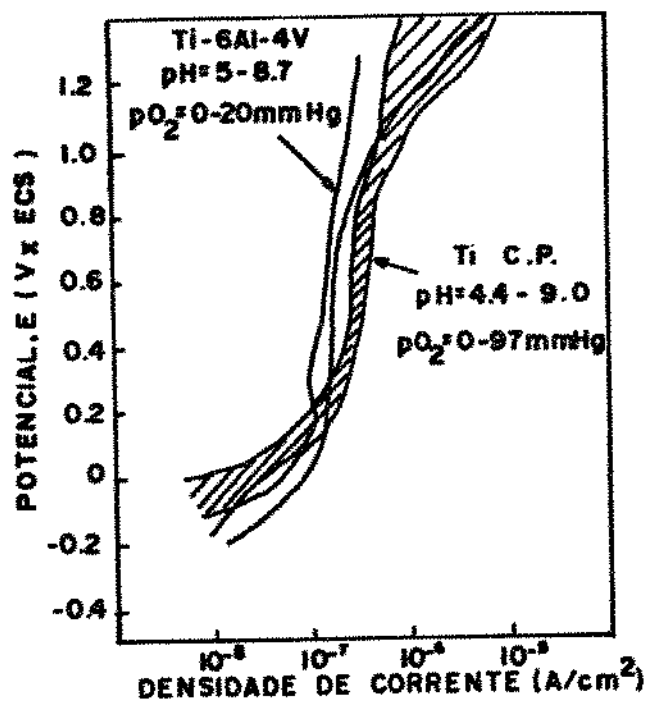


Figura 4 - Polarização anódica em solução de Ringer. [6]

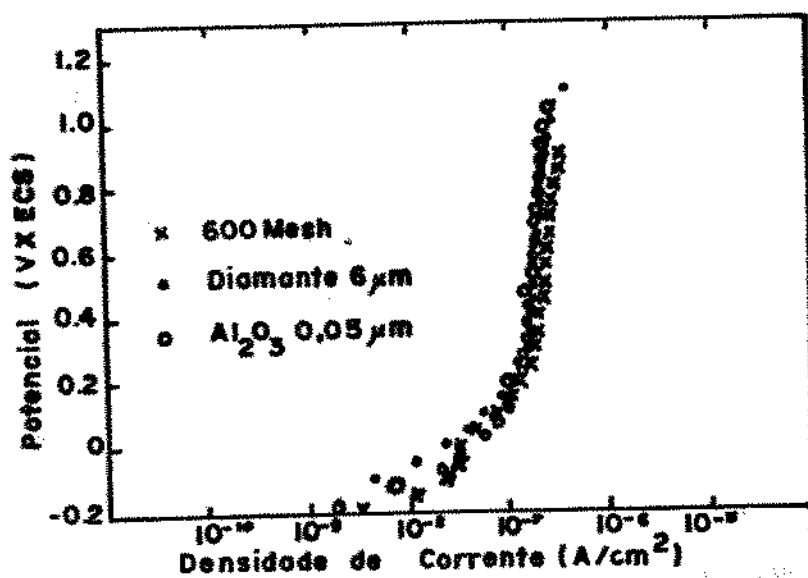


Figura 5 - Efeito do polimento na polarização anódica. [6]

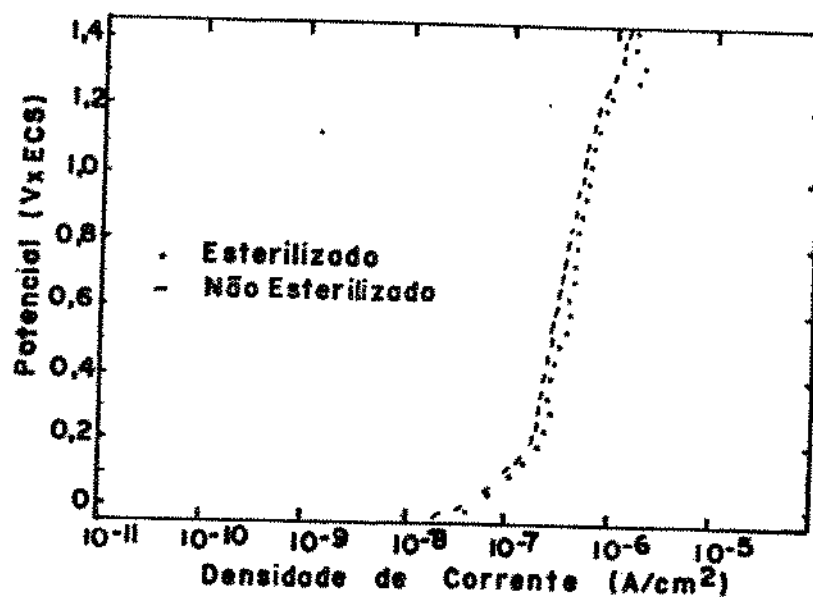


Figura 6 - Efeito da esterilização na polarização anódica.[6]

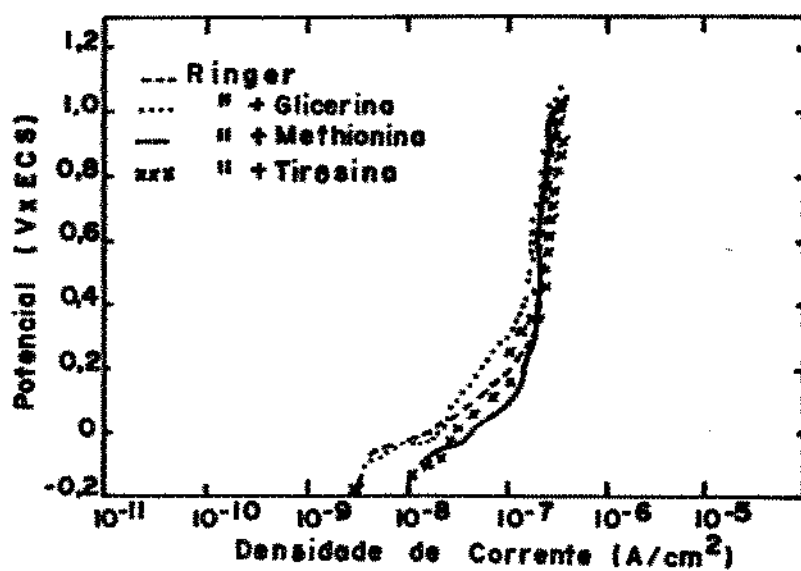


Figura 7 - Efeito da adição de aminoácido na polarização anódica.[6]

## NATUREZA DO FILME PASSIVO

A exata composição e estrutura do filme passivante, que cobre o titânio, ainda causa controvérsias. Existe o caso não só da oxidação ao ar, mas também dos filmes formados durante exposição a várias soluções e ainda filmes crescidos anodicamente.[2] A figura 8 mostra o diagrama de Pourbaix, para o  $\text{Ti-H}_2\text{O}$  a  $25^\circ \text{C}$ , com concentração de titânio de  $1\mu\text{M}$ . [21]

O filme natural do titânio (ao ar) pode ter espessura variando de 0,5 a 7,0 nm, dependendo de parâmetros como: a composição da liga, o acabamento superficial, tratamentos térmicos, etc.. Através de técnicas de difração de elétrons investigou-se a composição e a estrutura dos filmes óxidos do titânio, sob várias condições, as conclusões são as seguintes:[2]

a- oxidação ao ar, à temperatura ambiente, produziu monóxido de titânio ( $\text{TiO}$ ), com pequena quantidade de óxido de titânio  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

b- autopassivação (após remoção mecânica do óxido ao ar), em solução 5% de  $\text{HCl}$ , 5% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 6% de  $\text{HNO}_3$ , 1N de  $\text{NaOH}$ , à temperatura ambiente, por 10 dias, produziu um óxido intermediário  $3\text{Ti}_2\text{O}_3:4\text{TiO}_2$ , com orientação preferencial.

c- polarização anódica em 40% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a potenciais de 0,05V e 1,0V, com relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio(NHE), por 5 horas, também produziu óxido intermediário  $3\text{Ti}_2\text{O}_3:4\text{TiO}_2$ .

de potencial oxidante em 40% de  $H_2SO_4$ , enquanto, sobrepotenciais, como 8V/NHE, produziu dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), com a estrutura do anatásio e uma pequena quantidade de rutilo, este óxido foi também encontrado em amostras oxidadas, em soluções em ebulição com 10% de  $CrO_3$ , por 10 horas, água régia, por 5 horas e 65% de  $HNO_3$ , por 2 horas.

e- oxidação ao ar, com temperatura entre 875 e 1080°C, produziu cascas de  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  e rutilo, facilmente destacáveis.

Concluiu-se das considerações acima que o  $TiO_2$  aparece na superfície do titânio na presença de condições agressivas de corrosão e para baixa agressividade, formas como  $3Ti_2O_3:4TiO_2$  seria formado, enquanto que, em condições menos agressivas ainda  $TiO$  poderia aparecer. [2]

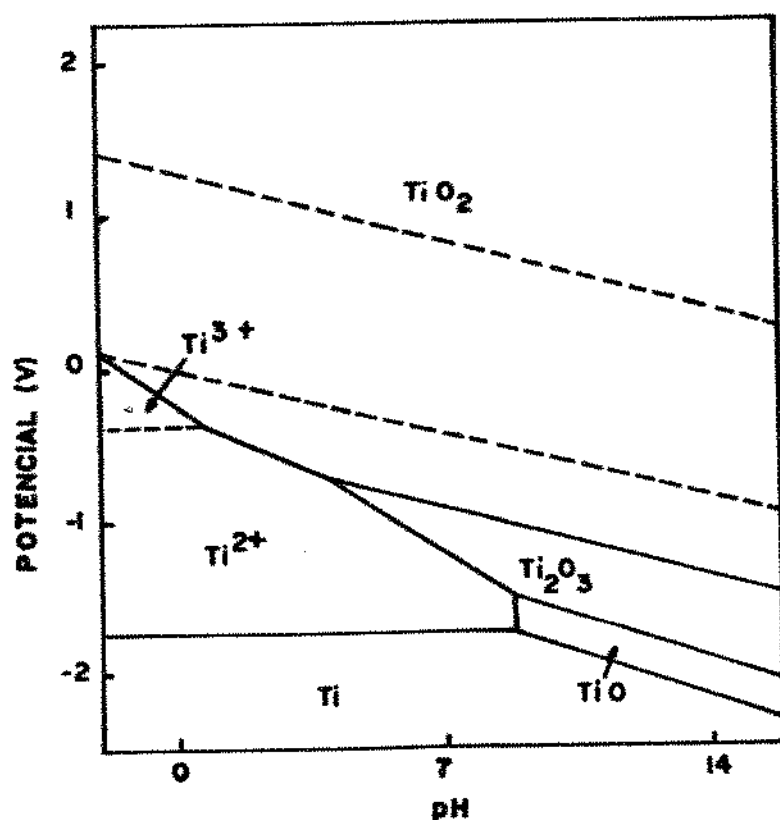


Figura 8 - Diagrama de Pourbaix de  $Ti-H_2O$ . [21]



## 2.4 - A BIOCOMPATIBILIDADE DO TITÂNIO

O material implantado deve ser tal que não coloque em risco o corpo em que este foi implantado não devendo levar o paciente ao desconforto, sentir dores ou provocar infecções.

Resultados com titânio mostraram que o material é bem aceito pelo organismo, nos corpos implantados. O titânio tem sido descrito como fisiologicamente inerte e toxicologicamente benigno.[3] Ocasionalmente, no entanto, produtos de corrosão do titânio têm sido encontrado, em tecidos adjacentes ao implante,[22,23] não sendo observado "fretting" entre o implante e o tecido.[6]

A interface entre o material de implante e o corpo em que foi implantado é de vital importância no sucesso ou fracasso de um implante, tanto em termos da reação imediata como para efeitos a longo prazo.

As taxas de biodegradação das ligas de ferro, cobalto e titânio são muito baixas em sistemas fisiológicos. Além disso, as influências de produtos de corrosão sobre tecidos podem ser importantes somente após muitos anos da implantação.[24]

A reação do organismo ante a presença de um corpo estranho é isolá-lo, criando uma camada fibrosa que envolve o implante. A medida da espessura desta camada fibrosa tem sido um método prático para quantificar a agressividade do material de implante ao meio implantado.

Quanto maior a espessura da camada maior é a agressividade. Estudos feitos em biomateriais mostraram que o titânio tem excelente aceitação pelo organismo.[25]

A biocompatibilidade não pode ser definida através de um parâmetro apenas, mas sim analisando-se a resposta biológica do sistema global.[26]

Outros estudos [2,23,27] confirmaram que o titânio e o Ti-6Al-4V podem ser melhor tolerados pelo organismo que o aço inoxidável ou ligas cromo-cobalto.

Estudos recentes têm mostrado que quantidades mínimas de metais como o vanádio podem alterar radicalmente a cinética da atividade enzimática, associadas a células de resposta inflamatória. Estes metais influenciam no mecanismo de atração das células às áreas de implante. O alumínio tem função positiva enquanto o cobalto tem função negativa, ou seja, repele as células.[5]

Implantes de titânio colocados dentro de ossos têm se apresentado envolvido por tecidos do osso sem a estrutura fibrosa e sem reações inflamatórias.[5]

#### INTERFACE TECIDO-IMPLANTE

A reação biológica na interface entre o implante e o tecido é altamente dependente do local do implante e de suas propriedades superficiais, uma vez que, por exemplo, em articulações do joelho a interface consiste quase que exclusivamente de osso, enquanto que para implante dentário permucosal, a interface contém osso, tecido conectivo e tecido epitelial.[3]

## INTERFACE OSSO-TITÂNIO

A formação da camada fibrosa ao redor do implante, quando este é submetido a cargas, tem efeito negativo no ancoramento do implante. Movimentos excessivos do implante podem levar a deslocções, se usados como juntas implantadas ou mais seriamente causa reabsorção do osso ao redor do implante.

O que faz do titânio um material importante para implante é que ele pode não produzir a barreira fibrosa, quando em contato com o osso sadio, pelo contrário, ele permite que o osso cresça ancorado na superfície do implante, ficando firmemente preso ao osso. Esta situação é descrita como osteointegração. [3]

## IMPLANTES ORTOPÉDICOS

As duas aplicações básicas dos implantes em cirurgias ortopédicas são para fixação dos ossos e juntas ou para substituições. A junta artificial de quadril é hoje largamente usada e tornou-se num dos sucessos históricos da aplicação de materiais em medicina, no entanto, falhas de implantes ortopédicos é ainda matéria de estudo uma vez que, poucos, mas significativo número de falhas são relatadas em implantes de materiais. Cada falha, requer total revisão cirúrgica que é doloroso para o paciente e caro para o serviço de saúde.

A performance mecânica da prótese de junta depende de muitos fatores, como designe da prótese, a técnica cirúrgica, a escolha do material. etc.. A fratura dos componentes

metálicos das próteses de junta de quadril é muito comumente associada à fadiga da haste femoral.

Apesar do titânio ter excelente resistência à fadiga, pequenas fraturas têm sido verificadas. A presença de imperfeições superficiais, que agem como concentradores de tensão, em superfícies de fratura analisadas, levam a indicação de que a falha seria por impacto e não por fadiga. Este problema deve ser superado por um melhor acabamento superficial do implante e cuidados maiores do cirurgião para que a superfície do implante não seja danificada durante a cirurgia. A figura 9 mostra uma prótese total de quadril em titânio.

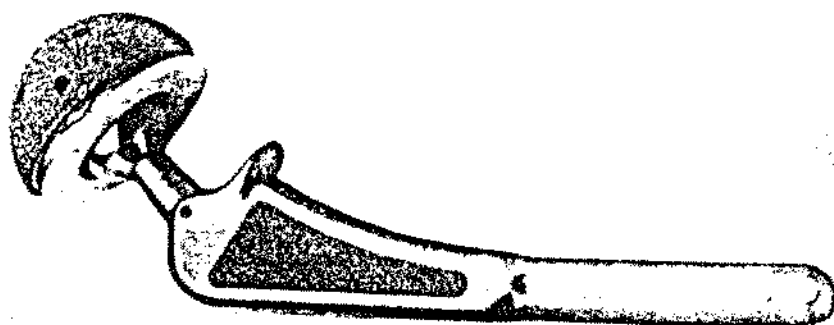


Figura 9 - Prótese total de quadril, em titânio .[3]

O titânio a despeito de ser considerado um excelente biomaterial apresenta uma baixa resistência à abrasão, em vista disso, algum tratamento superficial ou revestimentos, que melhorassem esta deficiência são pesquisados.

## 3 - MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE ANÁLISE DE CORROSÃO

### 3.1 - INTRODUÇÃO

As análises de corrosão, através de métodos eletroquímicos tem sido apresentados como métodos usuais para avaliação de fenômenos de bio-corrosão. [2,6,8,12,15, 16,18]

Estas técnicas tem sido aplicadas para prever-se as taxas de corrosão, para ligas de titânio e ligas de cobalto.[15]

A grande vantagem das Técnicas Eletroquímicas sobre as Técnicas Gravimétricas, como Perda de Massa, é que as eletroquímicas fornecem informações sobre a cinética do processo corrosivo enquanto as gravimétricas não. Outra vantagem das Técnicas Eletroquímicas está na rapidez do ensaio, cerca de minutos ou horas, enquanto as Técnicas gravimétricas, em geral, demoram dias ou até meses.

Os resultados obtidos em ensaios eletroquímicos, que aceleram o processo corrosivo, podem fornecer informações comparativas entre materiais, performance de inibidores e agressividade de meios, não devendo ser utilizados para prever-se a corrosão após longo tempo, esta informação pode ser conseguida através de técnicas gravimétricas.

A vantagem da utilização do Potenciostato/Galvanostato em estudos de corrosão é que ele pode comandar a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e mede-se a corrente ou o contrário, comanda-se a corrente e mede-se a diferença de potencial. Os ensaios podem ser galvanostáticos, quando a corrente é mantida

constante e analisa-se a variação do potencial em potenciostáticos, quando o potencial é mantido constante e analisa-se a variação da corrente.

Os ensaios no modo potenciostático podem ser feitos também potenciodinamicamente, ou varreduras, onde o potencial aplicado varia a taxas constantes e analisa-se a variação da corrente simultaneamente, o que permite a análise da cinética do processo de corrosão.

### 3.2 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Próximo do potencial de corrosão as correntes anódica e catódica têm o mesmo valor, com sinais opostos, então a corrente efetiva que flui no sistema é igual a zero, por isto a forma da curva torna-se muito importante.

Os Filmes passivantes agem com protetores no metal base e a remoção do filme nem sempre é fácil, então é normal o interesse dos pesquisadores em analisar-se como em uma ruptura o filme superficial pode ser repassivado.

A deaeração da solução é feita para retirar-se o oxigênio dissolvido na mesma, isto evita que o resultado obtido seja influenciado pelo ataque do oxigênio ao metal teste. Esta deaeração torna-se importante em ensaios onde o filme formado é passivante.

Nos ensaios potenciostáticos o modo de se variar o potencial é muito importante, a potencial pode ser varrido ponto a ponto ou com uma taxa de variação constante.

A vantagem da varredura contínua está na possibilidade de realizá-lo automaticamente, através de uma rampa associada ao potenciostato, devendo a varredura ponto a ponto ser monitorada a cada alteração do potencial.

Quanto à taxa de varredura, esta pode ser alta, até por volta de 150 mV/s, na região ativa. Se o fenômeno de adsorção/desorção é esperado, então a taxa não deve exceder a 3 mV/s. Na região ativo/passivo usa-se taxas por volta de 0,1 mV/s. [13]

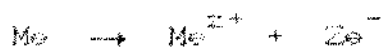
### 3.3 - MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR

O Método de Polarização linear foi proposto por Stern e Geary em 1957. [28] Este Método também é conhecido como Método de Polarização de Resistência. Esta técnica é baseada na equação de Tafel, que diz que o logaritmo da corrente observada em um processo eletroquímico é diretamente relacionado à diferença do potencial aplicado e o potencial redox para uma reação eletroquímica.

A aproximação de Stern e Geary assume que um sistema típico de corrosão somente duas reações eletroquímicas estão envolvidas, o processo de oxidação e o processo de redução.

#### EQUAÇÃO GERAL

Dado um sistema, onde a reação anódica é caracterizada pela equação :



e a reação catódica pela equação:



Sendo a Corrente de Corrosão  $I^*$  determinada quando a corrente anódica,  $I_a$ , tem mesmo valor em módulo que a corrente catódica,  $I_c$ :

$$I_a = I_c = I^*$$

E o Potencial de Corrosão  $E^*$  é o potencial onde as curvas  $E \times I$  das reações anódica e catódica se encontram. A figura 10 ilustra os parâmetros apresentados acima.

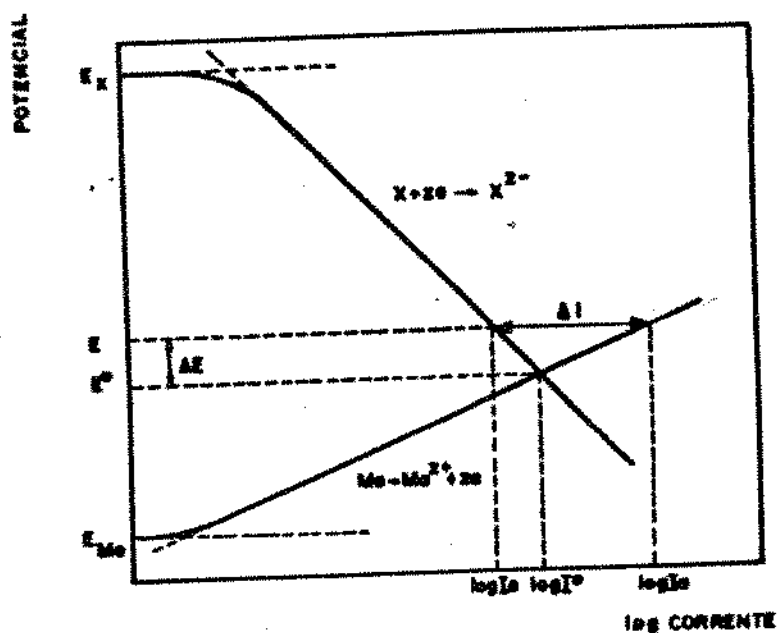


Figura 10 - Esquema das curvas anódica e catódica.



Aplicando-se um potencial E, qualquer, diferente de  $E^*$ , obtém-se o valor de  $\Delta I$ , que é a diferença entre a corrente de polarização anódica,  $I_a$ , e a corrente de polarização catódica,  $I_c$ :

$$\Delta I = I_a - I_c$$

Se  $\beta_a$  e  $\beta_c$  forem as constantes de Tafel, que serão apresentadas adiante no item Método de Extrapolação de Tafel, das retas de polarização das reações anódicas e catódicas, respectivamente e se:

$$\Delta E = E - E^*$$

então:

$$\Delta E = \beta_a \log \frac{I_a}{I^*}$$

•

$$\Delta E = -\beta_c \log \frac{I^*}{I_c} = \beta_c \log \frac{I_c}{I^*}$$

Resultando:

$$I_a = I^* \exp \left( \frac{2,303 \Delta E}{\beta_a} \right)$$

e

$$I_c = I^* \exp \left( \frac{2,303 \Delta E}{\beta_c} \right)$$

e finalmente:

$$I = I^* \left[ \exp \left( \frac{2,303 \Delta E}{\beta_a} \right) - \exp \left( \frac{2,303 \Delta E}{\beta_c} \right) \right]$$

Que é a Equação de Stern-Geary.

Se E é suficientemente próximo de  $E^*$  ( $\Delta E < 10 \text{ mV}$ ) é possível simplificar-se esta equação por expansão exponencial em série obtendo-se:

$$I = 2,303 I^* (\beta_a + \beta_c) (E - E^*) / (\beta_a \beta_c)$$

Esta equação mostra que a corrente e o potencial são linearmente proporcionais, para sobrepotenciais pequenos. A inclinação da reta  $E \times I$  é chamada de Resistência de Polarização ( $R_p$ ), porque a relação entre  $E/I$  tem unidade de resistência e a unidade de  $R_p$  é ohms.

$$R_p = \beta_a \beta_c / [2,303 I^* (\beta_a + \beta_c)]$$

## CASOS EM QUE A EQUAÇÃO DE STERN E GEARY NÃO É VÁLIDA:

- a- O Potencial de Corrosão está próximo a um dos Potenciais reversíveis( $E_m$  e  $E_x$ ).

Neste caso a equação de Tafel não é válida, sendo necessário buscar expressões mais gerais, das quais a equação de Tafel é uma aproximação.

- b- A reação catódica está sob controle misto.

Quando a reação catódica está sob controle misto, ou seja, polarização de ativação mais polarização de concentração e a reação anódica está sob controle de polarização de ativação, a equação derivada é a seguinte:

$$\frac{1}{R_p} = 2,303 I^* \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \left[ 1 + \frac{i_o}{i_L} \exp\left(\frac{2,303 \Delta E_o}{\beta_c}\right) \right]^{-1} \right)$$

Onde  $i_o$  é a densidade de corrente de troca da reação catódica e  $i_L$  é a densidade de corrente limite desta reação. Sendo:

$$\Delta E_o = E_o - E^*$$

Onde,  $E_o$  é o potencial reversível catódico.

Neste caso é necessário, além das constantes de Tafel, o conhecimento dos parâmetros  $i_o$ ,  $i_L$  e  $E_o$ , cuja determinação não é simples.[29]

### 3.4 - MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DE TAFEL

O Método da Extrapolação de Tafel baseia-se na simplificação da equação de Tafel para altos sobre-potenciais. A equação contém dois termos exponenciais, um positivo e outro negativo. Para valores de  $\Delta E \gg 0$ , acima de 100mV (polarização anódica) a componente catódica torna-se desprezível, enquanto que para  $\Delta E \ll 0$ , abaixo de -100 mV (polarização catódica) a componente anódica torna-se desprezível.

Tomando-se o logaritmo de ambos os termos da Equação de Wagner e Traud,[29] obteremos:

$$\Delta E = -\beta_a \log I^* + \beta_a \log AI$$

e

$$\Delta E = -\beta_c \log I^* + \beta_c \log |AI|$$

Estas equações são semelhantes à equação de Tafel.

O Método da Extrapolação de Tafel utiliza-se de dados obtidos das curvas anódicas ou catódicas. As curvas de polarização catódicas são preferidas pela facilidade experimental.

A figura 11 mostra um esquema simples, que pode ser utilizado para medidas de polarização catódica.

O metal em análise é denominado Eletrodo de Trabalho, a corrente catódica é fornecida a ele através de um eletrodo

auxiliar, denominado Contra-Eletrodo, feito de um material inerte, como a platina. A corrente é medida por um amperímetro em A e a diferença de potencial entre o Eletrodo de trabalho e o Eletrodo de Referência é medido pelo sistema (electrometer/potenciometer). Na prática a corrente é aumentada com a redução do valor da resistência do resistor R. Os valores de Potencial e Corrente medidos a cada alteração do valor da resistência fornece a curva de polarização catódica.

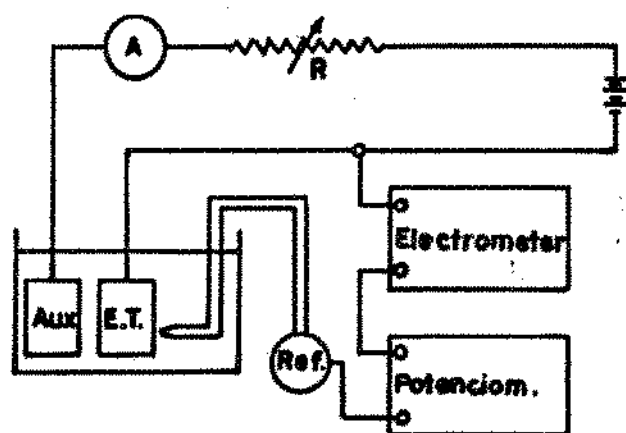


Figura 11 - Esquema de um sistema para polarização catódica[17]

A figura 12 mostra uma curva típica de uma polarização catódica, com os dados de corrosão apresentados em valores logarítmicos.

A curva não é linear para baixos sobre-potenciais, mas à medida que os valores dos sobre-potenciais aumentam a curva torna-se linear. Esta região linear é denominada Região de Tafel.

A extrapolação da região linear até o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) fornece a corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ). Caso não se saiba o potencial de corrosão pode-se obtê-lo através da extrapolação da região linear da curva de polarização anódica e catódica, a intersecção ocorrerá no potencial de corrosão e na corrente de corrosão como mostra a figura 12.  $\beta_a$  e  $\beta_c$  são as constantes de proporcionalidade de Tafel das retas anódica e catódica.

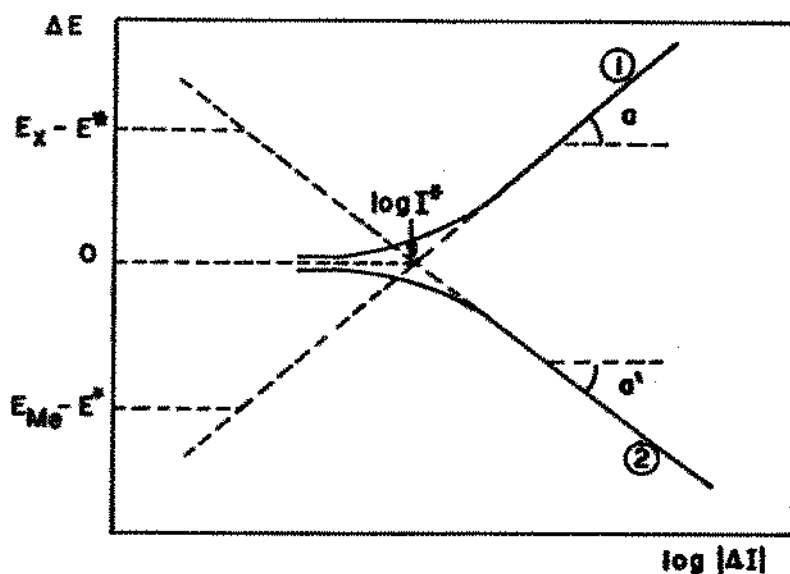


Figura 12 - Esquema de Extrapolação de Tafel das curvas anódica e catódica.

### 3.5 - TAXA DE CORROSÃO

Os valores de  $I^*$  obtidos pelas técnicas apresentadas anteriormente podem ser aplicados para obterem-se as taxas de corrosão dos materiais, através da relação abaixo:

$$\text{Taxa de Corrosão} = C (EW/d) (I^*/A)$$

Onde: EW é o peso equivalente em gramas,

A é a área útil do eletrodo de trabalho em  $\text{cm}^2$ ,

d é a densidade em g/ml e

C é a constante de conversão que depende das unidades. C é  $1,287 \times 10^5$  quando  $I^*$  é expresso em Ampère e a Taxa de Corrosão é expressa em mili-polegadas por ano (mpy). C é 3,060 quando  $I^*$  é expresso em Ampère e a Taxa de Corrosão é expressa em milímetros por ano (mmpy).

#### 4 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

##### 4.1 - MATERIAIS

Os materiais utilizados para análise foram: a liga Ti-6Al-4V, cuja composição química é apresentada na tabela 6, para outro eletrodo de trabalho este material foi revestido pela CASCADURA SA, que através da Técnica de Asperção Térmica, depositou uma camada de  $\text{TiO}_2$ , em amostras cilíndricas, já preparadas para ensaio. Outro material ensaiado, para efeito comparativo foi o aço inoxidável AISI 304.

Tabela 6 - Composição Química do Ti-6Al-4V.

Padrão %	Grau ELI%			
	(ASTM 4911 D)		(ASTM 4907 C)	
Elemento	min.	máx.	mín.	máx.
Alumínio	5,50	6,75	5,50	6,50
Vanádio	3,50	4,50	3,50	4,50
Ferro	-	0,30	-	0,25
Oxigênio	-	0,20	-	0,13
Carbono	-	0,08	-	0,08
Nitrogênio	-	0,05	-	0,05
Hidrogênio	-	0,015	-	0,0125
Ítrio	-	0,005	-	-
El. Residuais				
cada	-	0,10	-	0,10
El. Residuais				
total	-	0,40	-	0,30
Titânio	restante		restante	

#### 4.2 - POTENCIOSTATO

O Potenciostato/Galvanostato utilizado nos ensaios é da marca Princeton Applied Research (PAR), Modelo: PAR-273A. Associado ao potenciostato um micro-computador da marca Scopus Modelo: XT286, foi utilizado para comandos dos ensaios, coleta de dados, tratamento dos resultados e apresentação gráfica dos resultados através de um Software de Corrosão: PAR-342 I.



#### 4.3 - CELULA ELETROQUIMICA

A confecção da célula eletroquímica baseou-se no Modelo ASTM. Consiste de um balão de fundo chato de 500 ml com 3 entradas com juntas esmerilhadas, para conexão dos eletrodos de Trabalho, Referência e Contra-Eletrodo, contendo ainda um orifício de entrada e outro de saída de gás, que foi utilizado para deaeração da solução. A figura 13 apresenta um esquema da célula.

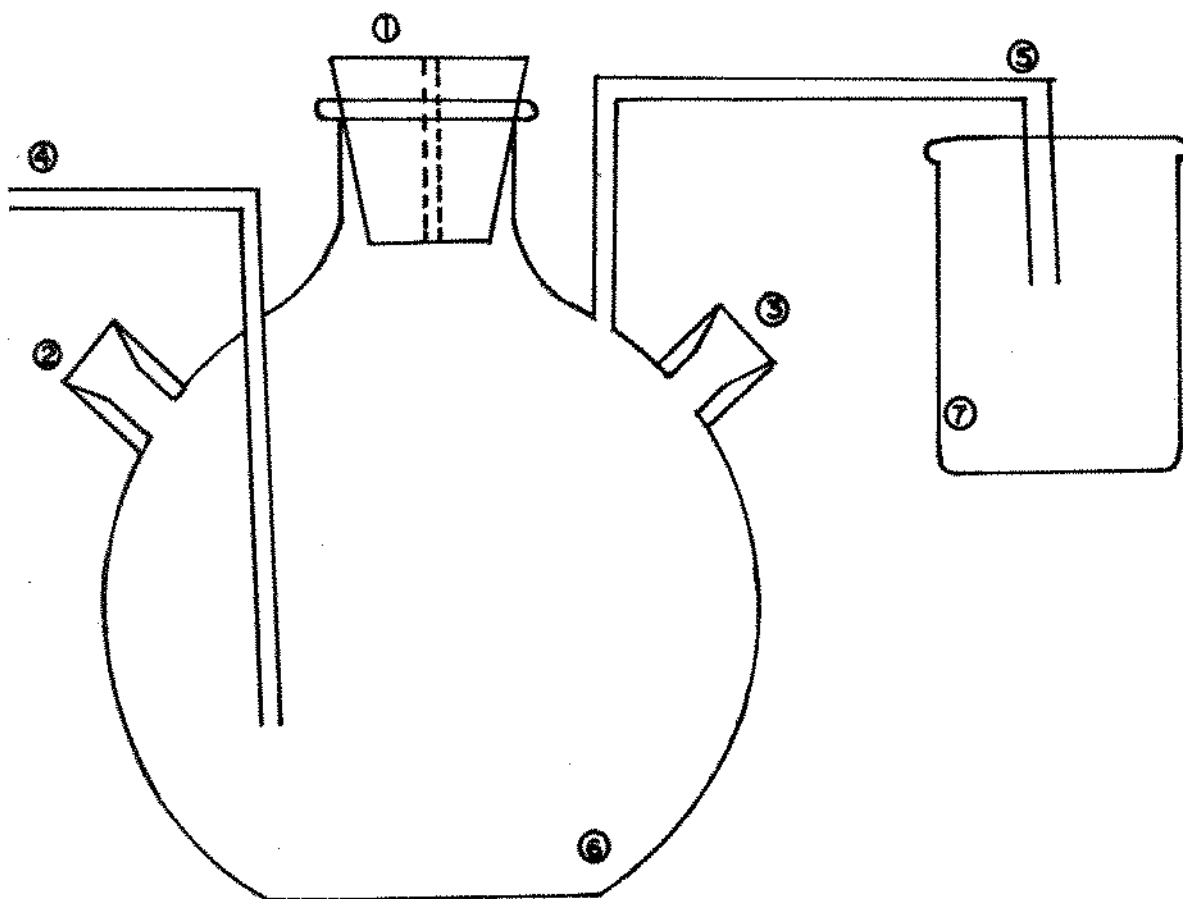
#### 4.4 - ELETRODO DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência utilizado foi o de Calomelano Saturado. Os valores de potencial apresentados nos resultados são em relação ao potencial do Eletrodo de Calomelano Saturado.

A confecção da célula foi do Laboratório de Vidros do Instituto de Física.

#### 4.5 - CONTRA-ELETRODO

Como contra eletrodo, foi confeccionado um eletrodo de platina, a partir de uma placa de platina de área exposta de  $9\text{mm}^2$  soldada em um fio de cobre e envolvida por um tubo de vidro com junta esmerilhada. A figura 14 apresenta um esquema do contra-eletrodo de platina.



1-Rolha de borracha, 2-Junta para Eletrodo de Referência, 3-Junta para Contra-eletrodo, 4-Entrada de gás, 5-saída de gás, 6-Balão de fundo chato, 7-Becker p/ o gás não retornar.

Figura 13 - Célula Eletroquímica utilizada nos ensaios



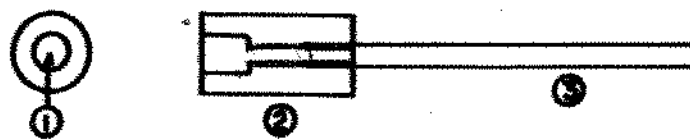
1-Platina, 2-Tubo de vidro, 3-Junta Esmerilhada, 4- Fio de cobre.

Figura 14 - Contra-Eletrodo de Platina.

#### 4.6 - ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho de Ti-6Al-4V foram preparados a partir de uma barra, usinando-a para obtenção de cilindros, com 5 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento. Uma das extremidades destes cilindros foram soldadas a um fio de cobre e embutidos em resina polimérica. A figura 15 apresenta um esquema do eletrodo de Ti-6Al-4V não revestido.

Os eletrodos de Ti-6Al-4V-revestidos foram confeccionados a partir de cilindros de Ti-6Al-4V, com 10 mm de diâmetro e 50mm de comprimento, que foram revestidos por  $TiO_2$ , através da Técnica de Asperção Térmica, em uma das extremidades forem feitos furos com rosca interna, para encaixe em um fio rígido de cobre, utilizado para conexão externa à célula. A figura 16 apresenta o eletrodo de Ti-6Al-4V-com revestimento.



1-Área útil, 2-Resina polimérica, 3-Fio de cobre.

Figura 15 - Esquema do Eletrodo de Ti-6Al 4V Não Revestido.



1-Amostra depositada, 2-Encaixe com rosca, 3-Fio de cobre.

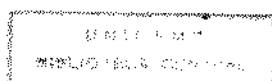
Figura 16 - Esquema do Eletrodo de Ti-6Al-4V-Revestido.

Os eletrodos de aço inoxidável AISI 304 foram obtidos a partir de uma chapa laminada de 2 mm de espessura, cortando-a em placas retangulares de 5 mm de largura por 30 mm de comprimento. A definição da área útil do eletrodo foi feita com revestimento do eletrodo por uma resina polimérica, mantendo não recoberta a área útil. A conexão com o exterior foi feita por garras.

## 5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 - METALOGRAFIA

A metalografia da amostra de Ti-6Al-4V, foi feita com ataque pela Solução de Krull e após polimento até 0,3 microns. Esta liga deve apresentar duas fases, uma  $\alpha$  e outra  $\beta$ . As fotos foram tiradas no Microscópio Eletrônico de Varredura.



## 5.2 - ENSAIO MICROANÁLISE

Para confirmação da composição da amostra de Ti-6Al-4V foram realizados ensaios de Microanálise em um Microscópio Eletrônico de Varredura com Microanálise, marca CAMBRIDGE S410. A microanálise por Energia Dispersiva LINK, modelo 290. O ensaio foi feito sobre cada uma das fases presentes.

## 5.3 - DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DAS FASES

A determinação da proporção de cada fase foi feita através da contagem de ponto, com a utilização de uma malha quadriculada.

## 5.4 - ENSAIO DE DUREZA

A dureza foi realizada em micro durômetro Neophot. Mediu-se a dureza Vicker na amostra de Ti-6Al-4V sem revestimento e lateralmente no depósito de  $\text{TiO}_2$ . A expressão utilizada foi:

$$HV = \frac{1854,4 \times P}{d^2}$$

Onde P é a carga em gramas; d é a dimensão da impressão da carga em  $\mu\text{m}$ .

## 5.5 - MEDIDA DE ESPESURA

A espessura do depósito foi medida em microscópio ótico, através da contagem de voltas, cada volta mede 20  $\mu\text{m}$ .

## 5.6 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

A maior preocupação que se deve ter na realização de ensaios eletroquímicos é a reprodutibilidade dos resultados, que em geral apresenta dificuldades, portanto deve-se minimizar as variações no procedimento adotado, para que este não tenha influência nos resultados.

### PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A preparação das superfícies dos corpos de prova tem um importância relevante nos resultados, uma vez que a densidade de corrente leva em consideração a área do corpo de prova que depende da rugosidade da superfície e a presença de filmes passivantes ou gorduras podem dificultar o contato metal/solução influenciando nas taxas de corrosão.

O procedimento adotado para preparação dos corpos de prova de Ti-6Al-4V não revestido e Aço AISI 304 foi o polimento mecânico em politriz, com lixas d'água a partir da lixa 380 até lixa 600 Mesh. O desengorduramento foi realizado em ultra-som, com acetona e secados com secador manual.

A área útil do eletrodo de aço foi delimitada através de pintura com resina polimérica.

A superfície do eletrodo de Ti-6Al-4V revestido não sofreu pré-tratamento, para não modificar o revestimento, a área não útil do eletrodo foi isolada com resina polimérica.

#### DECAPAGEM DO CONTRA-ELETRODO

O contra-eletrodo de platina deve ser decapado para eliminar-se o filme passivante da superfície, que dificulta o contato metal/solução. A decapagem foi realizada todo início de ensaio em Água-Régia, lavado em água destilada e secados em secador manual.

#### PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO BIOLÓGICA

A solução utilizada nos ensaios foi a de Hanks, que é uma solução que tenta reproduzir o meio fisiológico sadio onde uma peça será implantada. Esta solução foi preparada com o seguinte procedimento:

##### Soluções Parciais:

Solução A:      160 g NaCl  
                  8 g    KCl  
                  4 g     $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
                  em 800 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Solução B: 2,8 g  $\text{CaCl}_2$ ,  
em 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Solução C: Sol. A + Sol. B  
2 ml  $\text{CHCl}_3$   
100 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Solução D: 1,2 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
2,0 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
20 g Glucose  
2 ml  $\text{CHCl}_3$   
em 800 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Solução E: 1,4 %  $\text{NaHCO}_3$  = 7g  $\text{NaHCO}_3$ , em 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Solução final:

50 ml Sol. C  
50 ml Sol. D  
24 ml Sol. E  
900 ml  $\text{H}_2\text{O}$   
algumas gotas de clorofórmio.

As soluções A, B, C, D e E foram preparada em maior quantidade e armazenadas separadamente, sendo a solução final, que é a Solução de Hanks, preparada momentos antes da realização dos ensaios, evitando assim a sua degradação.

A quantidade de solução necessária para cada ensaio foi de 350 ml. O pH da solução é neutro.



## DEAERAÇÃO

A presença de oxigênio dissolvido na solução teste pode influenciar profundamente nas taxas de corrosão. Alguns metais e ligas podem ser mais rapidamente atacados na presença do oxigênio, enquanto outros podem apresentar melhor resistência.[17] Para evitar-se a alteração dos resultados através da presença do oxigênio, a solução foi deaerada através do borbulhamento de nitrogênio, por pelo menos 15 minutos antes dos ensaios e mantido até o final.

## 5.7 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas empregadas foram Varredura Linear, Extrapolação de Tafel e Polarização Linear. Com o fornecimento ao programa de dados como equivalente-grama, densidade, área do corpo de prova e velocidade de varredura, pode-se obter os resultados das polarizações na forma de gráficos  $E \times \log I$  ou  $E \times I$ .

A varredura linear consiste em se aplicar sobre-potenciais no sentido anódico e medir-se o logaritmo da corrente, analisando-se os parâmetros como Potencial de Corrosão, Potencial de Passividade, Potencial de Transpassividade, Corrente de Passivação, Corrente de Corrosão e a forma da curva para se comparar diversos materiais.

Para o caso da Extrapolação de Tafel, a partir dos dados obtidos o programa efetua o tratamento matemático dos mesmos, obtendo o  $I^*$ ,  $E^*$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  e a Taxa de corrosão.

A Polarização Linear consiste em se varrer o potencial em torno do Potencial de Corrosão da ordem de 50 mV anódica e catodicamente, a partir dos valores obtidos das correntes obtém-se o  $I^*$ ,  $E^*$ . Convém lembrar que utiliza-se a técnica de Polarização Linear quando existem filmes anódicos passivantes, sendo a técnica de Extrapolação de Tafel inviável.

As polarizações foram no sentido anódico. Para a técnica da Polarização Linear foram utilizadas os dados da Varredura Anódica, de -50 mV até 50 mV do potencial de corrosão. Para a técnica da Extrapolação de Tafel a varredura foi na direção anódica a partir de -250 mV até 250 mV do potencial de corrosão.

#### VELOCIDADES DE VARREDURA DE POTENCIAL

Foram utilizadas várias velocidades de varredura de potencial, para analisar-se qual a sua influência nos resultados, as velocidades utilizadas nos ensaios de varredura linear foram de 1,0 mV/s, 5,0 mV/s e 10 mV/s e nos ensaios de Extrapolação de Tafel a velocidade foi de 0,2 mV/s.

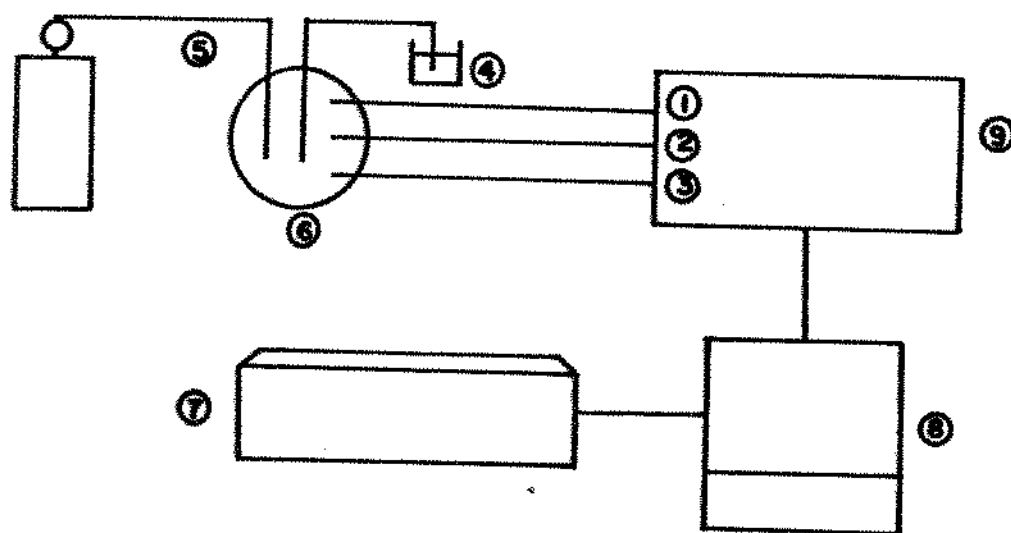
#### TEMPERATURA

O aumento da temperatura num sistema corrosivo, em geral, tem como resultado uma taxa de corrosão maior.

A influência da temperatura também foi analisada, realizando-se ensaios à temperatura ambiente (por volta de 22°C) e à temperatura de 36°C.

#### SISTEMA ELETROQUÍMICO DE ENSAIO

O esquema de ligação do sistema eletroquímico está apresentado na figura 17.



1-Eletrodo de Trabalho, 2-Eletrodo de Referência,  
3-Contra-eletrodo, 4-Saída de gás, 5-Entrada de gás,  
6-Célula eletroquímica, 7-Impressora, 8-Micro-computador,  
9-Potenciostato

Figura 17 - Montagem do Sistema Eletroquímico.

## 6.1 - METALOGRAFIA

As figuras 18 e 19 apresentam fotos que revelam as duas fases da liga. A fase  $\alpha$  é a matriz (fase mais escura), que é rica em alumínio, enquanto que no contorno dos grãos aparece a fase  $\beta$  (fase mais clara), que é rica em vanádio.

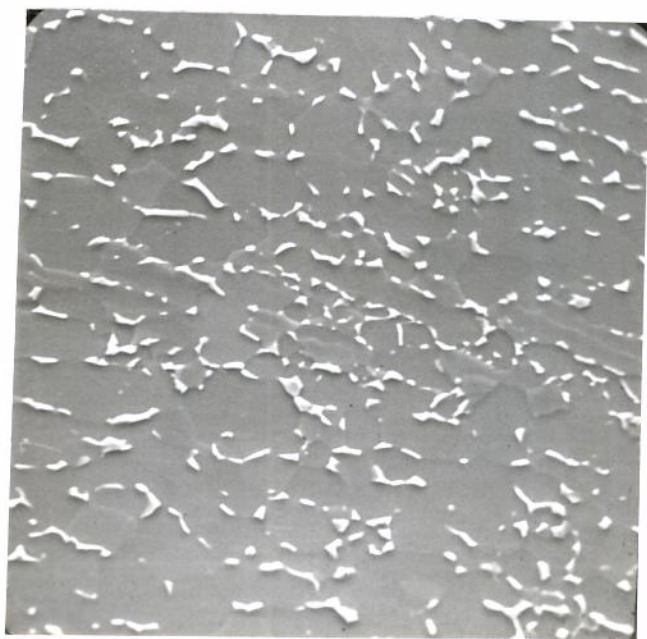


Figura 18 - Metalografia do Ti-6Al-4V. Aumento de 800 vezes em MEV.

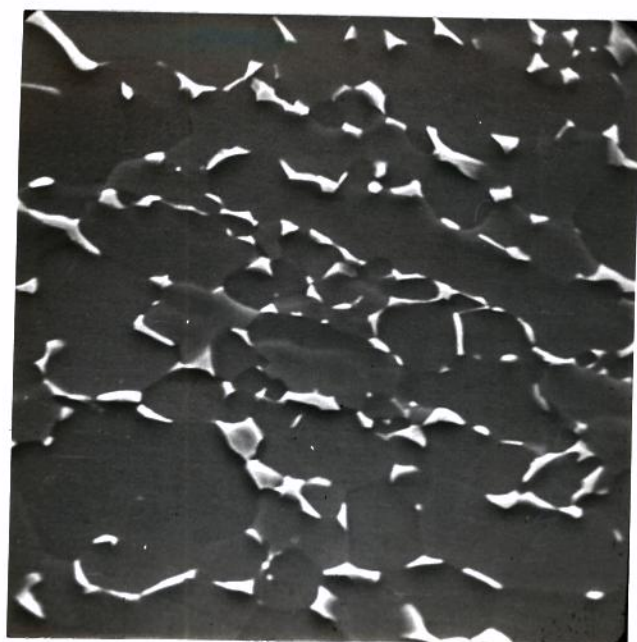


Figura 19 - Metalografia do Ti-6Al-4V. Aumento de 1600 vezes em MEV.

## 6.2 - MICROANÁLISE

A microanálise das fases presentes na liga mostrou que a fase  $\alpha$  é rica em Al e a fase  $\beta$  é rica em V. A tabela 7 apresenta os resultados da análise.

Tabela 7 - Composição das fases em peso

elemento	fase $\alpha$ %	fase $\beta$ %
Alumínio	4,73	2,32
Vanádio	2,14	13,08
Titânio	93,13	84,60

### 6.3 - PROPORÇÃO DAS FASES

A contagem de fases apresentou o seguinte resultado:

FASE  $\alpha$  - 85 %

FASE  $\beta$  - 15 %

### 6.4 - COMPOSIÇÃO DA LIGA

Com a determinação da proporção das fases presentes na liga e com a composição química das fases é possível determinar-se a composição da liga. O resultado está apresentado na tabela 8.

Tabela 8 - Composição da liga em peso

Elemento	% em Peso
Alumínio	4,36
Vanádio	3,78
Titânio	91,86

### 6.5 - DUREZA DO Ti-6Al-4V E DO $\text{TiO}_2$

Tabela 9 - Dureza do Ti-6Al-4V e do depósito de  $\text{TiO}_2$ .

Liga	H. V.
Ti-6Al-4V	330
Depósito de $\text{TiO}_2$	823

### 6.6 - ESPESSURA DO DEPÓSITO DE $\text{TiO}_2$

A espessura média do depósito de  $\text{TiO}_2$  é de 41,09  $\mu\text{m}$ , variando de 25 $\mu\text{m}$  a 52 $\mu\text{m}$ , devido à técnica de deposição.

### 6.7 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

As figuras de 20 a 37 apresentam os resultados dos ensaios de varredura linear com o Ti-6Al-4V com e sem depósito de  $\text{TiO}_2$  e com o aço inoxidável AISI 304, à 22° C e à 36° C.

As figuras 38, 39 e 40 mostram as curvas de Extrapolação de Tafel para o Ti-6Al-4V com e sem depósito e o aço AISI 304, com velocidade de varredura de potencial de 0,2 mV/s.

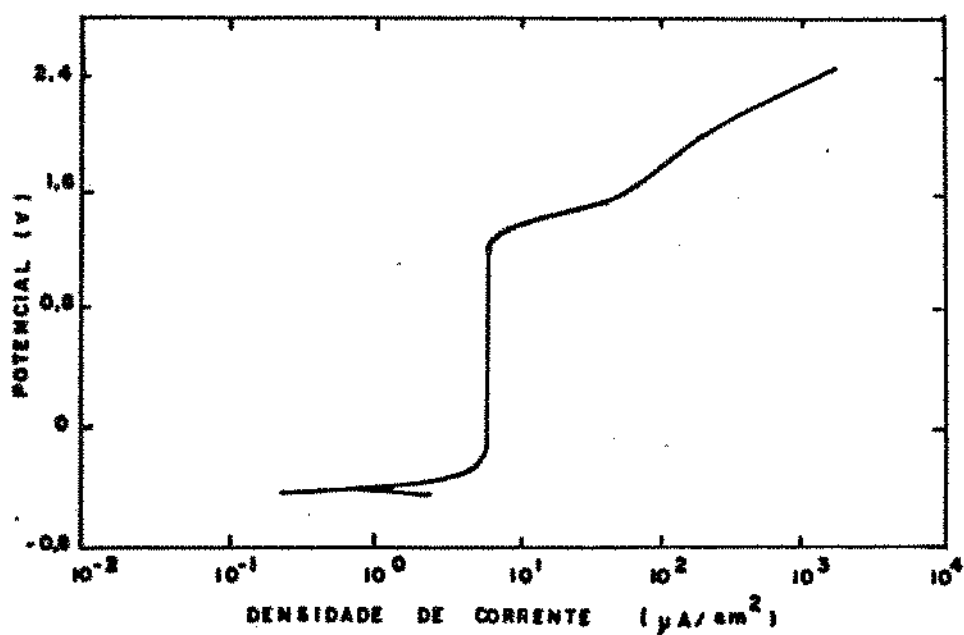


Figura 20 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 1,0mV/s e à 22°C.

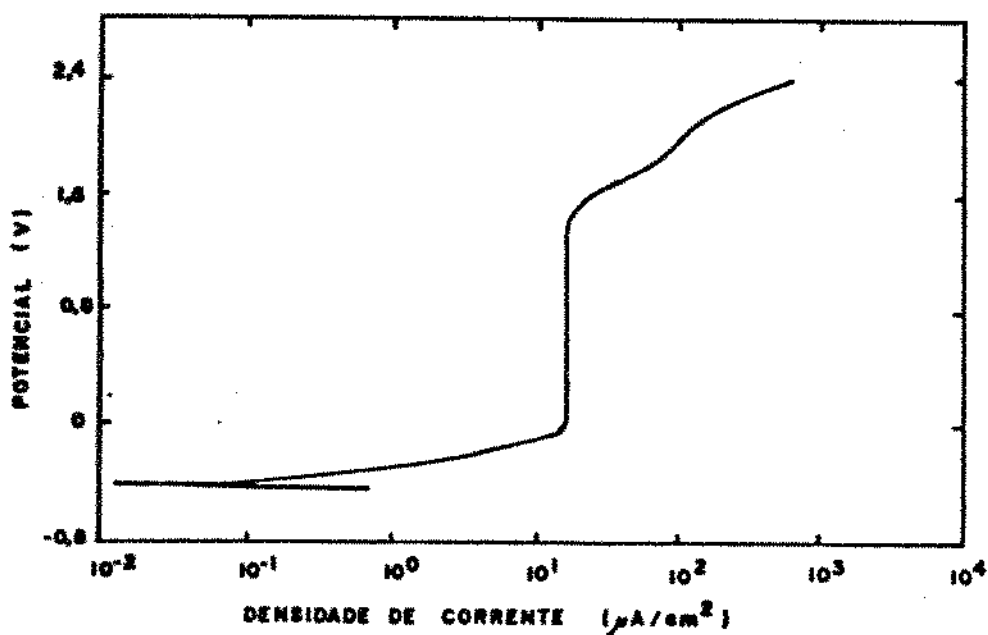


Figura 21 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 5,0mV/s e à 22° C.



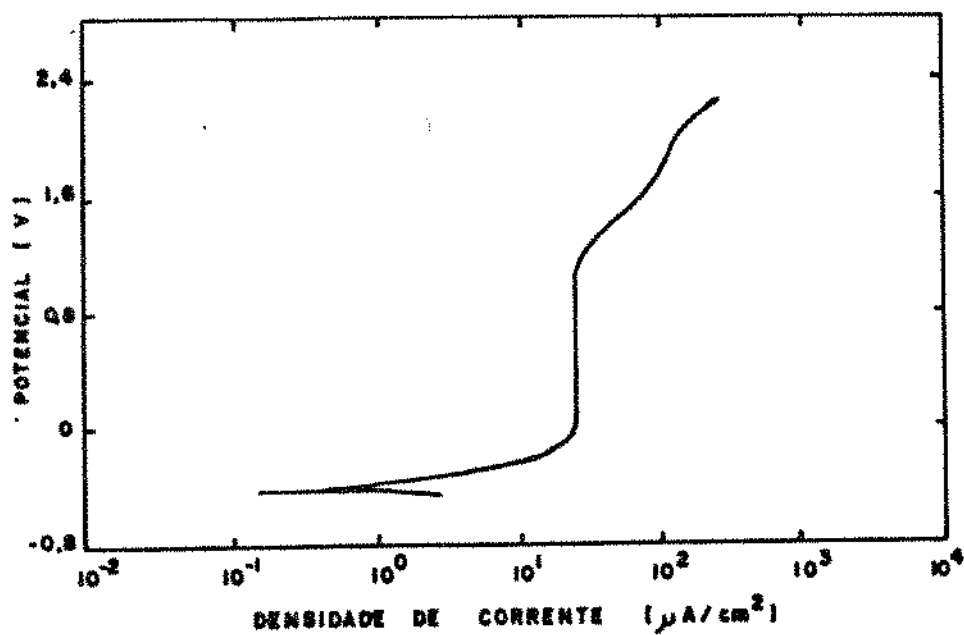


Figura 22 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 10,0mV/s e à 22° C.

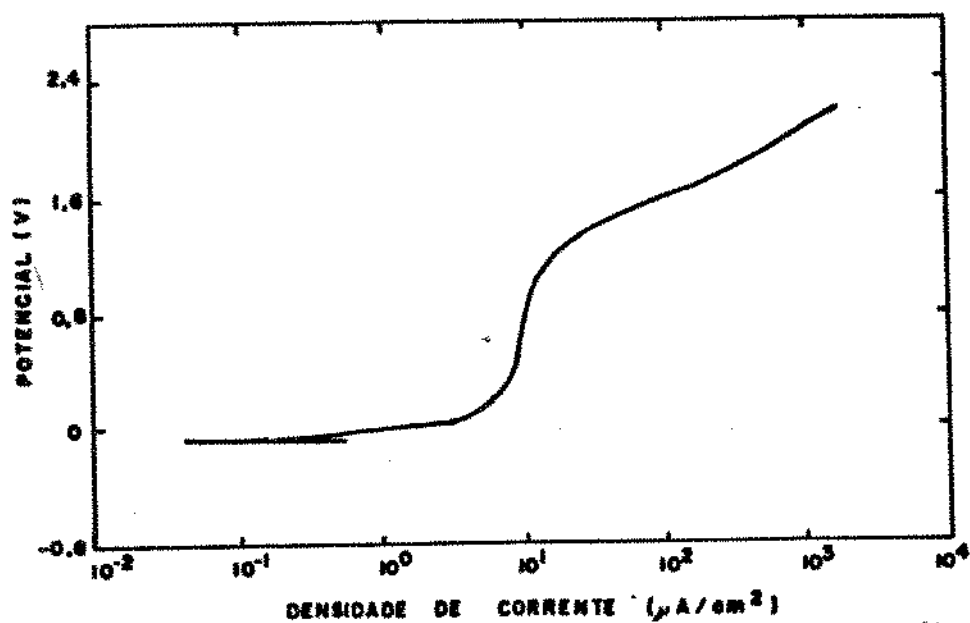


Figura 23 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$ , em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 1,0mV/s e à 22° C.

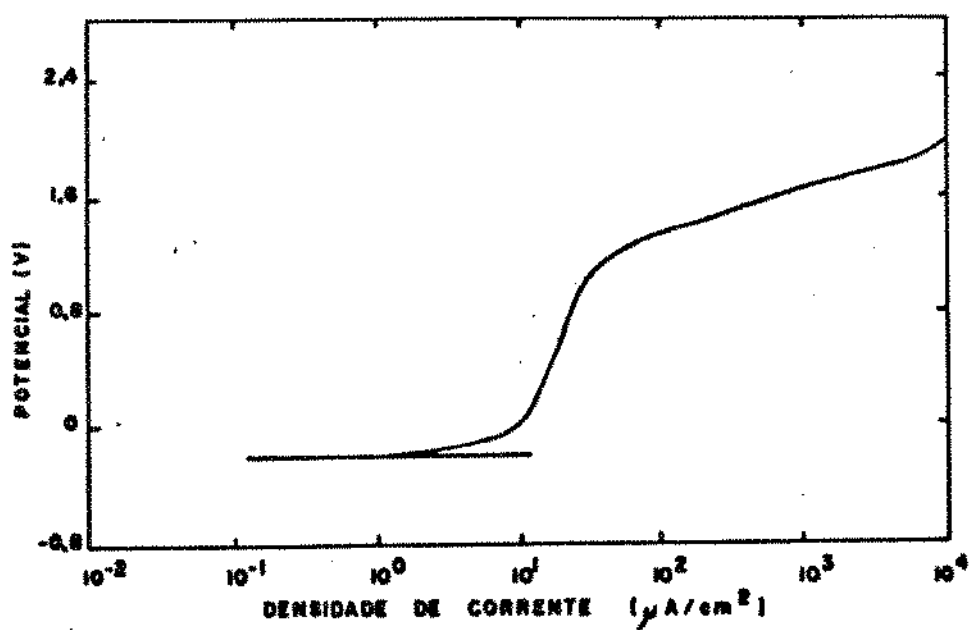


Figura 24 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$ , em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 5,0 mV/s e à 22° C.

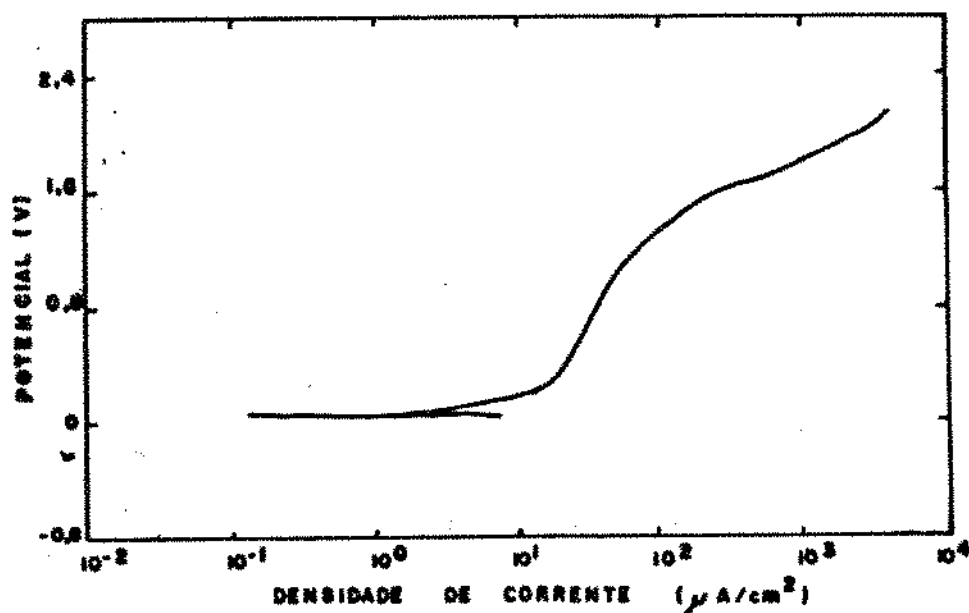


Figura 25 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$ , em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 10,0mV/s 22° C.

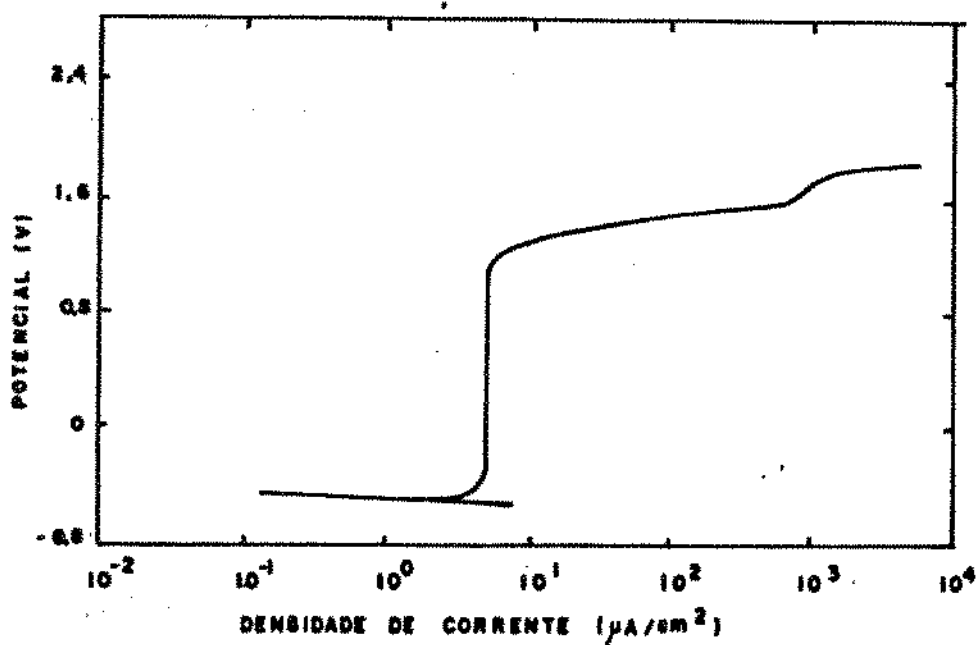


Figura 26 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 1,0mV/s e à 36° C.

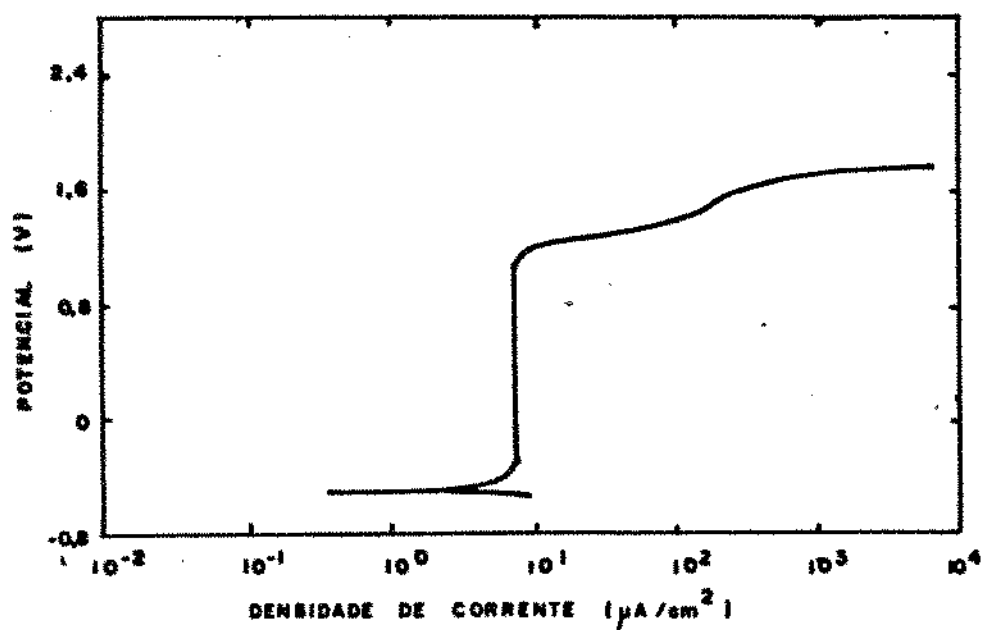


Figura 27 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 5,0mV/s e à 36° C.

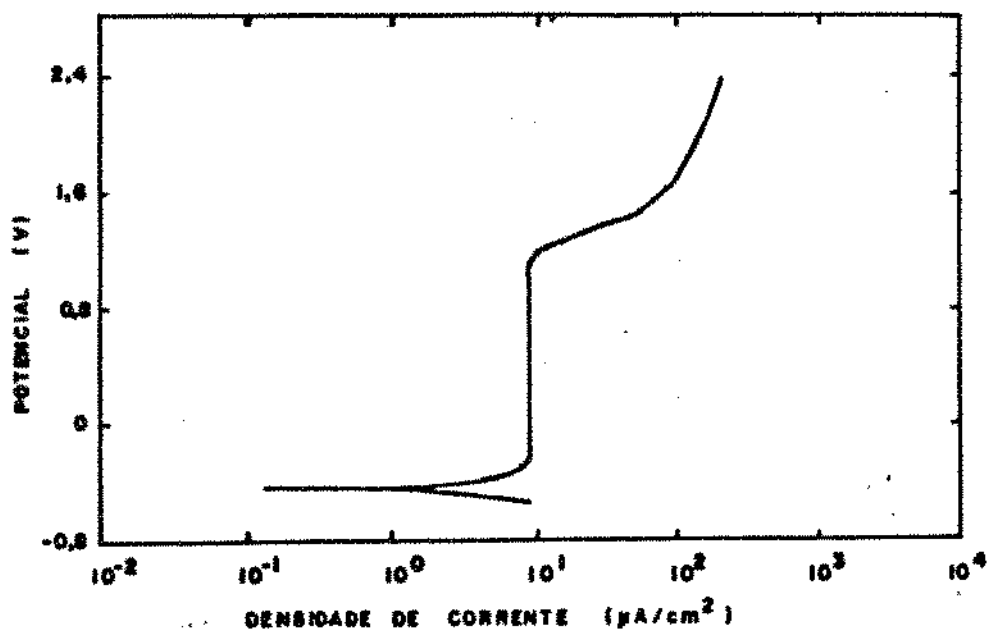


Figura 28 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 10,0mV/s e à 36° C.

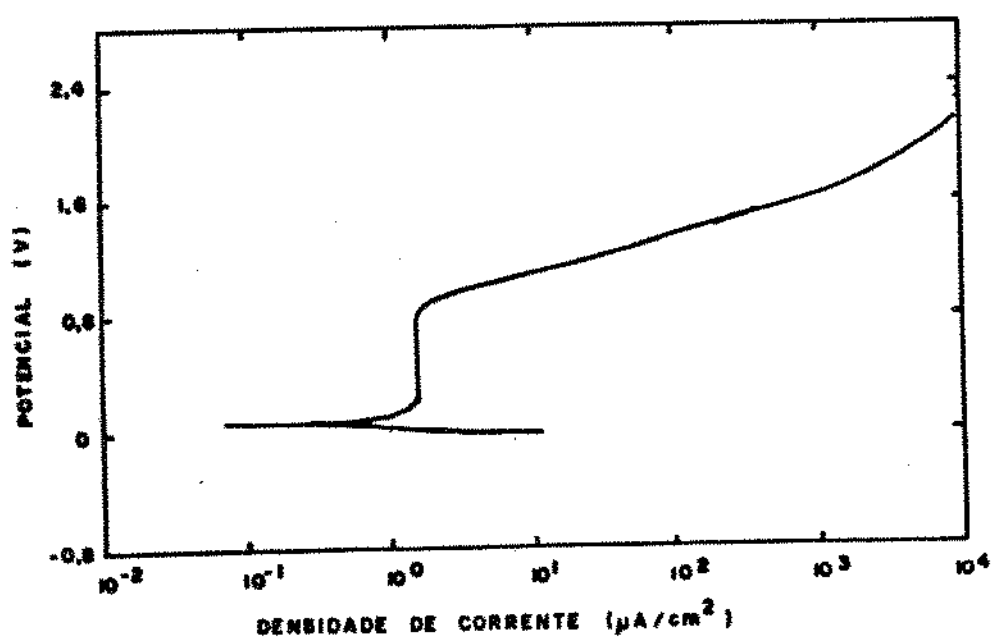


Figura 29 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$ , em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 1,0mV/s e à 36° C.

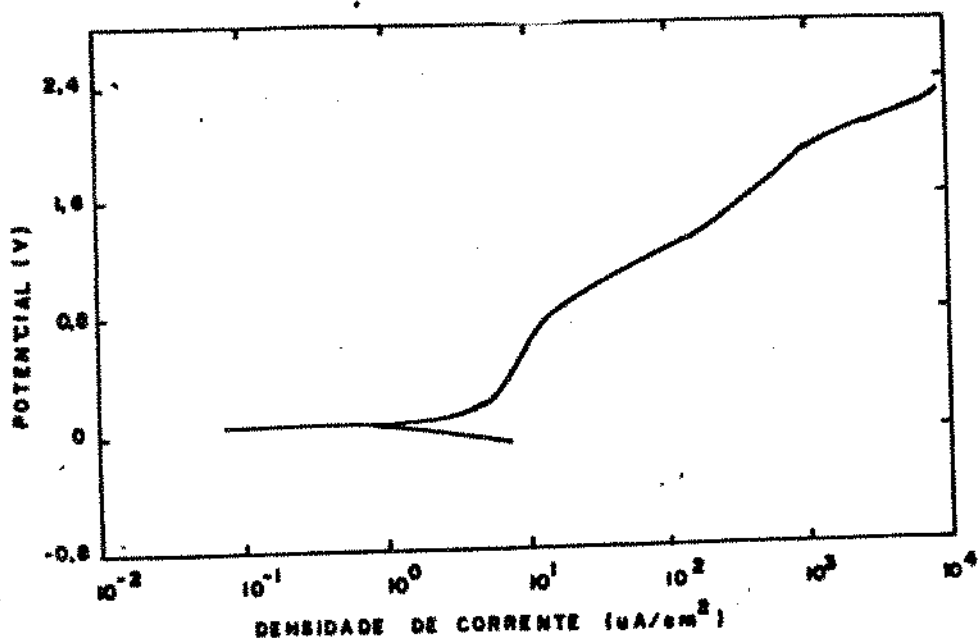


Figura 30 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$ , em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 5,0mV/s e à 36° C.

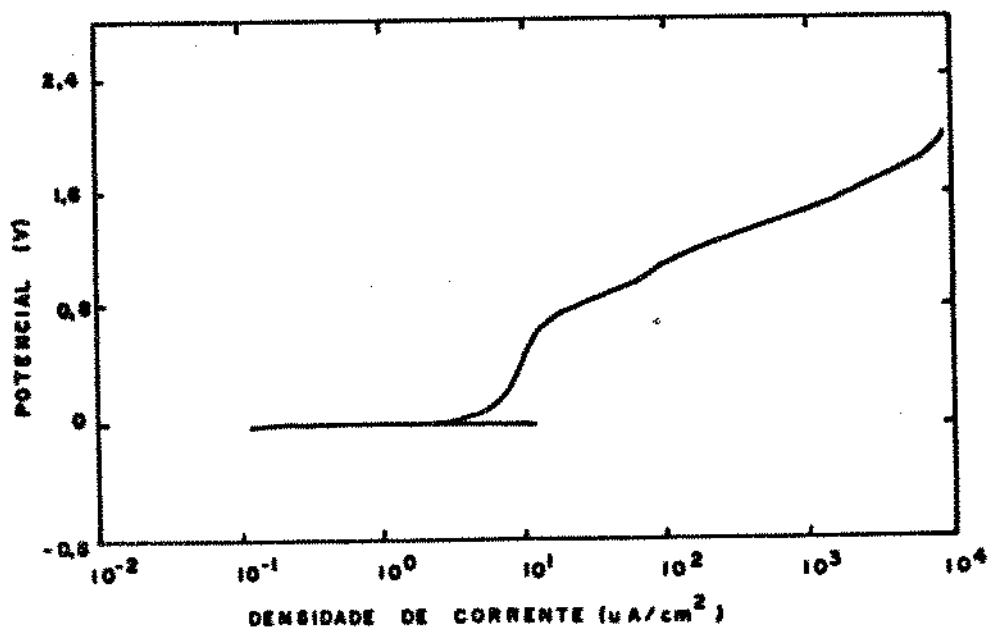


Figura 31 - Polarização Anódica do Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$ , em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 10,0mV/s e à 36° C.

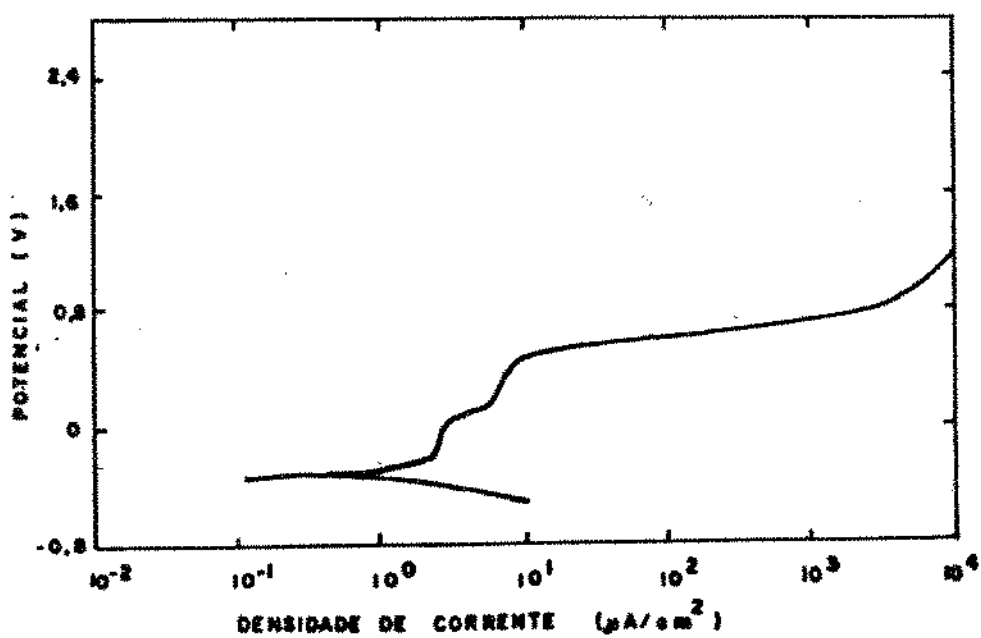


Figura 32 - Polarização Anódica do Aço AISI 304, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 1,0 mV/s e à 22° C.

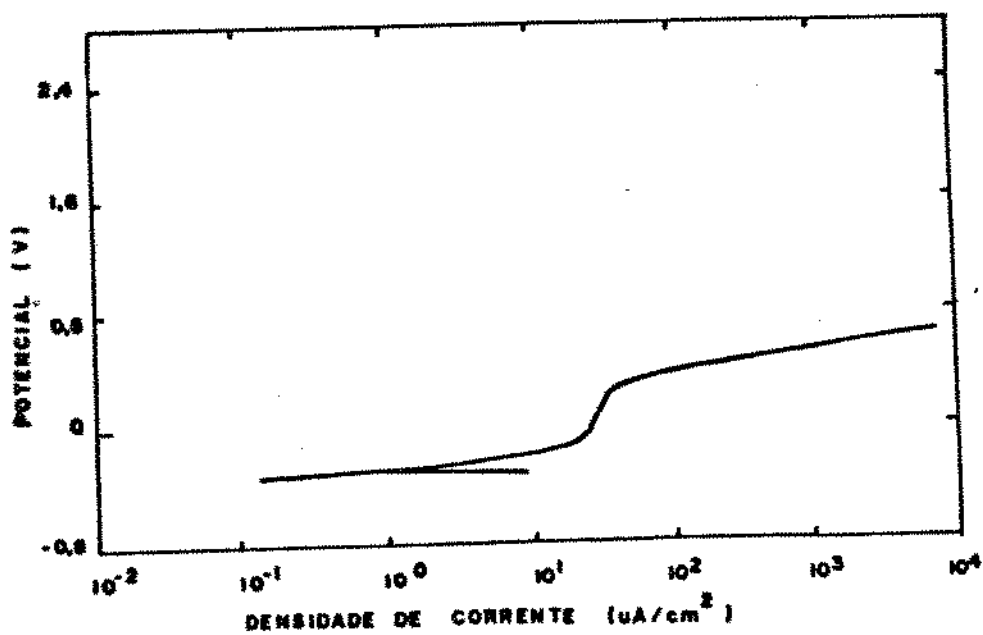


Figura 33 - Polarização Anódica do Aço AISI 304, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 5,0 mV/s e à 22° C.

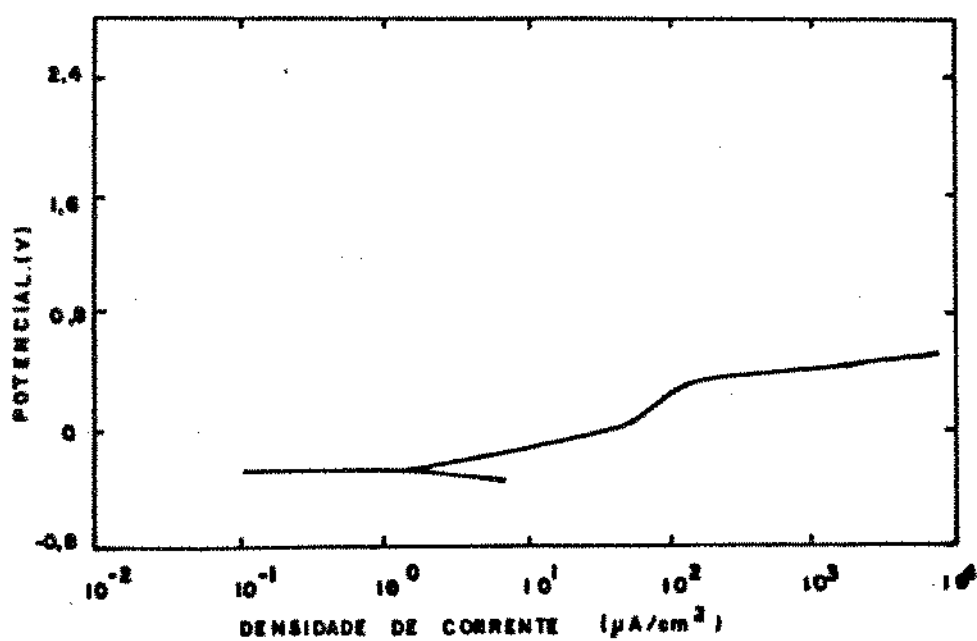


Figura 34 - Polarização Anódica do Aço AISI 304, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 10,0 mV/s e à 22°C.

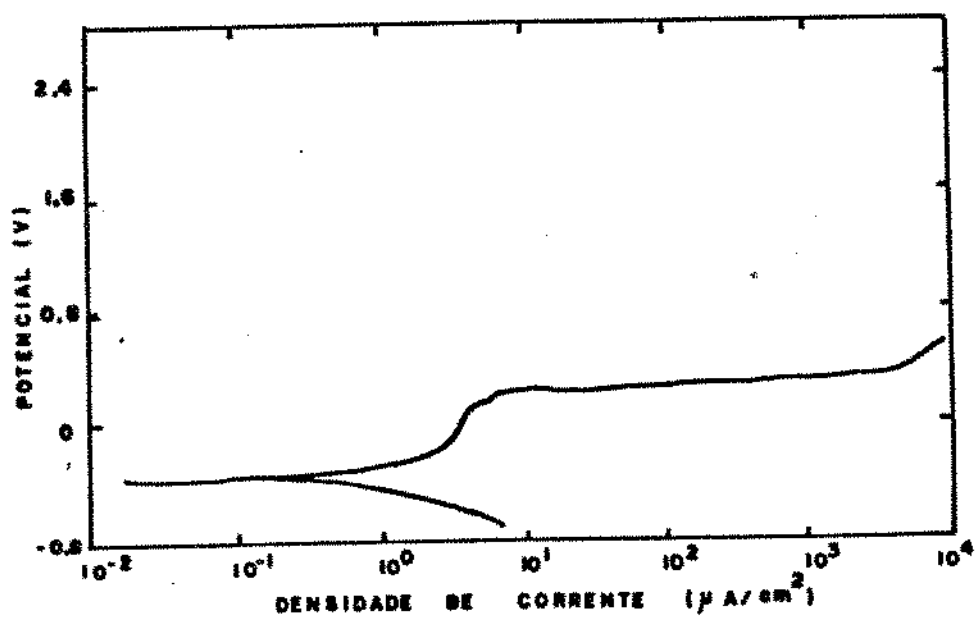


Figura 35 - Polarização Anódica do Aço AISI 304, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 1,0 mV/s e à 36° C.

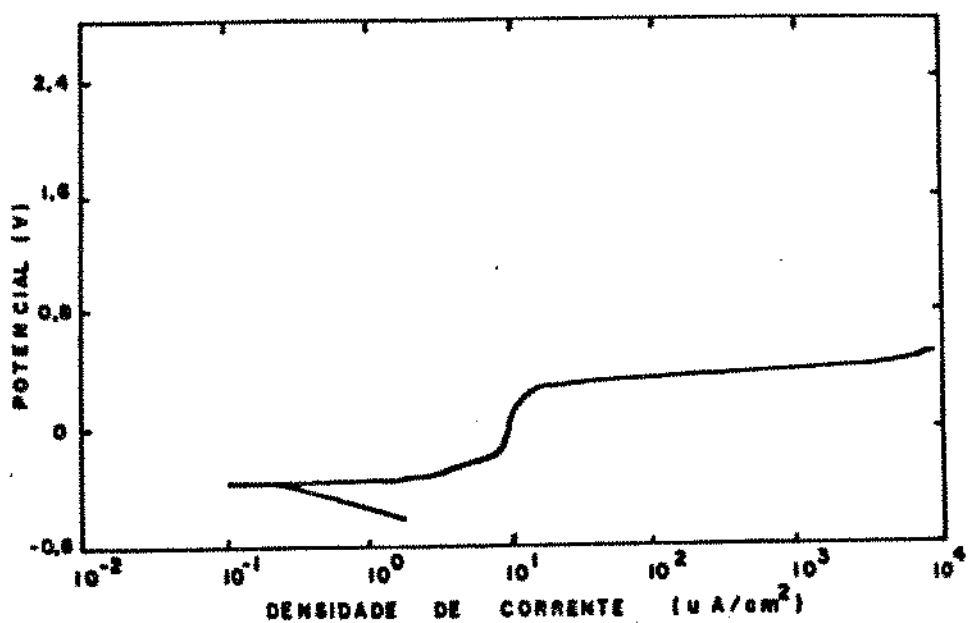


Figura 36 - Polarização Anódica do Aço AISI 304, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 5,0 mV/s e à 36° C.

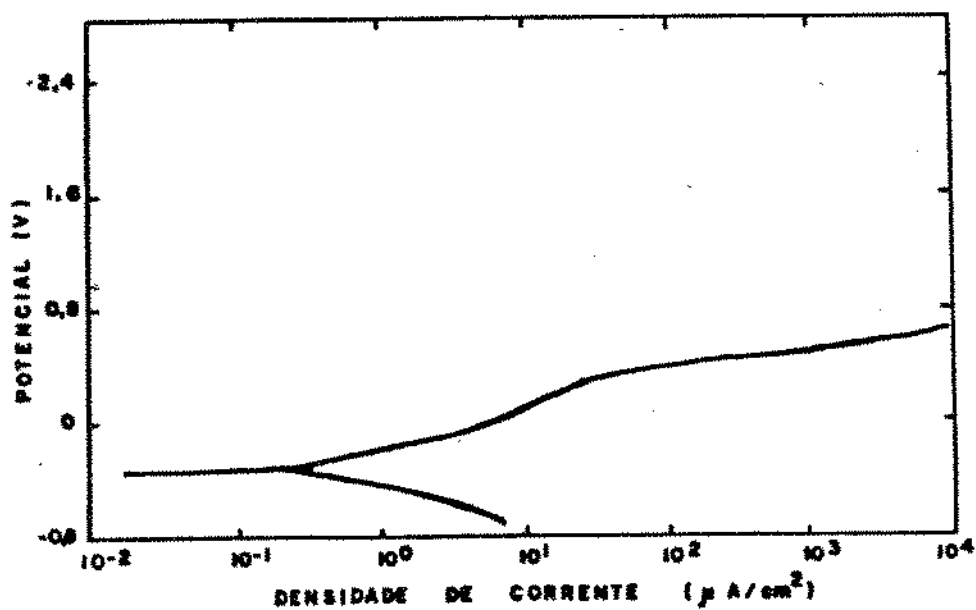


Figura 37 - Polarização Anódica do Aço AISI 304, em solução de Hanks, com velocidade de varredura de 10,0 mV/s e à 36°C.



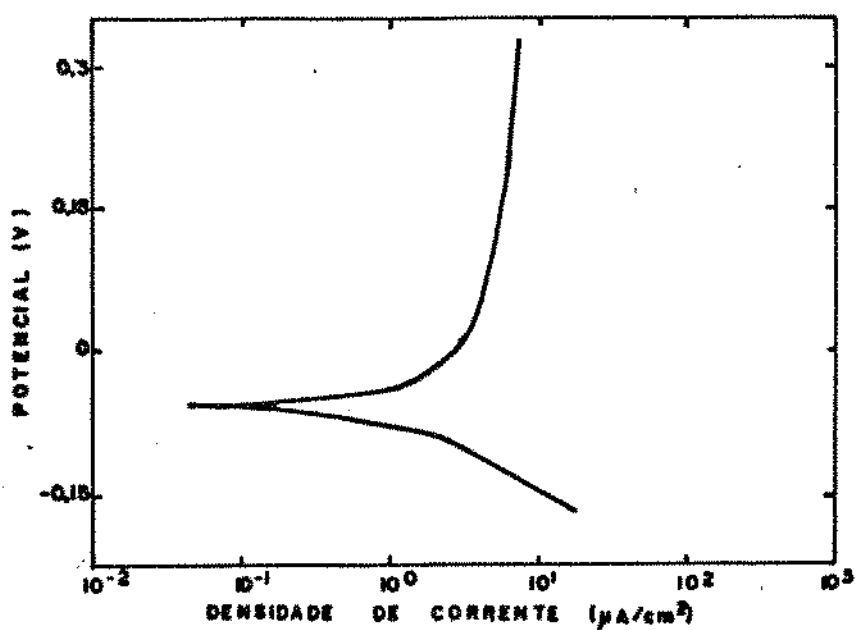


Figura 38 - Curva de Tafel do Ti-6Al-4V, com velocidade de varredura de 0,2 mV/s e à 22°C.

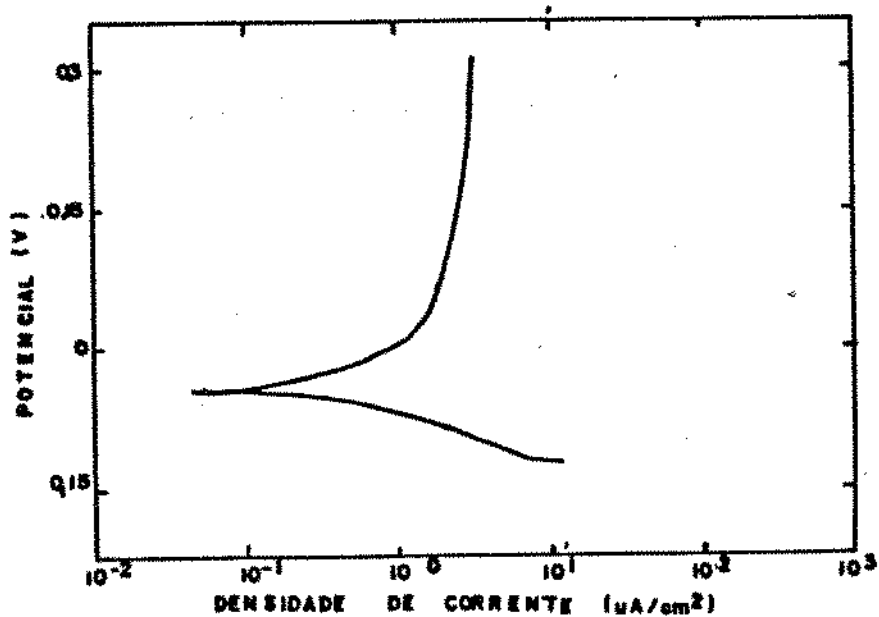


Figura 39 - Curva de Tafel do Ti-6Al-4V, com depósito de  $\text{TiO}_2$ , com velocidade de varredura de 0,2 mV/s e à 22°C.

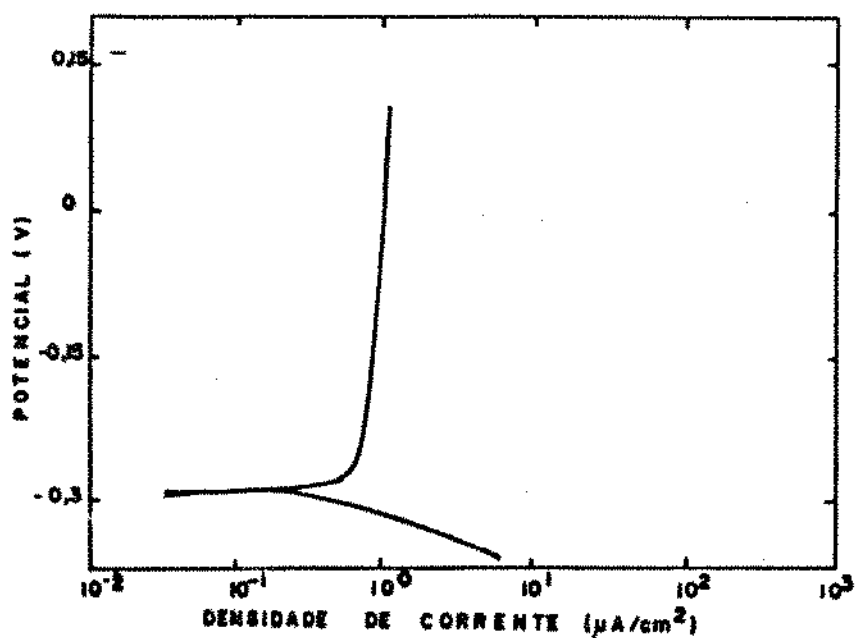


Figura 40 - Curva de Tafel do aço AISI 304, com velocidade de varredura de 0,2 mV/s e à 22°C.

Os valores de  $R_p$ , obtidos por Polarização Linear das curvas de polarização anódicas, estão na tabela 10.

Tabela 10 - Resistência de Polarização do Ti-6Al-4V, com e sem depósito de  $TiO_2$  e do aço AISI 304.

Temp.	Liga	$R_p$ (kΩ/cm²)		
		vel. Varred. (mV/s)		
		1	5	10
22°	Ti-6Al-4V s/ dep.	24,55	24,28	15,18
	Ti-6Al-4V c/ dep.	181,03	1,63	4,45
	Aço AISI 304	53,39	13,15	10,57
36°	Ti-6Al-4V s/ dep.	62,69	26,33	12,72
	Ti-6Al-4V c/ dep.	49,92	23,03	6,46
	Aço AISI 304	72,58	26,84	73,07

As figuras de 41 a 51 mostram as curvas sobrepostas para facilitar a comparação dos resultados.

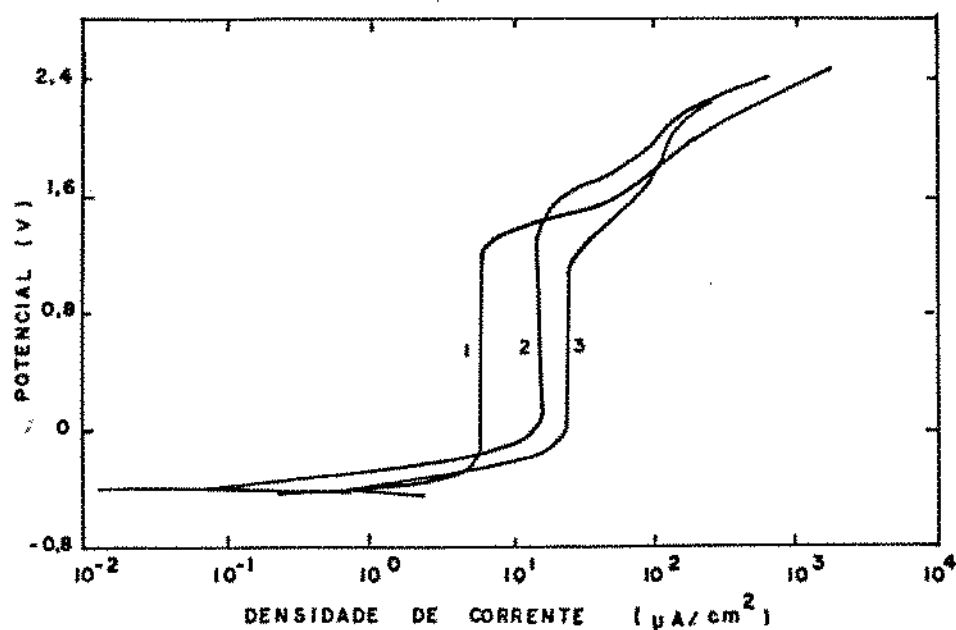


Figura 41 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V, em Solução de Hanks, à 22°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.

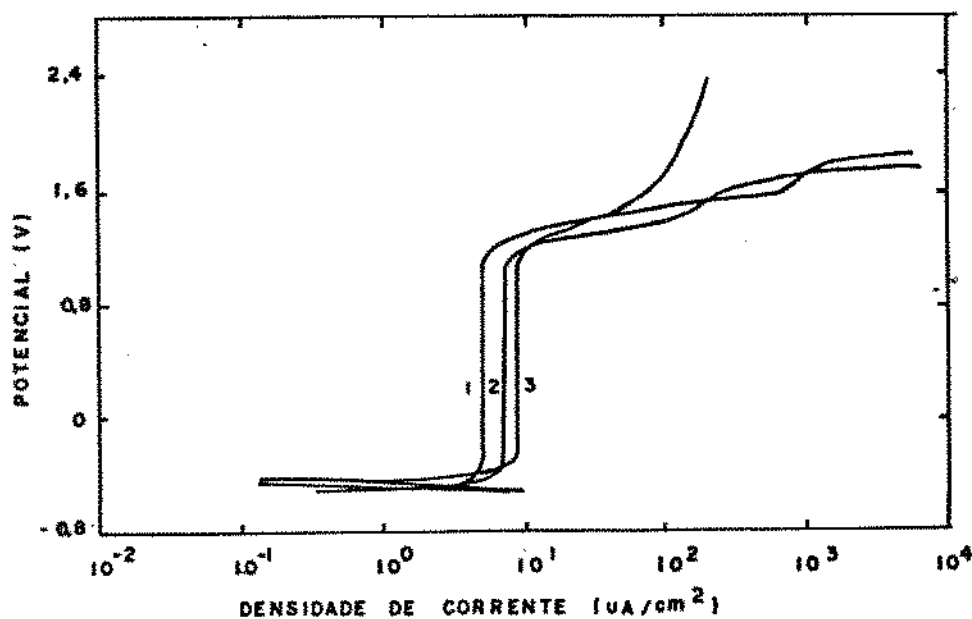


Figura 42 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, à 36°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.

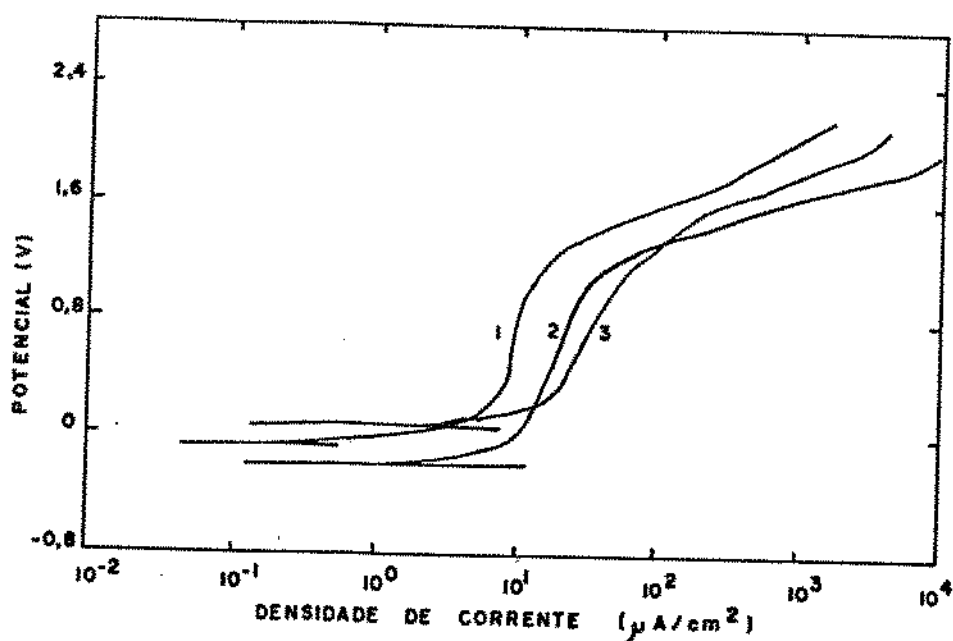


Figura 43 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$ , em solução de Hanks, à 22°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.

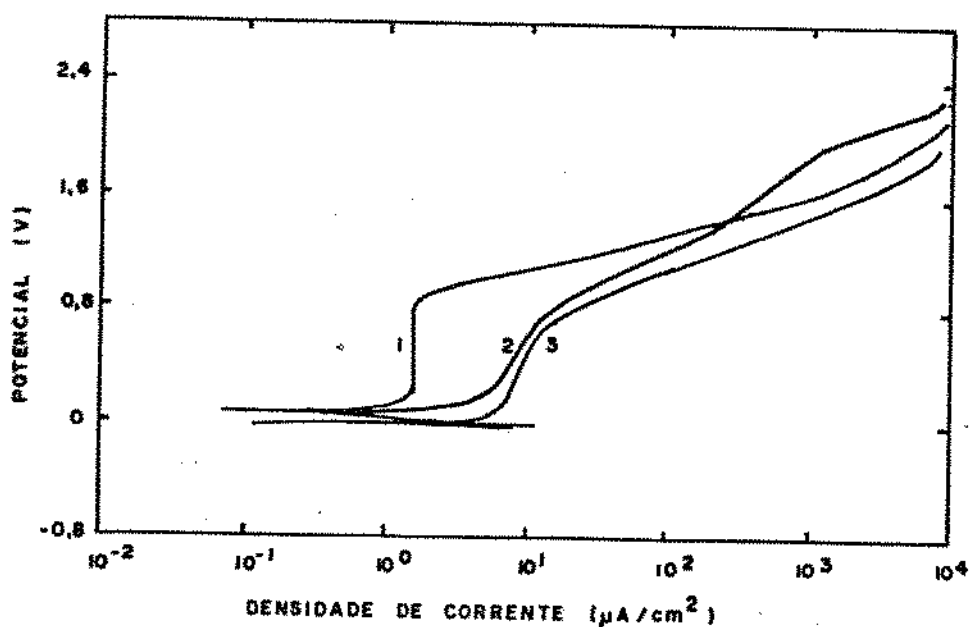


Figura 44 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$ , em solução de Hanks, à 36°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.

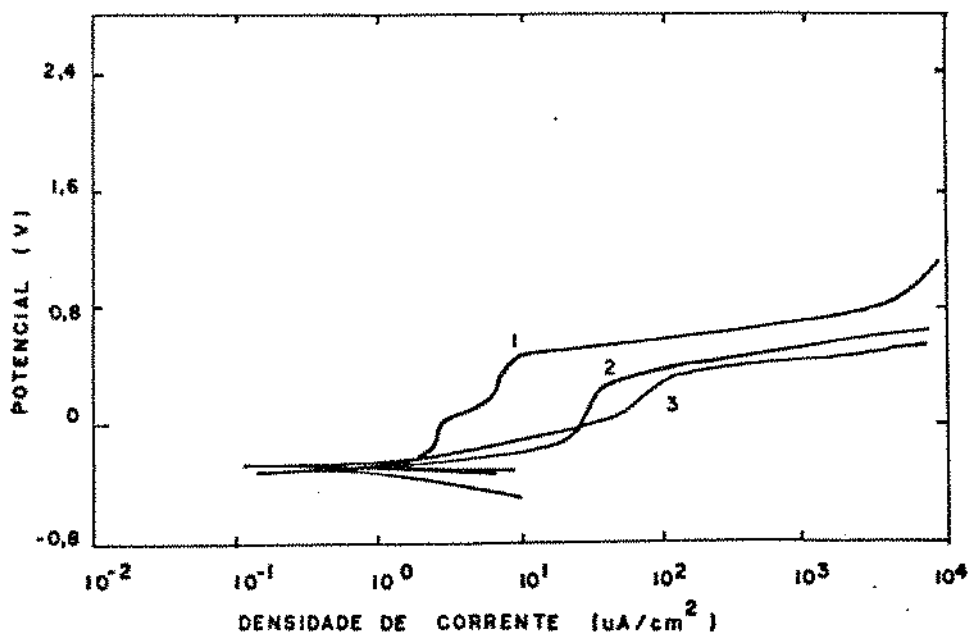


Figura 45 - Polarizações Anódicas do Aço AISI 304, em solução de Hanks, à 22°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.

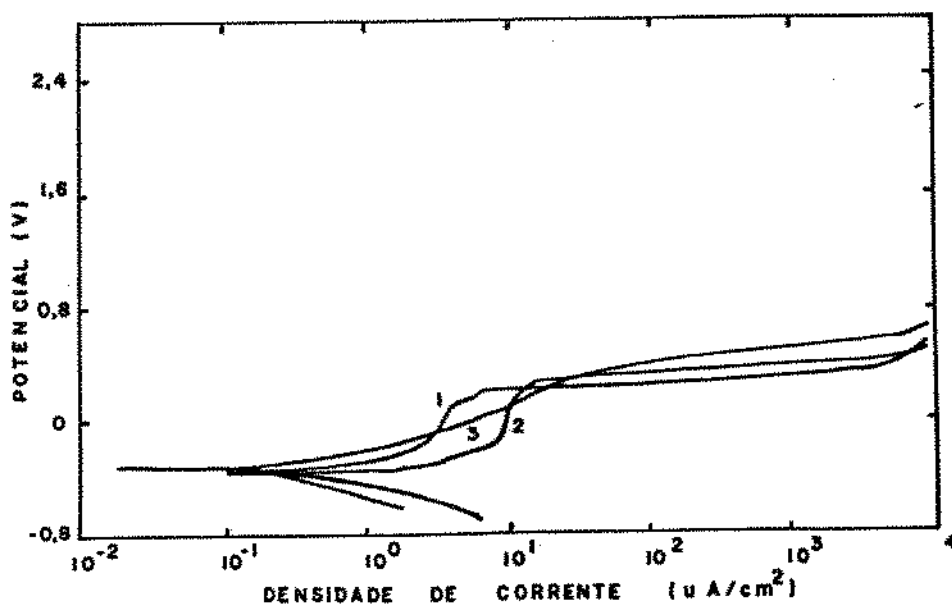


Figura 46 - Polarizações Anódicas do Aço AISI 304, em solução de Hanks, à 36°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.

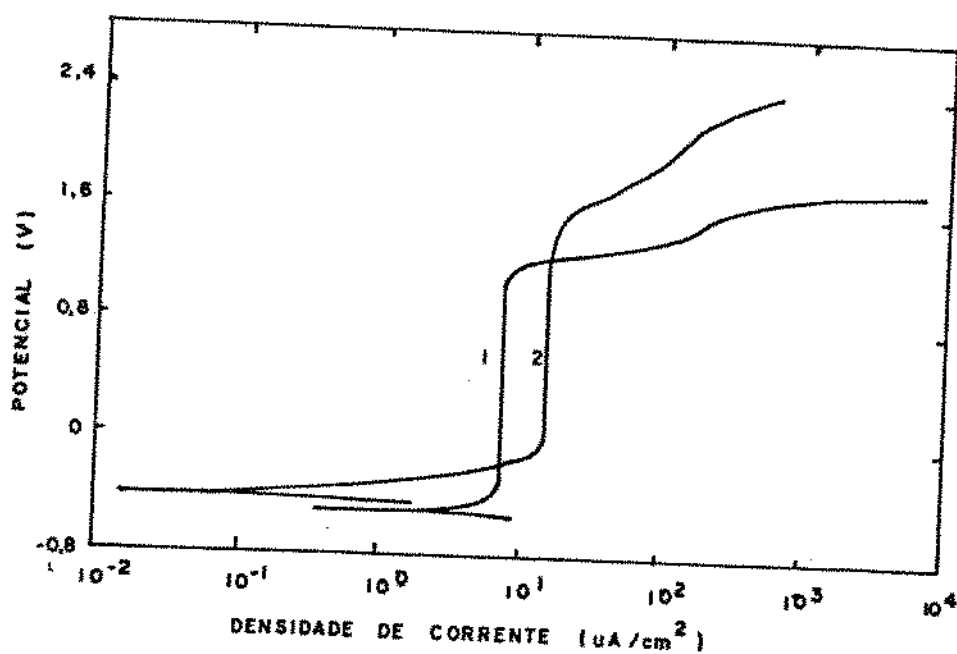


Figura 47 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, com velocidades de varredura de 5,0mV/s à temperatura de 1) 36°C e 2) 22°C.

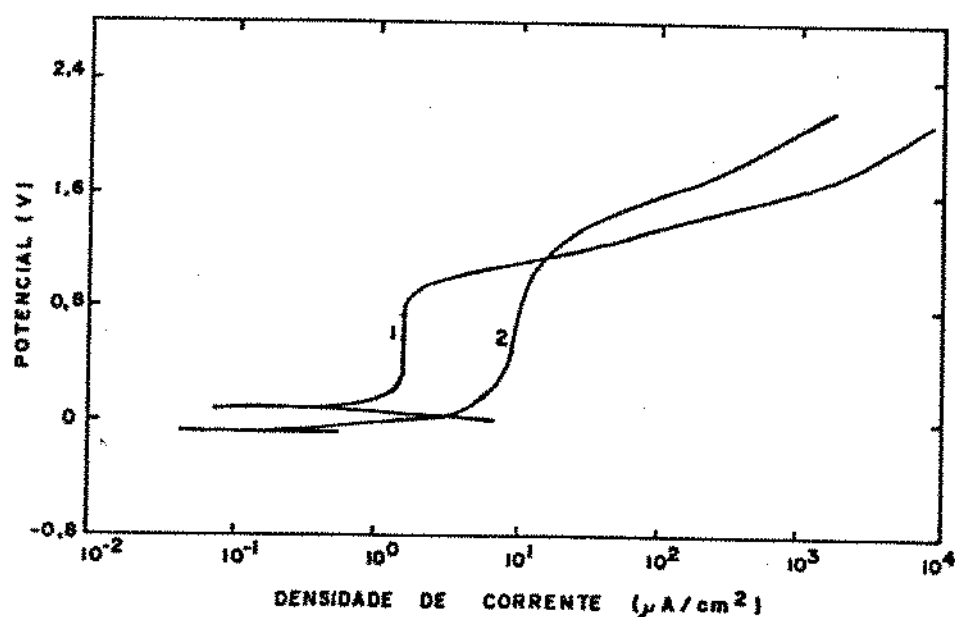


Figura 48 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$ , em solução de Hanks, com velocidades de varredura de 1,0mV/s à temperatura de 1) 36°C e 2) 22°C.

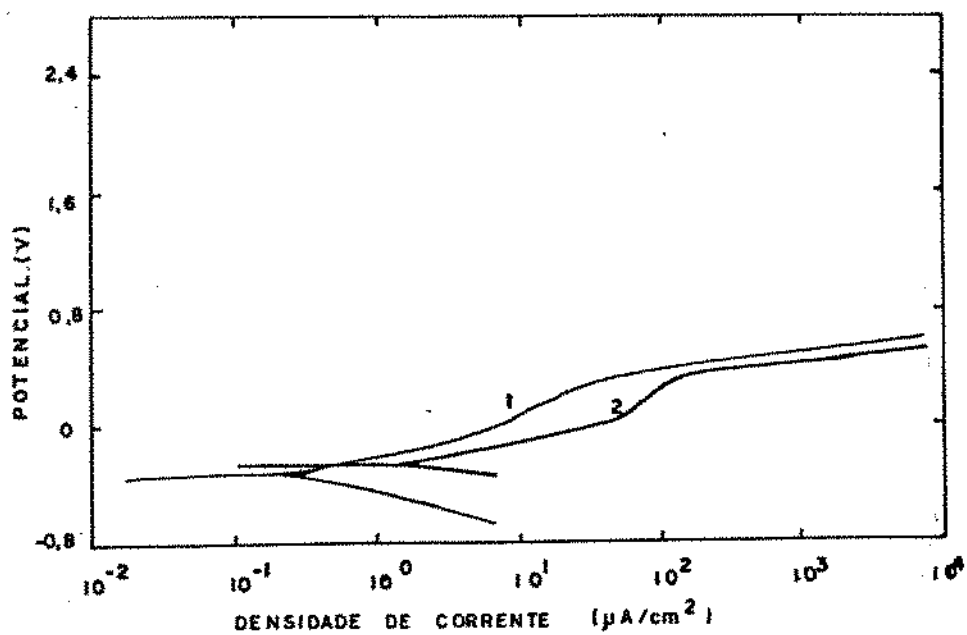


Figura 49 - Polarizações Anódicas do Aço AISI 304, em solução de Hanks, com velocidades de varredura de 10,0mV/s à temperatura de 1) 36°C e 2) 22°C.

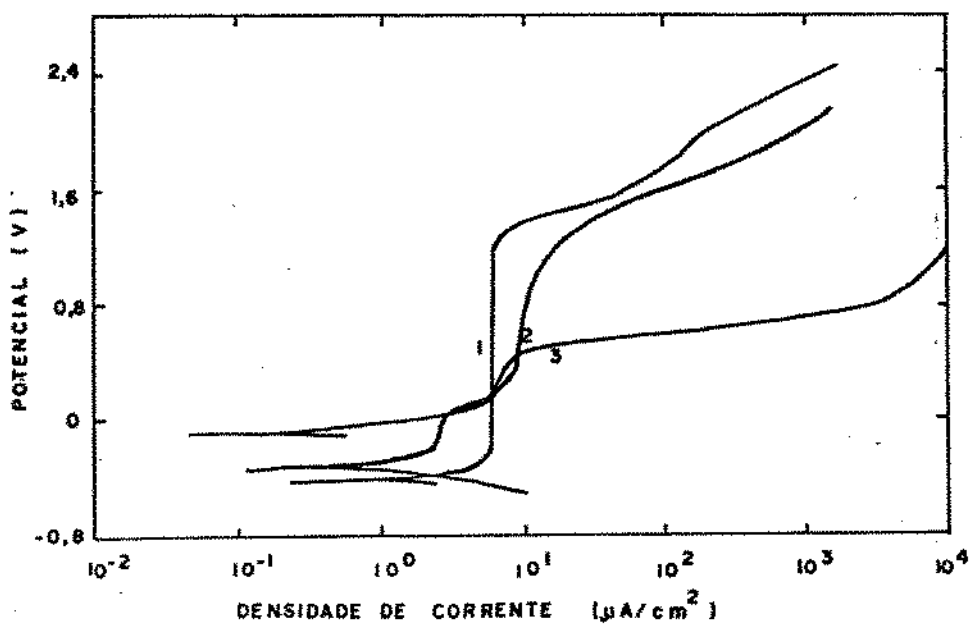


Figura 50 - Polarização Anódica em solução de Hanks, à 22°C, do 1) Ti-6Al-4V, 2) Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$  e 3) Aço AISI 304.

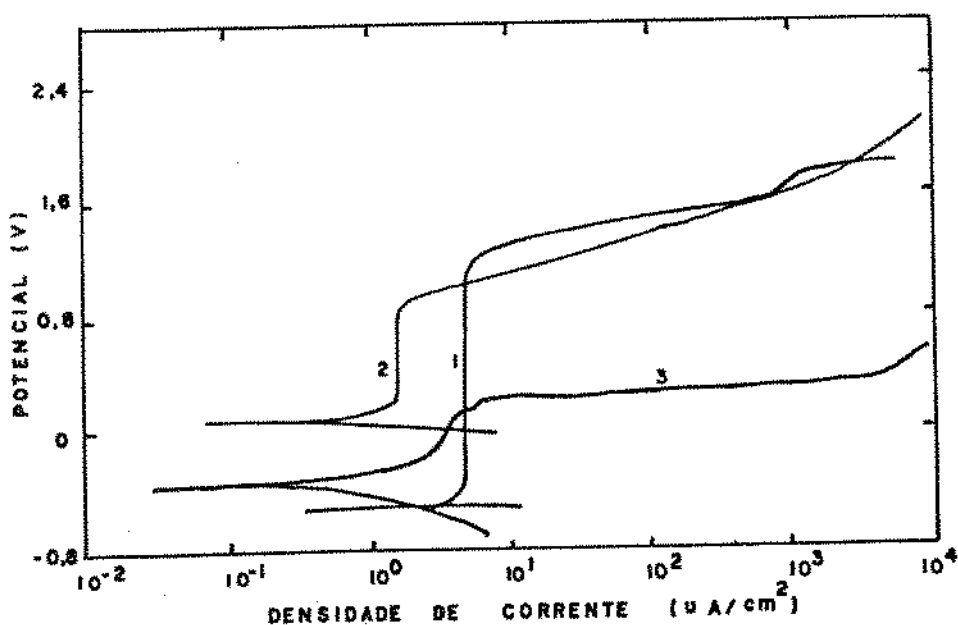


Figura 51 - Polarização Anódica em solução de Hanks, à 36°C, do 1) Ti-6Al-4V, 2) Ti-6Al-4V com depósito de  $\text{TiO}_2$  e 3) Aço AISI 304.

## 7 - COMENTÁRIOS E DISCUSSÕES

A amostra de Ti-6Al-4V analisada apresentou composição de 4,36% de alumínio e 3,78% de vanádio. O alumínio está fora da faixa estabelecida pela ASM 4011 D, que apresenta faixa de 5,50 a 6,75%, porém a principal função do alumínio é a estabilização da fase  $\alpha$ , que aparece na proporção de 85% então pode-se dizer que esta pequena deficiência em alumínio não deve alterar significativamente as propriedades da liga. O vanádio está dentro da faixa estabelecida.



Comprovando a teoria apresentada a fase  $\alpha$  é rica em alumínio, uma vez que o alumínio é estabilizador desta fase e a fase  $\beta$  é rica em vanádio, que é um estabilizador desta fase. A tabela 7 mostra isto.

A espessura do depósito foi quatro ordens de grandeza maior que a espessura do filme natural.

O depósito aumentou a dureza da superfície em mais que o dobro da dureza da liga, o que sugere maior resistência á abrasão da liga depositada.

#### Ti-6Al-4V sem depósito

As curvas anódicas do Ti-6Al-4V apresentam potencial de corrosão( $E^*$ ) por volta de - 450 mV com bastante reprodutibilidade. Observa-se também uma faixa de potencial passivo de aproximadamente 0,0 mV até por volta de 1000 mV, onde mesmo com o aumento do sobrepotencial aplicado, os valores de corrente mantiveram-se constantes.

Os valores de corrente foram distintos para cada velocidade de varredura, principalmente na região passiva. Os valores de corrente aumentam com o aumento das velocidades de varredura do potencial, a carga efetiva trocada é maior para velocidades menores. Como o potencial de transpassividade (potencial de quebra do filme passivo) é aproximadamente igual pode-se concluir que a espessura dos filmes formados foram também iguais, supondo-se que a espessura do filme seja proporcional ao potencial de transpassividade.[30]

Com relação aos ensaios à 36°C pode-se dizer que a faixa

passiva foi bastante nítida e foi de  $-200\text{mV}$  até aproximadamente  $1000\text{mV}$ , ou seja o potencial de transpassividade da liga à  $22^{\circ}\text{C}$  e a  $36^{\circ}\text{C}$  foi a mesma, então a espessura do filme formado independe da temperatura.

O potencial crítico de passivação (potencial de Flade) é mais catódico para ensaios a  $36^{\circ}\text{C}$  em relação aos ensaios a  $22^{\circ}\text{C}$ .

#### Ti-6Al-4V com depósito

O potencial de corrosão dos ensaios com a liga depositada apresentou alguma variação com a alteração da velocidade de varredura do potencial, a variação foi de  $-200\text{mV}$  a  $0,0\text{mV}$ .

O potencial de transpassividade foi aproximadamente igual, o que supõe uma espessura aproximadamente igual para as três velocidades e nas duas temperaturas.

A faixa passiva é maior para a liga não depositada, o que indica uma espessura menor para o filme da liga depositada.

As correntes de passivação aumentaram com o aumento da velocidade de varredura do potencial, porém a carga trocada foi maior para velocidades menores, uma vez que a carga trocada é obtida pela multiplicação da corrente pelo tempo de exposição, então para velocidades de varredura baixas as correntes foram também baixas, porém como o tempo de exposição foram altos, o que importa é a análise dos resultados da multiplicação tempo por corrente.

Com velocidade de  $1,0\text{ mV/s}$  e temperatura de  $36^{\circ}\text{C}$  a liga depositada apresentou uma faixa passiva bem definida

enquanto que para as outras velocidades esta faixa manteve um pequeno aumento das correntes com o aumento do sobrepotencial, sendo o potencial de transpassividade não alterado com a variação da velocidade de varredura.

O potencial de transpassividade foi maior para ensaios à 22°C, o que indica que o filme formado apresentou maior espessura à 22°C.

A liga Ti-6Al 4V com depósito apresentou potencial de corrosão em geral com valores mais anódicos que a liga não depositada e o aço inoxidável AISI 304, que confere maior proteção pois aumenta a região catódica que é protegida contra corrosão.

#### Aço Inoxidável AISI 304

O potencial de corrosão do aço 304 foi bastante reprodutível por volta de -250mV, tanto para os ensaios à 22°C como para 36°C.

As correntes de corrosão foram maiores para velocidades maiores de varredura, porém a diferença foi muito pequena e o potencial de transpassividade foi aproximadamente igual para todas as velocidades e temperaturas.

A espessura dos filmes formados não dependeu da velocidade e da temperatura.

A faixa passiva foi menor que as do Ti-6Al-4V, de -200mV a 300mV, o que indica uma espessura do filme menor que a da liga de titânio. Com aumento da temperatura a dificuldade de formação do filme passivo é maior.

Acima de 300mV as correntes aumentaram rapidamente, indicando um aumento grande da corrosão.

Após o término do ensaio foi verificada a presença de muitos pontos de pites.

#### Curvas de Extrapolação de Tafel

As curvas 38, 39 e 40 mostram curvas de Tafel, à temperatura de 22°C para os três materiais. Observa-se que as regiões anódicas destas curvas não apresentam as retas de Tafel, impossibilitando a utilização da técnica. Esta falta de linearidade é devido ao filme passivante formado, que atua como uma barreira para as trocas de cargas na superfície do metal.

Os resultados de Resistência de Polarização obtidos da Polarização Linear indicam que em geral para velocidades menores a inclinação da reta  $I \times E$  são maiores. Não tem sentido utilizar-se desta técnica para calcular a corrente de corrosão, uma vez que para tanto é necessário o conhecimento do  $\beta_a$  e do  $\beta_c$ , que não são conhecidos pela falta da região de Tafel das curvas.

#### 8 - CONCLUSÕES

O Ti-6Al-4V tanto com como sem depósito de  $TiO_2$  apresentaram resultados de corrosão, na solução de Hanks, melhores que o

As faixas de potencial passivo do Ti-6Al-4V sem depósito foram maiores que o Ti-6Al-4V com depósito.

A temperatura influenciou os resultados de todos os ensaios, com maior alteração para o Ti-6Al-4V com depósito.

Os valores das correntes de passivação aumentaram com o aumento das velocidades de varredura do potencial. As cargas trocadas, dadas pela multiplicação das correntes pelos tempos de ensaio, foram maiores para velocidades menores.

À 36° C os valores de corrente foram menores que à 22° C, para mesmas velocidades de varredura. As cargas trocadas foram menores para 36° C, então a essa temperatura as dissoluções dos metais foram menores, isto foi mais significativo para o Ti-6Al-4V revestido.

As espessuras dos filmes formados não se modificaram com o aumento das velocidades de varredura do potencial.

As espessuras dos filmes formados no Ti-6Al-4V, com e sem depósito foram maiores que no aço AISI 304, sendo que a espessura dos filmes formados no Ti-6Al-4V sem depósito foram maiores que a espessura no Ti-6Al-4V com depósito.

O aço inoxidável AISI 304 apresentou pites durante os ensaios.

Como resultado final podemos afirmar que os resultados da liga Ti-6Al-4V com depósito de  $TiO_2$  foram melhores que os resultados do Aço AISI 304, porém inferiores que o Ti-6Al-4V sem depósito. A superioridade dos resultados frente ao aço sugere que a princípio o material é viável e devem-se realizar diferentes ensaios com o

Ti-6Al-4V com depósito com intuito de aprofundar mais análise.

## BIBLIOGRAFIA

- [ 1] COVINGTON, L. C. and SCHEWEITZER, P. A. - in Corrosion Protection Hand Book - Marcel Dekker, Inc. - New York - 1988, cap. 10.
- [ 2] SOLAR, R. J. - "Corrosion Resistance of Titanium Surgical Implant Alloys: A Review" - in Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM STP 684, pag 259.
- [ 3] VAN NOORT, R. - "Review - Titanium: the implant material of today" - J. of Material Science, vol 22 (1987), pag 3081.
- [ 4] BULLETIN OF TIMET - "Properties and Processing of Ti-6Al-4V", (catálogo do fabricante de ligas de titânio).
- [ 5] WILLIAMS, D. F. - "Review: Tissue - Biomaterial Interactions" - J. of Materials Science, vol 22 (1987), pag. 3421.
- [ 6] SOLAR, R. J.; POLLACK, S. R. and KOROSTOFF, E. - "Titanium Release from implants: A Proposed Mechanism"- in Corrosion and Degradation of Implants Materials, ASTM STP 684, pag. 161.
- [ 7] GRIFFIN, C. D.; BUCHAMAN, R. A. and LEMONS, J.E. - "In Vitro Electrochemical Corrosion Study of Coupled Surgical Implant Materials" - J. of Biomedical Materials Research, vol. 17(1983) pag. 489.

- [ 8] LUCAS, L. C.; BUCHAMAN, R. A. and LEMONS, J. E. -  
"Investigations on the Galvanic Corrosion of  
Multialloy Total Hip Prostheses" - J. of Biomedical  
Materials Research, vol. 15(1981) pag. 731.
- [ 9] PETERSON, C. D.; HILBERY, B. M. and HECK, D. A. -  
"Component Wear of Total Knee Prostheses Using  
Ti-6Al-4V, Titanium Nitride Coated Ti-6Al-4V,  
and Cobalt-Chromium-Molybdenum Femoral Components"  
- J. of Biomedical Materials Research, vol. 22(1988)  
pag. 887.
- [10] ARAGON, P. J. and HULBERT, S. F. - "Corrosion of  
Ti-6Al-4V in Simulated Body Fluids and Bovine  
Plasma" - J. of Biomedical Materials Research, vol  
6(1972) pag. 155.
- [11] HUBER, F. and ROTTSMAN, M. - "Grade p-n Junctions  
in Thin Anodic Oxide Films of Titanium" - J of  
Applied Physics, vol.33(1962) pag. 3385.
- [12] THOMPSON, N. G. and BUCHANAN, R. A. - "In vitro  
Corrosion of Ti-6Al-4V and Type 316L Stainless Steel  
when Galvanically Coupled with Carbon" - J. of  
Biomedical Materials Research, vol 13(1979) pag. 35.
- [13] BRUNEEL, N. AND HELSEN, J. A. - "In Vitro Simulation of  
Biocompatibility of Ti-Al-V" - J. of Biomedical  
Materials Research, vol. 22(1988) pag. 203.
- [14] MULLER, H. J. and GREENE, E. H. - "Polarization Studies  
of Surgical Materials in Ringer's Solution" - J. of  
Biomedical Materials Research, vol. 4(1970) pag. 29.



- [15] KEVIE, R. W. and GREENE, N. D. - "Comparison of the in Vivo and in Vitro Corrosion of 18-8 Stainless Steel and Titanium" - J. of Biomedical Material Research, vol. 3(1969) pag. 465.
- [16] SUTOW, E. J.; POLLACK, S. R. and KOROSTOFF, E. - "An in Vitro Investigation of the Anodic Polarization and Capacitance Behavior of 316-L Stainless Steel" - J. of Biomedical Materials Research, vol. 10(1976) pag. 671.
- [17] FONTANA, M. G. and GREENE, N. D. in Corrosion Engineering - McGraw-Hill, New York - 1978, caps. 9 e 10.
- [18] MEANS, D. C. - "The Use of Dissimilar Metals in Surgery" - J of Biomedical Materials Research, vol. 6(1975) pag. 133.
- [19] LEVINE, O. L. and HULBERT, S. F. - "Crevice Corrosion in Orthopedic Implant Metals" - J. of Biomedical Materials Research, vol. 11(1977) pag. 553.
- [20] BUNDY, K. J.; MAREK, M. and HOCHMAN, R. F. - "In Vivo and in Vitro Studies of the Stress-Corrosion Cracking Behavior of Surgical Implant Alloys" - J. of Biomedical Materials Research, vol. 17(1983) pag. 467.
- [21] - GABE
- [22] MEACHIM, G. and WILLIAMS, D. F. - "Qualitative Interfacial Study Between Bone and Tantalum, Niobium or Commercially Pure Titanium" - J. of Biomedical Materials Research, vol. 7(1973) pag. 1555.

- [23] LAING, P.; FERGUSON, A. and HODGE, E. - "Tissue Reaction in Rabbit Muscle Exposed to Metallic Implants" - J. of Biomedical Materials Research, vol. 1(1967) pag. 135.
- [24] LEMONS, J. E.; NIEMANN, K. M. W. and WEISS, A. B. - "Biocompatibility Studies on Surgical-Grade Titanium-, Cobalt-, and Iron-Base Alloys" - J. of Biomedical Materials Research, vol 7(1976) pag. 549.
- [25] ESCALAS, F.; GALANTE, J. and ROSTOKER, W. - "Biocompatibility of Materials for Total Joint Replacement" - J. of Biomedical Materials Research, vol. 10(1976) pag. 175.
- [26] LINDER, L.; OBRANT, K. and BOIVIN, G. - "Osseointegration of Metallic Implant"- Acta Orthopaedica Scandinavica vol. 60, nA 2(1989) pag. 235 .
- [27] KAMINSKI, E. J.; SHENK, M. W. and OBLESBY, R. J. - "Presence of Adipose Fat as a Criterion of Implant Compatibility" - J. of Biomedical Materials Research, vol. 11(1977) pag. 871.
- [28] STERN, M. and GEARY, A. L. - "Electrochemical Polarization. I - A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves - J. of the Electrochemical Society, vol 104(1957) pag. 124.
- [29] WOLYNEC, S. - "Obtencao de curvas de Polarizacao Verdadeiras para Medida de Velocidade de Corrosao" - Tese de Livre-Docência - USP 1980.
- [30] YOUNG        Anodic Oxides Films

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do titânio e oxigênio.[3]	3
Figura 2- Intensidade das linhas-Auger de Ti, C, O e Al, em solução de Hanks, por 12 semanas.[13]	9
Figura 3 - Curvas de polarização anódicas, em eletrólito deaerado. Ti-6Al-4V(—), Co-Cr-Mo(---), 316L (---). [7,8]	10
Figura 4 - Polarização anódica em solução de Ringer.[6]	12
Figura 5 - Efeito do polimentona polarização anódica.[6]	12
Figura 6 - Efeito da esterilização na polarização anódica.[6]	13
Figura 7 - Efeito da adição de aminoácido na polarização anódica.[6]	13
Figura 8 - Diagrama de Pourbaix de Ti-H <sub>2</sub> O.[21]	15
Figura 9 - Prótese total de quadril, em titânio .[3]	19
Figura 10 - Esquema das curvas anódica e catódica.	23
Figura 11 - Esquema de um sistema para polarização catódica[17]	28

Figura 12 - Esquema de Extrapolação de Tafel das curvas anódica e catódica.	29
Figura 13 - Célula Eletroquímica utilizada nos ensaios	33
Figura 14 - Contra-Eletrodo de Platina.	33
Figura 15 - Esquema do Eletrodo de Ti-6Al-4V Não Revestido.	34
Figura 16 - Esquema do Eletrodo de Ti-6Al-4V. Revestido.	35
Figura 17 - Montagem do Sistema Eletroquímico.	42
Figura 18 - Metalografia do Ti-6Al-4V. Aumento de 800 vezes em MEV.	43
Figura 19 - Metalografia do Ti-6Al-4V. Aumento de 1600 vezes em MEV.	44
Figura 20 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V, em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 1,0mV/s e à 22° C.	47
Figura 21 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V, em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 5,0 mV/s e à temperatura de 22° C.	47
Figura 22 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V, em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 10,0mV/s e à 22° C.	48
Figura 23 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V com de. de $TiO_2$ , em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 1,0mV/s e à 22° C.	48

Figura 24 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V com dep. de $\text{TiO}_2$ , em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 5,0 mV/s e à 22° C.	49
Figura 25 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V com dep. de $\text{TiO}_2$ , em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 10,0mV/s e à 22° C.	49
Figura 26 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, com vel. de varredura de 1,0mV/s e à 36°	50
Figura 27 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V, em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 5,0mV/s e à 36° C.	50
Figura 28 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V, em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 10,0mV/s e à 36° C.	51
Figura 29 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V com dep. de $\text{TiO}_2$ , em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 1,0mV/s e à 36° C.	51
Figura 30 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V com dep. de $\text{TiO}_2$ , em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 5,0mV/s e à 36° C.	52
Figura 31 - Pol. Anódica do Ti-6Al-4V com dep. de $\text{TiO}_2$ , em sol. de Hanks, com vel. de varredura de 10,0mV/s e à 36° C.	52
Figura 32 - Pol. Anódica do Aço AISI 304, em sol. de Hanks, com vel. varredura de 1,0 mV/s e à 22° C.	53
Figura 33 - Pol. Anódica do Aço AISI 304, em sol. de Hanks, com vel. varredura de 5,0 mV/s e à 22° C.	53

Figura 34 - Pol. Anódica do Aço AISI 304, em sol. de Hanks, com vel. varredura de 10,0 mV/s e a 22° C.	54
Figura 35 - Pol. Anódica do Aço AISI 304, em sol. de Hanks, com vel. varredura de 1,0 mV/s e a 36° C.	54
Figura 36 - Pol. Anódica do Aço AISI 304, em sol. de Hanks, com vel. varredura de 5,0 mV/s e a 36° C.	55
Figura 37 - Pol. Anódica do Aço AISI 304, em sol. de Hanks, com vel. varredura de 10,0 mV/s e a 36° C.	55
Figura 38 - Curva de Tafel do Ti-6Al-4V, com vel. de varredura de 0,2 mV/s.	56
Figura 39 - Curva de Tafel do Ti-6Al-4V, com depósito de $TiO_2$ , com vel. de varredura de 0,2 mV.	56
Figura 40 - Curva de Tafel do aço AISI 304, com vel. de varredura de 0,2 mV/s.	57
Figura 41 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V, em Solução de Hanks, a 22°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.	58
Figura 42 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, a 36°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.	58
Figura 43 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V com depósito de $TiO_2$ , em solução de Hanks, a 22°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.	59

Figura 44 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V com depósito de $TiO_2$ , em solução de Hanks, a 36°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.	59
Figura 45 - Polarizações Anódicas do Aço AISI 304, em solução de Hanks, a 22°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.	60
Figura 46 - Polarizações Anódicas do Aço AISI 304, em solução de Hanks, a 36°C, com velocidades de varredura de 1) 1,0mV/s, 2) 5,0mV/s e 3) 10,0mV/s.	60
Figura 47 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V, em solução de Hanks, com velocidades de varredura de 5,0mV/s a temperatura de 1) 36°C e 2) 22°C.	61
Figura 48 - Polarizações Anódicas do Ti-6Al-4V com depósito de $TiO_2$ , em solução de Hanks, com velocidades de varredura de 1,0mV/s a temperatura de 1) 36°C e 2) 22°C.	61
Figura 49 - Polarizações Anódicas do Aço AISI 304, em solução de Hanks, com velocidades de varredura de 10,0mV/s a temperatura de 1) 36°C e 2) 22°C.	62
Figura 50 - Polarização Anódica em solução de Hanks, a 22°C, do 1) Ti-6Al-4V, 2) Ti-6Al-4V com depósito de $TiO_2$ e 3) Aço AISI 304.	62
Figura 51 - Polarização Anódica em solução de Hanks, a 36°C, do 1) Ti-6Al-4V, 2) Ti-6Al-4V com depósito de $TiO_2$ e 3) Aço AISI 304.	63

## INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas do Ti-6Al-4V.[1]	6
Tabela 2 - Propriedades mecânicas mínimas para ligas de titânio temperadas.[1]	7
Tabela 3 - Resistência à fadiga do titânio.[1]	7
Tabela 4 - Concentrações de titânio, em diversas soluções, determinadas por Polarografia de Pulso Diferencial (DPP) e Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite.	10
Tabela 5 - Potenciais de várias ligas passivadas e deaeradas.[7]	11
Tabela 6 - Composição Química do Ti-6Al-4V.	31
Tabela 7 - Composição das fases em peso	44
Tabela 8 - Composição da liga em peso	45
Tabela 9 - Dureza do Ti-6Al-4V e do depósito de $TiO_2$ .	46
Tabela 10 - Resistência de Polarização do Ti-6Al-4V, com e sem depósito de $TiO_2$ e do aço AISI 304.	57