



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS**  
**CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA**

**VINICIUS DE OLIVEIRA FIDELIS SALES**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS Ti6Al4V E  
CoCrMo EM SOLUÇÃO SALINA DE NaCl E TAMPÃO FOSFATO-SALINO (PBS)**

**FORTALEZA**

**2017**

VINICIUS DE OLIVEIRA FIDELIS SALES

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS Ti6Al4V E CoCrMo  
EM SOLUÇÃO SALINA DE NaCl E TAMPÃO FOSFATO-SALINO (PBS)

Monografia apresentada ao Programa de Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

---

S155e Sales, Vinicius de Oliveira Fidelis.

Estudo do comportamento eletroquímico das ligas Ti6Al4V e CoCrMo em solução salina de NaCl e Tampão Fosfato Salino (PBS) / Vinicius de Oliveira Fidelis Sales. – 2017.  
47 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Biomateriais. 2. Biocompatibilidade. 3. Ligas metálicas. I. Título.

CDD 669

---

VINICIUS DE OLIVEIRA FIDELIS SALES

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS Ti6Al4V E CoCrMo  
EM SOLUÇÃO SALINA DE NaCl E TAMPÃO FOSFATO-SALINO (PBS)

Monografia apresentada ao Programa de Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha avó, Iraci e aos meus pais, Eugênia e Raimundo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus que sempre esteve comigo e que me dá forças todos os dias para continuar buscando meus objetivos.

A minha amada avó que sempre acreditou em mim.

Aos meus pais que me deram condições para realizar meus sonhos, conseguir trilhar meu caminho e confiarem em mim.

A minha irmã que me suporta e me apoia em tudo que faço.

Aos meus amigos Otílio, Caio, Giovanne e Ítalo que estiveram comigo desde o início da minha graduação e àqueles que tive o prazer de encontrar nessa etapa final Ursula, Raphaella, Rai, Salmin.

Ao meu orientador Prof. Walney que me deu a oportunidade de trabalhar no LPC e onde pude realizar minha pesquisa.

Ao professor Miloslav Beres pela orientação no início da pesquisa e por fornecer os materiais estudados.

Ao Thiago César do LACAM que me ajudou durante as análises.

A todos do Laboratório de Pesquisa em Corrosão que me deram todo apoio.

“Não sei onde estou indo, só sei que não estou perdido, aprendi a viver um dia de cada vez”.

Renato Russo

## RESUMO

Nos últimos anos, tem-se observado um aumento no número de cirurgias com implantes e próteses, as quais necessitam utilizar materiais compatíveis com o organismo humano, denominados biomateriais. Dentre estes, é possível destacar os metais e ligas metálicas biocompatíveis, como por exemplo, as ligas L605 e TiNi. Os metais são bastante utilizados em próteses ortopédicas de quadril, joelho e em implantes como o stent coronário por possuírem propriedades requeridas para tais aplicações como boa resistência mecânica. Contudo, em longo prazo, os materiais metálicos implantados podem sofrer um processo de corrosão e liberar íons metálicos no organismo, o que pode provocar sérios problemas ao paciente como reações tóxicas e alergias crônicas. Levando em consideração o exposto acima, o presente trabalho tem como por objetivo, analisar o comportamento de duas ligas metálicas utilizadas em implantes, Titânio-Alumínio-Vanádio (Ti6Al4V) e Cobalto-Cromo-Molibdênio (CoCrMo). Inicialmente, foi preparado um eletrodo, a partir de um corpo de prova, de dimensões (1 x 1 x 1) cm<sup>3</sup>, para cada liga. Foram utilizadas, como eletrólito, soluções de NaCl e PBS (Tampão de Fosfato Salino) para simular fluidos corporais a que são submetidos tais materiais. As soluções foram mantidas em 37°C, seu pH em 7,4 e sob constante agitação. As análises dos materiais foram realizadas por meio de ensaios eletroquímicos: Potencial de Circuito Aberto, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Curva de Polarização. Os ensaios ocorreram com 1, 5, 10 e 24 horas de imersão em cada uma das soluções. Após análise de 24h, foram feitas imagens da superfície das amostras pela técnica de Microscopia Eletrônica de varredura. A partir dos gráficos de Nyquist, obtidos por EIS, foi observado que ambas as ligas, nas soluções de NaCl e PBS, tiveram um aumento do arco capacitivo. Indicando assim, um aumento da resistência das ligas aos eletrólitos.

**Palavras-chave:** Biomateriais. Biocompatibilidade. Ligas metálicas.

## ABSTRACT

Nowadays, it has been noticed an increase in the number of surgeries with implants and prostheses, in which it is necessary to use compatible materials with the human organism, called biomaterials. Among them are the biocompatible metals and metal alloys, such as the L605 and TiNi alloys. The metals are widely used in orthopedic prostheses of hip, knee and implants such as the coronary stent because of their physical properties like a good mechanical resistance. However, after a period of time, metallic implanted materials can undergo a corrosion process and release metallic ions into the body, which can cause various problems for the patient such as toxic reactions and chronic allergies. The objective of this study is to analyze the behavior of two metallic alloys used in implants, Titanium-Aluminum-Vanadium (Ti6Al4V) and Cobalt-Chromium-Molybdenum (CoCrMo). Initially, a working electrode was prepared, from a test specimen of dimensions (1 x 1 x 1) cm<sup>3</sup>, for each alloy. Solutions of NaCl and PBS (Phosphate Buffer Saline) were used to simulate body fluids to which such materials are subjected. The solutions were maintained at 37°C, their pH at 7.4 and under constant stirring. For the analysis, electrochemical tests were performed: Open Circuit Potential, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Polarization Curve. The assays occurred with 1, 5, 10 and 24 hours of immersion in each of the solutions. After 24h analysis, images of the surface of the samples were made by Scanning Electron Microscopy technique. From the Nyquist plots, obtained by EIS, it was observed that both alloys in the NaCl and PBS solutions had an increase of the capacitive arc, consequently an increase of the resistance potential of the materials to the electrolytes.

**Keywords:** Biomaterials. Biocompatibility. Metal alloys.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Corrosão em implante de fêmur. ....	18
Figura 2 – Dissolução metálica. a) Stent Coronário b) Esquemático. ....	19
Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras metálicas que sofreram processo corrosivo. a) Corrosão intergranular; b) Corrosão sob tensão; c) Corrosão por pite.....	21
Figura 4 – Curva de Polarização.....	22
Figura 5 – Diagrama de Pourbaix do elemento titânio em meio aquoso.....	23
Figura 6 – Diagrama de fases pseudo-binário para a liga Ti6Al4V .....	25
Figura 7 – Diagrama de Pourbaix para o Cromo (Cr) em solução aquosa.....	26
Figura 8 – a) Eletrodos de trabalho, b) Eletrodo de Platina, c) Eletrodo de referência Ag/AgCl. ....	27
Figura 9 – Equipamentos.....	28
Figura 10 – Diagrama de OCP para a liga Ti6Al4V em NaCl com diferentes horas de imersão. ....	30
Figura 11 – Diagrama de OCP para a liga Ti6Al4V em PBS com diferentes horas de imersão. ....	31
Figura 12 – Valores do potencial de corrosão (mV) para a liga CoCrMo. ....	32
Figura 13 – Diagrama de OCP para a liga CoCrMo em PBS com diferentes horas de imersão. ....	33
Figura 14 – Diagrama de Nyquist para a liga Ti6Al4V em NaCl com diferentes horas de imersão.....	34
Figura 15 – Diagrama de Nyquist para a liga Ti6Al4V em PBS com diferentes horas de imersão.....	35
Figura 16 – Diagrama de Nyquist para a liga CoCrMo em NaCl com diferentes horas de imersão.....	36
Figura 17 – Diagrama de Nyquist para a liga CoCrMo em PBS com diferentes horas de imersão.....	37
Figura 18 – Curvas de Polarização para a liga Ti6Al4V em NaCl e PBS. ....	38
Figura 19 – Curvas de Polarização para a liga CoCrMo em NaCl e PBS. ....	39
Figura 20 – Imagens de microscopia óptica da liga Ti6Al4V a) antes de imersão, e após 24 horas de imersão em b) NaCl 014M, c) PBS.....	40
Figura 21 – Imagens de microscopia óptica da liga CoCrMo a) antes de imersão, e após 24 horas de imersão em b) NaCl 014M, c) PBS.....	41

Figura 22 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti6Al4V, após 24 horas de imersão em PBS. a) aumento de 200X, b) 500X. ....	42
Figura 23 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da liga CoCrMo, após 24 horas de imersão em PBS. a) aumento de 200X, b) 500X. ....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores do potencial de corrosão para a liga Ti6Al4V. ....	31
Tabela 2 – Valores do potencial de corrosão para a liga CoCrMo.....	33
Tabela 3 – Valores da resistência à polarização para a liga Ti6Al4V. ....	35
Tabela 4 – Valores da resistência à polarização para a liga CoCrMo.....	37

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Efeito da adição de elementos de liga na microestrutura do titânio. ....	24
---	----

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

OCP	Potencial de Circuito Aberto
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SBF	Simulador de Fluidos Corporais
PBS	Phosphate-buffered saline

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	14
1.1	<b>Descrição do problema</b> .....	14
1.2	<b>Motivação</b> .....	14
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	15
2.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1	<b>Biomateriais e Biocompatibilidade</b> .....	16
3.2	<b>Corrosão Metálica</b> .....	17
3.2.1	<i>Corrosão em implantes</i> .....	17
3.2.2	<i>Mecanismo</i> .....	18
3.2.3	<i>Principais formas de corrosão em implantes</i> .....	19
3.2.4	<i>Passivação</i> .....	21
3.3	<b>Titânio</b> .....	23
3.3.1	<i>Propriedades e Aplicações</i> .....	23
3.3.2	<i>Características microestruturais</i> .....	24
3.3.3	<i>Ti6Al4V</i> .....	24
3.3.3.1	<i>Propriedades</i> .....	24
3.3.3.2	<i>Microestrutura</i> .....	25
3.4	<b>Cobalto</b> .....	26
3.4.1	<i>Propriedades e Aplicações</i> .....	26
3.4.2	<i>CoCrMo</i> .....	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
4.1	<b>Material</b> .....	27
4.1.1	<i>Eletrodos</i> .....	27

4.1.2	<i>Soluções</i>	28
4.2	<b>Ensaio Eletroquímico</b>	28
4.2.1	<i>Potencial de Circuito Aberto</i>	29
4.2.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	29
4.2.3	<i>Curva de Polarização</i>	29
4.3	<b>Análises de Microscopia</b>	29
4.3.1	<i>Óptica</i>	29
4.3.2	<i>Eletrônica de Varredura</i>	30
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	30
5.1	<b>Potencial de Circuito Aberto</b>	30
5.1.1	<i>Ti6Al4V</i>	30
5.1.2	<i>CoCrMo</i>	32
5.2	<b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</b>	34
5.2.1	<i>Ti6Al4V</i>	34
5.2.2	<i>CoCrMo</i>	36
5.3	<b>Curva de Polarização</b>	38
5.3.1	<i>Ti6Al4V</i>	38
5.3.2	<i>CoCrMo</i>	39
5.4	<b>Análise de superfície</b>	40
5.4.1	<i>Microscopia Óptica</i>	40
5.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	42
6	<b>CONCLUSÃO</b>	43
	<b>REFERÊNCIAS</b>	44

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1 Descrição do problema**

Os metais e ligas metálicas são largamente utilizados em aplicações médicas na produção de próteses ortopédicas e dentárias e em implantes coronários. Isto se deve ao fato destes materiais apresentarem propriedades físicas que são requeridas para estas aplicações tais como: alta resistência mecânica, flexibilidade, resistência à corrosão e biocompatibilidade. Estes dispositivos metálicos, uma vez que são transplantados in vivo, passam a interagir diretamente com fluidos corporais e tecidos próximos. Esta interação provoca a corrosão do metal e conseqüente liberação de íons metálicos no organismo. A corrosão é uma das principais causas da diminuição do tempo de vida destes dispositivos. A liberação de íons, em excesso, é tóxica ao organismo e desta forma reduz a expectativa de vida dos pacientes (MANAM, 2017). O desgaste excessivo destes dispositivos acaba gerando a perda da sua funcionalidade, tornando desta forma necessária a realização de uma nova cirurgia.

### **1.2 Motivação**

Os principais desafios técnicos e o alto custo, diretamente relacionado à corrosão, proporcionam fortes incentivos para engenheiros e pesquisadores desenvolverem uma firme compreensão sobre as bases fundamentais da corrosão. Compreender os seus fundamentos é necessário não só para identificar os mecanismos de corrosão, mas também para preveni-la por meio de técnicas de proteção adequadas e para prever o comportamento da corrosão em materiais metálicos em condições de serviço. Compreender os mecanismos de corrosão é a chave para o desenvolvimento de um projeto baseado no conhecimento de ligas resistentes à corrosão e para a predição do comportamento em longo prazo de materiais metálicos em ambientes corrosivos (ASM HANDBOOK, 2003).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

- Analisar a resistência à corrosão das ligas metálicas Ti6Al4V e CoCrMo quando imersas em soluções eletrolíticas simuladoras de fluidos corporais.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Estudar os possíveis efeitos de corrosão causados pelas condições de temperatura, pH e tempo de imersão;
- Realizar testes eletroquímicos tais como: Potencial de Circuito Aberto; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Curva de Polarização. A partir dos dados obtidos, observar o comportamento das ligas Ti6Al4V e CoCrMo;
- Analisar a superfície das amostras, por meio das Técnicas de Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biomateriais e Biocompatibilidade

De acordo com Tathe (2010), um biomaterial pode ser definido como sendo um material que apresenta estrutura específica que é empregado como base para a fabricação de próteses e dispositivos biomédicos. Estes se destinam a substituir parcial ou totalmente uma função do corpo comprometida, a fim de poupar ou melhorar a qualidade de vida do paciente. Ao longo dos últimos cinquenta anos, a ciência dos biomateriais investigou diferentes tipos de biomateriais e suas aplicações para substituir ou restaurar tecidos ou órgãos que foram comprometidos ou danificados.

Existe uma grande variedade de biomateriais que são usados para a confecção de componentes. A escolha e o design destes depende da função a qual este irá desempenhar no organismo (MANAM et al., 2017). Exemplos destas aplicações são as próteses de quadril, implantes dentários, lentes de contato e marcapassos. O desenvolvimento de novos biomateriais é um esforço interdisciplinar e frequentemente requer um esforço colaborativo entre engenheiros de materiais, cientistas, patologistas, engenheiros biomédicos e clínicos. Segundo (MINATI, 2017) atualmente já foram investigadas centenas de diferentes biomateriais: polímeros sintéticos e naturais (colágeno, fibrina, quitosana, hialuronano, heparina, celulose...), metais (aço, titânio, ligas CrCoMo,...) e cerâmicas (fosfatos de cálcio, hidroxiapatita, alumina, zircônia ...).

Um implante metálico deve apresentar algumas características para atender de forma segura e correta por um longo período sem resposta negativa ao paciente. As principais propriedades que estes materiais devem possuir são: elevada resistência à corrosão e ao desgaste, osseointegração e biocompatibilidade isto é, eles não devem induzir efeitos negativos duradouros ou severos nos tecidos biológicos circundantes (MANAM et al; MINATI, 2017).

A interação organismo/biomaterial de qualquer prótese ou dispositivo segue uma série de eventos complexos. A princípio, um material era considerado como sendo biocompatível se este fosse inerte, ou seja, uma vez implantado, não ativasse nenhuma resposta do tecido, como por exemplo, para aplicações de implantes em contato com o sangue onde não deve

ocorrer a ativação de plaquetas ou a formação de trombos (WILLIAMS, 2003; FREDERICK, 2008). No entanto, todos os materiais implantados em um corpo ou em contato com fluidos corporais induzem a um produto biológico como resposta, este é responsável pelas reações corporais de curto e longo prazo cuja natureza, intensidade e duração podem levar à integração ou falha do implante. Desta forma faz-se necessário analisar o comportamento destes materiais quando em contato com fluidos e tecidos orgânicos.

### **3.2 Corrosão Metálica**

A corrosão é definida como sendo o resultado de reações químicas e eletroquímicas entre o metal ou liga metálica e o ambiente no qual este está inserido. A mesma quantidade de energia necessária para se extrair o metal do seu minério é emitida durante as reações químicas que produzem a corrosão (JONES, 1996).

#### ***3.2.1 Corrosão em implantes***

A corrosão é um dos principais problemas responsáveis pela diminuição da durabilidade de implantes e próteses metálicas. Uma vez implantado no organismo tem início o processo de interação do metal com o mesmo. A corrosão de implantes metálicos, devido ao contato destes com o ambiente corrosivo dos fluidos corporais, não pode ser evitada, entretanto, pode ter seus efeitos reduzidos. Desta forma, atualmente, estão sendo desenvolvidas novas ligas metálicas a base de titânio e cromo que são mais resistentes aos efeitos da corrosão.

A figura 1 mostra uma prótese de fêmur que apresentou falha mecânica após um período implantada. Observa-se o desgaste, na superfície do dispositivo, provocado pelo processo de corrosão.

Figura 1 – Corrosão em implante de fêmur.



Fonte: <http://danieli.wikidot.com/failure-modes-in-modular-total-joint-implants>.

As interações físico-químicas entre o metal e o seu meio operacional podem acarretar efeitos prejudiciais indesejáveis, ao material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, levando à falha do dispositivo e tornando-o inadequado para o uso.

### 3.2.2 *Mecanismo*

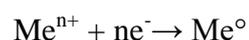
O processo de corrosão só ocorre mediante o desenvolvimento simultâneo de reações de oxidação e de redução. As reações de oxidação liberam elétrons que serão consumidos pela reação de redução. A reação anódica (Equação 1), por meio da liberação de íons metálicos na solução, dissolve o metal ou o transforma em outro composto, produzindo o fenômeno da corrosão. A reação catódica (Equação 2), por sua vez, consome os elétrons liberados fazendo com que o processo corrosivo prossiga. Caso não exista um agente oxidante, a reação de oxidação atinge o equilíbrio pondo fim ao processo de corrosão.

- **Reação de oxidação**



Equação 1

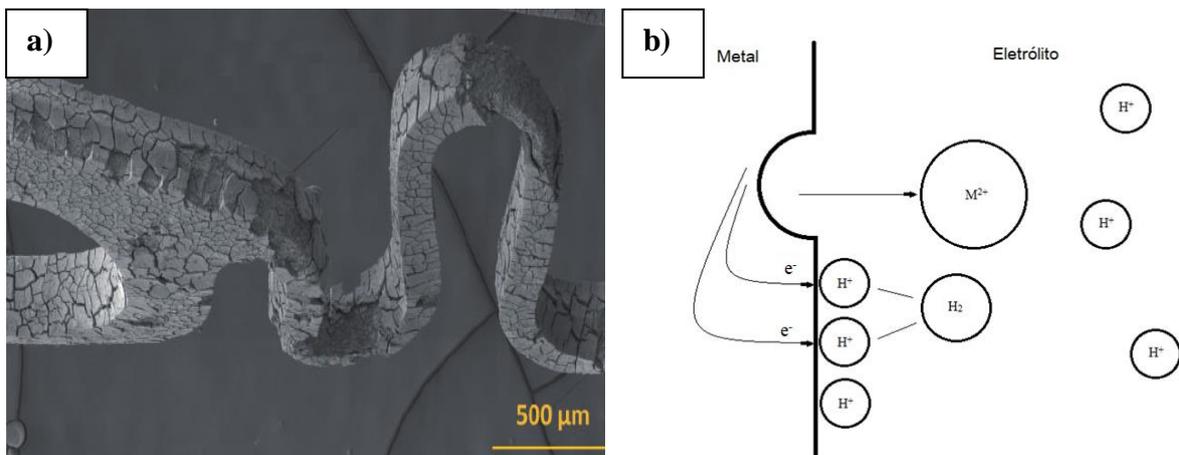
- **Reação de redução**



Equação 2

A figura 2-a mostra a superfície de um stent coronário após imersão em ambiente corrosivo. Podem-se observar os efeitos da corrosão na superfície do dispositivo. A figura 2-b ilustra de forma esquemática o que ocorre na interface Metal/Eletrólito durante a corrosão. Tem-se a liberação de íons metálicos na solução e o deslocamento de elétrons até a superfície do metal, estes atraem os íons positivos presentes no eletrólito reagindo com os mesmos.

Figura 2 – Dissolução metálica. a) Stent Coronário b) Esquemático.



Fonte: (JONES, 1996; WANG, 2015)

### 3.2.3 Principais formas de corrosão em implantes

O processo de corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é importante no estudo do processo corrosivo. As formas ou tipos de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo (GENTIL, 2012):

- Morfologia: uniforme, por pite, intergranular.
- Fatores mecânicos: sob tensão, sob fadiga, por atrito.
- Meio Corrosivo: atmosfera, pelo solo, fluidos orgânicos.

Para os implantes, os principais tipos de dissolução/corrosão podem ser classificados como corrosão por pites, frestas, fadiga, sob tensão e intergranular (MARINO, 2001):

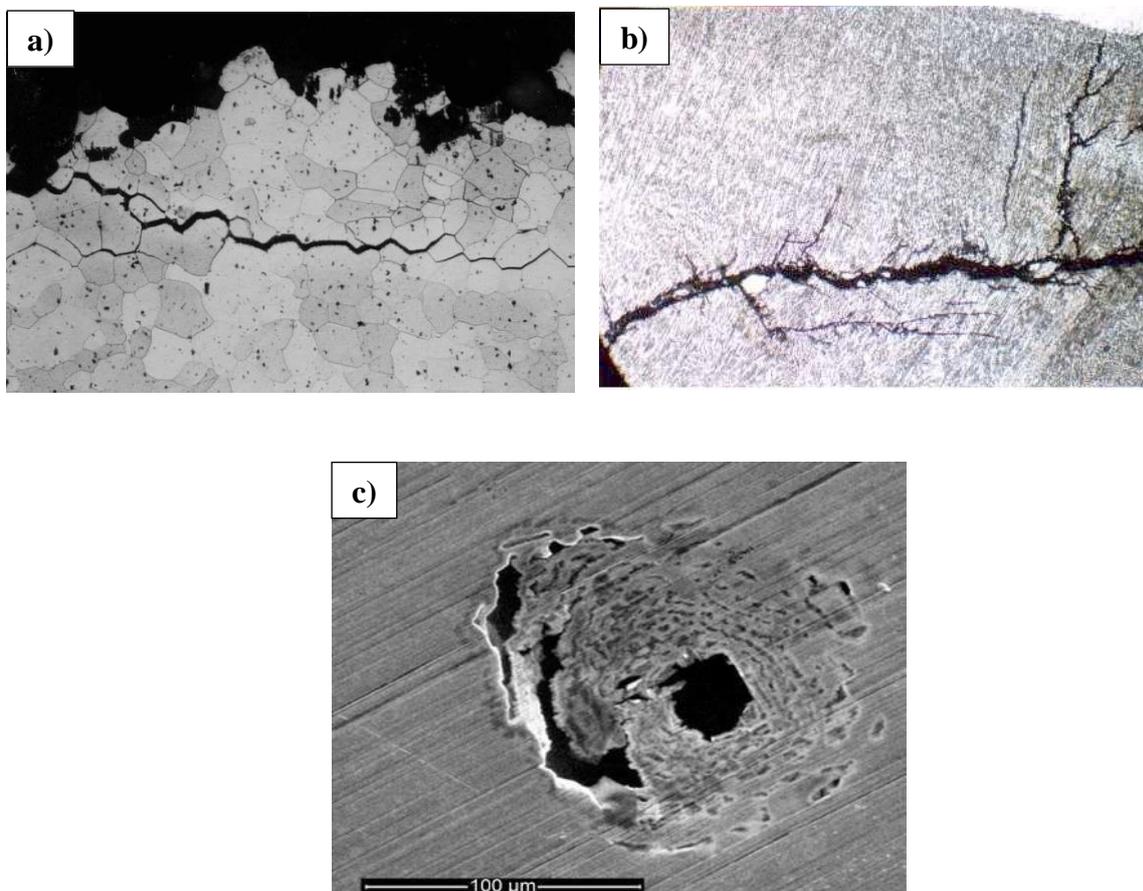
- Corrosão por pites*: a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro. Os aços inoxidáveis e as ligas de níquel e cromo são conhecidos por apresentarem um

filme de passivação, o que os confere uma boa resistência a corrosão. Esta camada de passivação é bastante susceptível a formação de pites que provocam a quebra localizada do filme (ASM HANDBOOK, 2003).

- II. *Corrosão sob fadiga*: ocorre devido à combinação de esforços mecânicos de repetição. A resistência à este tipo de corrosão é um fator importante a ser considerado em implantes cirúrgicos principalmente quando o mesmo precisa suportar uma determinada carga ou ainda executar um movimento cíclico. As fraturas podem se iniciar a partir de imperfeições não aparentes, defeitos na superfície, fraturas minúsculas, ataque químico, entre outras causas (ASM HANDBOOK, 2003).
- III. *Corrosão sob tensão*: é uma forma de corrosão localizada causada quando o metal é continuamente submetido a um esforço mecânico em um ambiente corrosivo. Um único mecanismo para explicar este tipo de corrosão não foi identificado, mas um conjunto de interações eletroquímica, mecânica e do próprio material. A corrosão sob tensão difere da corrosão sob fadiga na aplicação das tensões, onde na corrosão sob tensão é estática e na corrosão sob fadiga é cíclica. Respectivamente, na corrosão por tensão surgem fraturas ramificadas, enquanto que na corrosão sob fadiga a fratura segue um caminho mais direcionado com algumas estrias e outros efeitos microestruturais (ASM HANDBOOK, 2003).
- IV. *Corrosão em fresta*: como o nome indica, ocorre em espaços vazios existentes entre a junção de peças metálicas. Um exemplo de corrosão por frestas ocorre em placas parafusadas utilizadas para fixação, permitindo que agentes que provocam a corrosão possam adentrar nestes espaços vazios (ASM HANDBOOK, 2003).
- V. *Corrosão intergranular*: acontece quando a fratura acompanha o contorno dos grãos do material. O contorno de grão é uma região de maior energia, o que faz com que sua corrosão seja preferível à corrosão do interior do grão. Essa maior energia pode ser causada tanto por uma diferença de composição química entre o contorno e o interior do grão causada por um acúmulo de discordâncias e átomos de impureza quanto pela estrutura desordenada dos átomos que estão numa posição intermediária na malha cristalina (ASM HANDBOOK, 2003).

A figura 3 mostra imagens de algumas peças metálicas que sofreram corrosão intergranular, sob tensão e por pites. As imagens foram feitas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura

Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras metálicas que sofreram processo corrosivo. a) Corrosão intergranular; b) Corrosão sob tensão; c) Corrosão por pite.



Fonte: a) <http://inspecaoequipto.blogspot.com.br/2013/05/corrosao-sob-tensao-cst.html>;

b) <http://boaspraticasnet.com.br/acos-inoxidaveis-para-equipamentos-e-instalacoes-farmaceuticas-parte-2/>;

c) <http://www.corrosionguru.com/stainless-steel-pitting-corrosion/>

### 3.2.4 Passivação

A passivação é um processo que ocorre quando certos metais e ligas metálicas formam, em sua superfície, uma fina camada de óxido quando expostos a um ambiente corrosivo. A grande maioria das ligas metálicas comerciais resistentes à corrosão, dependem deste filme que é responsável por esta resistência.

Segundo ASM Handbook (2003), a passividade é definida como sendo uma condição de resistência à corrosão devido à formação de um fino filme sob condições de oxidação e alta polarização anódica. A passivação de um metal é um processo que vai depender do material e do meio no qual este se encontra.

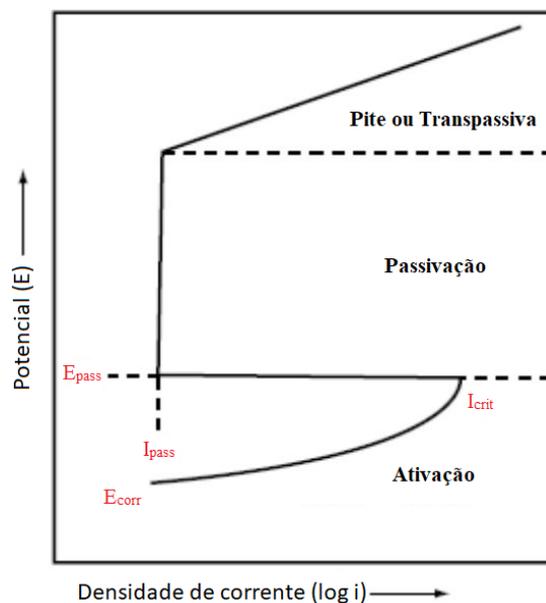
Nas condições em que o material se torna passivo, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, isto é, menos ativo que o normalmente apresentado. Logo, o processo de corrosão metálica se torna mais lento. Um metal ativo na tabela de potenciais, ou uma liga composta de tais metais, é considerado passivo quando seu comportamento eletroquímico é semelhante ao de um metal menos ativo ou nobre. O metal também é dito passivado quando resiste satisfatoriamente à corrosão em um meio onde, termodinamicamente, há um decréscimo acentuado na energia livre, associado à transformação do metal em seus produtos de corrosão.

A curva de polarização anódica, figura 3, é uma importante ferramenta auxiliar para o estudo e identificação de sistemas metal/ meio passiváveis. A imagem abaixo ilustra de forma esquemática três regiões com diferentes potenciais; as regiões: ativa, passiva e transpassiva ou de pite. Os parâmetros de interesse nessa curva são:

**Corrente crítica ( $I_{crit}$ ):** corrente que precisa ser atingida durante a polarização para que o metal sofra passivação. Quanto menor  $i_{crit}$ , mais facilmente o metal se passiva;

**Potencial de passivação ( $E_{pass}$ ):** Quanto mais próximo  $E_{pass}$  estiver de  $E_{corr}$ , menor a polarização de que o metal necessita para passivar.

Figura 4 – Curva de Polarização.



Fonte: Adaptado de ASM Handbook (2003).

### 3.3 Titânio

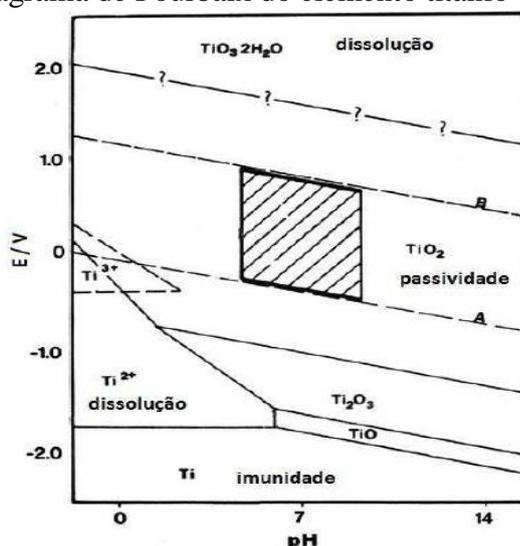
#### 3.3.1 Propriedades e Aplicações

Por apresentar uma boa resistência mecânica, baixa densidade ( $4,5 \text{ g / cm}^3$ ), ponto de fusão relativamente alto ( $1668 \text{ }^\circ\text{C}$ ), e boas propriedades de transferência de calor tornaram inicialmente o titânio e suas ligas atraentes para a utilização em indústrias aeroespaciais e químicas (ASM HANDBOOK, 2003).

Este metal desperta o interesse de pesquisadores em todo o mundo devido a outra propriedade, a sua biocompatibilidade. O titânio é um metal não tóxico e resiste à corrosão provocada pelo contato com tecidos e fluidos corporais humanos. Isto o torna biocompatível para uso no campo dos biomateriais como constituinte de base para a fabricação de próteses dentárias e de joelho (FRAYSSINET, 1992; IJIMA, 2003). Esta propriedade deve-se a capacidade deste de sofrer passivação, o que proporciona resistência ao ataque pela maioria dos ácidos minerais e cloretos.

A figura 5 mostra o diagrama de Pourbaix para o titânio presente em solução aquosa. O diagrama é dividido em regiões que identificam a estabilidade termodinâmica das inúmeras fases do titânio, tais como o metal, íons metálicos e seus óxidos, de acordo com o pH do meio e o potencial (V) aplicado. A partir dessas informações é possível prever as condições sob as quais se podem ter corrosão (dissolução), passividade ou imunidade. Contudo, como representam condições de equilíbrio, não podem ser utilizados para prever a cinética das reações (GENTIL, 2012).

Figura 5 – Diagrama de Pourbaix do elemento titânio em meio aquoso.



### 3.3.2 Características microestruturais

O titânio existe em duas formas cristalográficas: a fase Alfa ( $\alpha$ ) - Hexagonal Compacta (HC) à temperatura ambiente e transforma-se na fase Beta ( $\beta$ ) - Cúbica de Corpo Centrado (CCC) quando aquecida a 883 ° C. As ligas de titânio são classificadas em função da presença das fases alfa e beta em sua constituição. A manipulação da morfologia destas duas fases alotrópicas pode ser feita pela adição de ligas e processamento termomecânico, fornecendo desta forma uma ampla gama de combinações de propriedades mecânicas úteis (ASM HANDBOOK, 2003).

Na tabela 1, pode-se observar o efeito na microestrutura provocado pela adição de elementos de liga.

Quadro 1 – Efeito da adição de elementos de liga na microestrutura do titânio.

<b>Elemento de liga</b>	<b>Porcentagem em peso (%)</b>	<b>Estrutura</b>
Alumínio	3-8	Estabilizador de fase $\alpha$
Estanho	2-4	Estabilizador de fase $\alpha$
Vanádio	2-15	Estabilizador de fase $\beta$
Molibdênio	2-15	Estabilizador de fase $\beta$
Cromo	2-12	Estabilizador de fase $\beta$
Cobre	~2	Estabilizador de fase $\beta$
Zircônio	2-5	Fortalecedor de fases $\alpha/\beta$

Fonte: (ASM HANDBOOK, 2003).

### 3.3.3 Ti6Al4V

#### 3.3.3.1 Propriedades

O Ti-6Al-4V é uma liga de titânio amplamente empregada no campo das indústrias automotiva, aeronáuticas e atualmente vem sendo bastante utilizada pela indústria biomédica na fabricação de próteses, devido ao seu excelente desempenho e performance. As ligas de titânio com adição de alumínio e vanádio possuem elevada relação resistência/densidade, boas propriedades de resistência à fadiga, excelente tenacidade à fratura e resistência à corrosão (KIM et al., 2014, p. 207).

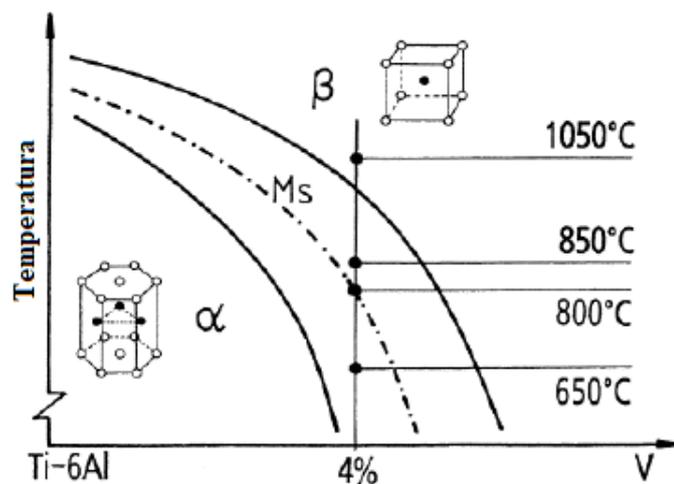
### 3.3.3.2 Microestrutura

A partir da tabela 1 mostrada anteriormente, tem-se que os elementos de liga Alumínio e Vanádio são respectivamente estabilizadores de fase alfa e de fase beta logo, Ti-6Al-4V é uma liga de titânio dual fase  $\alpha / \beta$ , onde a fase  $\alpha$  precipita em  $\beta$  matriz com o relacionamento clássico de Burgers:  $(0001) \alpha // (110) \beta$ ,  $[1120] \alpha // [111] \beta$ .

A microestrutura duplex geralmente consiste em numerosas colônias lamelares compostas por uma camada alternada de  $\alpha$  acicular e camadas finas de  $\beta$  retida, o que produz uma combinação de excelentes propriedades mecânicas, como alta resistência e boa plasticidade (TAN, 2015).

A figura 6 apresenta o diagrama de fases pseudo binário da liga Ti-64, evidenciando os campos:  $\alpha$ ,  $\beta$  e *dual phase* ( $\alpha+\beta$ ). Nota-se também a presença da linha  $M_s$ , acima da qual é possível obter-se transformação martensítica com tratamento térmico apropriado.

Figura 6 – Diagrama de fases pseudo-binário para a liga Ti6Al4V



Fonte: (DUCATO et al, 2013).

### 3.4 Cobalto

#### 3.4.1 Propriedades e Aplicações

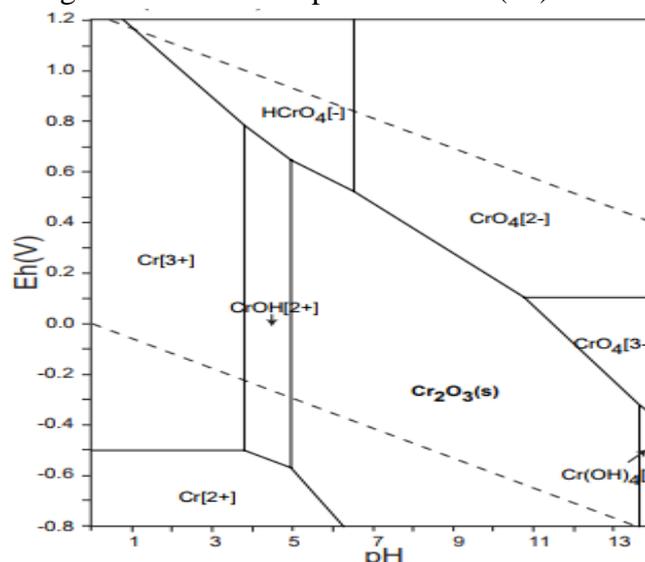
O cobalto apresenta uma excelente resistência ao desgaste e resistência mecânica em altas temperaturas sendo, desta forma, empregado nas indústrias aeronáutica e aeroespacial. Outra propriedade apresentada por este metal é a sua elevada resistência à corrosão, além de apresentar propriedades biocompatíveis. Estas características fazem com que ligas à base deste elemento sejam empregadas na biomedicina em dispositivos como próteses ortopédicas, umas destas ligas é a liga CoCrMo (MUNOZ et al., 2015).

#### 3.4.2 CoCrMo

As ligas à base de cobalto-cromo-molibdênio (CoCrMo) são amplamente utilizadas como materiais biomédicos devido às suas excelentes propriedades mecânicas, em especial sua resistência ao desgaste, combinadas com excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade devido à sua capacidade de passivação. Esta liga é empregada na fabricação de próteses de quadril e joelho (LIU et al., 2017).

Na figura 7, tem-se o diagrama de Pourbaix para o elemento cromo. Este elemento é responsável por conferir à liga CoCrMo sua capacidade de passivação. Pode-se observar pelo diagrama de Pourbaix, que para um pH entre 6,2 – 13 esse elemento, juntamente com oxigênio, formam o óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Figura 7 – Diagrama de Pourbaix para o Cromo (Cr) em solução aquosa.



Fonte: (TAKENO, 2005)

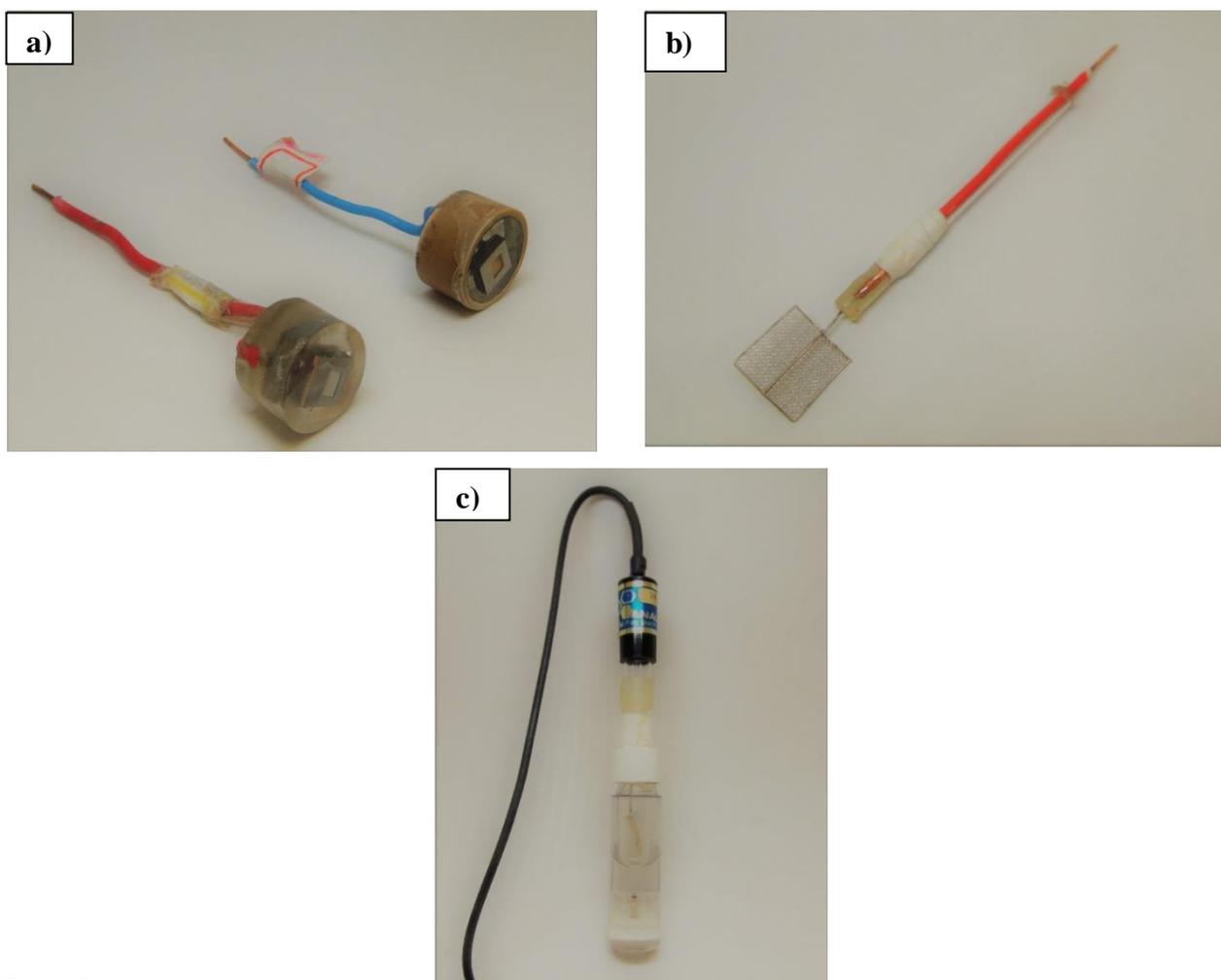
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Material

#### 4.1.1 Eletrodos

Para a realização das análises foram utilizados dois eletrodos de trabalho, constituídos pelas amostras das ligas CoCrMo e Ti6Al4V, obtidas através da técnica de DLMS (*Direct Metal Laser Sintering*), fornecidas pela UNICAMP (Universidade de Campinas). Ambas as amostras possuem dimensões de 1cm<sup>2</sup>. Para a obtenção dos eletrodos, as amostras foram primeiramente embutidas com resina e soldadas com um fio de cobre. Também foi utilizado como eletrodo de referência, o eletrodo de Prata/Cloreto de Prata e como contra eletrodo, o eletrodo de platina. Na figura 8 podem-se observar os eletrodos utilizados na realização das análises eletroquímicas.

Figura 8 – a) Eletrodos de trabalho, b) Eletrodo de Platina, c) Eletrodo de referência Ag/AgCl.



Fonte: Próprio autor.

### 4.1.2 Soluções

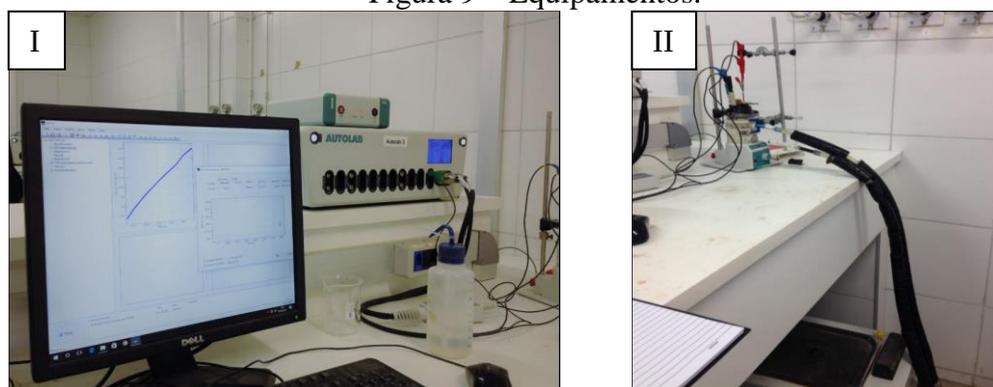
Como eletrólitos, foram utilizadas as soluções NaCl 0,14 M e Tampão Fosfato Salino (0.14 M NaCl, 1 mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 3 mM KCl and 10 mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Estas soluções são empregadas na literatura como simuladores de fluidos corporais pelo seu teor de íons, que se assemelha à de fluidos como o sangue (MUNOZ, 2015).

### 4.2 Ensaio Eletroquímicos

Nos ensaios eletroquímicos, foi utilizado um potenciostato da marca Autolab modelo PGSTAT302N, conectado juntamente com um computador para obtenção de dados por meio do software NOVA 1.11. Os eletrodos foram então conectados ao Autolab e estes instalados em uma célula eletroquímica convencional de corpo de vidro com capacidade para aproximadamente 200 mL de solução. Foi utilizada uma quantidade de 180 ml de eletrólito para cada ensaio. As soluções tiveram seu pH ajustado em 7,4, acrescentando pequenas quantidades de Ácido Clorídrico (HCl) e Hidróxido de Sódio (NaCl). Utilizando um trocador de calor, a temperatura da solução foi mantida à 37°C. O eletrólito foi mantido, durante o período do ensaio, sob leve agitação.

A figura 9 ilustra os equipamentos utilizados para esta pesquisa. Na figura 9-I, tem-se, à direita, o potenciostato AUTOLAB, na figura 9-II, a célula eletroquímica conectada ao equipamento e abaixo tem-se o trocador de calor.

Figura 9 – Equipamentos.



Fonte: Proprio autor

### ***4.2.1 Potencial de Circuito Aberto***

Após a montagem dos eletrodos na célula eletroquímica estes foram postos em imersão no eletrólito e então iniciados os ensaios a partir do software NOVA 1.11. Primeiramente foi realizado o ensaio de OCP ou potencial de circuito aberto. Esta análise fornece o potencial de corrosão ou potencial de equilíbrio. Este potencial é então utilizado como parâmetro inicial para outros dois ensaios: Impedância Eletroquímica e Polarização potencioestática. Cada análise foi realizada três vezes e o valor médio foi considerado.

### ***4.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica***

Após o ensaio de OCP, foi realizado o ensaio de Impedância Eletroquímica (EIE) para tempos de imersão de 1, 5, 10 e 24 horas. As medidas de EIE foram realizadas cobrindo a frequência de 40 kHz a 6 mHz com uma amplitude de  $\pm 10$  mV. A partir deste ensaio é possível quantizar a resistência do eletrólito ou a capacitância da dupla camada presente junto ao eletrodo de trabalho.

### ***4.2.3 Curva de Polarização***

Após as medidas de impedância, os testes de polarização potenciodinâmica foram realizados nas mesmas amostras sem remoção destas da célula. O ensaio foi realizado pela varredura do potencial aplicado de -500 mV Ag/AgCl, movendo-se na direção anódica para 1500 mV Ag/AgCl. O teste foi encerrado automaticamente quando o valor de corrente excedeu 1 mA. Desta forma é possível analisar a formação da camada de passivação desses materiais.

## **4.3 Análises de Microscopia**

### ***4.3.1 Óptica***

Para a realização das análises de microscopia as amostras foram primeiramente lixadas até lixa de água de 600 mesh. Em seguida uma área de 0,25 cm<sup>2</sup>, em média, foi delimitada para análise. Foram feitas fotografias da superfície das amostras por microscopia óptica, utilizando o microscópio óptico Leica DMI 3000M, antes e após os ensaios eletroquímicos.

### 4.3.2 Eletrônica de Varredura

Após os ensaios eletroquímicos também foram feitas imagens a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura para a análise da superfície das amostras observando assim possíveis alterações na superfície destas. As imagens foram obtidas no Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação.

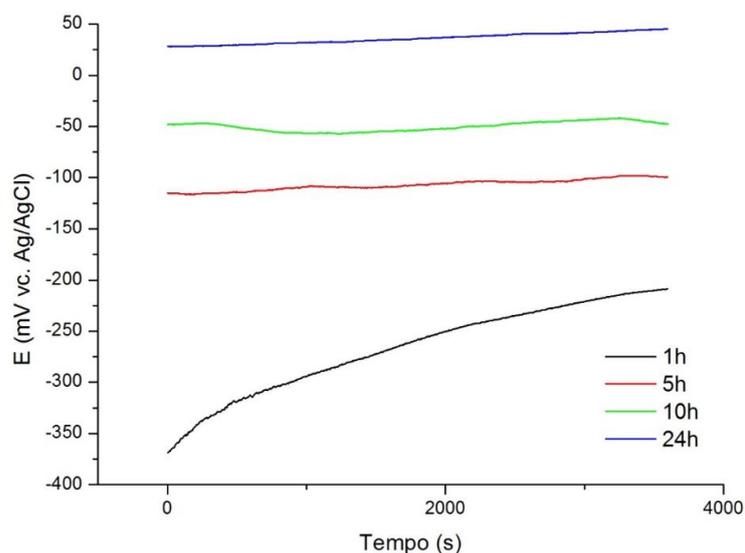
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Potencial de Circuito Aberto

#### 5.1.1 Ti6Al4V

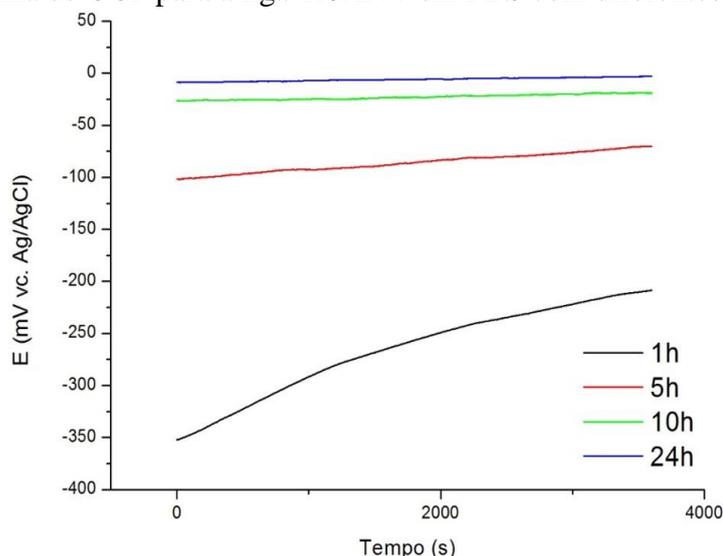
Na figura 10, tem-se o diagrama de potencial por tempo, obtido pela técnica de potencial de circuito aberto para a liga Ti6Al4V em imersão na solução de NaCl 0,14M. Foram realizadas análises de OCP para os tempos 1h, 5h, 10h e 24h de imersão no eletrólito. Cada análise teve duração de uma hora, obtendo assim uma curva para o valor de tempo analisado. A partir das curvas, figura 10, observa-se um aumento do potencial de corrosão (E) entre a liga e o eletrólito com o aumento do tempo de imersão. Percebe-se que há um aumento mais acentuado do valor de potencial para os primeiros segundos, após imersão, e com o passar do tempo este aumento se torna mais tênue.

Figura 10 – Diagrama de OCP para a liga Ti6Al4V em NaCl com diferentes horas de imersão.



Na figura 11 tem-se o diagrama de OCP obtido após 24h de imersão da amostra de Ti6Al4V na solução de Tampão Fosfato Salino (PBS). Novamente foi feita análise de OCP para os quatro tempos de imersão. O comportamento da liga foi semelhante ao da figura 10, mostrando uma tendência do potencial de corrosão para valores mais positivos, com o decorrer do tempo. Percebe-se uma menor variação entre os potenciais de 10h e 24h se comparado ao gráfico de imersão em NaCl.

Figura 11 – Diagrama de OCP para a liga Ti6Al4V em PBS com diferentes horas de imersão.



Fonte: Próprio autor.

Foram realizados três ensaios de OCP para cada condição. Na tabela 1, têm-se os valores de potenciais de corrosão médios obtidos em cada tempo de imersão da amostra de Ti6Al4V nos dois eletrólitos utilizados. Em ambas as soluções há um aumento no potencial de corrosão, indicando desta forma que com o decorrer do tempo, a superfície da amostra apresenta um comportamento mais nobre. Entretanto este aumento de  $E_{corr}$  foi maior na solução de NaCl.

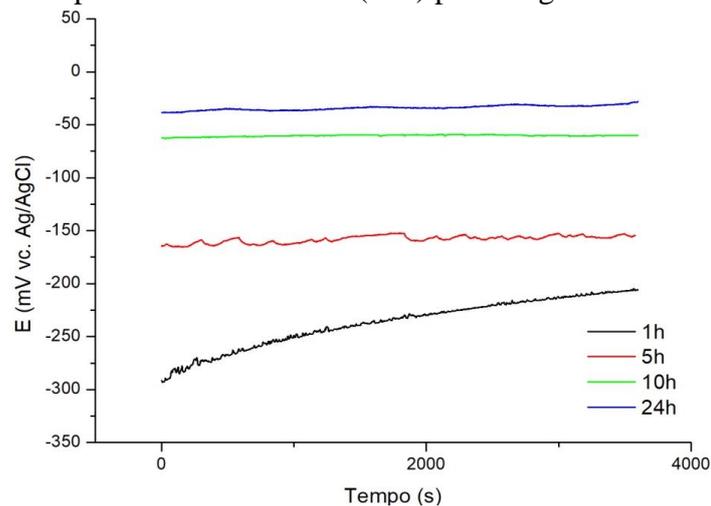
Tabela 1 – Valores do potencial de corrosão para a liga Ti6Al4V.

<i>Tempo de Imersão</i> (Horas)	<i>E<sub>corr</sub> (mV)</i>	
	NaCl 0,14M	PBS
1	-220,80±15,40	-221,46±16,35
5	-114,89±7,95	-113,48±11,73
10	- 48,23±1,23	- 26,41±3,70
24	28,11±8,44	- 8,76±3,38

### 5.1.2 CoCrMo

A figura 12 mostra o diagrama de Potencial de Circuito Aberto para a amostra de CoCrMo imersa em solução eletrolítica de NaCl 0,14. Por meio dos resultados obtidos pelo ensaio de OCP, nota-se que há um aumento do potencial de corrosão, com o decorrer do tempo, para valores mais positivos. O comportamento desta liga é semelhante ao obtido pela liga de Ti6Al4V discutida anteriormente.

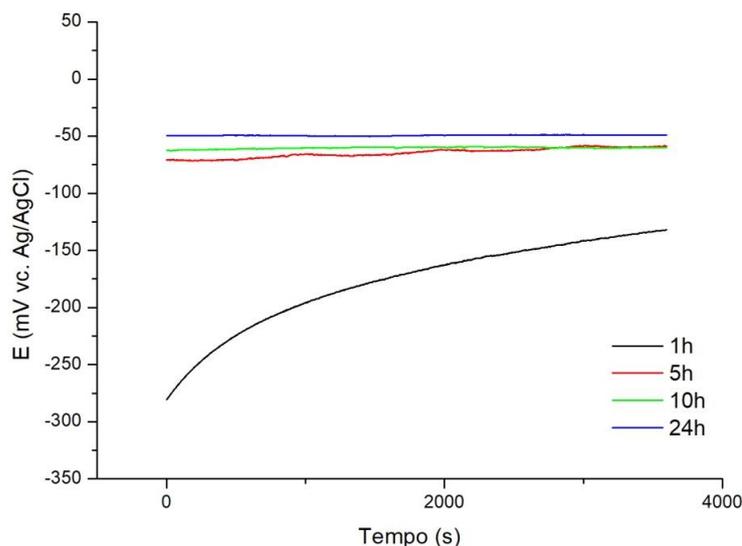
Figura 12 – Valores do potencial de corrosão (mV) para a liga CoCrMo.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 13, percebe-se que durante a primeira hora de imersão, houve uma maior variação do valor do potencial para a amostra de CoCrMo, imersa no eletrólito PBS. Pode-se observar também que a partir de 5 horas de imersão o valor do potencial de corrosão alcança um determinado valor e começa então a apresentar um comportamento mais estável permanecendo em torno de -50mV para 24 horas de imersão.

Figura 13 – Diagrama de OCP para a liga CoCrMo em PBS com diferentes horas de imersão.



Fonte: Próprio autor

O mesmo procedimento realizado para a amostra de Ti6Al4V foi repetido para a amostra de CoCrMo, onde também foram efetuadas três repetições para cada tempo de imersão nos dois eletrólitos. Foi obtido o valor médio do potencial de corrosão, apresentado na tabela 2.

Tabela 2 – Valores do potencial de corrosão para a liga CoCrMo.

<i>Tempo de Imersão</i> (Horas)	<i>E<sub>corr</sub> (mV)</i>	
	NaCl 0,14M	PBS
1	-205,78±5.62	-144,25 ±11.38
5	-164,37±3.85	-70,56±5.55
10	- 60,09±6.73	- 62,23±5.52
24	-38,49±4.84	- 49,35±3.43

Pode-se observar pela tabela 2 uma tendência do potencial de corrosão para valores cada vez menos negativos com o decorrer do tempo. Comparando as tabelas 1 e 2 tem-se que a liga Ti6Al4V apresentou, após 24 horas de imersão, valores maiores de  $E_{corr}$  para ambas as soluções.

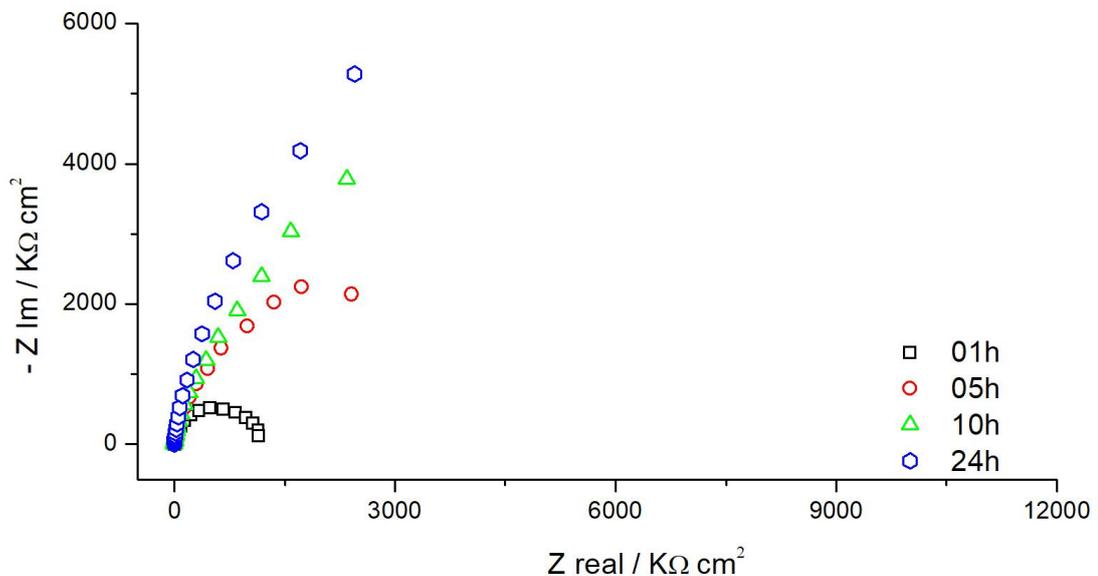
## 5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Após o ensaio de potencial de circuito aberto foi realizado o ensaio de impedância eletroquímica. O ensaio foi feito separadamente para os quatro tempos de imersão estudados e os resultados foram plotados.

### 5.2.1 Ti6Al4V

A figura 14 mostra o diagrama de Nyquist para a liga Ti6Al4V em imersão no eletrólito NaCl 0,14M.

Figura 14 – Diagrama de Nyquist para a liga Ti6Al4V em NaCl com diferentes horas de imersão.

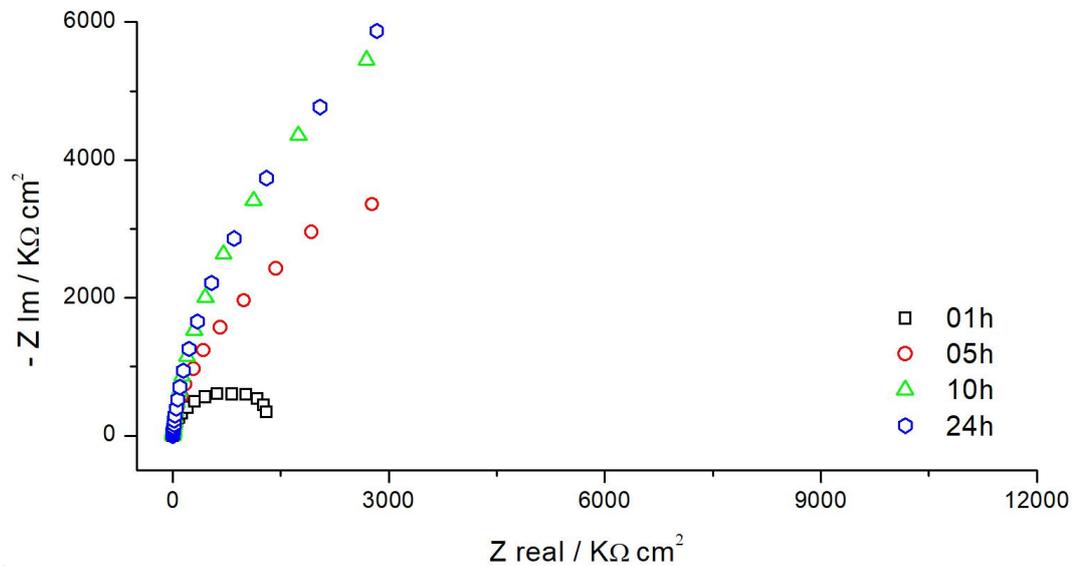


Fonte: Próprio autor

Analisando o diagrama é possível observar que há a formação de um arco capacitivo para o tempo de 1 hora e com o decorrer do tempo tem-se o aumento do diâmetro desse arco. Este aumento está relacionado com o processo de transferência de carga que ocorre na interface metal / eletrólito. Com o aumento do arco capacitivo verifica-se um aumento da resistência à passagem de corrente elétrica.

Na Figura 15, tem-se diagrama de nyquist para a liga Ti6Al4V em PBS. Pode-se observar pela imagem um aumento no diâmetro do arco capacitivo.

Figura 15 – Diagrama de Nyquist para a liga Ti6Al4V em PBS com diferentes horas de imersão.



Fonte: Próprio autor

Percebe-se na figura 15, analisando o comportamento dos arcos capacitivos, que para os tempos de 10 e 24 horas não houve uma variação significativa com relação ao raio dos arcos. Demonstrando assim uma estabilização

Para distinguir os resultados foi feita a extrapolação dessas curvas e obtida desta forma a resistência à polarização. De acordo com Jones (1996), a resistência à polarização está relacionada de forma inversamente proporcional com a taxa de corrosão. Os valores de  $R_p$  da liga Ti6Al4V, nos dois eletrólitos, são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 – Valores da resistência à polarização para a liga Ti6Al4V.

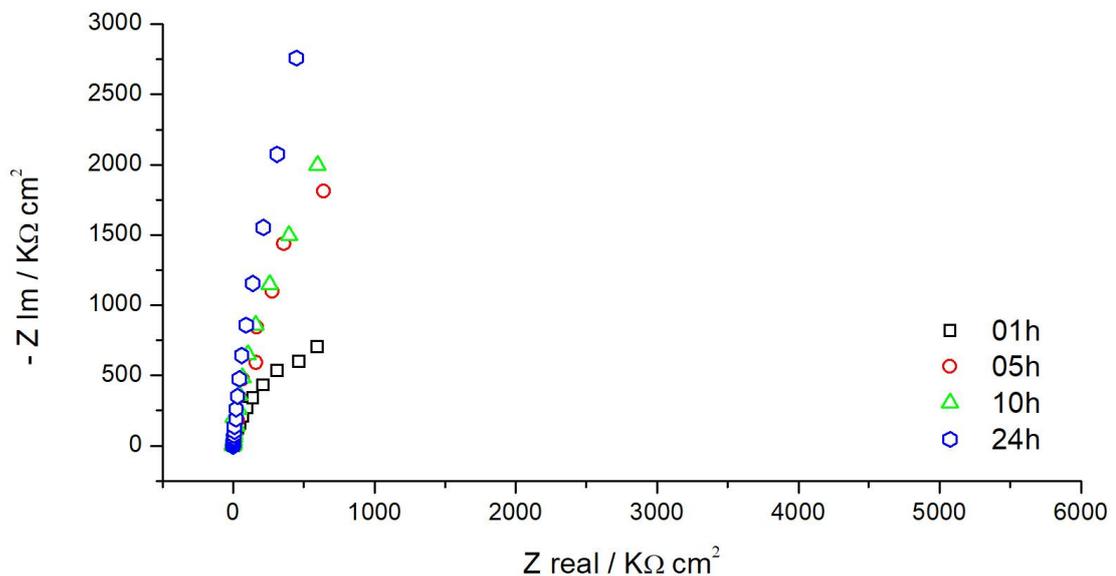
<i>Tempo de Imersão (Horas)</i>	<i>R<sub>p</sub>(MΩ).cm<sup>2</sup></i>	
	NaCl 0,14M	PBS
<i>1</i>	1,144	1,017
<i>5</i>	6,049	1,701
<i>10</i>	12,013	2,055
<i>24</i>	17,519	2,270

A partir dos valores de  $R_p$ , obtidos pela extrapolação, percebe-se um aumento no valor de  $R_p$  com o decorrer do tempo. Logo, uma diminuição da taxa de corrosão. É possível notar que os valores de  $R_p$  em imersão em NaCl apresentou valores bem mais elevados indicando uma maior resistência à polarização da liga Ti6Al4V nessa solução.

### 5.2.2 CoCrMo

A figura 16 mostra o diagrama de Nyquist da liga CoCrMo em imersão no eletrólito NaCl 0,14M. A amostra permaneceu imersa por um período de 24 horas e durante este período foram feitos quatro ensaios de impedância, como pode ser observado abaixo.

Figura 16 – Diagrama de Nyquist para a liga CoCrMo em NaCl com diferentes horas de imersão.

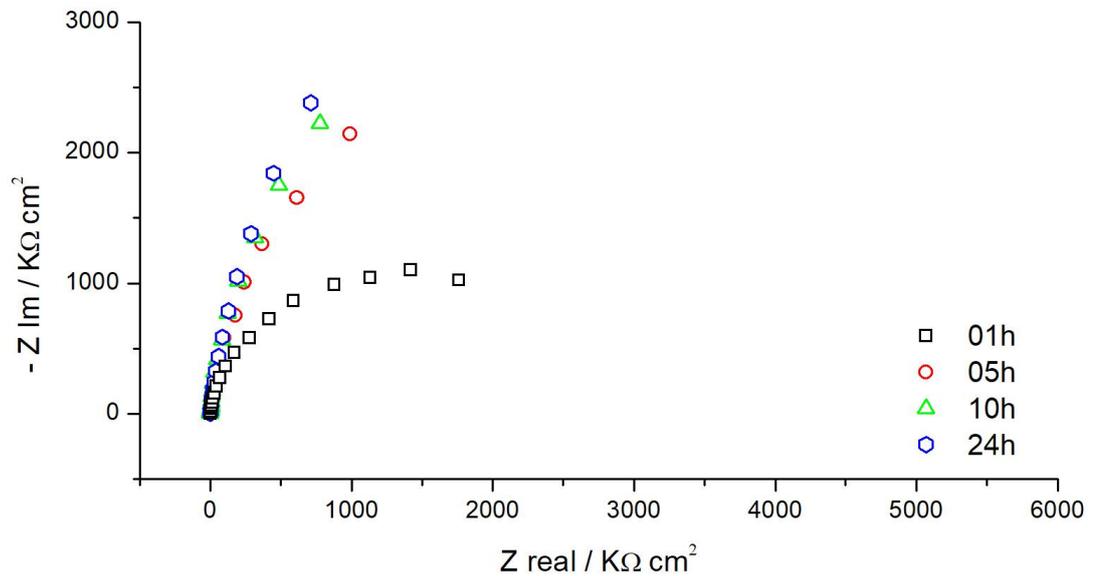


Fonte: Próprio autor

A figura 16 mostra um aumento no diâmetro dos arcos capacitivos com o aumento do tempo de imersão. Novamente, foi realizada a extrapolação dessas curvas e as suas resistências à polarização obtidas, tabela 4.

Na figura 17 tem-se o diagrama de Nyquist da liga CoCrMo em imersão em PBS. Novamente foram realizados quatro ensaios de impedância em um período de 24 horas. Os dados obtidos se encontram logo abaixo.

Figura 17 – Diagrama de Nyquist para a liga CoCrMo em PBS com diferentes horas de imersão.



Fonte: Próprio autor

Pela imagem 17 é possível notar que após 5 horas de imersão os arcos capacitivos começam a apresentar certa estabilidade, não havendo muita variação com o decorrer do tempo.

Foi feita então a extrapolação dos arcos capacitivos e obtida assim, a resistência à polarização para cada tempo. Os valores podem ser observados na tabela 4.

Tabela 4 – Valores da resistência à polarização para a liga CoCrMo.

<i>Tempo de Imersão</i> (Horas)	<i>R<sub>p</sub>(KΩ).cm<sup>2</sup></i>	
	NaCl 0,14M	PBS
1	0,397	1,046
5	1,112	1,352
10	1,216	1,898
24	1,721	2,355

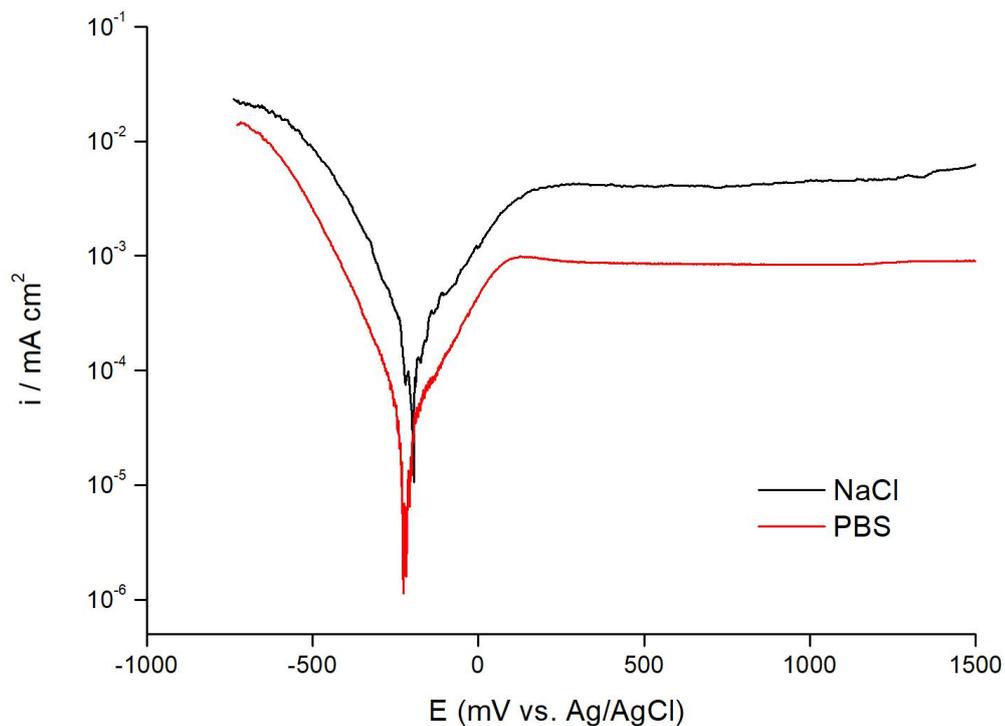
Embora apresente um aumento de  $R_p$  com o decorrer do tempo, se comparada a liga Ti6Al4V percebe-se que a liga CoCrMo possui valores menores de resistência a polarização.

### 5.3 Curva de Polarização

#### 5.3.1 Ti6Al4V

A figura 18 mostra o perfil das curvas de polarização, da liga Ti6Al4V, após imersão de uma hora, em NaCl 014M e PBS.

Figura 18 – Curvas de Polarização para a liga Ti6Al4V em NaCl e PBS.



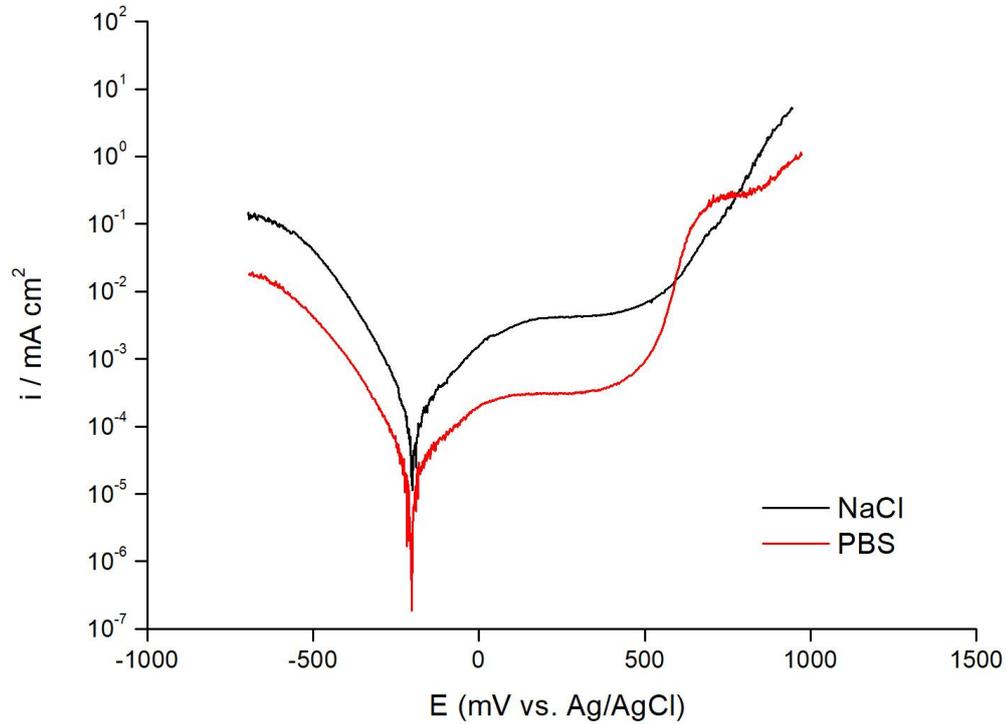
Fonte: Próprio autor

A partir da curva de polarização é possível observar a formação do *plateau* de passivação. Este continuou até o valor de potencial aplicado (1500 mV), não havendo quebra da camada de passivação. Sabe-se, analisando o gráfico de pourbaix, que o elemento titânio, em solução aquosa, forma em sua superfície  $TiO_2$ , provável constituinte da camada passivadora, responsável por garantir à liga Ti6Al4V sua elevada resistência à corrosão.

### 5.3.2 CoCrMo

A figura 19 mostra o perfil da curva de polarização para a liga CoCrMo em imersão nos eletrólitos NaCl 0,14M e PBS respectivamente.

Figura 19 – Curvas de Polarização para a liga CoCrMo em NaCl e PBS.



Fonte: Próprio autor

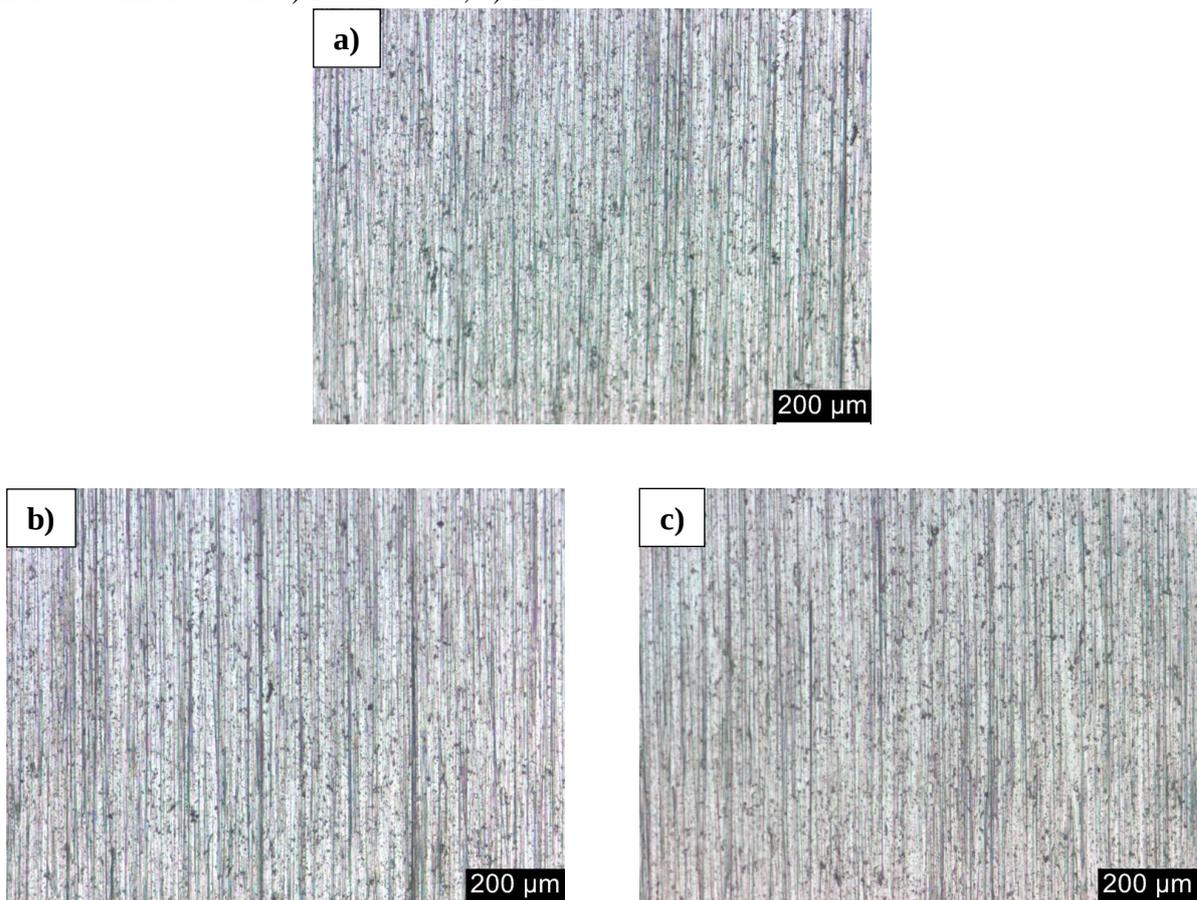
Ao analisar as curvas, percebe-se a formação do *plateau* de passivação. A partir do diagrama de Pourbaix do Cromo, figura 7, tendo em vista os valores de pH e potencial utilizados nas análises, tem-se possivelmente a formação de óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  responsável por conferir à liga CoCrMo sua resistência à corrosão. (DIAZ et al., 2017) Com o aumento no valor do potencial aplicado, há a quebra da camada passivadora em torno de 600mV.

## 5.4 Análise de superfície

### 5.4.1 Microscopia Óptica

Na figura 20 tem-se as imagens de microscopia óptica da liga Ti6Al4V tiradas antes e após 24 horas de imersão em NaCl e PBS respectivamente.

Figura 20 – Imagens de microscopia óptica da liga Ti6Al4V a) antes de imersão, e após 24 horas de imersão em b) NaCl 014M, c) PBS.



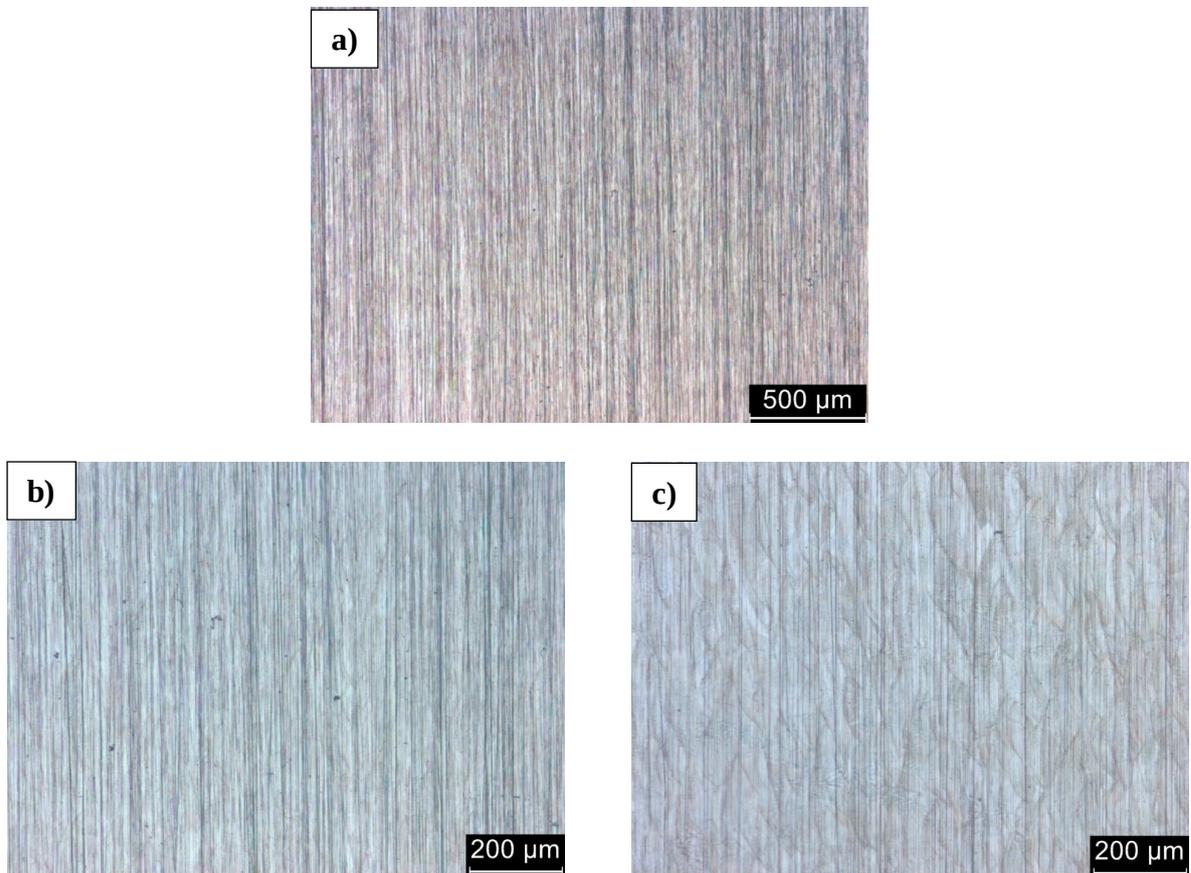
Fonte: Próprio autor.

A amostra foi lixada com lixa de 600 mesh e em seguida foi feita uma imagem de microscopia óptica, figura 20-a. Após 24 horas de imersão nos eletrólitos foram realizadas novamente imagens e observados possíveis indícios de corrosão na superfície da amostra.

A partir das imagens 20-b e 20-c pode-se observar que não há formação de produtos de corrosão em ambas as imagens.

Na figura 21 tem-se as imagens de microscopia óptica da liga CoCrMo tiradas antes e após 24 horas de imersão em NaCl e PBS respectivamente.

Figura 21 – Imagens de microscopia óptica da liga CoCrMo a) antes de imersão, e após 24 horas de imersão em b) NaCl 014M, c) PBS.



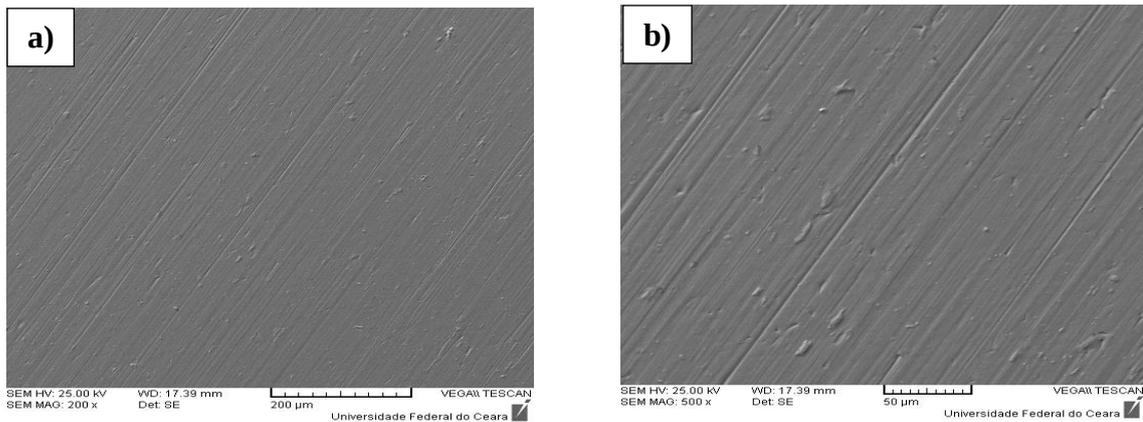
Fonte: Próprio autor.

A figura 21 são imagens de microscopia óptica obtidas antes, 21-a, e após 24 horas de imersão em NaCl 014M, 21-b, e PBS, 21-c. Observa-se que não há a formação de produtos de corrosão na superfície da amostra depois de imersa nos eletrólitos.

### 5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

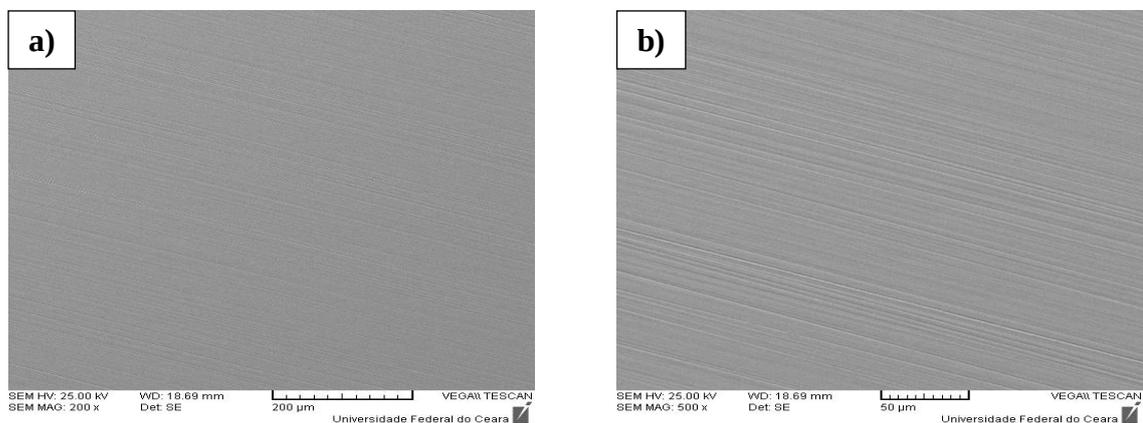
As figuras 22 e 23 mostram as imagens de MEV das ligas estudadas após imersão de 24 em PBS.

Figura 22 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti6Al4V, após 24 horas de imersão em PBS. a) aumento de 200X, b) 500X.



Fonte: Próprio autor.

Figura 23 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da liga CoCrMo, após 24 horas de imersão em PBS. a) aumento de 200X, b) 500X.



Fonte: Próprio autor.

Após 24 horas de imersão foi realizada a microscopia eletrônica de varredura em ambas as amostras para visualizar algum produto proveniente de um possível processo corrosivo na superfície das ligas metálicas. Observando as imagens obtidas pelo MEV, percebe-se que não existe nenhuma forma de corrosão nas mesmas.

## 6 CONCLUSÃO

- A partir das imagens obtidas pelas técnicas de microscopia MO e MEV pode-se notar que não houve formação de produtos de corrosão sobre a superfície de ambas as amostras.
- Analisando os gráficos de Potencial de Circuito Aberto das duas ligas percebe-se o aumento do potencial de corrosão ou potencial de equilíbrio para valores mais nobres.
- Juntamente com a análise de impedância eletroquímica observa-se um aumento, com o decorrer do tempo, do arco capacitivo, indicando um aumento na resistência à passagem de corrente elétrica. Este aumento é um indicativo da formação, na superfície desses materiais, da camada de passivação.
- Pôde-se observar, comparando os gráficos de polarização das ligas Ti6Al4V e CoCrMo que a liga de titânio não apresentou corrente de transpassivação, para potenciais aplicados, diferentemente da liga de Cobalto, indicando um caráter altamente passivo da liga de Titânio.

## REFERÊNCIAS

**ASM HANDBOOK** of Materials for Medical Devices, J.R. Davis, USA, 2<sup>a</sup> Ed., 2003.

DIAZ, I. et al. Study of overall and local electrochemical responses of oxide films grown, **Bioelectrochemistry**, p. 1-10, 115 (2017).

DIMITRIU, S. **Polymeric Biomaterials**, Marcel Dekker, New York; Basel, 2002.

DUCATO, A. et al. An Automated Visual Inspection System for the Classification of the Phases of Ti-6Al-4V Titanium Alloy, **Conference Paper**, Università degli Studi di Palermo, 2013.

FRAYSSINET, P. et al., New observations on middle term hydroxyapatite-coated titanium alloy hip prostheses, **Biomaterials**, p. 668-674, 13(1992)

FREDERICK, S. Biocompatibility of materials in medical devices, **Wiley Encycl.Chem. Biol**, John Wiley & Sons, Inc., 2008.

GENTIL, V. **Corrosão**, 2012, 6<sup>a</sup> Ed, LTC.

IJIMA, D. et al., Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses, In **Biomaterials**, p. 1519-1524, 24(2003)

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**, 1996, 2<sup>a</sup>Ed, Prentice-Hall.

KIM, Y. et al. Microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed Ti-6Al-4V alloy. **Journal Of Alloys And Compounds**, p.207-212, 603(2014).

LIU, C. et al. Improved corrosion resistance of CoCrMo alloy with self-passivation ability facilitated by carbon ion implantation, **Electrochimica Acta**, p 331-340, (2017)

MANAM, N. S. et al. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 698–715, 701 (2017).

MARINO, C.E.B. Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V. - **Tese de Doutorado**, UFSCAR, 2001.

MINATI, L. et al. Plasma assisted surface treatments of biomaterials, **Biophysical Chemistry**, p. 151–164, 229 (2017)

MUNOZ, I. A. In vivo electrochemical corrosion study of a CoCrMo biomedical alloy in human synovial fluids, **Acta biomaterialia**, p 228–236, (2015).

TAKENO, N. **Atlas of Eh-pH diagrams**, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, (2005).

TAN, X.P. et al. Carbide precipitation characteristics in additive manufacturing of Co-Cr-Mo alloy via selective electron beam melting, **Scripta Materialia**, p. 117-121, 97(2017).

TATHE, A. e al. A brief review: biomaterials and their application, **Int J Pharm Pharm Sci**, p. 19–23, 2(2010).

WANG, J. et al. Absorbable magnesium-based stent: physiological factors to consider for in vitro degradation assessments, **Regenerative Biomaterials**, p.59–69, (2015).

WILLIAMS, D. Revisiting the definition of biocompatibility, **Med. Device Technol**, p. 10–13, 14(2003).