

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
*PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA*

“ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DAS LIGAS BIOCAMPATÍVEIS  
Ti-50Zr (at.%) e Ti-13Nb-13Zr (m/m)”

NILSON TADEU CAMARINHO DE OLIVEIRA\*

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de  
DOUTOR EM CIÊNCIAS (área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA).

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio

\* Bolsista FAPESP

SÃO CARLOS - SP  
2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

O48ee

Oliveira, Nilson Tadeu Camarinho de.

Estudos eletroquímicos das ligas biocompatíveis Ti-50Zr (at.%) e Ti-13Nb-13Zr (m/m) / Nilson Tadeu Camarinho de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

138 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Eletroquímica. 2. Corrosão. 3. Óxidos anódicos. 4. Ligas de titânio. 5. Ligas biocompatíveis. I. Título.

CDD: 541.37 (20<sup>a</sup>)

A Jesus, Nossa Senhora  
e a meu Anjo da Guarda

Aos meus Pais,  
minhas irmãs  
e meus avós,  
por todo amor, apoio e orientação

A minha namorada, Vivian Affonso,  
por seu amor, compreensão e apoio

## AGRADECIMENTOS

A Professora Sonia Regina Biaggio pela orientação, ensinamentos, discussões científicas e amizade em todos estes anos de trabalho, que deixarão saudades;

Aos Professores Romeu Rocha-Filho e Nerilso Bocchi pelos importantes ensinamentos, discussões científicas e amizade;

Ao Professor Pedro Nascente pela realização e auxílio nas interpretações das análises de XPS;

Aos Professores Francesco DiQuarto, Salvatore Piazza e Carmelo Sunseri, da Universidade de Palermo - Itália, por permitir a realização de parte deste trabalho em seus laboratórios, além da orientação e amizade;

As amigas italianas Mônica, Rozanna, Chiara, Rosalinda e Patrizia pelas discussões científicas, amizade e companheirismo durante minha estadia em Palermo;

A todos os meus amigos do LaPE, pelas discussões científicas tanto no laboratório quanto em seminários de grupo, além da amizade, companheirismo e longas conversas, que também deixarão saudades;

Aos meus pais, que me apoiaram, incentivaram e orientaram, mesmo em momentos difíceis;

A minha namorada, Vivian Affonso, que com seu amor e apoio mudou a minha vida;

A FAPESP por todos os auxílios, bolsa concedida e por tornar possível um sonho antigo, minha viagem e permanência na Itália;

E a todos que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

---

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

atm	→ Atmosfera
BF	→ Bruta de fusão
CCDM	→ Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
CE	→ Contra Eletrodo
DRX	→ Difractometria de Raios X
ECS	→ Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	→ Espectrometria de Energia Dispersiva
$E_c$	→ Potencial crítico
$E_{ca}$	→ Potencial de circuito aberto
$E_F$	→ Potencial final de crescimento para voltametrias lineares e cíclicas em uma varredura de corrente anódica
$E_g$	→ Energia de banda proibida (“Band gap” óptico)
$E_p$	→ Potencial de pite
ER	→ Eletrodo de Referência
$E_R$	→ Potencial de repassivação
$E_{rup}$	→ Potencial de ruptura
$E^*$	→ Potencial de inversão
ET	→ Eletrodo de Trabalho
EIE	→ Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ICP-AES	→ Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido Acoplado

---

$I_c$	→ Corrente crítica
$I_{pas}$	→ Corrente de passivação
$i_{pas}$	→ Densidade de corrente de passivação
MEV	→ Microscopia Eletrônica de Varredura
PBS	→ Phosphate Buffered Saline
PCS	→ Espectroscopia de Fotocorrente
$Q_F$	→ Carga de formação
$Q_R$	→ Carga de reconstrução
$R_{ct}$	→ Resistência a transferência de carga
$R_S$	→ Resistência da solução
Ti-50Zr	→ Liga de Ti e Zr com igual teor atômico de cada elemento, ou seja, 500 mmol Ti / mol ou 500 mmol Zr / mol
TR	→ Taxa de reconstrução
t	→ Tempo
TT	→ Tratada termicamente
UFSCar	→ Universidade Federal de São Carlos
VC	→ Método de crescimento potenciodinâmico de um óxido anódico, que consistia em duas voltametrias cíclicas consecutivas
VVLP	→ Voltametria de varredura linear de potenciais
XPS	→ Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
$Z'$	→ Impedância real
$Z''$	→ Impedância imaginária

## LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 2.1: Materiais utilizados na obtenção das ligas.....	42
TABELA 2.2: Soluções utilizadas na análise metalográfica das ligas.....	46
TABELA 2.3: Área geométrica dos eletrodos de trabalho utilizados.....	48
TABELA 2.4: Solução fisiológica de Ringer.....	50
TABELA 2.5: Solução PBS - "phosphate buffered saline".....	50
TABELA 3.1: Análise de elementos por ICP-AES em Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr.....	58
TABELA 3.2: Análise de elementos para a liga Ti-50Zr.....	58
TABELA 3.3: Análise de elementos para a liga Ti-13Nb-13Zr.....	58
TABELA 3.4: Parâmetros obtidos a partir das curvas voltamétricas em solução de Ringer.....	71
TABELA 3.5: Parâmetros obtidos a partir das curvas voltamétricas em solução de PBS.....	71
TABELA 3.6: Taxa de reconstrução para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, com óxidos crescidos em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $E_F = 8,0V$ ), deixados em circuito aberto em solução de PBS e com reconstrução feita novamente em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	84
TABELA 3.7: Potencial e tempo de ruptura (1 <sup>o</sup> e 2 <sup>o</sup> crescimentos) para os óxidos crescidos sobre as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	86
TABELA 3.8: Potencial e tempo de ruptura para os óxidos crescidos sobre as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, em solução de PBS.....	87
TABELA 3.9: Cargas de formação, reconstrução e taxa de reconstrução para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, com óxidos crescidos em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	87

TABELA 3.10: Potencial e tempo formação e de ruptura para os óxidos crescidos sobre as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e PBS respectivamente. A sigla ca refere-se ao experimento onde as ligas eram deixadas em circuito aberto na solução de PBS.....	89
TABELA 3.11: Cargas de formação, reconstrução e taxa de reconstrução para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, com óxidos crescidos em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e deixados em circuito aberto em PBS.....	89
TABELA 3.12: Valores de E <sub>g</sub> obtidos para a liga Ti-50Zr nas soluções de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH, nos diferentes potenciais estudados. v = 100 mV/s...	101
TABELA 3.13: Valores de E <sub>g</sub> obtidos para a liga Ti-50Zr/óxido (E <sub>F</sub> = 8,0 V) nas soluções de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH, a diferentes potenciais aplicados.....	102
TABELA 3.14: Valores de E <sub>g</sub> obtidos para a liga Ti-13Nb-13Zr/óxido (E <sub>F</sub> = 8,0 V) nas soluções de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH, nos diferentes E <sub>F</sub> estudados.....	104
TABELA 3.15: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com E <sub>F</sub> = 8,0 V, estabilizado, em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup> . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.....	110
TABELA 3.16: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com E <sub>F</sub> = 8,0 V, estabilizado, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.....	110
TABELA 3.17: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com E <sub>F</sub> = 8,0 V, estabilizado, em solução de NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.....	111
TABELA 3.18: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com E <sub>F</sub> = 8,0 V, estabilizado, em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup> . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.....	111

TABELA 3.19: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0$ V, estabilizado, em solução de $H_2SO_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.....	111
TABELA 3.20: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0$ V, estabilizado, em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.....	111
TABELA 3.21: Parâmetros obtidos ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com diferentes $E_F$ , estabilizado, em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Para tal utilizou-se o circuito R(RQ).....	113
TABELA 3.22: Parâmetros obtidos ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com diferentes $E_F$ , estabilizado, em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Para tal utilizou-se o circuito R(RQ).....	113
TABELA 3.23: Porcentagem atômica relativa entre os elementos constituintes da liga Ti-13Nb-13Zr obtidas por XPS para um filme de óxido crescido potenciodinamicamente a diferentes $E_F$ , em solução de $Na_2SO_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	114
TABELA 3.24: Porcentagem atômica relativa entre os elementos constituintes da liga Ti-50Zr obtidas por XPS para um filme de óxido crescido potenciodinamicamente a diferentes $E_F$ , em solução de $Na_2SO_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	115
TABELA 3.25: Porcentagem atômica relativa entre os elementos Ti, Zr e Nb obtidas por XPS para um filme de óxido crescido galvanostaticamente até $E_F = 50$ V em solução de $Na_2SO_4$ $0,15 \text{ M}$ .....	116

## LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1.1: Modelo de estrutura básica cristalina (a) hexagonal compacta e (b) cúbica de corpo centrado; posições dos átomos indicada pela localização das esferas.....	02
FIGURA 1.2: Curva esquemática do potencial de circuito aberto em função do tempo.....	26
FIGURA 1.3: Voltametria cíclica esquemática para corrosão na qual é formado um filme de óxido protetor sobre a superfície do metal.....	28
FIGURA 1.4: Voltametria cíclica esquemática para um metal que sofre corrosão generalizada, se torna passivo, e sofre corrosão por pites quando o potencial de pite ( $E_p$ ) é atingido.....	29
FIGURA 1.5: Curva potenciodinâmica (a), com a cronoamperométrica correspondente em $E_F$ (b).....	30
FIGURA 1.6: Representação esquemática de um filme passivo tipo-p (a) e tipo-n (b) sob iluminação e sob condições de depleção (STIMMING <i>et al.</i> , 1986). BV= banda de valência; BC = banda de condução; $h\nu$ = energia do fóton incidente.....	32
FIGURA 1.7: Diagrama dos níveis de energia envolvidos em XPS.....	39
FIGURA 1.8: (a) Espectro exploratório de prata e (b) espectro de alta resolução do dubleto 3d da prata obtidos por XPS.....	41
FIGURA 2.1: Esquema de um forno para fusão a Arco Voltáico.....	43
FIGURA 2.2: Ampola de quartzo lacrada a vácuo usada nos tratamentos térmicos das amostras das ligas.....	44
FIGURA 2.3: Célula eletroquímica utilizada, em cuja tampa encontram-se adaptadores para os eletrodos de trabalho, contra e referência.....	46
FIGURA 2.4: Contra-Eletrodo de Platina (a), Eletrodo de Calomelano Saturado (b) utilizado como eletrodo de referência.....	47
FIGURA 2.5: Eletrodo de Trabalho, vista lateral (a) e vista inferior (b).....	48

---

FIGURA 2.6: Sistema eletroquímico utilizado, contendo a célula eletroquímica, os eletrodos de trabalho, contra e referência.....	49
FIGURA 2.7: Célula eletroquímica utilizada nos estudos de PCS.....	54
FIGURA 3.1: Micrografia de uma seção transversal da liga Ti-13Nb-13Zr. (a) bruta de fusão e (b) com tratamento térmico.....	61
FIGURA 3.2: Micrografia de uma seção transversal da liga Ti-50Zr. (a) bruta de fusão e (b) com tratamento térmico.....	61
FIGURA 3.3: Variação do potencial de repouso com o tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr brutas de fusão (BF) e com tratamento térmico (TT), em solução fisiológica de Ringer.....	63
FIGURA 3.4: Potenciais de repouso para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr brutas de fusão (BF) e com tratamento térmico (TT), em diferentes soluções eletrolíticas.....	63
FIGURA 3.5: Voltametria cíclica para a liga Al-Ti em solução de bifosfato de amônio 0,1 M, $v = 100 \text{ mV/s}$ (PIAZZA <i>et al.</i> , 1998).....	64
FIGURA 3.6: Voltamograma típico para os sistemas estudados, neste caso para a liga Ti-50Zr bruta de fusão, em solução de PBS a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	65
FIGURA 3.7: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão (BF) e tratada termicamente (TT), em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	67
FIGURA 3.8: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-50Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	67
FIGURA 3.9: Corrente passiva vs velocidade de varredura durante a anodização das ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr tratadas termicamente, em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	68
FIGURA 3.10: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de PBS. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	69
FIGURA 3.11: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-50Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de PBS. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	70
FIGURA 3.12: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente, em solução de Ringer, com diferentes velocidades de varredura.....	72

FIGURA 3.13: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido e (b) curva cronoamperométrica sobre Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ com $E_F = 8,0\text{ V}$ .....	73
FIGURA 3.14: Perfil do potencial de circuito aberto em função do tempo para Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ , após envelhecimento do óxido a $E_F = 8,0\text{ V}$ .....	74
FIGURA 3.15: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento do óxido crescido a diferentes $E_F$ .....	75
FIGURA 3.16: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão e com tratamento térmico, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento do óxido crescido a $E_F = 8,0\text{ V}$ .....	76
FIGURA 3.17: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-50Zr bruta de fusão e com tratamento térmico, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento do óxido crescido a $E_F = 8,0\text{ V}$ .....	76
FIGURA 3.18: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr com tratamento térmico, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ e tampão fosfato, após envelhecimento do óxido crescido a $E_F = 8,0\text{ V}$ .....	77
FIGURA 3.19: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr com tratamento térmico, em solução de Ringer e PBS, após envelhecimento do óxido crescido a $E_F = 8,0\text{ V}$ .....	77
FIGURA 3.20: Potenciais de circuito aberto para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr (com tratamento térmico) recobertas com óxidos crescidos a vários $E_F$ , em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	78
FIGURA 3.21: Cargas de formação, $Q_F$ , do óxido crescido sobre Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	79
FIGURA 3.22: Taxas de reconstrução para Ti-13Nb-13Zr com tratamento térmico em diferentes soluções eletrolíticas.....	80
FIGURA 3.23: Taxas de reconstrução para Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão e com tratamento térmico, com óxidos crescidos em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	80
FIGURA 3.24: Taxas de reconstrução para Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr com tratamento térmico, com óxidos crescidos em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	81

FIGURA 3.25: Voltametria cíclica obtida para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, em solução de PBS, sobre cuja superfície já havia óxido crescido e envelhecido em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup> .....	83
FIGURA 3.26: Voltametrias cíclicas obtidas em solução de PBS, para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com e sem pré-passivação .....	83
FIGURA 3.27: Curvas galvanostáticas obtidas em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a $i = 1,52 \text{ mA cm}^{-2}$ , para as ligas (a) Ti-13Nb-13Zr e (b) Ti-50Zr, tratadas termicamente .....	86
FIGURA 3.28: Curvas galvanostáticas obtidas em solução de PBS a $i = 1,52 \text{ mA cm}^{-2}$ , para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente .....	86
FIGURA 3.29: Curvas galvanostáticas obtidas para as ligas (a) Ti-13Nb-13Zr e (b) Ti-50Zr tratadas termicamente, com formação do óxido em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e reconstrução imediata em PBS .....	88
FIGURA 3.30: Curvas galvanostáticas obtidas para as ligas (a) Ti-13Nb-13Zr e (b) Ti-50Zr tratadas termicamente, com formação e reconstrução do óxido em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , mas com reconstrução após 1,5 h em circuito aberto na solução de PBS .....	89
FIGURA 3.31: Micrografias para a liga Ti-50Zr bruta de fusão com óxido crescido até $E_F = 8,0 \text{ V}$ em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup> . Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x .....	91
FIGURA 3.32: Micrografias para a liga Ti-50Zr tratada termicamente com óxido crescido até $E_F = 8,0 \text{ V}$ em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup> . Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x .....	91
FIGURA 3.33: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão com óxido crescido até $E_F = 8,0 \text{ V}$ em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup> . Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x .....	92
FIGURA 3.34: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente com óxido crescido até $E_F = 8,0 \text{ V}$ em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup> . Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x .....	92
FIGURA 3.35: Micrografias para a liga Ti-50Zr bruta de fusão com óxido crescido até $E_F = 8,0 \text{ V}$ em solução de tampão fosfato pH = 7. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x .....	93

FIGURA 3.36: Micrografias para a liga Ti-50Zr tratada termicamente com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V em solução de tampão fosfato pH = 7. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.....	93
FIGURA 3.37: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V em solução de tampão fosfato pH = 7. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.....	94
FIGURA 3.38: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V em solução de tampão fosfato pH = 7. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.....	94
FIGURA 3.39: Micrografias para a liga Ti-50Zr bruta de fusão com óxido crescido até $E_F = 2,0$ V em solução de Ringer. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.....	95
FIGURA 3.40: Micrografias para a liga Ti-50Zr tratada termicamente com óxido crescido até $E_F = 2,0$ V em solução de Ringer. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.....	95
FIGURA 3.41: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V em solução de Ringer. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.....	96
FIGURA 3.42: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V em solução de Ringer. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.....	96
FIGURA 3.43: Espectro de fotocorrente obtido para a liga Ti-50Zr em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido, estabilizado e estudado a $1,0$ V.....	98
FIGURA 3.44: Espectro de fotocorrente obtido para a liga Ti-50Zr em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido, estabilizado e estudado a $5,0$ V.....	98
FIGURA 3.45: Espectro de fotocorrente obtido para a liga Ti-50Zr em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido, estabilizado e estudado a $8,0$ V.....	99
FIGURA 3.46: Determinação de $E_g$ para a liga Ti-50Zr em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido espontaneamente, estudado ao potencial de circuito aberto.....	100

FIGURA 3.47: Determinação de $E_g$ para a liga Ti-50Zr em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido espontaneamente, estudado ao potencial de circuito aberto .....	100
FIGURA 3.48: Determinação de $E_g$ para a liga Ti-50Zr em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido espontaneamente, estudado ao potencial de circuito aberto .....	101
FIGURA 3.49: Espectro de fotocorrente obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de $\text{NaOH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido, estabilizado e estudado a $5,0 \text{ V}$ .....	103
FIGURA 3.50: Circuitos eletrônicos equivalentes utilizados na simulação dos dados analisados .....	106
FIGURA 3.51: Diagrama de Nyquist para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0 \text{ V}$ , estabilizado, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).....	106
FIGURA 3.52: Diagrama de Bode para o sistema: óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0 \text{ V}$ , estabilizado, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).....	107
FIGURA 3.53: Diagrama de Nyquist para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0 \text{ V}$ , estabilizado, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a $-1,2 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).....	107
FIGURA 3.54: Diagrama de Bode para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0 \text{ V}$ , estabilizado, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a $-1,2 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).....	108
FIGURA 3.55: Diagrama de Nyquist para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb13Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0 \text{ V}$ , estabilizado, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).....	108
FIGURA 3.56: Diagrama de Bode para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0 \text{ V}$ , estabilizado, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).....	109

FIGURA 3.57: Diagrama de Nyquist para o sistema óxido formado sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0$ V, estabilizado, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a $-1,2$ V; ajuste com $R(RQ)(Q(RW))$ .....	109
FIGURA 3.58: Diagrama de Bode para o sistema óxido formado sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com $E_F = 8,0$ V, estabilizado, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a $1,2$ V; ajuste com $R(RQ)(Q(RW))$ .....	113
FIGURA 3.59: Variação da porcentagem atômica relativa de Ti (obtida por XPS) com o tempo de erosão iônica para um filme de óxido crescido potenciodinamicamente a $E_F = 8,0$ V em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	116
FIGURA 3.60: Espectro de XPS obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente, com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	117
FIGURA 3.61: Espectro de XPS obtido para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	117
FIGURA 3.62: Espectro de alta resolução de Ti 2p obtido para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	118
FIGURA 3.63: Espectro de alta resolução de Zr 3d obtido para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	118
FIGURA 3.64: Espectro de alta resolução de Nb 3d obtido para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com óxido crescido até $E_F = 8,0$ V, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	119
FIGURA 3.65: Difratoograma de DRX obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr, com óxido crescido potenciodinamicamente até $E_F = 8,0$ V, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Abaixo dos difratogramas encontram-se as fichas cristalográficas dos óxidos analisados.....	120
FIGURA 3.66: Difratoograma de DRX obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr, com óxido crescido galvanostaticamente até $E_F = 50$ V, em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Abaixo dos difratogramas encontram-se as fichas cristalográficas dos óxidos analisados.....	121

---

FIGURA 3.67: Difratoograma de DRX obtido para a liga Ti-50Zr, com óxido crescido potenciodinamicamente até  $E_F = 8,0$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Abaixo dos difratogramas encontram-se as fichas cristalográficas dos óxidos analisados.....121

FIGURA 3.68: Difratoograma de DRX obtido para a liga Ti-50Zr, com óxido crescido galvanostaticamente até  $E_F = 50$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Abaixo dos difratogramas encontram-se as fichas cristalográficas dos óxidos analisados.....122

## RESUMO

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DAS LIGAS BIOCAMPATÍVEIS Ti-50Zr (at.%) E Ti-13Nb-13Zr (m/m) – Neste trabalho foram realizados estudos de crescimento anódico de óxidos que passivam as ligas biocompatíveis Ti-50Zr (at.%) e Ti-13Nb-13Zr (m/m), de seus parâmetros eletroquímicos e elétricos e de suas morfologias, composições e estruturas. Os óxidos foram crescidos tanto por via potenciodinâmica quanto galvanostática, em diferentes eletrólitos a temperatura ambiente e com eles foram feitos testes de estabilidade eletroquímica em eletrólitos que simulam o meio fisiológico. Com base em todas as análises realizadas, pôde-se concluir que a liga Ti-13Nb-13Zr apresentou melhor proteção contra a corrosão do que a liga Ti-50Zr e que o tratamento térmico da liga não influenciou significativamente os parâmetros eletroquímicos analisados. Mostrou-se também que a pré-passivação desses metais em um eletrólito inerte confere a seus óxidos maior estabilidade quando utilizados em meios contendo cloreto. Os estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram que os filmes de óxido analisados para ambas as ligas apresentam resposta elétrica do tipo R(RQ) e que com o aumento da espessura do filme de óxido anódico há um aumento na resistência do filme. Finalmente, com as técnicas de espectroscopia de fotocorrente (PCS), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e difratometria de raios X (DRX), foi verificado que os óxidos anódicos crescidos sobre as ligas são formados por óxidos de todos os elementos constituintes das ligas, mas com enriquecimento em Ti nas camadas mais externas do óxido.

## ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL STUDIES ON THE BIOCOMPATIBLE ALLOYS Ti-50Zr (at.%) AND Ti-13Nb-13Zr (m/m) – Studies on the anodic growth of the oxides that passivate the biocompatible alloys Ti-50Zr (at.%) and Ti-13Nb-13Zr (m/m), on the electrochemical/electrical parameters and the morphology, composition and structure of these oxides were carried out in this work. The oxides were grown by both the potentiodynamic and the galvanostatic routes, in different electrolytes at room temperature; their electrochemical stability was investigated in electrolytes that simulate the physiological medium. Based on the analyses carried out, it was concluded that the Ti-13Nb-13Zr alloy presented better protection against corrosion than the Ti-50Zr alloy and that the heat treatment of the alloy did not significantly influence the analysed electrochemical parameters. It was also shown that the pre-passivation of these metals in an inert electrolyte confers the oxides greater stability when exposed to chloride-containing media. The studies by electrochemical impedance spectroscopy indicated that the oxide films of both alloys present an electrical response of the R(RQ) type and that the resistance of the anodic oxide films increases with their thickness. Finally, based on results obtained by photocurrent spectroscopy (PCS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffractometry (XRD), it was verified that the anodic oxides grown on the alloys are formed by oxides of all the alloying elements, but with an enrichment in Ti in the oxide external layers.

---

## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO**

1.1. Zircônio, Titânio e Nióbio .....	01
1.2. Considerações gerais de interesse sobre alguns metais e ligas biocompatíveis .....	05
1.3. Trabalhos recentes sobre Zr, Ti e algumas de suas ligas .....	10
1.4. Conceitos básicos sobre algumas técnicas utilizadas .....	23
1.4.1. Preparação e tratamento de ligas metálicas .....	23
1.4.2. Medidas de potenciais de repouso .....	25
1.4.3. Voltametria .....	26
1.4.4. Curvas potenciodinâmicas associadas às cronoamperométricas .....	29
1.4.5. Espectroscopia de Fotocorrente (PCS) .....	30
1.4.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	34
1.4.7. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) .....	38

### **CAPÍTULO 2 MATERIAIS E MÉTODOS**

2.1. Preparação das ligas, eletrodos, célula eletroquímica e soluções .....	42
2.1.1. Obtenção das ligas .....	42
2.1.2. Tratamento térmico .....	43
2.1.3. Caracterização das ligas .....	45
a) Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES) .....	45
b) Metalografia .....	45

---

2.1.4. Célula eletroquímica, eletrodos e soluções.....	46
a) Célula eletroquímica.....	46
b) Eletrodos.....	47
c) Soluções utilizadas.....	49
2.2. Metodologia empregada para caracterização eletroquímica.....	50
2.2.1. Medidas dos potenciais de repouso.....	50
2.2.2. Voltametria cíclica.....	50
2.2.3. Estudos da estabilidade dos óxidos.....	51
2.2.4. Estudos do comportamento eletroquímico para ligas pré-anodizadas em solução de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	52
2.2.5. Estudos galvanostáticos.....	52
2.2.6. Estudos de fotocorrente.....	53
2.2.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	55
2.2.8. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	55
2.2.9. Difratomia de raios X.....	56
2.2.10. Microscopia eletrônica de varredura.....	56

## **CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

3.1. Caracterização das ligas.....	57
3.1.1. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido.....	57
3.1.2. Espectrometria de Energia Dispersiva.....	58
3.1.3. Metalografia.....	59
3.2. Caracterização eletroquímica.....	61

---

3.2.1. Potenciais de repouso das ligas utilizadas.....	61
3.2.2. Voltametria cíclica.....	64
3.2.3. Estudos da estabilidade dos óxidos crescidos anodicamente a vários $E_F$ , em diferentes eletrólitos.....	72
a) Potencial de circuito aberto para as ligas / óxidos anódicos.....	74
b) Cargas de formação e taxas de reconstrução.....	78
3.2.4. Estudos do comportamento eletroquímico para ligas pré-anodizadas em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	82
3.2.5. Estudos galvanostáticos.....	84
3.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	90
3.4. Caracterização fotoeletroquímica.....	97
3.4.1. Filmes de óxido crescidos a diferentes $E_F$ sobre a liga Ti-50Zr.....	97
3.4.2. Filmes de óxido crescidos a $E_F = 8,0$ V sobre a liga Ti-50Zr.....	102
3.4.3. Filmes de óxido crescidos a diferentes $E_F$ sobre liga Ti-13Nb-13Zr.....	102
3.5. Estudos de parâmetros elétricos.....	104
3.6. Caracterização dos óxidos anódicos por XPS.....	114
3.7. Caracterização dos óxidos anódicos por DRX.....	119
<b>CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES.....</b>	<b>124</b>
<b>CAPÍTULO 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>127</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>139</b>

---

## PRÓLOGO

Um organismo vivo, contendo soluções salinas, é considerado ambiente corrosivo para diversos materiais, mas devido à alta resistência à corrosão apresentada por alguns metais-válvula (Zr, Ti, Nb, W, Ta) em ambientes de alta corrosividade, principalmente os de natureza oxidante ou contendo cloretos, o campo de aplicações desses metais e de suas ligas foi ampliado, possibilitando que ocorressem progressos rápidos e significativos nas áreas de instrumentação médica e de implantes cirúrgicos.

Para expandir a aplicação de algumas ligas como biomaterial, é necessário desenvolver e estudar novas ligas que possuam resistência mecânica suficiente, estabilidade à corrosão e excelente biocompatibilidade. Dado que algumas ligas de Zr e Ti apresentam excelentes propriedades mecânicas, ótima resistência à corrosão e biocompatibilidade, boa durabilidade, entre outras qualidades, tornam-se materiais interessantes e promissores para o uso em implantes.

Tendo em vista que ainda há poucos estudos eletroquímicos realizados sobre algumas ligas biocompatíveis de Ti, os objetivos do presente trabalho foram as caracterizações eletroquímica, estrutural, morfológica e elétrica dos óxidos anódicos crescidos sobre ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr, sob diferentes perturbações de potencial e em distintos eletrólitos, comparando-se os resultados aos de óxidos crescidos sob as mesmas condições sobre Zr e Ti puros. Para tal, foram empregadas técnicas eletroquímicas para o crescimento dos óxidos protetores, como a potenciodinâmica e a galvanostática (para os óxidos mais espessos), bem como técnicas de análise de superfície, estrutura e composição tais como MEV (com micro análise acoplada), DRX, XPS e PCS. A caracterização elétrica das ligas já passivadas foi feita através da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para uma melhor apresentação e discussão dos resultados obtidos, esta tese está subdividida nos seguintes capítulos:

O Capítulo 1, onde é apresentada uma visão geral da literatura pertinente a este trabalho, além de um breve resumo das principais técnicas utilizadas;

O Capítulo 2, onde são descritos os materiais e a metodologia utilizados nas diferentes etapas deste trabalho;

O Capítulo 3, que contém os resultados obtidos, apresentados na forma de gráficos, tabelas e micrografias, além da interpretação e discussões dos mesmos;

O Capítulo 4, contendo um resumo das principais conclusões obtidas através deste trabalho;

O Capítulo 5, onde são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas nesta tese;

Finalmente, os apêndices, onde se encontram diversos resultados obtidos, que foram citados mas não apresentados nos capítulos anteriores.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1. ZIRCÔNIO, TITÂNIO E NIÓBIO

Elementos tais como Zr, Ti e Nb pertencem a um grupo denominado metais válvula. Metais deste grupo são usualmente recobertos por uma fina camada de óxido formada espontaneamente, isto é, a circuito aberto, sobre sua superfície, que se constitui uma barreira entre o metal e o meio. Valores típicos da espessura inicial dos óxidos desses metais formados ao ar a temperatura ambiente estão entre 2-5 nm, mas a espessura do filme de óxido pode ser aumentada por oxidação anódica (LOHRENGEL, 1994). Segundo SALOT *et al.* (1996), as duas principais características do comportamento da oxidação destes metais são: (i) a necessidade de um alto campo elétrico (da ordem de  $10^6$  V cm<sup>-1</sup>) para formar um filme de óxido; (ii) o filme formado possui uma estequiometria quase constante. Filmes de óxidos anódicos crescidos sobre metais válvula podem ser semicondutores ou isolantes e são resistentes ao ataque pela maioria dos ácidos minerais, orgânicos e soluções alcalinas (MALIK, 1991) e têm sido objeto de intensas investigações a respeito da cinética de crescimento, da estabilidade e de suas propriedades físicas (BADAWY *et al.*, 1989; KELLY, 1982).

O titânio é um elemento alotrópico, isto é, existe em mais de uma forma cristalográfica. A temperatura ambiente, o titânio metálico possui uma estrutura hexagonal compacta (hcp), chamada fase alfa ( $\alpha$ ), Fig. 1.1, a qual passa por uma transformação cristalina por volta de 882 °C, tornando-se uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), chamada fase beta ( $\beta$ ), que se torna estável até o ponto de fusão do metal em torno de 1660 °C (LUALDI & MINEN, 1990; PORTER & EASTERLIN, 1981).

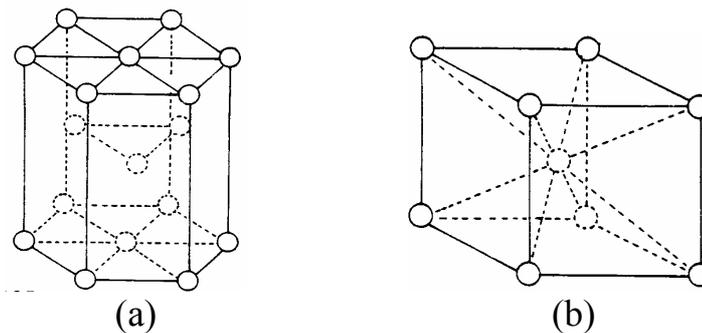


FIGURA 1.1: Modelo de estrutura básica cristalina do Ti: (a) hexagonal compacta e (b) cúbica de corpo centrado; posições dos átomos indicadas pelas esferas.

Do ponto de vista metalúrgico é muito comum separar as ligas de titânio em três categorias, de acordo com as fases presentes: fase alfa ( $\alpha$ ), fase alfa + beta ( $\alpha + \beta$ ) e fase beta ( $\beta$ ). Estas categorias descrevem a origem da microestrutura em termos de estrutura cristalina básica, favorecida pela composição da liga metálica. Alguns pesquisadores têm definido em cinco, e não três, as classes das ligas de titânio, dependendo da sua microestrutura. Estas classes são: alfa, super alfa, beta, super beta e alfa + beta. Estas classes indicam os tipos gerais de microestrutura depois de alguns processamentos termomecânicos. Uma liga alfa não forma fase beta enquanto que uma liga super alfa forma somente fase beta limitada pelo aquecimento, e deste modo pode apresentar microestrutura similar a uma liga alfa, a baixas temperaturas. Uma liga alfa + beta consiste de alfa e beta transformada ou retida. Uma liga (metaestável) super beta ou liga beta tende a reter a fase beta num resfriamento inicial para a temperatura ambiente, mas podem ocorrer precipitações de fases secundárias durante o tratamento térmico (DONACHIE, 1987).

Elementos de liga geralmente podem ser classificados como estabilizadores alfa ou beta. Elementos estabilizadores alfa como o Al e O, aumentam a temperatura na qual a fase alfa é estável. Os elementos estabilizadores beta, como V e Mo, resultam na estabilidade da fase beta a baixas temperaturas. Esta temperatura de transformação de alfa + beta ou de alfa para somente beta é chamada de temperatura beta transus. A beta transus é

definida a temperatura de equilíbrio abaixo da temperatura em que o material é 100% beta. Abaixo da temperatura beta transus, o titânio é uma mistura de alfa + beta se o material contém algum estabilizador beta; por outro lado o titânio é somente alfa se não contém nenhum estabilizador beta (ASM HANDBOOK. 9, 1990; DONACHIE, 1987; PARK, 1984). Elementos de liga que favorecem e estabilizam a estrutura cristalina alfa aumentando a temperatura beta transus são o Al, Ga, Ge, C, O, N. Dois grupos de elementos estabilizam a estrutura cristalina beta pelo abaixamento da temperatura beta transus. O grupo beta isomorfo consiste de elementos que são miscíveis na fase beta, incluindo Mo e V. O outro grupo forma sistema eutetóide com o titânio, possui temperatura eutetóide em grande parte a 333 °C abaixo da temperatura de transformação de fase do titânio. O grupo eutetóide inclui o Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu e Si (ASM HANDBOOK. 9, 1990; DONACHIE, 1987; PARK, 1984). Outros dois elementos que podem ser ligados ao titânio são Sn e Zr. Estes elementos têm grande solubilidade nas fases alfa e beta. Embora eles não promovam a estabilidade de fase, retardam a velocidade de transformação de fase e são usados como agentes que aumentam a resistência mecânica.

O titânio não forma compostos intermetálicos com elementos beta isomorfos. Os sistemas eutéticos são formados com Fe, Cr, Cu, Ni, Pd, Co, Mn e certamente com outros metais de transição. Estes elementos têm baixa solubilidade em titânio alfa e diminuem a temperatura de transformação. Eles são usualmente adicionados nas ligas em combinação com um ou mais elementos beta isomorfos para estabilizar a fase alfa e prevenir ou minimizar a formação de compostos intermetálicos que podem ocorrer durante trabalhos a altas temperaturas. Zr e Hf são os únicos elementos que são isomorfos dentro de ambas as fases alfa e beta. Sn e Al têm solubilidade significativa em ambas as fases alfa e beta. O alumínio (estabilizador alfa) aumenta significativamente a temperatura de transformação, enquanto que o Sn (estabilizador beta) abaixa ligeiramente esta temperatura. Os elementos Al, Sn e Zr são usados

conjuntamente em ligas alfa e super alfa. Quase todas as ligas de titânio comercial contêm um ou mais destes três elementos, por causa de suas solubilidades nas fases alfa e beta. Elementos de liga beta isomorfos são preferidos nas adições, porque não formam compostos intermetálicos, porém Fe, Cr e Mn são usados em ligas alfa + beta, ricas em beta, ou em ligas beta, porque eles são fortes estabilizadores beta e melhoram o endurecimento e a resposta ao tratamento térmico. Os elementos de liga Ni, Mo e Pd melhoram a resistência à corrosão do Ti comercialmente puro em certos meios (ASM HANDBOOK. **9**, 1990; DONACHIE, 1987; PARK, 1984).

De um modo geral, os metais, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos, sofrem o processo de corrosão. Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, entre elas, nas indústrias química, petroquímica, da construção civil, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, marítimo e rodoviário, na odontologia em restaurações metálicas e próteses, na medicina em implantes ortopédicos, e nas obras de arte em monumentos e esculturas (GENTIL, 1996).

Em determinadas aplicações, torna-se necessária a utilização de materiais com propriedades diferentes das dos metais puros, tais como melhor resistência mecânica ou à corrosão, e para isto são desenvolvidas novas ligas através da adição de diferentes elementos ao metal de origem. O Nb por exemplo, quando adicionado ao zircônio, estabiliza a resistência à corrosão e melhora as propriedades mecânicas (HAMMAD *et. al.*, 1992), e a adição de Ti ao aço inóx 316L melhora sua resistência à corrosão (ARUMUGAM *et. al.*, 1997).

As ligas de Zr mais comuns, como as do tipo Zr-Nb e Zry (zirconalloys, contendo como elementos minoritários Sn, Fe, e Cr) são usadas na fabricação de componentes do núcleo de reatores nucleares devido às suas características de baixa absorção de nêutrons e alta resistência à corrosão sob as condições de operação de um reator (METALS HANDBOOK. **13**, 1990). Além das zirconalloys 2 e 4, a única liga de Zr com importância comercial é a liga

Zr-2,5Nb (ASM HANDBOOK. 2, 1990), que é utilizada em tubos de refrigeração em reatores nucleares do tipo CANDU (Canadian Deuterium-Uranium) (SCHANKULA *et al.*, 1994; LI *et al.*, 1996). Esta liga é conhecida por dois nomes diferentes, dependendo de sua aplicação, pois quando empregada em locais que exijam alta pureza, como por exemplo em aplicações nucleares, ela é conhecida como Zr-2,5Nb e quando não é necessária uma alta pureza ela é conhecida como UNS R60705. Embora as propriedades físicas desta liga estejam sendo estudadas (SCHANKULA *et al.*, 1994; LI *et al.*, 1996; MAROTO *et al.*, 1996; DING & NORTHWOOD, 1994) ela ainda é pouco estudada eletroquimicamente (YUN *et al.*, 1996).

Por outro lado, algumas ligas de titânio foram desenvolvidas para aplicações aeroespaciais por apresentarem uma alta razão resistência mecânica / massa específica. Devido à alta resistência à corrosão apresentada por metais válvula (Zr, Ti, Nb, W, Ta) em ambientes de alta corrosividade, principalmente os de natureza oxidante ou contendo cloretos, o campo de aplicações desses metais e de suas ligas foi ampliado para outras áreas de instrumentação médica e de implantes cirúrgicos (VAQUILA *et al.*, 1999). Isso possibilitou que ocorressem progressos rápidos e significativos nas áreas de instrumentação médica e de implantes cirúrgicos, já que a maioria dos fluidos existentes em nosso organismo contém íons cloreto (POURBAIX, 1984).

## **1.2. CONSIDERAÇÕES GERAIS DE INTERESSE SOBRE ALGUNS METAIS E LIGAS BIOCMPATÍVEIS**

Atualmente, com o aumento da população maior de 65 anos em alguns países tais como o Japão, Estados Unidos, Alemanha, Brasil, etc., a necessidade do uso de implantes artificiais também está aumentando, levando a maiores estudos a respeito de materiais que possam ser utilizados para este fim (NIINOMI *et al.*, 1999; OKAZAKI *et al.*, 1998; BJURSTEN *et al.*, 1990). Para expandir a aplicação de algumas ligas como biomateriais, é necessário

desenvolver e estudar novas ligas que possuam resistência mecânica adequada, estabilidade à corrosão e excelente biocompatibilidade, isto é, não apresentar toxicidade, rejeição, etc.. TEOH (2000) e ANSELME (2000) afirmam que estudos sobre osteointegração, fadiga e desgaste em biomateriais são muito importantes para futuros avanços em biomateriais.

O titânio e o zircônio, por exemplo, possuem toxicidade extremamente baixa e são bem tolerados por ossos e tecidos leves (WILLIAMS, 1990). Experimentos em animais têm revelado que estes metais podem ser implantados por um extenso intervalo de tempo, sendo que o processo de encapsulação fibrosa é mínimo, praticamente inexistente. Um crescimento da concentração de elementos metálicos nas adjacências do implante foi observado por análise espectroquímica, porém isto não causou efeitos clínicos adversos (WILLIAMS, 1990).

Tanto o titânio como o zircônio formam prontamente óxidos estáveis do tipo  $MeO_2$  ou ainda óxidos não estequiométricos. Com isso, se algum material é removido do implante, este pode ser imediatamente estabilizado pela formação de óxidos, os quais não conferem toxicidade ao tecido hospedeiro (WANG, 1996). Além disso, exames cuidadosos dos tecidos adjacentes à liga Ti-6Al-4V não revelaram nenhuma “célula gigante”, ou seja, nenhum sinal de inflamação. Átomos de alumínio e vanádio aparecem entre os átomos de Ti em uma solução sólida substitucional e deste modo, não estão livres para migrar do implante para o tecido, na temperatura do corpo humano. Vários aspectos de corrosão são incluídos na determinação da biocompatibilidade desses materiais, pois a corrosão dos mesmos causa a liberação de íons metálicos para o corpo humano (WANG, 1996; METALS HANDBOOK. **13**, 1987).

Alguns pacientes podem ser alérgicos a metais em contato com a pele. Evidências mostram que outros materiais usados em implantes ortopédicos, como aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo, produzem

quantidades mínimas de produto de corrosão, o que pode ser responsável por reações alérgicas (WILLIAMS, 1990; WANG, 1996; METALS HANDBOOK. **13**, 1987). Todos os casos de alergia envolvem estas duas ligas, que possuem em comum os elementos níquel e o cromo, que são os constituintes que provocam sensibilidade. Contrariamente a isso, o titânio, zircônio e algumas de suas ligas não causam hipersensibilidade e por isso têm substituído com vantagens as ligas de aço inoxidável.

O titânio tem sido usado com muito sucesso em implantes cardiovasculares, há duas décadas. Além disso, para a correção cirúrgica de escoliose, fios e parafusos de titânio são bastante empregados. Ti e suas ligas não são susceptíveis ao processo de corrosão por frestas, nos vários níveis de pH encontrados *in vivo*. A biocompatibilidade e a facilidade com que os cirurgiões trabalham com este material torna-o ideal para implantes no maxilar. O titânio permite que os tecidos leves cresçam nos seus arredores promovendo assim, uma blindagem contra a penetração de bactérias da cavidade oral.

Muitos estudos verificaram que materiais com um baixo módulo de elasticidade podem simular melhor um fêmur natural. Por isso, há interesse em novas ligas com baixo módulo de elasticidade, criando com isso uma nova geração de materiais para implantes. Ligas de Ti são preferidas em aplicações ortopédicas devido a seu baixo módulo de elasticidade, excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão, moldagem e elementos potencialmente não tóxicos (WANG, 1996; SONG *et al.*, 1999; NIINOMI, 1998; HENRIQUES & DA SILVA, 2001). Recentemente, muitos esforços estão sendo empregados no estudo de ligas com maior biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade, e melhor processabilidade (HO *et al.*, 1999).

Estão sendo estudadas algumas ligas sem o vanádio devido a sua toxicidade, como por exemplo, Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe. Elementos não tóxicos tais como Nb, Ta, Zr, Mo, Sn (NIINOMI *et al.*, 1999; KHAN *et al.*, 1996; ITO *et al.*, 1995) estão sendo utilizados na obtenção de novas ligas de Ti com

microestrutura do tipo  $\beta$  (KURODA *et al.*, 1995) que melhora a resistência à corrosão. A quantidade de íons metálicos liberados da camada superficial do óxido pode medir o processo de osteointegração. Testes realizados com a liga Ti-6Al-4V em animais demonstraram a presença de altos níveis de Al no osso, na vizinhança do implante. Estudos *in vitro* verificaram que a presença de íons Ti, Al e V inibem a osteointegração (FRAUCHIGER *et al.*, 1997), enquanto que na presença de Zr ocorre uma boa osteointegração (ALBREKTSSON & HANSSON, 1995).

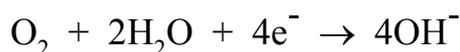
Duas novas ligas metálicas (Ti-13Nb-13Zr e Zr-2,5Nb) foram projetadas e desenvolvidas para usos em implantes ortopédicos devido à combinação única de alta resistência à tração e baixo módulo de elasticidade (YUN *et al.*, 1996), além de serem formadas totalmente por elementos biocompatíveis. A combinação de Zr com Nb na liga Ti-13Nb-13Zr tornou possível o desenvolvimento de uma estrutura que possui alta resistência à corrosão, mas que continua com a resistência mecânica necessária para implantes (DAVIDSON & KOVACS, 1991; KHAN *et al.*, 1999a). Além disso, investigações preliminares têm mostrado que Ti, Zr e Nb não estão associados com nenhuma reação de carcinogênese ou toxicidade com células ou tecidos do corpo e que, portanto, podem ser utilizados com sucesso em diferentes próteses nos seres vivos.

Ligas binárias Ti-Zr foram estudadas de modo a avaliar sua possível utilização para fins biomédicos. Zr e Ti possuem propriedades químicas semelhantes e sistemas Zr / Ti mostram uma solubilidade completa tanto a baixas como a altas temperaturas (HALLEY-DEMOULIN *et al.*, 1994), e por isso, foram estudadas várias ligas com diferentes porcentagens destes elementos. Testes de tensão e dureza revelaram que a liga Ti-50Zr at% apresenta os melhores resultados, com dureza e resistência a tensão máxima cerca de 2,5 x maior do que o Zr e o Ti puros (KOBAYASHI *et al.*, 1999).

O processo de corrosão de metais é crítico, pois pode afetar a biocompatibilidade e a integridade mecânica dos implantes metálicos, além de introduzir íons adicionais no corpo humano que podem provocar reações indesejáveis. A primeira consideração a ser feita, antes de se usar um metal como implante, é seu grau de biocompatibilidade. Alguns efeitos de materiais incompatíveis incluem: interferência no tecido normal crescido próximo ao implante, interferência em reações sistemáticas no corpo humano e transporte e depósito de íons metálicos advindos do processo de corrosão. A corrosão é o resultado de reações do metal com o meio, sendo as mais comuns (METALS HANDBOOK. **13**, 1987):



e



A velocidade do processo de corrosão depende basicamente da composição e pH do meio e do material. Quando o sistema é controlado anodicamente e possui tendência a formar óxidos superficiais estáveis, como é o caso do zircônio ou do titânio, a velocidade de corrosão generalizada é muito lenta ou praticamente zero.

Quando se trata de simular estudos de corrosão em implantes, o meio utilizado mais representativo é o fisiológico, que contém íons  $\text{Cl}^{-}$ , mantendo o pH a 7,4 e a temperatura a 37,0 °C. O aparecimento de infecções e hematomas causam variações no pH local de 4 a 9, o que pode favorecer a corrosão de materiais ali implantados (MIYASAKI, 1994). As soluções fisiológicas são oxigenadas e contém componentes orgânicos, juntamente com os sais, constituindo-se num bom eletrólito para ocasionar os processos de corrosão. Os tipos de corrosão que são pertinentes às ligas utilizadas em implantes são: pites, frestas, fadiga, e sob tensão, entre outras menos importantes.

### 1.3. TRABALHOS RECENTES SOBRE Zr, Ti E ALGUMAS DE SUAS LIGAS

A biocompatibilidade dos implantes metálicos está diretamente relacionada ao processo de corrosão que possa ocorrer *in vivo*. Diretamente relacionados aos aspectos de corrosão desses materiais estão os estudos de crescimento de óxidos anódicos através de diferentes técnicas eletroquímicas, bem como os de suas propriedades, que têm sido publicados nos últimos anos. Um óxido de um metal Me cresce anodicamente segundo a expressão geral



DIQUARTO *et al.* (1984) têm sistematicamente estudado o crescimento de óxidos anódicos em metais-válvula, entre eles o Zr. Para eletrodos de Zr anodizados galvanostaticamente em diferentes eletrólitos ácidos, encontraram que fenômenos de ruptura elétrica e mecânica podem ocorrer durante o crescimento do óxido, dependendo do tipo de eletrólito e de alguns parâmetros de anodização. O caráter isolante eletrônico do  $\text{ZrO}_2$  pode ser atestado através de medidas fotoeletroquímicas, com um valor de 5 eV para o "gap" de energia (MEISTERJAHN *et al.*, 1987; NEWMARK & STIMMING, 1987), o que indicaria alta resistência aos processos de transferência de elétrons e, entre eles, os de corrosão.

Recentemente, medidas de impedância eletroquímica de óxidos de Zr formados potenciodinamicamente em meio de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mostraram duas constantes de tempo, que foram associadas a um filme de óxido do tipo bicamada (PATRITO & MACAGNO, 1994). Demonstrou-se ainda por XPS que a camada externa de óxido incorpora ânions provenientes do eletrólito. A questão desta incorporação ou não é ainda um ponto polêmico entre alguns grupos que trabalham com anodizações de metais válvula a altos sobrepotenciais. Por exemplo, BARDWELL & MCKUBRE (1991) afirmam que os íons sulfato são

aqueles que mais facilmente são incorporados à matriz de  $ZrO_2$ , enquanto que LEACH e colaboradores (LEACH & PEARSON, 1984a; LEACH & PEARSON, 1984b, LEACH & PEARSON, 1988; KHALIL *et al.*, 1988) e PATRITO & MACAGNO (1994) propõem a incorporação de íons fosfato em maior extensão. Convém aqui assinalar que esta questão é um ponto importante a se verificar, uma vez que as propriedades estruturais e de condução do óxido protetor do zircônio (e, conseqüentemente, de suas ligas) são também determinadas pela incorporação de espécies durante o processo anódico.

Com relação às propriedades dos óxidos de Zr, bem como dos óxidos de suas ligas, diferentes técnicas têm sido utilizadas para acessar informações a esse respeito. Medidas de elipsometria, fotoeletroquímica e espectroscopia de impedância eletroquímica têm sido as mais freqüentemente utilizadas para obter informações sobre a espessura, constante dielétrica, capacidade e resistência desses óxidos formados sob diferentes condições. Valores de constante dielétrica variando entre 23 e 35 (dependendo do pH do eletrólito) foram obtidos para  $ZrO_2$  crescido potenciodinamicamente em soluções de tampão fosfato (PATRITO *et al.*, 1990). As espessuras do óxido (dependendo do eletrólito e do potencial limite de crescimento) variam em torno de 21 a 27 Å  $V^{-1}$ . Taxas de anodização de cerca de 24 Å  $V^{-1}$  foram obtidas, via elipsometria, para Zr em meio de  $H_2SO_4$  (PATRITO & MACAGNO, 1994); este mesmo trabalho também mostrou que o tratamento superficial do substrato metálico afeta as propriedades ópticas do óxido de Zr (índice de refração, principalmente). DIQUARTO *et al.* (1996) também mostraram, através de medidas fotoeletroquímicas, que a preparação da superfície metálica afeta as propriedades de semicondução do óxido externo do filme passivante de estrutura duplex.

Por outro lado, a morfologia, composição e estrutura desses filmes de óxido têm sido estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com micro-análise (EDS), difração de Raios X (DRX) e espectroscopia

fotoeletrônica de raios X (XPS) (PATRITO & MACAGNO, 1994; DING & NORTHWOOD, 1994).

Estudos dos processos cinéticos de formação dos filmes de óxido segundo a Teoria de Alto Campo (ou crescimento sob campo constante) e do fenômeno de ruptura (mecânica ou elétrica) que ocorre durante o crescimento foram já realizados, porém não por muitos pesquisadores (DIQUARTO *et al.*, 1984; PATRITO *et al.*, 1990; HORNKJOL & HURLEN, 1990; MEISTERJAHN *et al.*, 1987). As variáveis críticas que afetam o fenômeno de ruptura são a natureza do eletrólito (ânion e pH) e as condições de anodização (corrente aplicada, potencial limite e velocidade de varredura de potenciais) (DIQUARTO *et al.*, 1984).

As ligas biocompatíveis de Zr não têm sido tão extensivamente estudadas como as de Ti, porém alguns estudos recentes podem ser destacados. Ligas de Ti-Zr foram estudadas do ponto de vista de sua biocompatibilidade, propriedades mecânicas e resistência à corrosão (ITO *et al.*, 1995), cujos resultados indicaram melhores características que a liga Ti-6Al-4V.

Ligas de Zr-Nb foram caracterizadas por espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura, onde se mostrou que ocorrem rachaduras no óxido ao longo de contornos de grão do substrato metálico e que há caminhos de condução eletrônica através de um óxido formado sobre partículas intermetálicas (COX *et al.*, 1995). A dureza de ligas Ti-50Zr (% at.) é 2,5 vezes maior que a dos respectivos metais puros (KOBAYASHI *et al.*, 1999) e uma tendência similar foi encontrada para os testes de tensão desse material, indicando que novos materiais biomédicos podem ser propostos com ligas contendo zircônio.

Medidas de potencial de circuito aberto, após 20 horas de passivação espontânea em solução fisiológica de Ringer a 37 °C, de eletrodos de Zr-2,5Nb, de Ti-13Nb-13Zr e de Ti-6Al-4V resultaram em valores de -359 mV, -209 mV e -175 mV (*vs.* ECS), respectivamente (YUN *et al.*, 1996). Estes dados,

juntamente com aqueles de resistência de polarização obtidas através de EIE, de  $1,7 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ,  $2,4 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , e  $1,4 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , indicam que as ligas contendo Zr apresentam filmes de óxido mais estáveis e com maiores resistências aos processos de transferência de carga, sendo, portanto, bastante interessantes do ponto de vista eletroquímico para serem usadas como materiais biomédicos.

Alguns estudos com as ligas de Ti biocompatíveis mais utilizadas também merecem ser aqui destacados, dado que um paralelo entre essas várias ligas pode ser futuramente facilitado. PAN *et al.* (1994), através das técnicas potenciodinâmica e XPS, estudaram o efeito do peróxido de hidrogênio na passividade do Ti em solução de tampão fosfato (PBS). Mostraram a presença de duas camadas de filmes passivos: uma de  $\text{TiO}_2$  com menos defeitos e outra composta de uma mistura de oxihidróxi e hidreto de Ti com muitos poros e moléculas de água. PENTTI *et al.* (1989a) e PENTTI *et al.* (1989b) também analisaram a interação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o titânio e observaram uma camada de  $\text{TiOOH}$  na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Já KHAN *et al.*, (1996) observaram o comportamento eletroquímico de algumas ligas de Ti utilizadas em implantes, em meio de tampão fosfato nos pHs 5,0, 7,4 e 9,0.

Antes do estudo e aplicação das ligas de titânio, um dos materiais muito utilizados era o aço inoxidável austenítico AISI 316, o qual apresenta desvantagens: sua baixa resistência à corrosão provoca o aparecimento de corrosão por pites, frestas e fadiga quando o material está em contato com o tecido e fluidos humanos (CHERN-LIN *et al.* 1995; CHERN-LIN *et al.* 1996).

ARUMUGAM *et al.* (1997) investigaram o processo de corrosão em função de adições de titânio ao aço inoxidável, em meio fisiológico (*solução de Ringer*). Foram utilizados o aço inoxidável AISI 316 puro e com 0,2%, 0,3% e 0,4% de Ti e a metodologia empregada foi a de polarização potenciodinâmica anódica. Esta técnica também permite o conhecimento dos parâmetros críticos

associados aos problemas de ruptura do filme passivo e ao processo de repassivação.

ASK *et al.* (1988), empregando técnicas como XPS e AES (Auger electron spectroscopy) e crescendo óxidos térmicos e anódicos sobre a liga Ti-6Al-4V em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , mostraram que ambos Al e V estão presentes na matriz do óxido. No caso deste óxido, o enxofre, originário do eletrólito, é incorporado na superfície da película de óxido.

HEALY & DUCKEYNE (1992) estudaram a cinética de oxidação do titânio em meio fisiológico balanceado com  $8,0 \text{ mM}$  de EDTA, empregando a técnica potenciodinâmica. Basearam-se na teoria do transporte assistido pelo campo elétrico dos íons metálicos dentro da rede cristalina do óxido, que se constitui no processo determinante do crescimento do óxido. SOUTO & BURSTEIN (1996) realizaram alguns testes preliminares para examinar o estado passivo do Ti em solução fisiológica (de Ringer) através da cronoamperometria. A temperatura ambiente, verificou-se uma descontinuidade nos transientes  $i$  vs  $t$  referente à ruptura do óxido induzida pela presença dos íons cloreto.

Por outro lado, estudos da última década têm mostrado que certas propriedades de ligas do tipo Ti-Zr-Nb conferem algumas vantagens a esse material para uso biomédico. Elementos não tóxicos tais como Nb, Ta, Zr, Mo, Sn estão sendo utilizados na obtenção de novas ligas de Ti, tentando substituir o vanádio da liga convencional Ti-6Al-4V, dada a sua toxicidade (NIINOMI *et al.*, 1999).

SONG (1999), ressaltou a importância de estudos teóricos na resistência mecânica de ligas biocompatíveis de Ti com a adição de diferentes elementos de liga, já que na maioria das vezes as composições são formuladas pelo método de tentativa e erro.

A importância de elementos tais como Ti, Nb, Zr, V e Al tem sido estudada recentemente, principalmente em implantes, onde por exemplo, PHAM *et al.* (1997) realizaram estudos de corrosão em amostras de Ti puro para

implantes com adição de Al, V ou Nb em solução fisiológica de Hank e HCl 5 mol L<sup>-1</sup>. Verificou-se que ambos Nb e V mantêm a passividade espontânea do Ti e que a resistência do filme passivo aumenta em implantes na seguinte seqüência: V, Al, Nb. MATSUNO *et al.* (2001) realizaram estudos de biocompatibilidade em amostras de Ti, Hf, Nb, Ta e Re, implantadas em animais e verificou uma boa biocompatibilidade e osteointegração para todas. Em outros estudos, OKAZAKI *et al.* (2001) também verificaram que a resistência à corrosão aumenta com adição de Zr, Nb e Ta.

Ligas biocompatíveis têm sido intensamente estudadas principalmente em relação às propriedades de suas superfícies (OKAZAKI *et al.*, 1997; LÓPEZ *et al.*, 2001) e biocompatibilidade em implantes. Segundo LÓPEZ *et al.* (2001), uma determinação detalhada da composição da superfície é essencial no desenvolvimento de novos biomateriais, por serem as camadas mais externas que entram em contato com tecidos biológicos. Na liga Ti-13Nb-13Zr, a combinação de Zr com Nb tornou possível o desenvolvimento de um material cuja microestrutura é próxima à da fase  $\beta$ -Ti, que supostamente possui resistência à corrosão superior à ligas do tipo  $\alpha+\beta$ , mas que continua com fase  $\alpha$  suficiente para prover a resistência mecânica necessária (KHAN *et al.*, 1999a). A adição de Nb e Zr juntos, ao Ti, resulta em uma liga ternária com resistência extremamente alta à dissolução ativa e passiva mesmo em ácidos oxidantes (YU & SCULLY, 1997). Outros estudos de corrosão indicaram que a liga Ti-13Nb-13Zr apresenta vantagens com relação às ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb (KHAN *et al.*, 1999b).

López *et al.* (2002) realizaram análises químicas de filmes de óxidos formados após contato com o ar, ambos a temperatura ambiente e a 750 °C, sobre 3 ligas de titânio. As liga investigadas foram Ti-13Nb-13Zr, Ti-15Zr-4Nb e Ti-6Al-7Nb. Os espectros de raios X correspondentes às amostras oxidadas a temperatura ambiente foram similares para as 3 ligas, mostrando a presença de óxido natural com uma pequena contribuição metálica. Para as

amostras com tratamento térmico, os elementos de liga tiveram um papel significativo na formação da camada de óxido. Para as duas ligas TiNbZr a camada de óxido é composta de  $\text{TiO}_2$  na forma rutilo, enquanto que para a liga Ti-7Nb-6Al ocorre a formação de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .

Modificações na superfície de materiais utilizados como implantes com o intuito de melhorar a resistência à corrosão também têm sido estudadas recentemente. Segundo MACIONCZYK *et al.* (2001), implantes médicos que requerem ductibilidade e alta resistência mecânica são comumente feitos de aço inoxidável (AISI 316L). Dependendo do ambiente e função, a superfície do aço pode sofrer corrosão por pites, levando a complicações pós-operatórias. Entretanto, as propriedades eletroquímicas da superfície do aço podem ser modificadas levando a uma alta resistência à corrosão. Com este intuito, MACIONCZYK *et al.* (2001) recobriram a superfície do aço 316L com uma camada sanduíche de tântalo / óxido de tântalo, verificando-se uma melhora nas propriedades de repassivação do substrato.

De modo a melhorar a performance do titânio e suas ligas com respeito à osteointegração e à resistência à corrosão, o uso de coberturas bioativas tem sido sugerido (DE GIGLIO, 2001). Para DE GIGLIO *et al.* (2001), o polipirrol além de proteger o implante contra corrosão, pode ter sua superfície modificada com moléculas bioativas capazes de estimular positivamente interações com ossos e tecidos. Pode-se citar também o trabalho de KRUPA *et al.* (2001), onde por meio de estudos eletroquímicos, verificaram que íons Ca implantados em titânio metálico por bombardeamento melhoram a resistência à corrosão do titânio.

LÓPEZ *et al.* (2002b), seguindo a linha de estudos continuaram a estudar ligas de titânio livres de vanádio (Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr e Ti-15Zr-4Nb) que podem ser utilizadas como biomateriais. A corrosão destas 3 ligas foi estudada em meios que simulam o fisiológico (solução de Hank). Para a determinação da resistência à corrosão por pites, curvas de polarização anódica

foram empregadas. Estas curvas foram feitas para as 3 ligas a uma velocidade de 10 mV/min até um potencial final igual a 2,0 V / ECS após 42 h de imersão na solução de Hank. Os resultados não mostraram transpassivação para as ligas estudadas, não evidenciando a formação de pites mesmo a potenciais altos.

Em outro trabalho, LÓPEZ *et al.* (2003) estudaram óxidos passivos que foram crescidos termicamente sobre as mesmas ligas de titânio livres de vanádio (Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr e Ti-15Zr-4Nb). Morfologia e composição dos óxidos em diferentes tempos de oxidação foram estudadas por MEV e DRX. A principal fase observada nos filmes de óxido para a ligas TiNbZr foi TiO<sub>2</sub> rutilo, enquanto que para a liga Ti-6Al-7Nb uma contribuição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foi detectada. Após determinar as melhores condições de tratamento térmico para cada liga, testes de resistência à corrosão foram realizados utilizando-se a solução de Hank. Os resultados mostraram que a liga Ti-6Al-7Nb apresentou os melhores resultados em corrosão por pites, mas de um modo geral, todas as ligas de Ti estudadas apresentaram resultados satisfatórios.

HABAZAKI *et al.* (2003) realizaram estudos em ligas de Ti-Zr com diferentes composições, formadas por “sputtering” em substratos de Ti ou Zr. Estas ligas foram anodizadas a uma densidade de corrente constante em uma solução de pentaborato de amônio 0,1 mol dm<sup>-3</sup> e os filmes anódicos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de emissão ótica. Os resultados indicaram que a estrutura e composição dos filmes anódicos são fortemente dependentes da composição da liga. Por exemplo, filmes anódicos amorfos com uma fina camada externa de TiO<sub>2</sub> puro foram obtidos para as ligas Ti-23Zr at.% e Ti-42Zr at.%.

Outro estudo sobre Ti e algumas de suas ligas que merece consideração foi o realizado por CAI *et al.* (2003). Neste trabalho foi caracterizado o comportamento de corrosão *in vitro* de Ti e de suas ligas fundidas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr. Medidas de potencial de

circuito aberto, polarização linear e polarização catódica potenciodinâmica foram feitas em soluções aeradas de saliva artificial a 37 °C. Os resultados indicaram que as condições de preparo da superfície influenciam nos resultados de corrosão, além de mostrar que todos os materiais estudados apresentam excelente resistência à corrosão.

As técnicas de impedância eletroquímica e espectroscopia de fotocorrente estão sendo bastante empregadas nos estudos de propriedades de metais válvula e algumas de suas ligas. SCHEFOLD *et al.* (2003), por exemplo, estudaram a formação de óxido sobre Zr e a liga Zr-1,4Sn (zircaloy 4) em água a 633 K (simulando as condições de um reator nuclear onde estes materiais são amplamente utilizados). A oxidação foi monitorada continuamente *in situ* por impedância eletroquímica e os resultados foram comparados com estudos realizados a temperatura ambiente. HODGSON *et al.* (2002) realizaram caracterizações de filmes passivos em Ti, e nas ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em condições simulando o meio fisiológico. Espectroscopia de impedância eletroquímica e fotoeletroquímica foram utilizadas como técnicas *in situ* para monitorar a evolução dos filmes passivos expostos a fluidos simulando o meio fisiológico. Os espectros de fotocorrente mostraram não haver mudanças nas propriedades semicondutoras dos filmes passivos do Ti e das duas ligas, mas uma grande variação na intensidade da fotocorrente gerada indica a presença de íons adsorvidos na superfície. Pode-se citar também o trabalho de PIAZZA *et al.* (2003), onde foram estudadas aplicações quantitativas de espectroscopia de fotocorrente para determinação da composição de filmes passivos e camadas de corrosão sob a luz de recentes avanços teóricos. Os elementos analisados foram Al, Mg, Sn, Y, Zr, Cr puros.

A osteointegração de Ti e algumas de suas ligas também tem sido estudada recentemente. APARICIO *et al.* (2003) verificaram que a osteointegração de Ti comercialmente puro foi melhorada aumentando-se a rugosidade da superfície, enquanto que GARCIA-ALONSO *et al.* (2003) estudaram a influência

de tratamentos de oxidação térmica da liga Ti-6Al-4V a 500°C e 700°C por 1 hora no comportamento da corrosão *in vitro* e na resposta à osteointegração. Os resultados mostraram que o tratamento térmico não diminuiu a alta resistência à corrosão da liga e os estudos de osteointegração mostraram que estes tratamentos não afetam a biocompatibilidade do material.

Recentemente, as ligas biocompatíveis têm sido intensamente estudadas em relação à caracterização dos óxidos superficiais formados por diferentes métodos (GÜLERYÜZ *et al.*, 2004; LAVOS-VALERETO *et al.*, 2004; MORANT *et al.*, 2003; METIKOS-HUKOVIC *et al.*, 2003), modificações de suas superfícies de modo a melhorar a biocompatibilidade (YANG *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2004; MACDONALD *et al.*, 2004; GÖTZ *et al.*, 2004), estudos de novas ligas biocompatíveis (DIAZ *et al.*, 2003 e GUILLEMOT *et al.*, 2004), entre outros.

Com o objetivo de obter mais informações sobre o filme passivo formado sobre a liga Ti-6Al-7Nb em condições simulando o meio fisiológico, Lavos-Valereto *et al.* (2004) estudaram a influência do potencial no comportamento eletroquímico da liga em solução de Hank aerada, a 25 °C, pH 7,8. Os espectros de EIE apresentam duas constantes de tempo, sugerindo a formação de um óxido com dupla camada, sobre a superfície do metal. A alta resistência à corrosão, apresentada por esta liga nos testes de polarização eletroquímica, foi atribuída a uma camada interna compacta, enquanto que a capacidade de osteointegração à presença de uma camada externa porosa. GÜLERYÜZ *et al.* (2004) realizaram uma investigação comparativa do tratamento de oxidação térmica para a liga Ti-6Al-4V de modo a determinar as melhores condições de oxidação para futuros estudos de corrosão. A melhor condição de oxidação foi determinada pelos resultados dos testes de corrosão acelerada feitos em HCl 5 mol/L. Os resultados mostraram que a melhor resistência à corrosão foi alcançada após oxidação a 600 °C por 60 h. Esta condição de oxidação levou a uma resistência à corrosão 25 vezes maior que a liga não tratada.

METIKOS-HUKOVIC *et al.* (2003) investigaram a influência do Nb e do V como elementos de liga em ligas de Ti (Ti-6Al-4V e Ti-6Al-6Nb) na solução salina balanceada de Hank (HBSS), a 37 °C e pH 6,9. As excelentes propriedades de passivação do óxido anódico formado por Ti(IV) e a alta resistência à corrosão da liga Ti-6Al-6Nb foram atribuídas ao efeito estabilizador do Nb(V) no filme passivo. A sensibilidade apresentada pela liga Ti-6Al-4V em alguns implantes foi relacionada à dissolução do vanádio na interface filme eletrólito.

MORANT *et al.* (2003) realizaram um importante trabalho, onde três ligas de Ti desenvolvidas para uso biomédico (Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr, e Ti-15Zr-4Nb) foram estudadas por Microscopia de Força Atômica (MFA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para determinar suas topografias. Estas ligas foram estudadas na forma como recebida, e também após um tratamento térmico a 750 °C durante 24 h, o qual produziu uma camada de óxido superficial protetora. Os resultados mostraram que a liga Ti-6Al-7Nb apresenta uma estrutura granular, com grandes terraços, topografia regular e sem fendas longitudinais. A liga Ti-13Nb-13Zr também apresenta uma estrutura granular, mas a presença de terraços não foi verificada. Finalmente, a liga Ti-15Zr-4Nb apresenta profundas fendas longitudinais em toda a área analisada. Levando-se em conta que esta camada compacta e uniforme leva a uma resistência à corrosão satisfatória, pôde-se dizer que as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr são apropriadas para aplicações biomédicas.

Em outro trabalho (LI *et al.*; 2004), a superfície de um implante de Ti foi modificada por tratamento de oxidação por micro-arco. Uma camada porosa foi formada na superfície do Ti após o tratamento. Com o aumento do potencial, a rugosidade e a espessura do filme aumentavam e a fase de TiO<sub>2</sub> mudou de anatase para rutilo. Testes preliminares *in vivo*, em coelhos, mostraram uma considerável melhora na capacidade de osteointegração quando comparadas com implantes de Ti puro. Pode-se citar também os estudos

realizados por YANG *et al.* (2004), no qual uma oxidação anódica em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi empregada para modificar a estrutura e a bioatividade do titânio. Os resultados mostraram que a habilidade de induzir a formação de apatita sobre o Ti metálico poderia ser obtida por oxidação anódica juntamente com tratamento térmico. Então, pôde-se propor que a oxidação anódica é um meio efetivo de se preparar Ti bioativo.

A micro-estrutura e a composição química da liga Ti-6Al-4V modificada química e termicamente foram caracterizadas por MACDONALD *et al.* (2004) em relação às propriedades da superfície e aderência de células osteoblásticas. O aquecimento da liga sob oxigênio puro ou ao ar resultou em um enriquecimento de Al e V no óxido superficial. Com o aquecimento e tratamento com peróxido, ambos seguidos por tratamento em butanol, resultou em uma redução da quantidade de V, mas não de Al. O aquecimento ou o tratamento com peróxido levou a uma fina camada de óxido e uma superfície mais hidrofílica. Por fim, GÖTZ *et al.* (2004), examinaram a osteointegração de implantes feitos com ligas de titânio texturizadas por laser, com poros de 100, 200 e 300  $\mu\text{m}$ . Na liga com poros de 100  $\mu\text{m}$  e 300  $\mu\text{m}$ , a remodelação óssea ocorreu com um pronunciado tempo de retardo em relação às ligas com poros de 200  $\mu\text{m}$ . Pôde-se concluir, portanto, que 200  $\mu\text{m}$  pode ser um ótimo tamanho de poro para implantes da liga Ti-6Al-4V texturizada a laser.

No Brasil, existem vários grupos que se dedicam atualmente ao estudo de metais e ligas que possam ser utilizados como implantes. ELIAS *et al.* (2002) e LOPES & JUNIOR (2002) realizaram implantes de Ti na tíbia de ratos e verificaram integração com tecido e osso adjacentes ao implante. LAVOS-VALERETO *et al.* (2001) realizaram implantes dentários em cães utilizando a liga Ti-6Al-7Nb com e sem recobrimento com hidroxiapatita. Verificaram que, dentro das condições analisadas, as amostras não apresentaram nenhum efeito tóxico sobre as células. ROSA & BELOTI (2003) e LAVOS-VALERETO *et al.* (2002a) por sua vez, realizaram estudos em culturas de células de ratos com as

ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente. ROSA & BELOTI (2003) encontraram que a rugosidade da liga não afeta significativamente a resposta celular, enquanto que LAVOS-VALERETO *et al.* (2002a) mostraram que a liga Ti-6Al-7Nb com e sem recobrimento de hidroxiapatita possui relevantes propriedades biológicas como material para implantes. A deposição de hidroxiapatita sobre Ti (VERCIK *et al.*, 2003) e algumas de suas ligas biocompatíveis (LAVOS-VALERETO *et al.*, 2002b) vem sendo estudada, pois a hidroxiapatita possui propriedades semelhantes à parte inorgânica do osso.

Dentre os estudos eletroquímicos pode-se citar os trabalhos de DE MICHELI *et al.* (2000), AZAMBUJA *et al.* (2003), RAMIRES & GUASTALDI (2002) e MARINO & MASCARO (2004). DE MICHELI *et al.* (2000) estudaram o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 254SMO em soluções de HCl usando medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica e análises por MEV. O aço 254SMO não apresentou corrosão por pites em soluções de HCl com concentrações menores ou iguais a 5,0 M. AZAMBUJA *et al.* (2003) investigaram o comportamento do ferro e do aço inoxidável AISI 304 frente à corrosão em solução aquosa de tungstato de sódio em presença de cloreto, com as técnicas de voltametria cíclica, medidas de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que a ação inibidora do ânion tungstato está relacionada com sua adsorção sobre a superfície do eletrodo e depende consideravelmente da presença de oxigênio dissolvido no meio. RAMIRES & GUASTALDI (2002), com auxílio da técnica de XPS, analisaram a composição de filmes de óxido sobre a liga Ti-6Al-4V antes e depois de polarizações eletroquímicas. Os resultados mostraram que o filme formado espontaneamente não recobre totalmente a superfície da liga e que após polarização até 4V (SCE) o filme formado, constituído basicamente por TiO<sub>2</sub>, recobre totalmente a superfície da liga. Por sua vez, GIANNETTI *et al.* (2003) estudaram o uso de soluções de molibdato em pré-tratamentos da superfície de Zr. Eletrodos de Zr foram mantidos imersos em

soluções de molibdato em intervalos de tempo pré-determinados, com subsequente determinação do potencial de pite e análise da morfologia da superfície. Dois importantes resultados foram obtidos: 1) para todos os valores de pH, a imersão dos eletrodos de Zr em soluções de molibdato deslocou o potencial de pite para valores mais anódicos; 2) os deslocamentos mais pronunciados foram observados em soluções alcalinas com alta concentração de molibdato e em soluções ácidas com baixa concentração de molibdato; este efeito foi atribuído à adsorção de diferentes espécies formadas nos diferentes pHs. Por último, MARINO & MASCARO (2004) estudaram o comportamento eletroquímico de Ti-grau 2 para implantes dentários em solução de PBS e saliva artificial por impedância eletroquímica. Os resultados mostraram a existência de um filme fino de óxido sobre a superfície do Ti e que este filme sofre dissolução durante diferentes tempos de imersão.

## **1.4. CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ALGUMAS TÉCNICAS UTILIZADAS**

### **1.4.1. Preparação e Tratamento de Ligas Metálicas**

Em virtude dos metais puros não poderem satisfazer às várias necessidades da indústria, são feitas e estudadas ligas metálicas que são como novos metais (a variação de suas composições pode ser quase infinita) de acordo com o fim que se visa.

Pode-se distinguir vários processos de fabricação de ligas, conforme o modo pelo qual se obtém a combinação de dois ou mais metais (METALS HANDBOOK. 5, 1987): a) Fusão dos metais conjuntamente: procede-se assim quando o ponto de fusão dos metais não são muito afastados ou quando não são voláteis: Ligas Ag-Cu; Zn-Sb; as ligas do presente trabalho. b) Fusão dos metais separadamente: depois de fundidos separadamente eles são postos juntos. Assim se procede quando um dos metais é volátil: na liga Cu-Zn, por exemplo, introduz-se no banho de cobre uma pequena parte de Zn, que abaixa a

temperatura de fusão da liga e em seguida se adiciona o resto do Zn, evitando-se assim a perda de zinco pela evaporação. c) Compressão dos metais pulverizados: os metais são pulverizados e em seguida intimamente misturados, exercendo-se sobre eles forte compressão, que os levará a um estado de combinação.

Por tratamento térmico compreende-se a operação de aquecer um material a uma dada temperatura e esfriá-lo após certo tempo, em condições determinadas com a finalidade de dar ao material propriedades especiais. Podem ser citadas entre outras, modificações nas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e resistência à corrosão (PEREIRA, 1979 e SMITH, 1993). Esses tratamentos são executados por alteração da velocidade de resfriamento e da temperatura de aquecimento, ou da temperatura a que são resfriados os materiais, além do tempo de permanência nestas temperaturas.

Os tratamentos térmicos dos metais são possíveis e podem ser executados devido principalmente aos seguintes fenômenos (PEREIRA, 1979 e SMITH, 1993):

- a) Recristalização do material: essa recristalização ocorre para os metais e ligas a diferentes temperaturas e de acordo com certas regras;
- b) Modificação de fases: Observando-se os diagramas de equilíbrio das ligas, verifica-se que há uma modificação de fases em muitos casos, com a temperatura, no estado sólido. Teoricamente, desde que a variação de temperatura atinja a, pelo menos, dois desses campos do diagrama, há possibilidade de tratamento térmico. Nestes casos ocorre em geral, uma variação de solubilidade de uma fase em outra, com a temperatura. Como exceções, podem ser citadas as ligas de composição eutetóide ou peritetóide.

O titânio e suas ligas são submetidos a tratamentos térmicos com os seguintes propósitos (ASM HANDBOOK. 2, 1990): para reduzir tensões residuais desenvolvidas durante a fabricação (redução de tensões); para produzir uma

combinação ideal de ductilidade, maleabilidade, e estabilidade dimensional e estrutural (recozimento); para aumentar a força mecânica, prevenir ataques químicos preferenciais, melhorar a resistência à corrosão (tratamento de solubilização e envelhecimento) e para otimizar propriedades especiais tais como resistência à fratura.

Estes vários tipos de tratamento térmico não são aplicáveis a todas as ligas de titânio. As ligas  $\alpha$  e próximas à  $\alpha$ , por exemplo, podem ser submetidas a recozimento e alívio de tensões, mas uma alta resistência mecânica não pode ser desenvolvida nestas ligas por nenhum tipo de tratamento. Por outro lado, para as ligas  $\beta$  os tratamentos de alívio de tensões e envelhecimento podem ser combinados, enquanto que os tratamentos de solubilização e recozimento se tornam idênticos. Finalmente, as ligas  $\alpha$ - $\beta$ , como o nome sugere, exibem características de tratamentos térmicos entre as classes  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo portanto muito versáteis (ASM HANDBOOK, **2**, 1990).

Devido à alta reatividade do titânio, principalmente a temperaturas elevadas, alguns cuidados devem ser tomados para evitar contaminações durante o tratamento térmico, como por exemplo, as amostras a serem tratadas devem ser lavadas, mas nunca com água de torneira. Óleo, impressões digitais, gordura, tinta devem ser removidos de toda a superfície. Outro fator importante que deve ser levado em conta é a alta reatividade do titânio com oxigênio, e por isso, os tratamentos devem ser feitos em atmosfera inerte (ASM HANDBOOK. **4**, 1990; METALS HANDBOOK. **15**, 1990).

#### **1.4.2. Medidas de Potenciais de circuito aberto**

Esta análise é importante para a caracterização eletroquímica, pois com ela é possível ter-se uma primeira idéia sobre o comportamento de um metal ou liga na solução eletrolítica estudada, como por exemplo, verificar se um determinado material sofre ou não passivação espontânea em um

determinado eletrólito (YU & SCULLY, 1997). YUN *et al.* (1996) utilizaram esta técnica para estudar o comportamento da liga Zr-2,5Nb em solução de Ringer com lactato a 37 °C; verificaram que esta liga sofre passivação espontânea nesta solução e que após 20 horas o valor do potencial de circuito aberto era -359 mV (*vs.* ECS).

Esta técnica consiste no acompanhamento do potencial de circuito aberto em função do tempo para um determinado material, até que este potencial atinja um valor constante, definindo-se então o potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , do sistema. Ela é importante, pois permite estudar e comparar o valor de  $E_{ca}$  com o de outros sistemas, verificando-se por exemplo, qual possui potencial mais nobre. Além disso, pode-se também verificar se está havendo dissolução ou repassivação de um determinado filme, através da análise do perfil  $E_{ca}$  *vs*  $t$  apresentado. Um perfil típico deste experimento pode ser visto na Fig. 1.2, para o caso de passivação espontânea de metais.

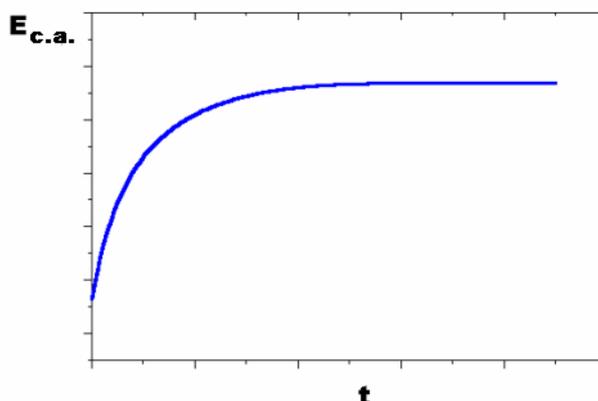


FIGURA 1.2: Curva esquemática do potencial de circuito aberto em função do tempo.

### 1.4.3. Voltametria

Dentre todos os métodos possíveis para o estudo de processos de eletrodo, os métodos de varredura linear de potencial têm sido amplamente utilizados. Eles consistem na aplicação de uma varredura contínua de potencial com o tempo sobre o eletrodo de trabalho, lendo-se a corrente que flui pelo

sistema. Isto resulta em reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas (reações faradáicas), possivelmente adsorção de espécies conforme o potencial, e uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada elétrica. Existem dois tipos de voltametria: voltametria de varredura linear de potencial e voltametria cíclica. Na voltametria de varredura linear de potencial, a varredura é feita em apenas uma direção até que um determinado potencial é atingido. Na voltametria cíclica, a direção da varredura é invertida quando um determinado potencial é atingido (BRETT & BRETT, 1994).

A voltametria cíclica é um método muito importante para se estudar a corrosão de um metal, pois através dela é possível saber se está havendo corrosão generalizada, passivação, transpassivação, corrosão por pites, entre outros processos (POURBAIX, 1984). Como por exemplo, na Fig. 1.3 pode-se verificar o comportamento de um metal passivável, onde ao se aumentar o potencial de valores menos anódicos para mais anódicos, inicialmente ocorre um aumento da corrente anódica, o que significa um aumento da taxa de corrosão, encontrando-se portanto, no estado ativo (dissolução metálica). Continuando o aumento do potencial, ocorre uma diminuição acentuada da corrente e depois desta queda, não é notada nenhuma mudança significativa na corrente (estado passivo). A transição do estado ativo para o passivo requer, além da natureza do metal envolvido, que a corrente de corrosão atinja determinados níveis, necessários à formação de um filme protetor superficial. A corrente anódica necessária para que ocorra a transição do estado ativo para o passivo é denominada corrente crítica ( $I_c$ ) e ocorre num potencial também denominado crítico ( $E_c$ ). Nesta condição, a transferência de cátions do metal para o eletrólito é inibida pela presença de um filme passivo superficial, reduzindo consideravelmente a sua taxa de dissolução. No intervalo de potencial relativo ao estado passivo é verificada uma pequena corrente anódica que é chamada de corrente passiva ( $I_{pas}$ ). Esta corrente permanecerá num mesmo valor durante uma certa faixa de potencial e depois voltará a crescer significativamente, e quando

isto ocorrer, o metal estará no estado transpassivo. Na transpassivação, o metal volta ao estado ativo, e além da dissolução, pode ocorrer também a reação de oxidação da água com desprendimento de oxigênio. Existem metais que não seguem este comportamento, apresentando o estado passivo, porém sem apresentar o estado transpassivo em condições normais. Como exemplo, temos os metais do tipo válvula, como Ti, Nb, Zr e etc..

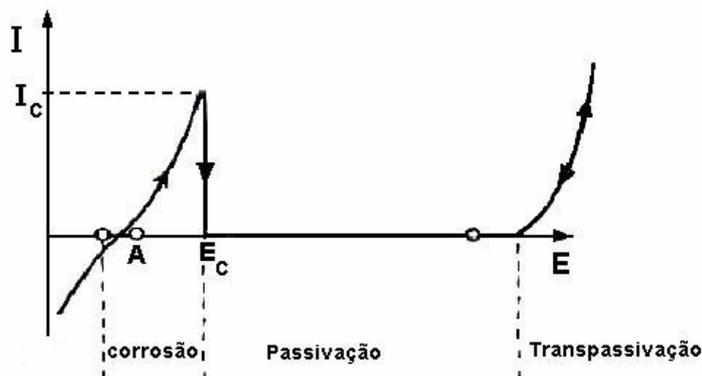


FIGURA 1.3: Voltametria cíclica esquemática para corrosão na qual é formado um filme de óxido protetor sobre a superfície do metal.

Já na Fig. 1.4 tem-se um caso semelhante ao anterior, mas agora o eletrólito contém íons agressivos, tais como o  $\text{Cl}^-$ . Neste caso, quando um determinado potencial (potencial de pite,  $E_P$ ) é atingido, o filme passivo não consegue mais proteger o metal, ocorrendo então a corrosão por pites. Se for feita uma varredura inversa depois que  $E_P$  for atingido, em um dado potencial (potencial de repassivação,  $E_R$ ) o valor da corrente voltará a cair fazendo com que o metal retorne ao estado passivo. Neste gráfico pode-se notar algumas regiões com características distintas (POURBAIX, 1984): a região situada entre  $E_C$  e  $E_R$ , que é denominada região de passivação perfeita, pois nela não há formação ou crescimento de pites, e a região situada entre  $E_R$  e  $E_P$  (denominada região de passivação imperfeita) onde não ocorre formação de novos pites, mas se houver pites pré-existentes formados em potenciais mais anódicos que  $E_P$ , estes pites poderão crescer nesta região.

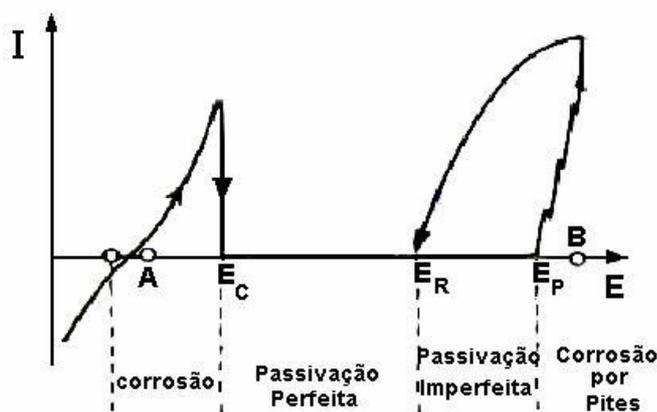


FIGURA 1.4: Voltametria cíclica esquemática para um metal que sofre corrosão generalizada, se torna passivo, e sofre corrosão por pites quando o potencial de pite ( $E_P$ ) é atingido.

#### 1.4.4. Curvas potenciodinâmicas associadas às cronoamperométricas

O método cronoamperométrico caracteriza-se pela variação abrupta de potencial do eletrodo, saltando-se de um potencial inicial até um potencial final ( $E_F$ ) com a manutenção da polarização em  $E_F$  por tempo suficiente para que se atinja uma corrente constante, ou seja, estacionária. Uma variação desta técnica é o método potenciodinâmico associado ao cronoamperométrico que consiste numa varredura linear de potenciais entre um potencial inicial e um final, na região anódica (Fig. 1.5(a)), mantendo-se então, o sistema polarizado em  $E_F$  e analisando-se a variação da corrente em função do tempo (Fig. 1.5(b)).

Com esta técnica pode-se, por exemplo, crescer filmes com diferentes espessuras ao se variar o potencial final de crescimento na voltametria, além de permitir o envelhecimento do filme de óxido durante a segunda etapa do processo (potenciostática). Outro parâmetro que pode ser analisado é o valor que a corrente atinge quando fica estacionária, sendo possível então a comparação com outros sistemas e verificar, por exemplo, qual filme de óxido é mais resistivo.

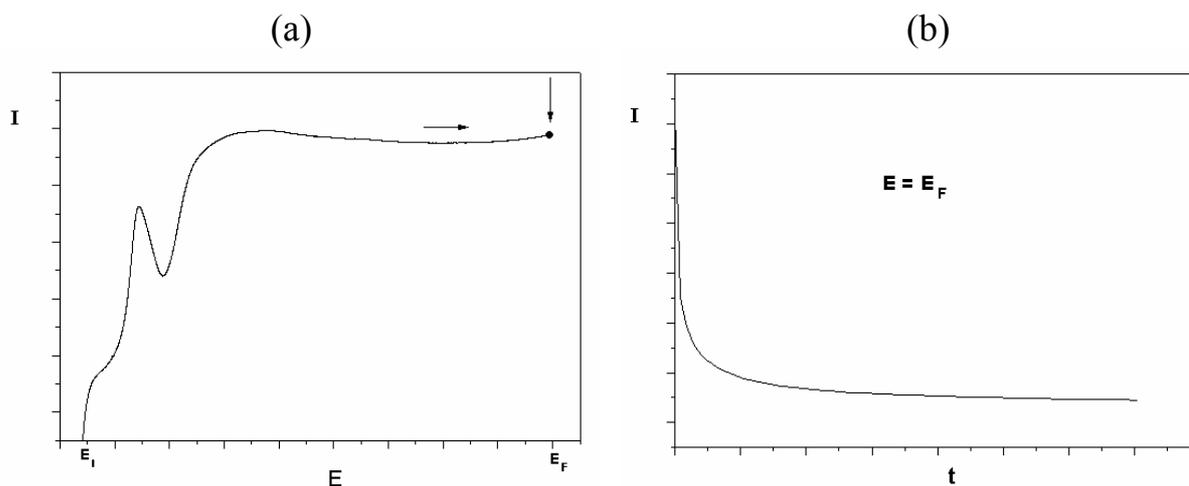


FIGURA 1.5: Curva potenciodinâmica (a), com a cronoamperométrica correspondente em  $E_F$  (b).

#### 1.4.5. Espectroscopia de Fotocorrente (PCS) [DIQUARTO *et al.*, 2002]

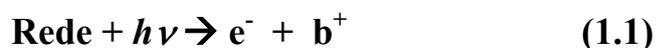
Os fotoprocessos em eletroquímica são conhecidos desde 1839, quando Becquerel encontrou que certos eletrodos quando imersos em soluções ácidas diluídas e iluminados geravam corrente elétrica (STIMMING *et al.*, 1986). Embora os conceitos de fotoeletroquímica tenham sido desenvolvidos sobre eletrodos semicondutores cristalinos, nos anos 80 esses conceitos foram estendidos para estudar filmes de passivação, uma vez que o caráter protetor da passivação pode ser explicado pelo desenvolvimento de camadas passivas com propriedades semicondutoras. Assim, associando a fotoeletroquímica com as técnicas eletroquímicas convencionais, os filmes de passivação puderam ser investigados em relação a sua composição, estrutura, propriedades óticas e eletrônicas, tudo isto sob condições “*in-situ*”, ou seja, sem precisar remover o eletrodo da solução, procedimento que poderia modificar as propriedades dos filmes.

##### a. Alguns aspectos teóricos de fotoeletroquímica

A fotoeletroquímica estuda os processos que ocorrem sob influência da iluminação sobre os eletrodos com características semicondutoras

[LEWIS, 1998; NOZIK & MEMMING, 1996]. Os processos de fotoeletroquímica podem ocorrer sob diversos regimes, o que vai depender de alguns parâmetros, como por exemplo, da energia da radiação incidente e da profundidade de penetração da luz, embora existam outros fatores que também desempenham um papel importante nos fotoprocessos, como por exemplo, a recombinação de pares elétrons-buraco tanto na parte interna do filme de óxido como em sua superfície.

Segundo STIMMING *et al.* (1986), uma reação fotoeletroquímica em um filme passivo sobre um metal pode ser descrita de um modo simplificado pela geração de elétrons e buracos, b. Se uma luz com energia  $h\nu$  razoável (maior do que o intervalo de energia proibida) é absorvida pelo filme passivo, elétrons podem ser excitados de estados eletrônicos ocupados na banda de valência, para estados não ocupados na banda de condução. O processo é representado por:



Como consequência, a distribuição de cargas no filme é alterada, podendo resultar numa corrente a potencial constante ou numa mudança no potencial a corrente constante. A corrente implica uma reação eletroquímica de oxidação-redução na interface filme/eletrólito. Dependendo das propriedades do filme passivo com respeito ao seu tipo de condução, diferentes condições energéticas podem ser distinguidas para um semicondutor tipo-n, tipo-p ou isolante.

A Fig. 1.5 mostra uma representação esquemática dos casos mais típicos para filmes cristalinos, sem considerar os efeitos causados pela absorção de luz quando existem estados localizados. Sob condições de depleção, isto é, sob condições em que se forma uma camada de carga espacial dentro do filme, o par elétron-buraco fotogerado na camada de depleção é separado pelo campo elétrico presente nesta camada. No caso de um semi-condutor tipo-p em geral, como mostrado na fig. 1.6 (a), o elétron fotogerado migra para a superfície,

podendo reagir com um estado não ocupado (aceitador de elétrons) no eletrólito, representado por uma espécie química oxidada. Os buracos fluem para o metal. Para um semi-condutor tipo-n, em geral, como indicado pela figura 1.6 (b), a situação é a inversa, os buracos fotogerados migram para a superfície, podendo reagir com um estado ocupado (doador de elétrons) no eletrólito representado por uma espécie química reduzida, e os elétrons migram para o metal. Num filme isolante, pode-se considerar que o gradiente de potencial é constante dentro do filme e dependendo do sinal do campo elétrico, a fotocorrente será anódica ou catódica. Uma mudança no sinal do campo elétrico muda o sinal da fotocorrente. O potencial no qual ocorre a mudança do sinal é chamado de potencial de banda plana,  $E_{bp}$ . Este potencial é um parâmetro acessível por medidas de fotoeletroquímica e pode ser comparado com os valores obtidos por medidas de capacidade.

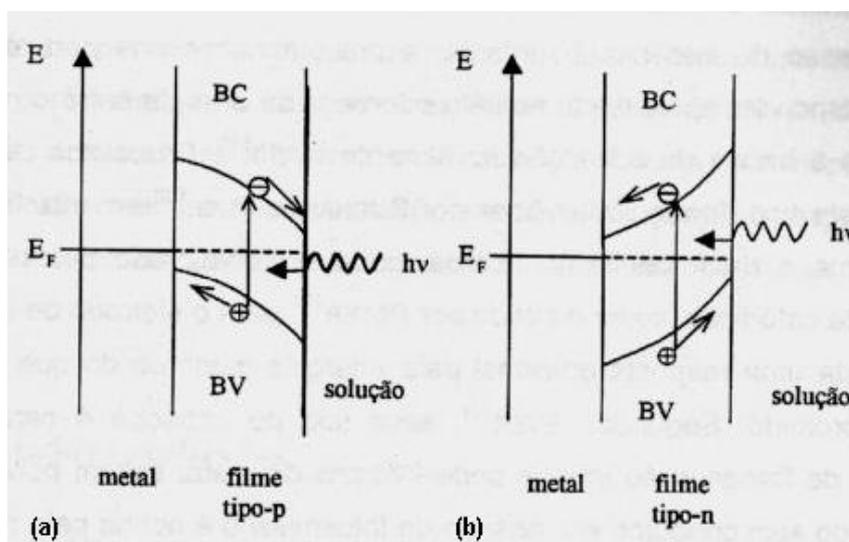


FIGURA 1.6 – Representação esquemática de um filme passivo tipo-p (a) e tipo-n (b) sob iluminação e sob condições de depleção (STIMMING *et al.*, 1986). BV= banda de valência; BC = banda de condução;  $h\nu$  = energia do fóton incidente.

### b. Absorção óptica e dependência espectral

Basicamente existem 2 tipos de transição óptica que podem ocorrer num processo de absorção em um semiconductor cristalino, são elas: direta e

indireta (PANKOVE, 1971). Os dois tipos de transição envolvem a interação de uma onda eletromagnética com um elétron na banda de valência, promovendo-o para a banda de condução através do intervalo proibido.

O coeficiente de absorção óptica ( $\alpha$ ) para semicondutores cristalinos é descrito pela Eq. 1.2, ignorando qualquer interação elétron-buraco.

$$\alpha h \nu \propto (h\nu - E_g)^n \quad (1.2)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $E_g$  é o intervalo de energia proibida, e “n” o tipo de transição entre as bandas de valência e de condução ( $n = 2$  para transições permitidas diretas e  $n = 1/2$  para transições indiretas). A eq. 1.2 permite determinar o intervalo de energia proibida,  $E_g$ , e o tipo de transição entre as bandas.

Enquanto as transições em semicondutores cristalinos são determinadas pelas regras de seleção, algumas delas, como a regra da conservação do momento, não são válidas para materiais amorfos (MOTT & DAVIS, 1979). Assim, as transições são não-verticais no diagrama E-k (energia vs momento-k) sem a participação de fônons, e são chamadas de transições não diretas (MOTT E DAVIS, 1979).

Para baixos coeficientes de absorção, segundo MOTT E DAVIS (1979), um tipo diferente de absorção tem sido observado em vários materiais principalmente para materiais amorfos, no qual a absorção aumenta de maneira exponencial com a energia do fóton. Este comportamento é conhecido como “cauda de Urbach” e obedece a um relacionamento empírico do tipo:

$$\alpha = \alpha_0 \exp [ \gamma (h\nu - E_g) / kT ] \quad (1.3)$$

onde  $\alpha_0$  e  $\gamma$  são constantes. Na constante  $\gamma$  está embutida a desordem topológica e a desordem térmica. Uma determinação do intervalo de energia proibida de acordo com a eq. 1.3 é difícil, mas é freqüentemente feita no ponto onde  $\ln \alpha$

deixa de ser linear com  $h\nu$ , um ponto mais ou menos arbitrário (SEARSON *et al.*, 1986). Segundo STIMMING *et al.* (1986), sob a suposição de que o tempo de vida,  $\tau$ , e a mobilidade  $\mu$ , dos transportadores não é uma função da energia do fóton, o que não é sempre válido para um semicondutor amorfo, a medida de fotocorrente,  $i_{\text{foto}}$ , numa região próxima às bordas deveria ser proporcional ao coeficiente de absorção.

$$i_{\text{foto}}(h\nu) \propto \alpha'(h\nu) \quad (1.4)$$

assim, de acordo com a eq. 1.4, uma linha reta num gráfico de  $\ln i_{\text{foto}}$  vs  $h\nu$  deveria indicar uma cauda de Urbach, e o início do desvio da região linear para altas energias poderia ser identificado como sendo o intervalo de energia proibido.

Para energia de fótons incidentes maiores (acima da cauda de Urbach) deveria ser esperada uma dependência espectral de acordo com a eq. 1.5, que relaciona as eqs. 1.2 e 1.4 ,

$$i_{\text{foto}}h\nu = \text{const.} (h\nu - E_g)^n \quad (1.5)$$

Dentre outros métodos ópticos, PCS tem despertado muita atenção para investigar-se óxidos passivantes semicondutores, pois é uma técnica não destrutiva que permite a análise da resposta eletroquímica (fotocorrente) da interface eletrodo/eletrólito sob irradiação com fótons de energia e intensidade convenientes.

#### 1.4.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Quando usada para estudar sistemas eletroquímicos, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIE, é uma poderosa ferramenta podendo fornecer uma variedade de informações a respeito de um determinado sistema (MACDONALD, 1987; OLDHAM & MYLAND, 1994; BRETT &

BRETT, 1996). A técnica pode fornecer informações *cinéticas* ( $R_{ct}$  - resistência à transferência de carga,  $C_{dl}$  - capacitância da dupla camada elétrica), *do material* (capacitância, constante dielétrica, concentração de defeitos), informações sobre a interface (porosa, lisa etc.) e também *da solução* ( $R_s$  - resistência da solução).

Quando comparada às técnicas dc, a EIE apresenta várias vantagens: mínima perturbação no sistema, possibilidade de medição em eletrólito com baixa condutividade, de representação de uma célula eletroquímica por modelo puramente eletrônico e de estudo simultâneo de processos com distintos tempos de relaxação, ou seja, a diferentes constantes de tempo.

Na teoria dc, a resistência de um sistema linear é definida pela Lei de Ohm (EQUAÇÃO 1.6):

$$E = R I \quad (1.6)$$

onde  $E$  é a diferença de potencial aplicado e  $I$  a corrente que flui pelo sistema e a resistência,  $R$ , é somente o elemento que impede a passagem de elétrons num circuito dc.

Em um circuito ac, onde a frequência é diferente de zero, a equação análoga é:

$$E = Z I \quad (1.7)$$

Como na equação 1.6,  $E$  e  $I$  são definidos como *potencial* e *corrente*, respectivamente, e  $Z$  é a *impedância*, o equivalente ac da resistência. No caso de um sistema ac, não somente resistores impedem a passagem de corrente mas também *capacitores* (retardam o sinal) e *indutores* (adiantam o sinal).

Uma perturbação ac de potencial é representada pela equação 1.8.

$$E(t) = A \text{ sen } (\omega t) \quad (1.8)$$

Quando o sistema é perturbado pela forma representada acima (EQUAÇÃO 1.8), ele responderá com uma outra onda senoidal, porém defasada por um ângulo  $\theta$  (EQUAÇÃO 1.9).

$$I(t) = A \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad (1.9)$$

onde  $A$  é a amplitude máxima,  $I(t)$  é a corrente instantânea,  $\omega$  é a frequência,  $t$  é o tempo e  $\theta$  é o ângulo de defasagem. Usando a convenção de números complexos, um vetor de corrente ac pode ser definido como a soma das componentes real e imaginária (EQUAÇÃO 1.10).

$$I_{total} = I' + I''j \quad (1.10)$$

onde  $j = (-1)^{1/2}$ . Usando a equação 1.7 pode-se calcular o vetor impedância como o quociente dos vetores potencial e corrente (EQUAÇÃO 1.11).

$$Z_{total} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (1.11)$$

A expressão de vetor resultante para a impedância ac é a soma das coordenadas real e imaginária (EQUAÇÃO 1.12). A impedância pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência é o componente real,  $Z'$ , e a capacitância e a indutância são componentes imaginários,  $Z''$ , e podem descrever a resposta de um circuito em função da frequência do sinal ac.

$$Z_{total} = Z' + Z''j \quad (1.12)$$

Esta teoria permite caracterizar o sistema eletroquímico em termos de *circuitos elétricos equivalentes*, considerando-se que a interface do eletrodo passando por uma reação eletroquímica é tipicamente análoga a um circuito eletrônico consistindo de uma combinação específica de resistores e capacitores. As equações de impedância para vários elementos de circuitos elétricos equivalentes demonstram que um *resistor* não tem componente imaginário. O

ângulo de fase é zero, ou seja, a corrente está em fase com o potencial. Ambos, corrente e impedância são independentes da frequência.

Por outro lado, a impedância de um *capacitor* não tem componente real. O componente imaginário é uma função da capacitância e da frequência. A corrente através de um capacitor está defasada de 90 graus com o potencial. Como a impedância de um capacitor varia inversamente com a frequência, a altas frequências um capacitor atua como um curto circuito, e a impedância tende a zero. Já o indutor se assemelha ao capacitor puro, diferenciando-se somente na defasagem de ângulo que é em direção oposta à do capacitor. Quando a frequência aumenta, a impedância de um indutor aumenta. Ele atua como um curto circuito a baixas frequências e apresenta altos valores de impedância a altas frequências.

Para determinar a impedância total de uma combinação de elementos simples, utilizam-se os valores de impedância de cada componente individualmente. Para dois circuitos simples em série, a impedância total é a soma vetorial dos valores de impedância individual (EQUAÇÃO 1.15).

$$\mathbf{Z}_s = \mathbf{Z}_1 + \mathbf{Z}_2 \quad (1.15)$$

Em uma representação mais complexa, as partes reais devem ser somadas juntas para formarem a componente real da série e a partes imaginárias devem ser adicionadas para formarem a componente imaginária da combinação (EQUAÇÃO 1.16).

$$\mathbf{Z}_s' + j\mathbf{Z}_s'' = (\mathbf{Z}_1' + \mathbf{Z}_2') + j(\mathbf{Z}_1'' + \mathbf{Z}_2'') \quad (1.16)$$

Os dados de impedância, depois de coletados, podem ser colocados numa variedade de gráficos sendo que cada formato oferece vantagens específicas para as características de interesse de um determinado sistema sob estudo. Os dois formatos mais comuns são o diagrama de Nyquist ou do plano complexo ( $Z''$  vs  $Z'$ ), e o diagrama de Bode ( $\log |Z|$  vs  $\log \omega$  ou  $\log |Z|$  vs  $\theta$ ),

onde  $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$  e o ângulo de fase é definido como  $\text{tg } \theta = \frac{Z''}{Z'}$ .

### 1.4.7. Espectroscopia fotoeletrônica raios X (XPS) [NASCENTE, 1998]

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy) também é conhecida pela denominação original ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). O potencial analítico da técnica de XPS foi desenvolvido pelo grupo do prof. Kay Siegbahn em meados dos anos 60, e os primeiros instrumentos comerciais começaram a aparecer no mercado no início dos anos 70. Rapidamente centenas de instrumentos tornaram-se operacionais, tanto nas universidades como nas indústrias e centros de pesquisas. O rápido crescimento desta técnica analítica e sua aceitação pelos centros de pesquisas não acadêmicos mostram sua versatilidade e habilidades únicas, mesmo para uma técnica de ultra alto vácuo (UHV). Estas são: a combinação de sensibilidade à superfície, determinação e quantificação de todos os elementos, exceto H e He, e a habilidade de determinar o estado químico dos elementos analisados.

A análise de superfície por XPS envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios X de energia conhecida e a medida do número de elétrons característicos gerados na interação do fóton com a matéria em função de sua energia cinética. Cada elemento possui um espectro particular cujos picos, com sua intensidade e energia características, estão diretamente associados à distribuição e densidade dos elétrons nos seus orbitais. Como o caminho livre médio dos elétrons que deixam a amostra é pequeno, somente aqueles gerados nas últimas camadas serão detectados. Em uma amostra com vários elementos aparece todo o conjunto de picos de cada um dos seus elementos constituintes. A intensidade dos picos está associada à distribuição e dispersão dos elementos, e sua energia de ligação e forma das linhas ao estado químico das fases presentes na superfície.

Na espectroscopia de fotoelétrons uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes convencionais são usadas: uma lâmpada de descarga de hélio, que produz

radiação ultra-violeta ( $h\nu = 21,2 \text{ eV}$  e  $40,8 \text{ eV}$  para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultra-violeta (UPS), e raios X ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$  e  $1253,6 \text{ eV}$  para as linhas  $K\alpha$  de Al e Mg, respectivamente), usados na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Na Figura 1.7 encontra-se um diagrama dos níveis de energia do processo de fotoemissão. Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Como os termos referentes à função-trabalho,  $\phi$ , podem ser compensados eletronicamente, a energia cinética do fotoelétrons é dada por

$$E_K = h\nu - E_B \quad (1.16)$$

onde  $E_B$  é a energia de ligação desse elétron em relação ao nível de vácuo e  $h\nu$  é a energia do fóton incidente. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons interiores. A intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo portanto, obter-se informações sobre a composição da superfície.

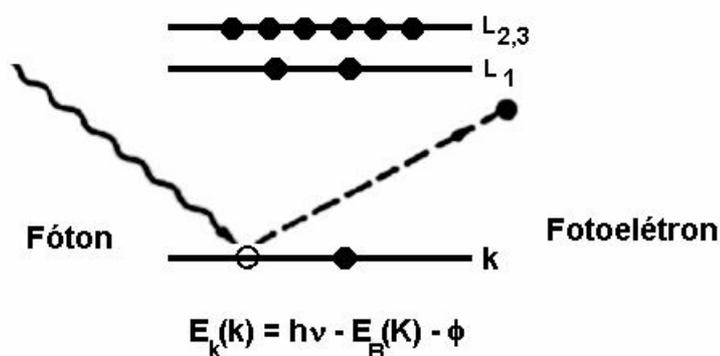


FIGURA 1.7 – Diagrama dos níveis de energia envolvidos em XPS.

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis internos dos átomos são

suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico (ou seja, estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc.) que provocam um deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias do fotoelétrons. Estes deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons interiores quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos. Além dos picos fotoelétricos e dos satélites, o espectro pode ainda conter os elétrons de Auger excitados pelo feixe incidente de raios X. Tudo isto pode fornecer informações valiosas sobre a superfície do material analisado. Exemplificando, na Fig. 1.8a encontra-se um espectro exploratório de prata obtido por XPS e na Fig. 1.8b é apresentado o espectro de alta resolução do duplete 3d da prata.

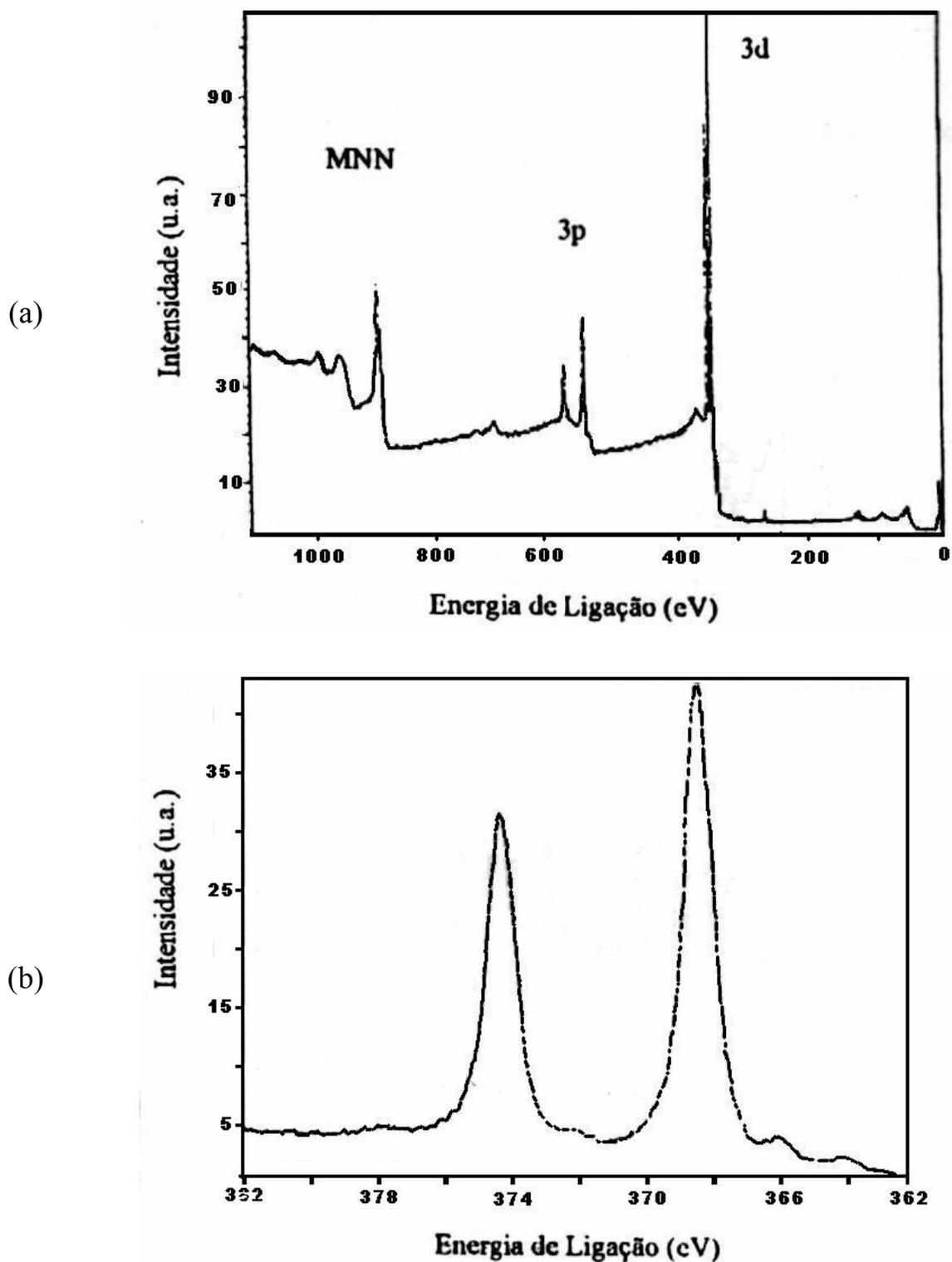


FIGURA 1.8 – (a) Espectro exploratório de prata e (b) espectro de alta resolução do duplete 3d da prata obtidos por XPS.

## CAPÍTULO 2

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1. PREPARAÇÃO DAS LIGAS, ELETRODOS, CÉLULA ELETROQUÍMICA E SOLUÇÕES

##### 2.1.1. Obtenção das ligas

As ligas utilizadas neste trabalho foram feitas a partir dos metais puros (Tabela 2.1). A composição das mesmas variou para cada caso, conforme: a) Liga Ti-13Nb-13Zr (130 mg Nb, 130 mg Zr e 740 mg Ti por grama do material); Liga Ti-50Zr (500 mmol Zr e 500 mmol Ti por mol do material)

TABELA 2.1: Material utilizado na obtenção das ligas

Metal	Procedência
Zircônio	Aldrich – 99,8 %
Titânio	Aldrich – 99,7 %
Nióbio	Aldrich – 99,8 %

Para cada liga, foram preparados aproximadamente 60 gramas, onde 30 g foram deixados no estado bruto de fusão (BF) e 30 g foram submetidos a tratamentos térmicos específicos (TT).

As ligas foram fundidas no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, utilizando um procedimento citado por vários autores na literatura (HAMMAD *et al.*, 1992; ITO *et al.*, 1995; NIINOMI *et al.*, 1999) e descrito detalhadamente por KOBAYASHI *et al.* (1995). A fusão foi feita em um forno a arco voltagem (Fig. 2.1), que consiste em um corpo de vidro Pyrex<sup>®</sup> de espessura  $\cong$  5 mm, com uma base de cobre sobre a qual os metais são fundidos. Esta base é resfriada por água, mantendo assim o cobre na temperatura ambiente, evitando a contaminação da liga. O recipiente é fechado com uma

tampa também de cobre e o eletrodo para induzir o arco-voltáico é um cilindro de tungstênio.

Inicialmente, fazia-se vácuo de  $10^{-3}$  atm e em seguida injetava-se argônio ultrapuro, repetindo-se este procedimento por três vezes e mantendo-se no final\* um vácuo de  $10^{-3}$  atm. Após este procedimento, fundia-se o “getter”\* de Ti e logo em seguida a mistura de elementos componentes da liga. Para se garantir uma boa homogeneidade, a liga foi virada e fundida por mais cinco vezes.

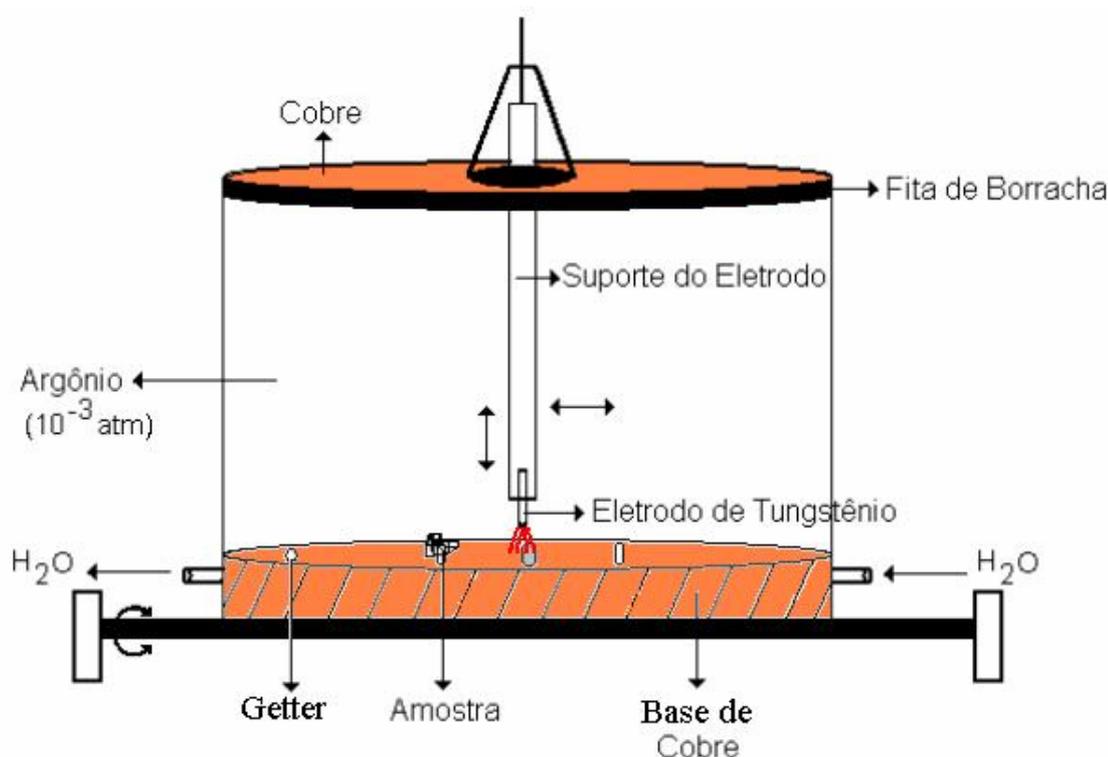


FIGURA 2.1: Esquema de um forno para fusão a Arco Voltáico.

### 2.1.2. Tratamento térmico

Metade da quantidade produzida para cada liga foi submetida a tratamento térmico, especificado na literatura, que consistiu em homogeneização

---

\* Getter: metal que possui maior tendência a reagir com o oxigênio que os metais ou ligas a serem fundidos.

para a liga Ti-50Zr (KOBAYASHI *et al.*, 1995) e solubilização e envelhecimento térmico para a liga Ti-13Nb-13Zr (DAVIDSON & KOVACS, 1991; YU & SCULLY, 1997).

- a) Liga Ti-50Zr: Aquecimento a 1273 °C por 24 horas e em seguida resfriamento ao ar;
- b) Liga Ti-13Nb-13Zr: Aquecimento a 875 °C por 30 minutos com resfriamento ao ar, seguido por aquecimento a 500 °C por 6 horas com novo resfriamento ao ar;

Para evitar possíveis contaminações, antes de cada tratamento as amostras foram lavadas cuidadosamente com água deionizada e desengraxadas com acetona ultra pura. A seguir, as amostras foram embutidas em uma ampola de quartzo e lacradas a um vácuo de  $10^{-3}$  atm (Fig. 2.2).

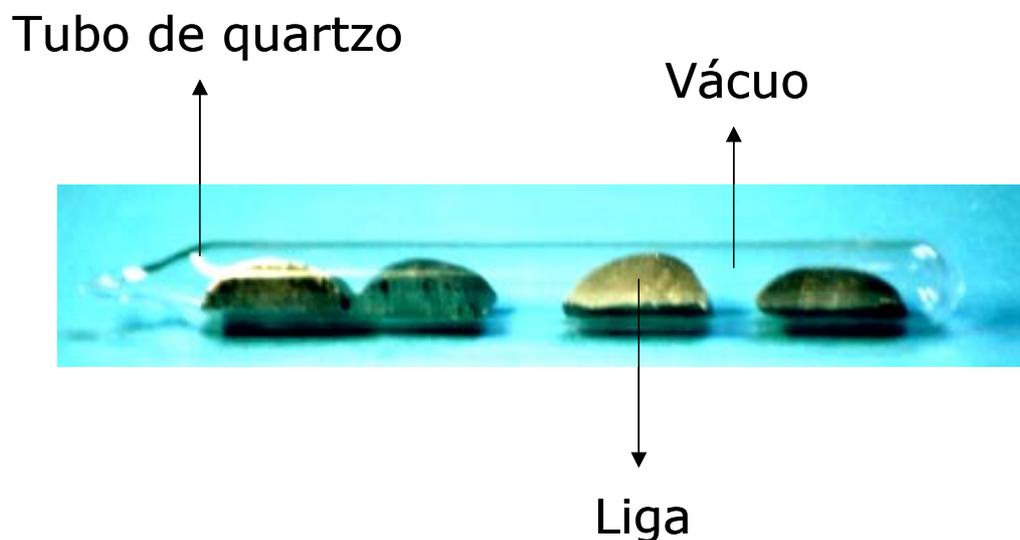


FIGURA 2.2: Ampola de quartzo lacrada a vácuo usada nos tratamentos térmicos das amostras das ligas.

### **2.1.3. Caracterização das ligas**

As ligas estudadas neste trabalho foram caracterizadas por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES) e por metalografia.

#### **a) Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES)**

Amostras de aproximadamente 0,5 g de cada material analisado foram dissolvidas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96% (Procedência Carlo Erba) aquecido a aproximadamente 60 °C. Após a dissolução completa, as soluções eram diluídas a 100 mg / L.

As análises foram feitas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) na UFSCar, com um Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Induzido AtomScan 25 da Thermo Jarrell Ash.

#### **b) Metalografia**

Para verificar se as fusões das ligas foram eficientes, ou seja, se as ligas ficaram homogêneas, analisou-se suas superfícies através da metalografia. Para uma análise mais representativa, amostras de diferentes partes da mesma liga foram estudadas.

Foi utilizado um procedimento padrão (KNECHTEL, 1976), onde amostras das ligas eram embutidas em baquelite e lixadas com lixas de diferentes granulações, na seguinte seqüência: 240, 320, 400, 500, 600, 1200. Em seguida elas eram polidas em alumina 0,03 µm, e depois de não apresentarem mais riscos (visto em um microscópio óptico, em uma ampliação de 50 x) eram mergulhadas em soluções específicas (Tab. 2.2). Logo após a reação, as amostras eram observadas em um microscópio (Olympus BX 60M) e as imagens registradas por um scanner digital com resolução de 1200 dpi.

TABELA 2.2: Soluções utilizadas na análise metalográfica das ligas

Liga	Solução
Ti-13Nb-13Zr	6,7 mL de HF (título 48 %) 26,7 mL de HNO <sub>3</sub> (título 65,5 %) 1000 mL de H <sub>2</sub> O
Ti-50Zr	2 mL de HF (título 48 %) 3 mL de HNO <sub>3</sub> (título 65,5 %) 1000 mL de H <sub>2</sub> O

#### 2.1.4. Célula eletroquímica, eletrodos e soluções

Os eletrodos e a célula eletroquímica utilizados neste trabalho foram feitos nas oficinas de vidraria e mecânica do Departamento de Química da UFSCar.

##### a) Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada foi uma célula com capacidade para três eletrodos, com entrada e saída para nitrogênio e uma camisa para controle de temperatura (Fig. 2.3).



FIGURA 2.3: Célula eletroquímica utilizada, em cuja tampa encontram-se adaptadores para os eletrodos de trabalho, contra e referência.

## b) Eletrodos

O eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo) constituiu de uma lâmina de platina de  $2\text{ cm}^2$ , soldada em um tubo de vidro contendo um fio de platina que fazia o contato elétrico entre a lâmina e o fio de cobre usado para o contato elétrico externo (Fig. 2.4 (a)). Para as medidas de impedância eletroquímica, utilizou-se como contra-eletrodo uma rede cilíndrica de platina. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), construído em nosso próprio laboratório (Fig. 2.4 (b)).



FIGURA 2.4: (a) Contra-Eletrodo de Platina e (b) Eletrodo de Calomelano Saturado utilizado como de referência.

Os eletrodos de trabalho (Fig. 2.5) foram construídos a partir das barras das ligas obtidas no procedimento indicado nos itens 2.1.1. e 2.1.2.. Discos das ligas foram cortados e soldados em um fio de cobre para conexão externa. Em seguida, eles foram embutidos em um tubo de vidro, com resina epóxi de cura lenta (Araldite). A área geométrica dos eletrodos, que ficava exposta ao eletrólito, está indicada na Tabela 2.3. Na Fig. 2.6 encontra-se o sistema eletroquímico utilizado.

TABELA 2.3: Área geométrica dos eletrodos de trabalho utilizados

Liga	Área / cm <sup>2</sup>
Ti-13Nb-13Zr	1,2
Ti-50Zr	1,4

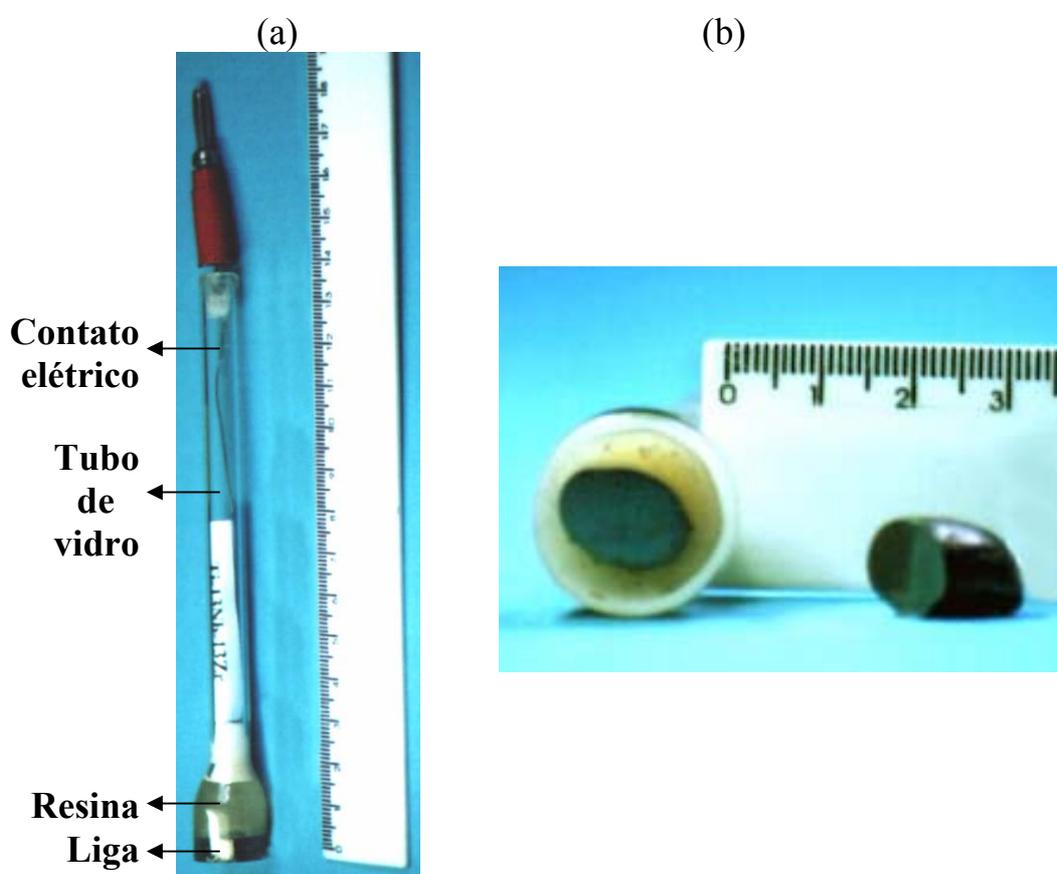


FIGURA 2.5: Eletrodo de Trabalho: vista lateral (a) e vista inferior (b).

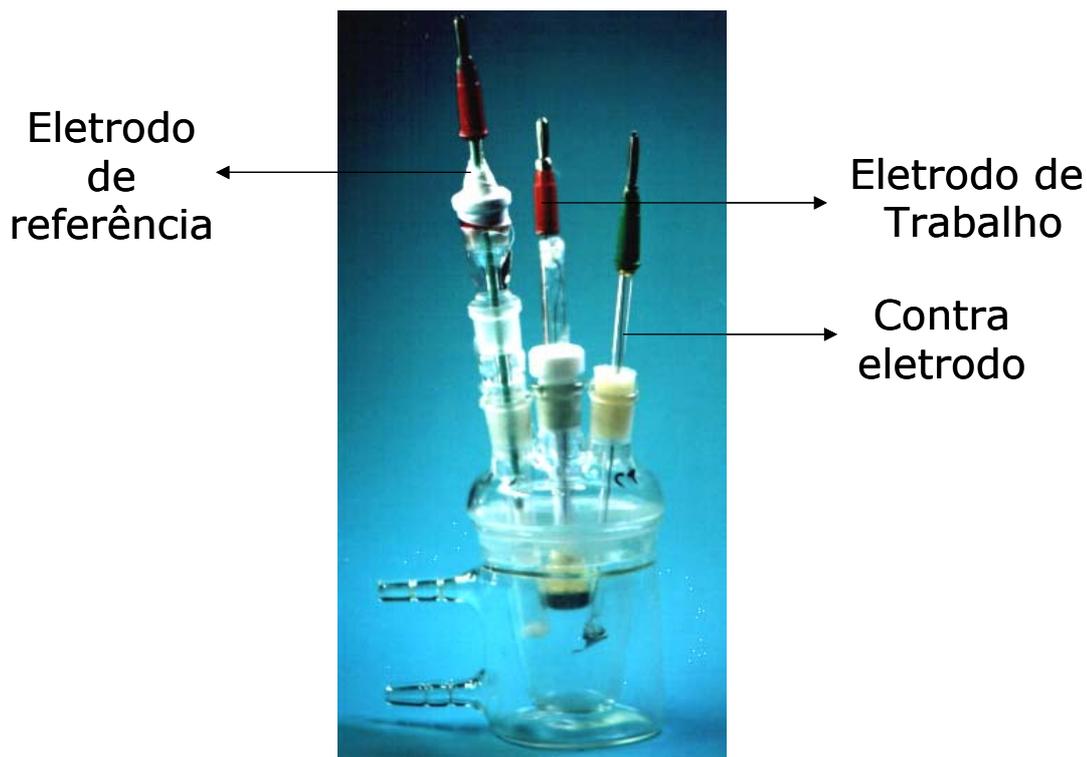


FIGURA 2.6: Sistema eletroquímico utilizado, contendo a célula eletroquímica, os eletrodos de trabalho, contra e referência.

### c) Soluções utilizadas

As soluções utilizadas como eletrólito durante a etapa de caracterização eletroquímica, simulando o meio fisiológico, foram a Fisiológica de Ringer aerada, e a de PBS ("phosphate buffered saline") aerada que são algumas das mais comumente encontradas nos trabalhos da área biomédica. Já as soluções utilizadas livres de íons  $\text{Cl}^-$  foram  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  e tampão fosfato  $\text{pH} = 7$ .

Para o preparo dessas soluções, os sais foram pesados e dissolvidos em água destilada e deionizada (utilizando o equipamento MILLI-Q plus da MILLIPORE), em um balão volumétrico de capacidade de 1 L, resultando em uma solução eletrolítica com  $\text{pH}$  próximo ao do sangue humano, isto é,  $\text{pH} 7,31$ . Os sais e suas concentrações utilizados na preparação das soluções que simulam o meio fisiológico encontram-se descritos nas Tabelas 2.4 e 2.5.

TABELA 2.4: Solução fisiológica de Ringer

Substância	Concentração / mol L <sup>-1</sup>
NaCl	0,147
CaCl <sub>2</sub>	0,00432
KCl	0,00404

TABELA 2.5: Solução PBS - "phosphate buffered saline"

Substância	Concentração / mol L <sup>-1</sup>
NaCl	0,150
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,0252
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,0100

## 2.2. METODOLOGIA EMPREGADA PARA A CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As medidas eletroquímicas descritas nos itens abaixo foram realizadas com auxílio de um potenciostato/galvanostato da marca Ecochemie/Autolab, modelo PGSTAT 20, interfaceado com um microcomputador PC pentium 200 MHz.

### 2.2.1. Medidas dos potenciais de repouso

O procedimento utilizado para medir o potencial de repouso das ligas nas diferentes soluções estudadas consistia em polir o eletrodo com lixa de granulação 600 e inseri-lo na célula eletroquímica contendo a solução eletrolítica. A variação no valor do potencial era acompanhada até que o mesmo permanecesse constante. Estas medidas foram realizadas nas quatro soluções indicadas no item 2.1.4.c.

### 2.2.2. Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico das duas ligas (com e sem tratamento térmico) nas soluções citadas no item 2.1.4.c foi estudado por

voltametria cíclica. Com esta técnica pôde-se também determinar os parâmetros de corrosão das ligas.

Para fazer essas voltametrias, inicialmente polia-se o eletrodo com lixa 600 durante um determinado tempo e em seguida colocava-se o eletrodo na célula com solução eletrolítica. Aplicava-se então um potencial inicial catódico (situado na região de desprendimento de hidrogênio) e iniciava-se imediatamente uma varredura de potencial no sentido catódico → anódico a uma velocidade de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , até um determinado potencial no qual a corrosão por pites já havia iniciado. Quando esse potencial era atingido, fazia-se uma varredura inversa até voltar ao potencial inicial. Para os casos onde não se verificava corrosão, a varredura de potencial era feita até o potencial final de crescimento ( $E_F$ ) igual a 8,0 V. Este procedimento era repetido até ser confirmada a reprodutibilidade das medidas.

### 2.2.3. Estudos da estabilidade dos óxidos

O procedimento experimental utilizado foi o mesmo utilizado por MARINO (1997) e OLIVEIRA *et al.* (2002). Inicialmente, polia-se o eletrodo com lixa de granulação 600, e em seguida fazia-se uma voltametria de varredura linear de potenciais (VVLP) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  para o crescimento do óxido, onde o potencial final era mantido até que o valor da corrente chegasse a um valor estacionário. Em seguida, o circuito era aberto e acompanhava-se o processo espontâneo de variação do potencial com o tempo. Por último, sem retirar o eletrodo da célula eletroquímica, repetia-se o procedimento de crescimento do filme, com o intuito de se obter o perfil voltamétrico da reconstrução (ou não) do óxido. Este procedimento foi feito para as duas ligas analisadas, com e sem tratamento térmico, e para cada um deles foram feitas várias voltametrias, com potencial final de crescimento diferente para cada uma delas. O potencial inicial ficava situado na região de desprendimento de hidrogênio, e o potencial final de crescimento,  $E_F$ , variava dentro dos limites estabelecidos pela região passiva.

#### **2.2.4. Estudos do comportamento eletroquímico para ligas pré-anodizadas em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Neste estudo o óxido foi crescido sobre o eletrodo de trabalho em um meio menos agressivo (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,15 mol L<sup>-1</sup>), isto é, na ausência de íons cloreto, e depois submetido a testes na solução de PBS. Este estudo foi feito para as ligas tratadas termicamente.

##### **a) Determinação dos novos parâmetros de corrosão**

O óxido era crescido sobre a liga Ti-50Zr com tratamento térmico, em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por voltametria de varredura linear, com envelhecimento do óxido neste mesmo eletrólito. Em seguida, o eletrodo de trabalho era colocado na solução de PBS e então feita uma voltametria cíclica para analisar possíveis mudanças em seus potenciais de pite, de repassivação e na corrente de passivação.

##### **b) Comportamento eletroquímico das ligas pré-anodizadas**

Neste experimento, o óxido era crescido em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, deixava-se a corrente estabilizar também em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e em seguida o eletrodo era lavado e transferido para a solução de PBS e deixado em circuito aberto até que o potencial ficasse estacionário. O eletrodo era novamente transferido para a solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> onde era feita uma nova voltametria para se analisar a estabilidade do óxido.

#### **2.2.5. Estudos galvanostáticos**

As ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr, com tratamento térmico, foram anodizadas a densidade de corrente constante de 1,52 mA cm<sup>-2</sup>. Este valor foi escolhido por já ter sido utilizado em trabalhos anteriores em nosso laboratório (MARINO *et al.*, 2001), além de outras indicações na literatura (Leach & Pearson, 1988; Mazhar, 1990).

Para a caracterização dos sistemas, foram realizados crescimentos dos óxidos sobre as duas ligas nas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e PBS. Após a caracterização inicial, as ligas foram pré-passivadas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e submetidas a medidas de potencial de circuito aberto e novo crescimento na solução de PBS.

### 2.2.6. Estudos de fotocorrente

Durante o estágio de 6 meses, realizado no laboratório de corrosão do departamento de engenharia química de processos e de materiais da Universidade de Palermo, situada em Palermo – Itália, sob orientação dos professores Francesco DiQuarto, Salvatore Piazza e Carmelo Sunseri, foram realizados estudos por espectroscopia de fotocorrente e impedância eletroquímica. As soluções utilizadas como eletrólito para as medidas com estas técnicas foram  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Estas soluções foram escolhidas para se analisar possível influência do pH nas propriedades dos óxidos anódicos estudados. As ligas estudadas foram Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr, com tratamento térmico. Como eletrodo de referência foram utilizados MSE (sulfato de mercúrio) para as soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e Hg/HgO para a solução de NaOH; como contra-eletrodo utilizou-se uma rede de platina. Deve-se ressaltar que todos os potenciais apresentados nesta tese foram convertidos para valores contra o eletrodo de calomelano saturado. A célula eletroquímica utilizada foi uma célula convencional com capacidade para três eletrodos e com janelas de quartzo (Fig. 2.7). As investigações foram feitas a temperatura ambiente, e as soluções foram mantidas em contato com o ar.



FIGURA 2.7: Célula eletroquímica utilizada nos estudos de PCS.

Para os estudos eletroquímicos, inicialmente polia-se o eletrodo com lixa de granulação 1200, e em seguida fazia-se uma voltametria de varredura linear de potenciais (VVLP) a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  para o crescimento do óxido, onde o potencial final era mantido até que o valor da corrente chegasse a um valor estacionário (30 min.). Este procedimento foi feito para as duas ligas analisadas, e para cada uma delas foram feitas várias voltametrias, com potencial final de crescimento diferente para cada uma delas.

Após o crescimento e estabilização dos filmes de óxido conforme descrito acima, as amostras foram submetidas a diferentes estudos.

#### **a) Filmes de óxido crescidos a diferentes potenciais de formação ( $E_F$ )**

Com o objetivo de caracterizar a resposta de fotocorrente nos diferentes comprimentos de onda, para cada filme crescido sobre a liga foi realizada uma varredura do espectro entre os comprimentos de onda 400 nm e 210 nm, com o auxílio de um monocromador UV-Vis acoplado a uma lâmpada de xenônio de 150W.

#### **b) Filmes de óxido crescidos a $E_F = 8 \text{ V}$**

Nesta etapa do trabalho, polia-se o eletrodo com lixa 1200 durante um determinado tempo e em seguida colocava-se o eletrodo na célula com

solução eletrolítica. Aplicava-se então um potencial inicial catódico (situado na região de desprendimento de hidrogênio) e iniciava-se imediatamente uma varredura de potencial no sentido catódico → anódico a uma velocidade de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , até um potencial igual a 8,0 V. Quando esse potencial era atingido, fazia-se uma varredura inversa ao potencial inicial. O procedimento foi repetido até não ser mais verificada histerese entre os voltamogramas (cerca de 10 ciclos). Após o crescimento e estabilização dos filmes de óxido, as amostras eram submetidas a diferentes estudos de fotocorrente.

### **2.2.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

Os estudos por impedância foram feitos através do software Frequency Response Analyser (FRA - Schlumberger SI1255), utilizando-se a versão PowerSuite 2.12.1 interfaceado a um potenciostato PAR 273A. As ligas foram estudadas nas três soluções utilizadas nos estudos de fotocorrente. O sinal a.c., superposto ao potencial d.c., tinha uma amplitude de 10 mV (rms) e frequências variando de 100 kHz a 10 mHz. Os resultados foram analisados através de simulações com circuitos eletrônicos, utilizando-se o software ZSimpWin 3.00.

Os eletrodos eram polidos com lixa de granulação 600, e em seguida fazia-se uma voltametria de varredura linear de potenciais (VVLV) a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  para o crescimento do óxido, onde o potencial final ( $E_F$ ) era mantido até que o valor da corrente chegasse a um valor estacionário (30 min.). Este procedimento foi feito para as duas ligas analisadas, e para cada uma delas foram feitas várias voltametrias, com potenciais finais de crescimento diferentes.

### **2.2.8. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)**

Estudos de composição dos óxidos anódicos foram feitos por XPS para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,15 mol/L. Os óxidos anódicos formados sobre as ligas foram crescidos potenciodinamicamente a

diferentes potenciais finais de crescimento. O Equipamento utilizado foi um espectrômetro da Kratos Analytical, modelo XSAM HS, sob ultra-vácuo (na faixa de  $5 \times 10^{-9}$  Torr). Como fonte excitadora foi usada a radiação  $K\alpha$  do magnésio, com energia  $h\nu = 1253,6$  eV e potência de 195 W (emissão de 15 mA e voltagem de 13 kV).

### **2.2.9. Difratometria de raios X (DRX)**

Estudos por DRX foram feitos para os óxidos anódicos crescidos nas ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . O Equipamento utilizado foi RIGAKU ROTAFLEX, modelo RU200b. Os resultados foram analisados pelo software “MDI JADI 5.1 (SP1)”.

Os óxidos foram crescidos tanto a 8 V como a 50 V, por via potenciodinâmica e galvanostática ( $i = 1,52 \text{ mA cm}^{-2}$ ), respectivamente.

### **2.2.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Foram feitas caracterizações da superfície das ligas com e sem corrosão por MEV. O Equipamento utilizado foi o Digital Scanning Microscope Zeiss, modelo DSM 960.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS

Devido ao fato das ligas estudadas neste trabalho não serem industriais, ou seja, terem sido feitas como parte do trabalho de doutorado, tornou-se necessário fazer uma primeira caracterização para verificar a composição real, a homogeneidade e as microestruturas das mesmas, utilizando-se as técnicas de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido, espectrometria de energia dispersiva e metalografia.

##### 3.1.1. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES)

A composição real das ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr foi analisada utilizando-se a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido, ICP-AES. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.1. Analisando-se estes resultados, pode-se verificar que a porcentagem dos elementos de liga está próxima à nominal. Os desvios devem-se possivelmente a pequenas diferenças na homogeneidade das ligas e/ou a erros na digestão e diluição das amostras analisadas. Para a liga Ti-13Nb-13Zr, por ter a porcentagem nominal dos seus constituintes em massa, a comparação com os dados da Tabela 3.1 é direta, enquanto que para a liga Ti-50Zr deve-se fazer a conversão para porcentagem atômica. Considerando-se somente os elementos de liga majoritários (Ti e Zr) e calculando-se suas porcentagens atômicas para os elementos constituintes desta liga tem-se: 50,3 % de Ti e 49,7 % de Zr.

A presença dos principais contaminantes encontrados para Zr, Ti e Nb, que são Fe e Si (GREENWOOD, 1984; DANA, 1970), também foi analisada e verificou-se que em ambas as ligas foi encontrado Fe em pequenas quantidades.

Além disso, em análises anteriores pôde-se verificar que o cobre da plataforma utilizada para a fusão das ligas não contaminou nenhuma delas (OLIVEIRA, 2000).

TABELA 3.1: Análise de elementos por ICP-AES em Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr.

Elemento	Ti-13Zr-13Nb (mg/L)	Ti-50Zr (mg/L)
Fe	0,20	0,09
Si	< 0,01	< 0,01
Nb	12,89	-
Zr	12,05	61,73
Ti	Balanço	Balanço

O sinal “<” indica menor que o limite de detecção.

### 3.1.2. Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

Foram feitas análises de elementos por EDS sobre a superfície das ligas após polimento com lixa de granulação 600. Os resultados obtidos nas análises em diferentes pontos indicaram que a composição superficial é próxima à nominal para ambas as ligas (dentro do erro experimental), conforme mostrado nas Tabelas 3.2 e 3.3 e consistentes com os resultados encontrados nos estudos de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido apresentados no item 3.1.1.

TABELA 3.2: Análise de elementos para a liga Ti-50Zr.

Elemento	Porcentagem (% atômica)
Zr	49,95
Ti	50,05

TABELA 3.3: Análise de elementos para a liga Ti-13Nb-13Zr.

Elemento	Porcentagem (% atômica)
Ti	83,78
Zr	8,26
Nb	7,96

### 3.1.3. Metalografia

A metalografia é a parte da ciência metalúrgica que trata da constituição e estrutura dos metais e suas ligas através da observação por microscopia óptica. O microscópio metalográfico é um instrumento óptico com o qual se realiza a observação da superfície com ampliações de 25x a 2000x, obtendo-se macrografias (aumentos menores que 25x) e micrografias (aumentos maiores que 25x).

As estruturas de metais e ligas podem ser reveladas por exame macroscópico, obtendo-se informações macroestruturais como a natureza do material, homogeneidade, presença de impurezas, trincas entre outras. Além disso, por exame microscópico obtém-se informações microestruturais tais como grãos, fases e inclusões (PETZOW, 1978). Como por exemplo, pode-se citar CZARNOWSKA *et al.* (1999) que utilizaram a metalografia para estudar camadas de óxidos crescidas em ligas de Ti.

Como a metalografia é uma técnica mais prática do que teórica, é necessário cautela na preparação e análise das amostras metalográficas. Para a preparação das amostras, em primeiro lugar, deve-se escolher a seção a ser estudada, pois de acordo com ASM HANDBOOK 9 (1990) uma seção longitudinal é geralmente utilizada para examinar tamanho de grãos, recristalização, inclusões, entre outros, e uma seção transversal é usada para examinar defeitos, como por exemplo, trincas, porosidade e buracos. Depois de escolhida a seção a ser analisada, deve-se fazer o lixamento e polimento da superfície. Esta etapa é muito importante, pois é nela que alguns defeitos mecânicos provenientes do corte da seção desejada são minimizados, além de deixar a superfície a ser analisada plana, evitando assim problemas com o foco das imagens (KNECHTEL, 1976). Finalmente, deve ser feito o ataque com reagentes químicos adequados (PETZOW, 1978; ASM HANDBOOK 9, 1990), pois quando uma superfície polida é submetida a um ataque uniforme por um reagente, certas regiões reagem com mais intensidade que outras devido à diversidade de composição química ou de

estrutura cristalina. SCHANKULA (1994) utilizou esta técnica para analisar a presença de rachaduras, falhas e defeitos em amostras da liga Zr-2,5Nb retiradas de reatores nucleares. Por sua vez, KOBAYASHI *et al.* (1995) utilizaram a metalografia para estudar a microestrutura de ligas Ti-50Zr com diferentes composições e tratamentos térmicos.

Os resultados obtidos neste trabalho para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr, com e sem tratamento térmico, encontram-se nas Figs. 3.1 e 3.2, respectivamente. A análise dessas micrografias indica que as fusões foram eficientes, pois não foram verificados problemas de fusão, tais como bolhas, trincas ou metais não fundidos nas diferentes amostras estudadas.

Com relação às microestruturas, pode-se verificar uma heterogeneidade nos tamanhos de grãos para ambas as ligas brutas de fusão (Figs. 3.1 (a) e 3.2 (a)). Isto se deve principalmente ao resfriamento diferenciado sofrido pelas ligas após a fusão. Durante o resfriamento no forno a arco voltáico, a parte inferior da liga fica em contato com a base de cobre resfriada com água, enquanto que a parte superior fica em contato apenas com a atmosfera de argônio (pressão =  $10^{-3}$  atm). Um modo de resolver ou melhorar esta situação seria submeter estas ligas a um tratamento térmico. Nas Figs. 3.1 (b) e 3.2 (b) encontram-se os resultados obtidos para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente (TT). Comparando-se estes resultados com os obtidos para as ligas brutas de fusão (BF), pode-se verificar que houve um refinamento de grãos com os tratamentos térmicos a que foram submetidas as ligas, já que os grãos estão distribuídos com maior homogeneidade e menor tamanho médio. Isto, de acordo com CAMPOS-FILHO & DAVIES (1978), sugere que o desempenho destas peças fundidas será melhor, já que quanto menor for o tamanho médio dos grãos cristalinos que as constituem, melhor será seu desempenho, particularmente no que se refere às suas propriedades mecânicas.

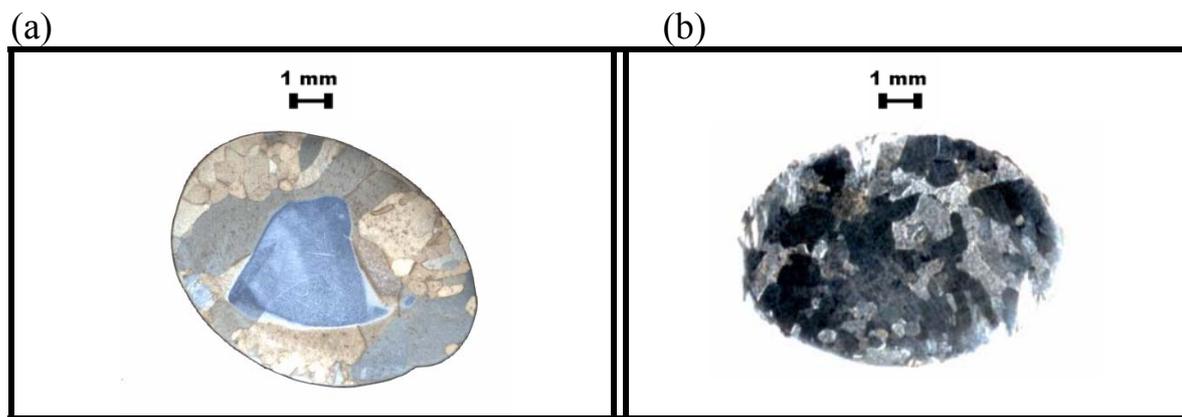


FIGURA 3.1: Micrografias de uma seção transversal da liga Ti-13Nb-13Zr: (a) bruta de fusão e (b) com tratamento térmico.

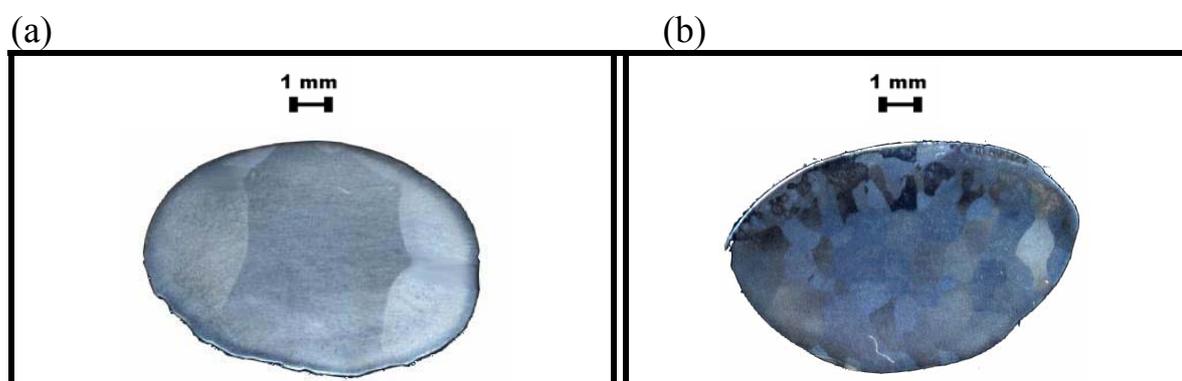


FIGURA 3.2: Micrografias de uma seção transversal da liga Ti-50Zr: (a) bruta de fusão e (b) com tratamento térmico.

## 3.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Através de diferentes técnicas eletroquímicas pôde-se obter várias informações a respeito dos materiais, tais como resistência ou não à corrosão, formação, estabilidade e dissolução de óxidos passivos, entre outras. KELLY *et al.* (1979), por exemplo, estudaram a dissolução e passivação anódica de titânio em meio ácido através de voltametria de varredura linear.

### 3.2.1. Potenciais de circuito aberto das ligas utilizadas

Um experimento típico para o estudo da estabilidade metálica consiste na medida de seus potenciais de circuito aberto,  $E_{ca}$  (BLACKWOOD & PETER, 1988). Através deste processo espontâneo pode-se conhecer e comparar a magnitude dos potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para sua

estabilização. MOGODA *et al.* (1992) e (1994) utilizaram esta técnica para estudar como um filme de  $ZrO_2$  crescido anodicamente se comporta em soluções de  $H_3PO_4$  com diferentes pHs e em soluções de  $H_2SO_4$  com diferentes aditivos ( $FeSO_4$ , HI e  $K_2CrO_4$ ), respectivamente.

A primeira análise eletroquímica realizada neste trabalho foi a medida dos potenciais de circuito aberto das ligas preparadas. Os resultados obtidos para todas as soluções eletrolíticas estudadas ( $Na_2SO_4$ , tampão fosfato, solução de Ringer, solução de PBS) apresentam um perfil semelhante, por isso, representando os resultados obtidos a Fig. 3.3 mostra a variação do potencial de circuito aberto das ligas em função do tempo na solução fisiológica de Ringer. Os resultados para os outros casos encontram-se no Apêndice I. Para todos os casos analisados, o potencial de circuito aberto, também conhecido como potencial livre de corrosão (CROW, 1994), varia lentamente para valores mais positivos, até chegar a um valor estacionário. Esta variação para valores mais positivos é um indicativo que a superfície metálica está sendo modificada por um filme de óxido do metal e também que ambas as ligas sofrem passivação espontânea nas soluções estudadas.

Analisando-se os resultados obtidos pode-se verificar que tanto a liga Ti-13Nb-13Zr como a liga Ti-50Zr, com e sem tratamento térmico, apresentam valores de potencial de circuito aberto próximos, dentro do erro experimental. Isto estaria indicando que as quatro amostras estudadas apresentam uma mesma tendência à formação de óxido espontâneo em suas superfícies, além de mostrar que o tratamento térmico não estaria modificando as características de proteção desses óxidos.

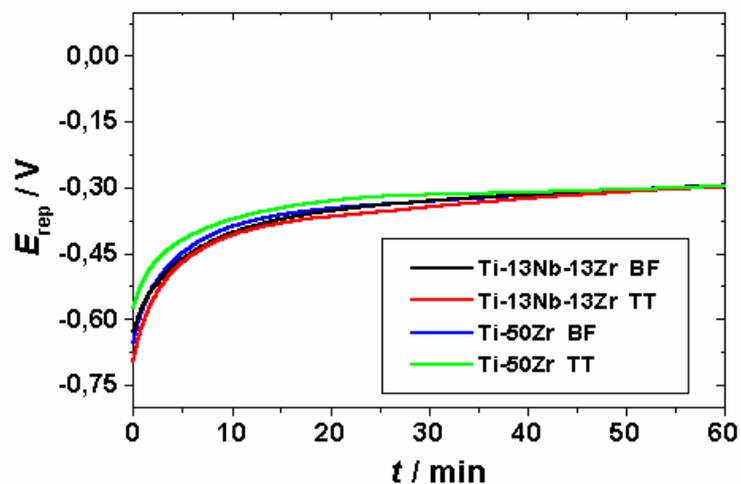


FIGURA 3.3: Variação do potencial de circuito aberto com o tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr brutas de fusão (BF) e com tratamento térmico (TT), em solução fisiológica de Ringer.

A partir desses resultados, pôde-se fazer uma comparação entre os potenciais obtidos para as ligas nas diferentes soluções estudadas (Fig. 3.4), sendo que os valores mais positivos são encontrados na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , enquanto que os mais negativos na solução de PBS. Este fato parece indicar que na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as ligas apresentam um filme de óxido espontâneo com melhores características protetoras que aqueles formados nas soluções de tampão fosfato, Ringer e PBS nesta ordem, respectivamente. Indica também que a presença de íons  $\text{Cl}^-$  no eletrólito de formação pode modificar as propriedades do filme de óxido.

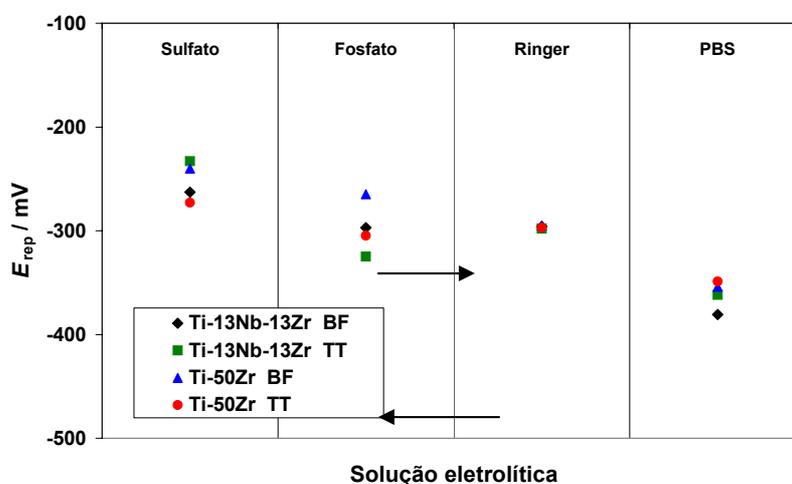


FIGURA 3.4: Potenciais de circuito aberto para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr brutas de fusão (BF) e com tratamento térmico (TT), em diferentes soluções eletrolíticas.

### 3.2.2. Voltametria cíclica

A técnica de voltametria, tanto cíclica como linear, é muito útil nos estudos do comportamento eletroquímico de um metal ou liga. Através dela, além de análises sobre a reprodutibilidade de um dado sistema, pode-se por exemplo, realizar estudos sobre a corrosão de um determinado material, razão pela qual tem sido utilizada por vários pesquisadores. Por exemplo, YU & SCULLY (1997), KHAN *et al.* (1996), KHAN *et al.* (1999a), KHAN *et al.* (1999b) e SCHMIDT *et al.* (1998) realizaram estudos em ligas biocompatíveis de Ti e Zr em soluções simulando o meio fisiológico; CASILLAS *et al.* (1994) estudaram a corrosão por pites em titânio em solução de KBr  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , ou ainda KAWASHIMA *et al.* (1997) a corrosão por pites em ligas Ni-Zr em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contendo íons cloreto.

Um voltamograma típico para metais válvula é apresentado por PIAZZA *et al.* (1998), Fig. 3.5, que corresponde a um voltamograma obtido para uma liga Al-Ti em solução de bifosfato de amônio  $0,1 \text{ M}$ , com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV/s}$ . Nesta figura, pode-se verificar que durante a varredura de corrente anódica encontram-se a região de formação e crescimento do óxido anódico, região passiva e não é verificada a transpassivação. Já na varredura inversa, a corrente cai rapidamente a valores próximos de zero e mantém-se assim até o final da varredura, sem evidenciar redução do óxido crescido anteriormente. A ausência da região transpassiva e da redução do óxido são características importantes dos metais válvula na maioria dos eletrólitos.

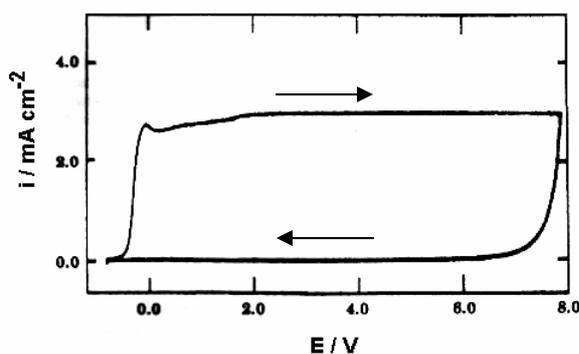


FIGURA 3.5: Voltametria cíclica para a liga Al-Ti em solução de bifosfato de amônio  $0,1 \text{ M}$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$  (PIAZZA *et al.*, 1998).

Entretanto, existem situações onde os metais válvula apresentam transpassivação, ou seja, o óxido crescido sobre a superfície do metal deixa de protegê-lo contra corrosão. Esta situação é caracterizada por um aumento na corrente, após a região passiva. Na Fig. 3.6 encontra-se um voltamograma ilustrando este caso para a liga Ti-50Zr, onde podem ser definidos alguns parâmetros de corrosão: o potencial de pite,  $E_P$  (potencial onde começa a corrosão por pites), o potencial de repassivação,  $E_R$  (potencial onde ocorre novamente a passivação, depois de ocorrer a corrosão por pites), a corrente de passivação,  $i_{pas}$  (corrente aproximadamente constante que define a região passiva). Nota-se também as regiões características da reação de desprendimento de hidrogênio (Ⓐ), de formação do óxido anódico (Ⓑ), de passivação (Ⓒ), e de corrosão por pite (Ⓓ). Pode-se verificar também que a corrente sofre um aumento brusco depois de um determinado potencial,  $E_P$ . Isto indica que para potenciais mais positivos que  $E_P$  o filme não protege mais o metal e a corrosão volta a ocorrer. Como a área superficial aumenta devido à corrosão localizada, a corrente na região onde está ocorrendo a corrosão é maior na varredura catódica, evidenciando um laço de corrente característico de corrosão por pites, fato este que foi estudado posteriormente por MEV (item 3.3). Estes voltamogramas são semelhantes aos obtidos por QUINTINO (1999) e GIANNETTI *et al.* (2003) para Zr em solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

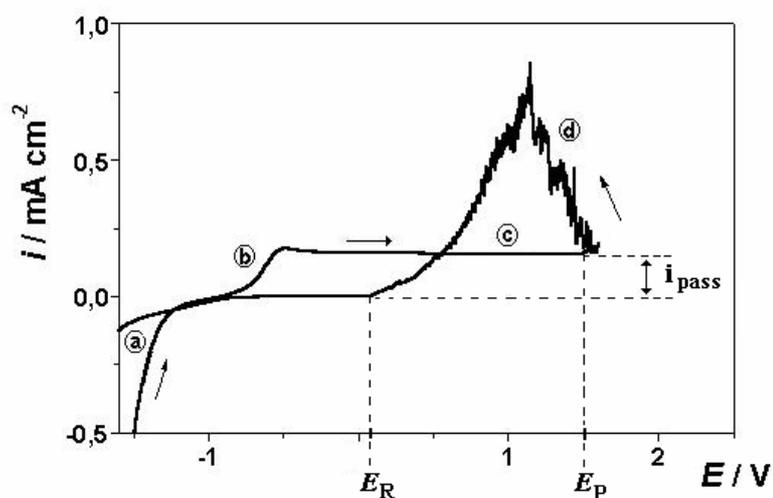


FIGURA 3.6: Voltamograma típico para os sistemas estudados, neste caso para a liga Ti-50Zr bruta de fusão, em solução de PBS a  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Nos resultados das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr apresentados nas Figs. 3.7 e 3.8 e no Apêndice II, pode-se verificar que para as duas soluções que não contém íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e tampão fosfato, os perfis voltamétricos indicam a formação de um filme passivante sobre a superfície das ligas, com posterior crescimento do mesmo, sem a ocorrência de transpassivação até o potencial final de crescimento ( $E_F$ ) igual a 8,0 V. Os perfis obtidos são típicos para os metais válvula, mas com predominância do comportamento encontrado para o Ti (MARINO *et al.* 2001b). Segundo MARINO *et al.* (2001b) o primeiro pico de oxidação e o pico correspondente de redução são relativos a óxidos não estequiométricos de Ti. Como os resultados são semelhantes para ambas as soluções, nas Figs. 3.7 e 3.8 encontram-se os resultados obtidos na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , enquanto que os voltamogramas obtidos na solução de tampão fosfato encontram-se no Apêndice II. Cabe ressaltar que todos os experimentos realizados nesta etapa do trabalho foram feitos em triplicata. Outro fato que pode ser notado nestes voltamogramas é que a corrente no estado passivo apresenta valores próximos para a liga Ti-13Nb-13Zr com e sem tratamento térmico e não apresenta diferença significativa para a liga Ti-50Zr. Isto indica que o tratamento térmico não estaria influenciando significativamente a proteção à corrosão das duas ligas.

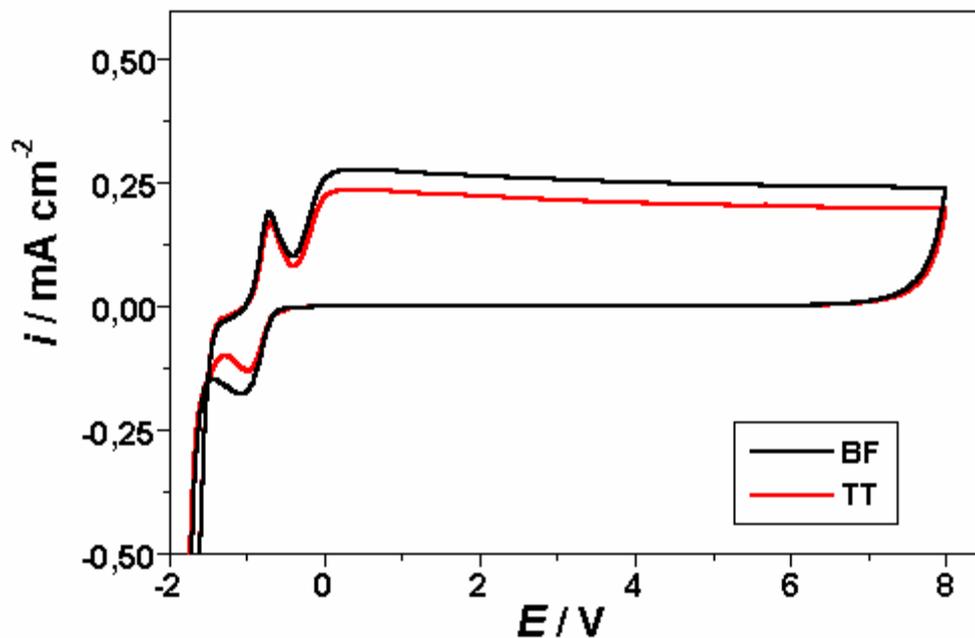


FIGURA 3.7: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão (BF) e tratada termicamente (TT), em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

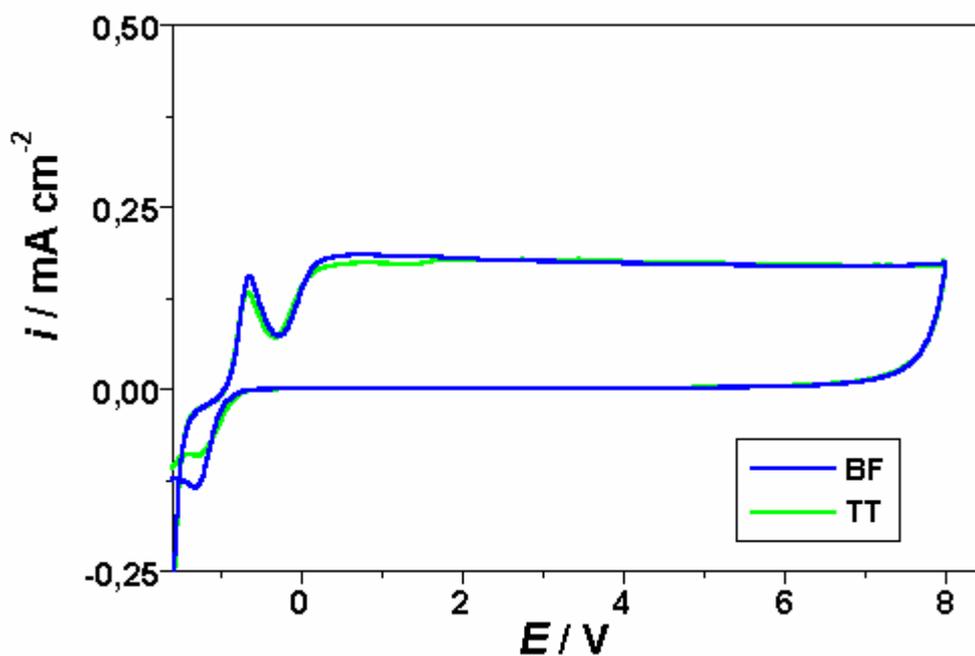


FIGURA 3.8: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-50Zr bruta de fusão (BF) e tratada termicamente (TT) e tratada termicamente, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Com o objetivo de se estudar a dependência dos valores de densidade de corrente com a velocidade de varredura foram feitas voltametrias  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Na Fig. 3.9 encontra-se uma representação gráfica dos valores da densidade de corrente passiva em função das diferentes velocidades. Observa-se que com o aumento da velocidade de varredura há um aumento linear da corrente passiva para ambas as ligas, e que não há diferença significativa entre elas. Pode-se assim, comparar este comportamento com o de outros metais passivados. Por exemplo, extrapolando-se para  $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$  obtêm-se  $i \cong 8 \mu\text{A cm}^{-2}$  para ambas as ligas, que é um valor próximo ao obtido por YU & SCULLY (1997) para a liga Ti-13Nb-13Zr,  $\sim 10 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

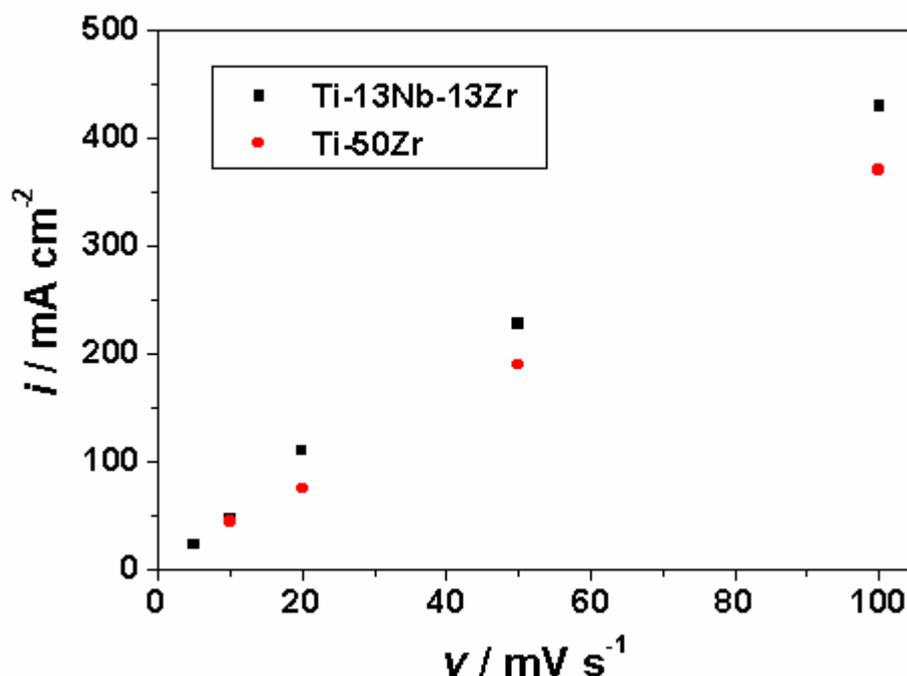


FIGURA 3.9: Corrente passiva vs velocidade de varredura durante a anodização das ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr tratadas termicamente, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

Em soluções sem íons cloreto os perfis voltamétricos são semelhantes para as duas ligas, enquanto que para as soluções contendo íons cloreto, soluções de Ringer e PBS, pode-se verificar dois perfis distintos. A liga Ti-13Nb-13Zr, tanto com ou sem tratamento térmico, não apresentou

transpassivação até potenciais de crescimento iguais a 8,0 V (Fig. 3.10). Isto estaria indicando que esta liga apresenta uma ótima resistência à corrosão. Resultados obtidos por YU & SCULLY (1997) mostram que esta liga não apresenta corrosão por pites até potencial igual a 22,8 V, em solução fisiológica de Ringer. Por outro lado, a liga Ti-50Zr apresentou corrosão já em potenciais menores que 2,0 V (Fig. 3.11), indicando uma menor proteção que a apresentada pela outra liga. Como os perfis  $i$  vs  $E$  são semelhantes em ambas as soluções (Ringer e PBS), os voltamogramas das duas ligas obtidos na solução de Ringer encontram-se no Apêndice II.

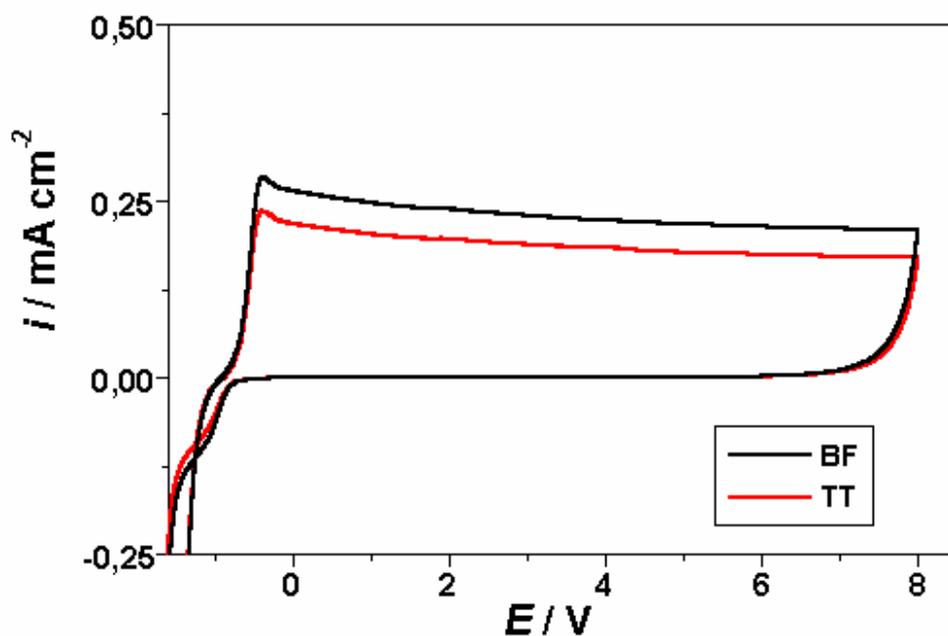


FIGURA 3.10: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de PBS.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

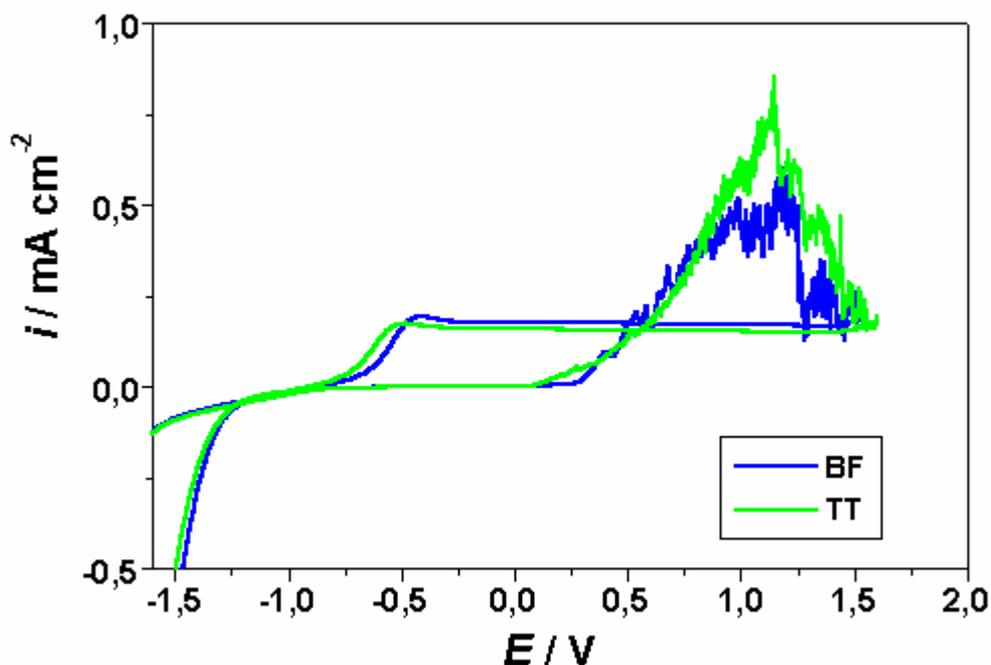


FIGURA 3.11: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-50Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de PBS.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para uma melhor visualização das diferenças entre os valores de  $E_P$ ,  $E_R$  e  $i_{\text{pas}}$  encontrados para os materiais estudados, os resultados obtidos a partir das curvas voltamétricas nos diferentes eletrólitos encontram-se nas Tabelas 3.4 e 3.5. A análise dos resultados mostra a importância da composição da solução eletrolítica durante o crescimento do óxido anódico, pois em solução de PBS os valores de  $E_P$  e  $E_R$  são maiores do que aqueles obtidos em solução de Ringer. Isto indica que o óxido crescido sobre a liga Ti-50Zr em solução de PBS apresenta uma melhor proteção contra a corrosão por pites, já que valores maiores de  $E_P$  indicam que a região de proteção (passivação) é maior. Os valores de  $i_{\text{pas}}$  são semelhantes aos obtidos nas soluções livres de  $\text{Cl}^-$  (ver Fig. 3.9), indicando que a presença ou não do íon  $\text{Cl}^-$  durante o crescimento do óxido não afeta significativamente este parâmetro. Nota-se, também, que o tratamento térmico não modificou significativamente a resistência à corrosão desta liga.

TABELA 3.4: Parâmetros obtidos a partir das curvas voltamétricas em solução de Ringer

Liga	$E_P / \text{mV}$	$E_R / \text{mV}$	$i_{\text{pas}} / \mu\text{A cm}^{-2}$
Ti-50Zr – BF	780	240	172
Ti-50Zr – TT	825	135	206
Ti-13Nb-13Zr – BF	---	---	260
Ti-13Nb-13Zr – TT	---	---	197

TABELA 3.5: Parâmetros obtidos a partir das curvas voltamétricas em solução de PBS.

Liga	$E_P / \text{mV}$	$E_R / \text{mV}$	$i_{\text{pas}} / \mu\text{A cm}^{-2}$
Ti-50Zr – BF	1430	1010	169
Ti-50Zr – TT	1445	764	152
Ti-13Nb-13Zr – BF	---	---	210
Ti-13Nb-13Zr – TT	---	---	170

A variação da velocidade de varredura pode ocasionar mudanças nas velocidades de formação e crescimento dos óxidos, migração de íons no interior do óxido, etc., modificando a resistência à corrosão de um metal. Por isto, com o objetivo de complementar os estudos de resistência à corrosão foram feitas, para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução contendo íons  $\text{Cl}^-$ , voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ). Os resultados obtidos (Fig. 3.12) mostram um perfil  $i$  vs  $E$  semelhante em todas as velocidades e que o valor da corrente passiva diminui com a diminuição da velocidade. Pode-se notar também que em nenhum caso houve corrosão por pites, indicando que a liga Ti-13Nb-13Zr apresenta boa resistência à corrosão em todas as velocidades estudadas.

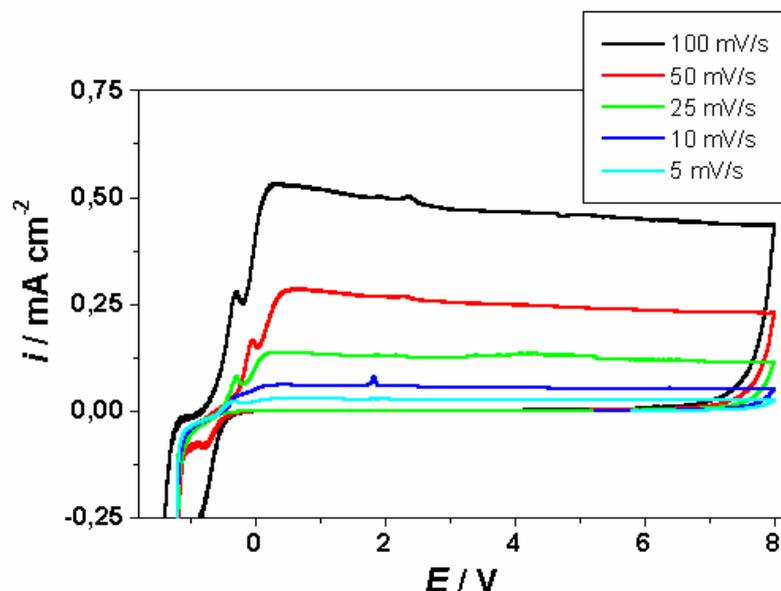


FIGURA 3.12: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente, em solução de Ringer, com diferentes velocidades de varredura.

### 3.2.3. Estudos da estabilidade dos óxidos crescidos anodicamente a vários $E_F$ , em diferentes eletrólitos

Tendo-se em mãos alguns dos parâmetros eletroquímicos dos sistemas sob análise, foram feitos estudos da estabilidade dos óxidos crescidos anodicamente sobre as duas ligas estudadas, ambas com e sem tratamento térmico. Os estudos foram feitos nas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tampão fosfato, Ringer e PBS, para verificar possíveis diferenças nas propriedades dos filmes crescidos nas diferentes soluções. As propriedades dos filmes de óxidos dependem não só da composição da solução (SALOT *et al.*, 1996), como também da temperatura e da velocidade de crescimento (BLACKWOOD & PETER, 1989). Os estudos realizados seguiram o método descrito no item 2.2.3. e os perfis obtidos encontram-se no Apêndice III.

Exemplificando para um dos casos, os resultados de estabilidade do óxido, na Fig. 3.13 (a) encontram-se as curvas de formação e de reconstrução do óxido sobre a liga Ti-13Nb-13Zr (tratada termicamente) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 25 °C com  $E_F = 8,0$  V, e na Fig. 3.13 (b) encontra-se o perfil cronoamperométrico obtido para este mesmo sistema após a formação do filme.

Analisando-se este perfil, pode-se verificar que o valor da corrente cai rapidamente no início e mais lentamente após um certo tempo, até ficar estacionária. Atribui-se essa variação lenta e contínua da corrente passiva ao envelhecimento do filme de óxido anódico, com possível desidratação e rearranjos estruturais devido à presença do campo elétrico. Este envelhecimento aumenta a resistência à corrosão e pode tornar o filme mais compacto (MARINO, 1997).

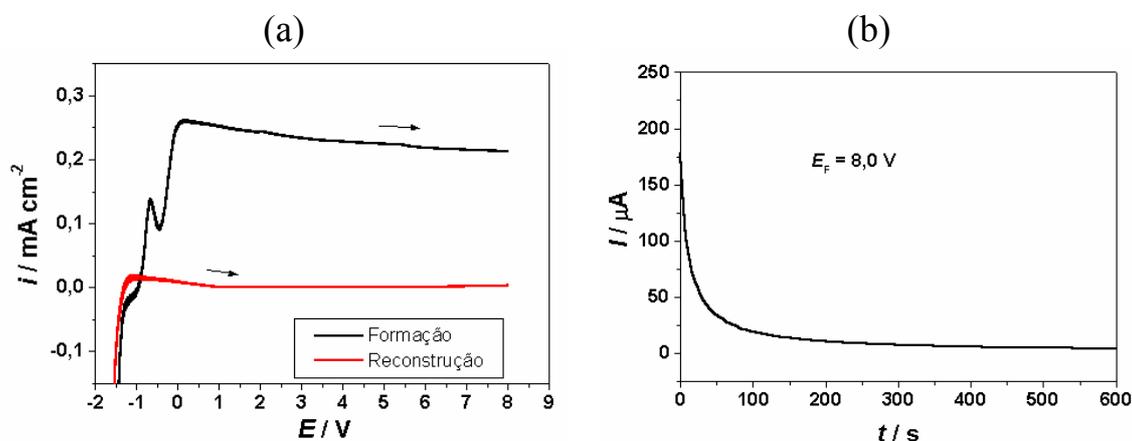


FIGURA 3.13: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido e (b) curva cronoamperométrica sobre Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  com  $E_F = 8,0 \text{ V}$ .

Após o crescimento e envelhecido do óxido, o circuito era aberto e assim estudava-se a sua estabilidade através do processo de dissolução espontânea. A medida de potenciais de circuito aberto,  $E_{ca}$ , é um experimento típico para o estudo da estabilidade de óxidos. A Fig. 3.14 mostra a curva de variação do potencial de circuito aberto obtida para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após o envelhecimento. No início, o potencial decresce rapidamente para valores mais negativos e a seguir diminui lentamente com o tempo, até atingir um valor constante. Segundo EL-TAIB HEAKAL *et al.* (1987), esta queda de potencial deve-se à dissolução do filme de óxido formado.

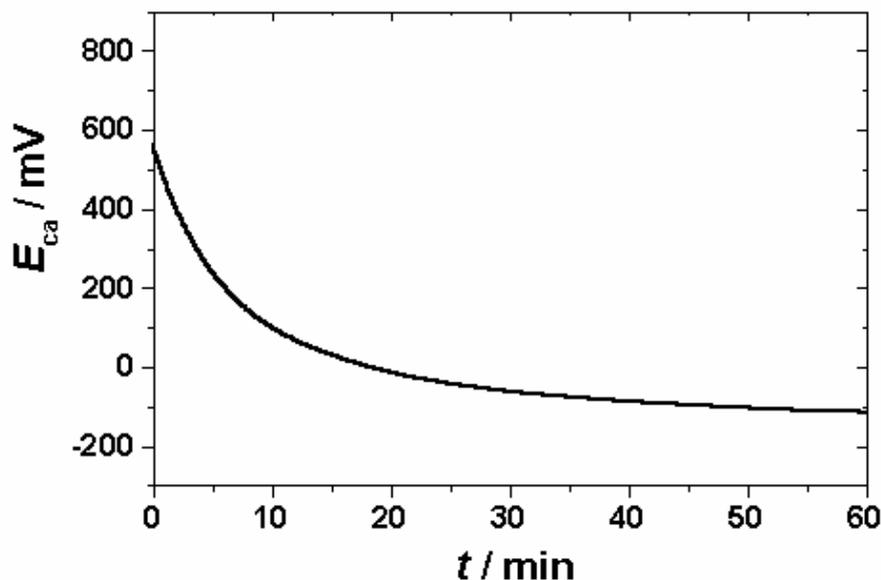


FIGURA 3.14: Perfil do potencial de circuito aberto em função do tempo para Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , após envelhecimento do óxido a  $E_F = 8,0\text{ V}$ .

Feitos estes estudos, pôde-se definir e analisar outros parâmetros, entre eles os valores do potencial de circuito aberto para o sistema óxido anódico / solução, cargas de formação e taxas de reconstrução dos óxidos.

### a) Potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) para as ligas / óxidos anódicos

Todos os resultados obtidos encontram-se no Apêndice IV, enquanto que na Fig. 3.15 são apresentadas as curvas de variação do potencial de circuito aberto para os óxidos anódicos crescidos sobre a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Esta Figura mostra que quanto maior o potencial de crescimento do óxido, maior é o potencial de circuito aberto. Este resultado é semelhante ao obtido por ABD EL-MOTAAL (1994), que estudou eletroquimicamente diferenças entre um filme de óxido crescido sobre zircônio em soluções de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Isso se deve ao fato que quanto maior é o potencial de crescimento, mais espesso o filme de óxido pode estar, favorecendo a passivação do metal e, segundo EL-TAIB HEAKAL *et al.* (1987), quanto mais positivo for o potencial de circuito aberto mais nobre é o filme formado, pois há mais rearranjos estruturais tornando o filme de óxido

mais protetor contra a corrosão. Como os melhores resultados foram encontrados para  $E_F = 8,0$  V, as análises posteriores serão feitas neste potencial.

Uma comparação importante que pode ser feita utilizando esta técnica é a análise da influência do tratamento térmico das ligas na estabilidade do filme de óxido anódico crescido sobre as mesmas. Nos resultados apresentados nas Figs. 3.16 e 3.17 para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr respectivamente, pode-se verificar que o tratamento térmico não afetou os valores de  $E_{ca}$  para ambas as ligas.

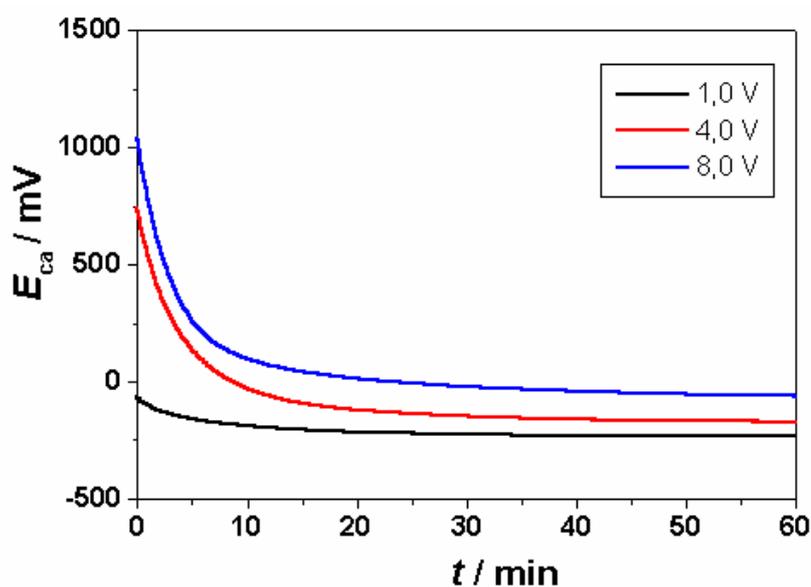


FIGURA 3.15: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento do óxido crescido a diferentes  $E_F$ .

Comparando-se agora  $E_{ca}$  para óxidos crescidos a  $E_F = 8,0$  V em diferentes soluções eletrolíticas, pode-se verificar que os óxidos formados em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresentam um potencial ligeiramente mais positivo que os formados em tampão fosfato (Fig. 3.18), indicando que o óxido formado na presença de íons fosfato apresenta uma menor proteção que os formados na presença de íons sulfato. Por outro lado, para as soluções contendo íons cloretos (Fig. 3.19) a presença ou não de fosfato não foi importante, pois não foi verificada diferença significativa entre os  $E_{ca}$  nas soluções de Ringer e PBS, indicando que a presença ou ausência de um íon mais agressivo, como o cloreto,

é mais importante para a estabilidade do óxido que a presença de outros íons tais como de fosfato.

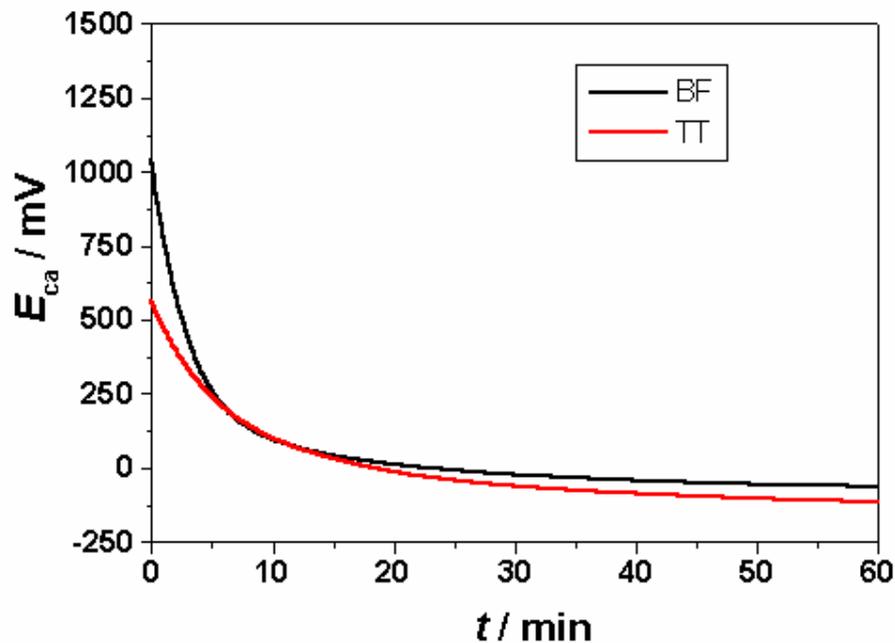


FIGURA 3.16: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão e com tratamento térmico, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento do óxido crescido a  $E_F = 8,0$  V.

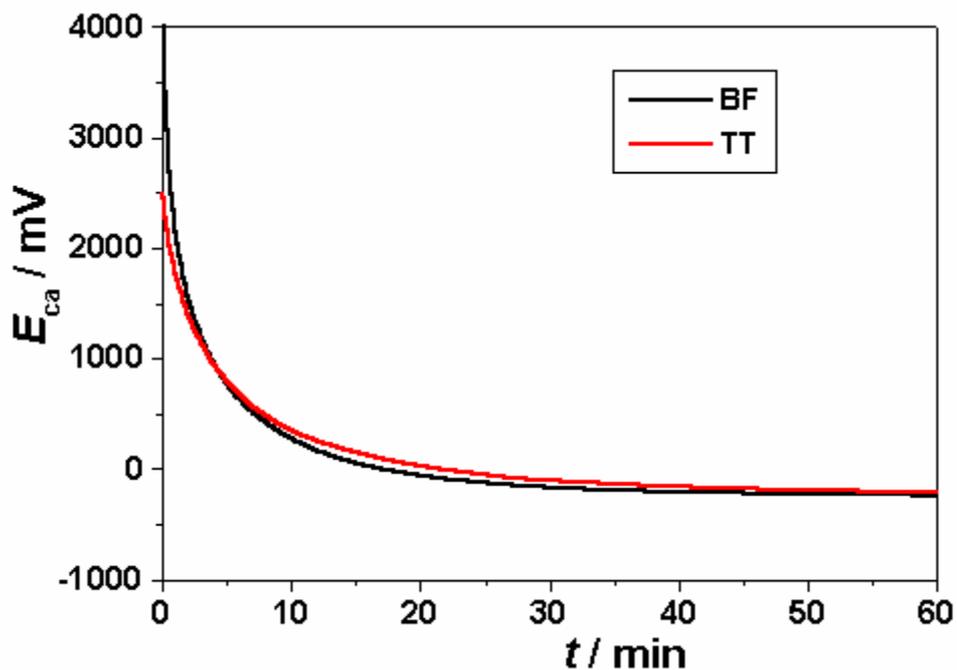


FIGURA 3.17: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-50Zr bruta de fusão e com tratamento térmico, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento do óxido crescido a  $E_F = 8,0$  V.

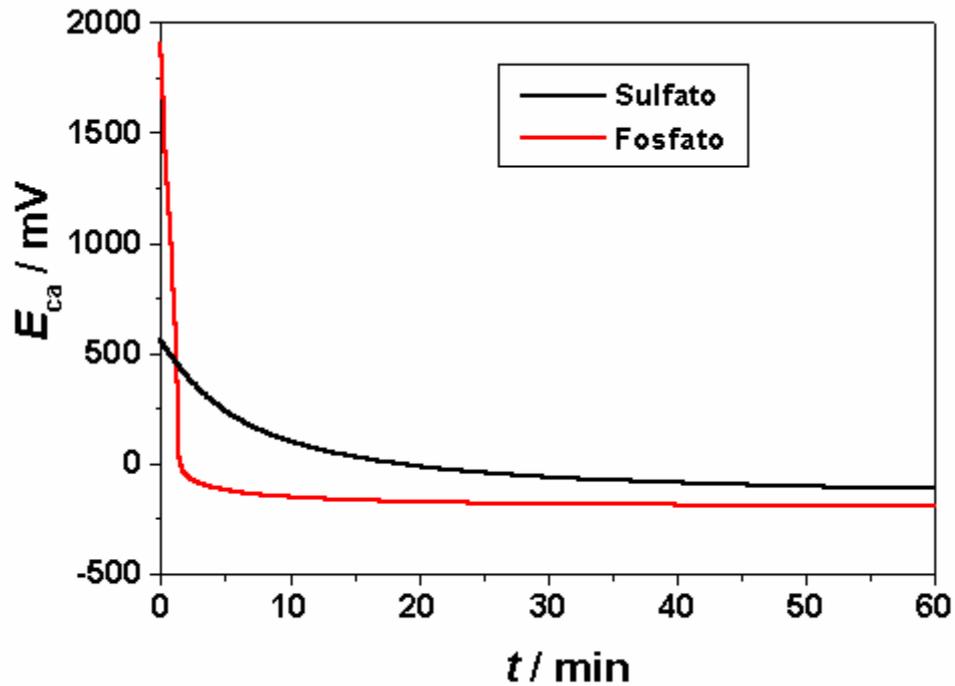


FIGURA 3.18: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr com tratamento térmico, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e tampão fosfato, após envelhecimento do óxido crescido a  $E_F = 8,0$  V.

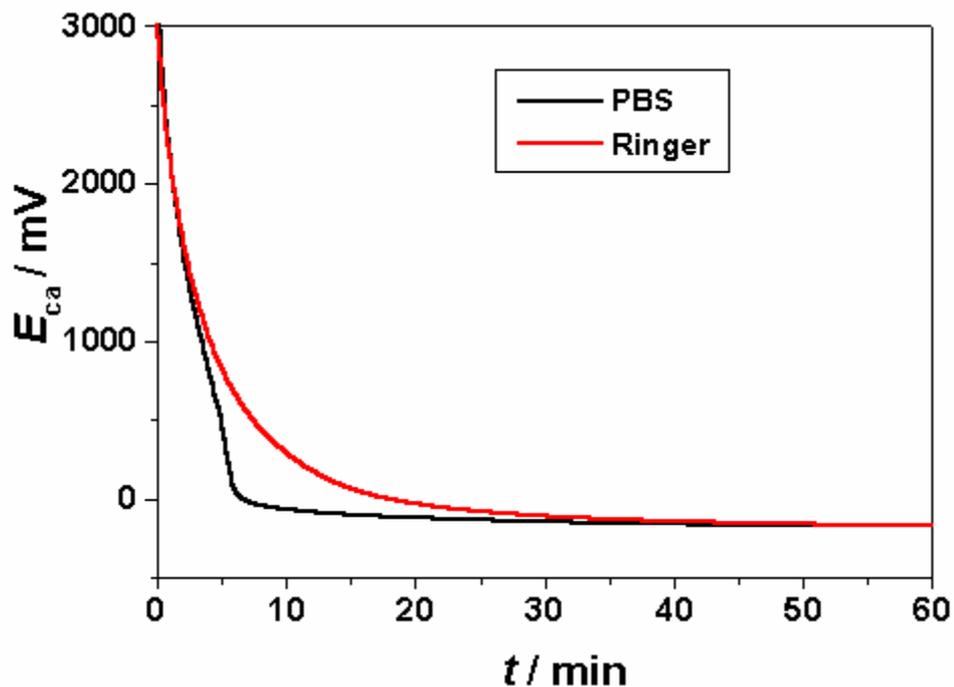


FIGURA 3.19: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr com tratamento térmico, em solução de Ringer e PBS, após envelhecimento do óxido crescido a  $E_F = 8,0$  V.

Por fim, pôde-se fazer comparações entre as duas ligas. Para tal foram escolhidas as ligas com tratamento térmico e em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Na Fig. 3.20 estão representados os valores de  $E_{ca}$  para as duas ligas e para diferentes  $E_F$ . Apesar de uma pequena dispersão dos pontos a  $E_F = 4,0$  V, é nítido o resultado obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr, ou seja,  $E_{ca}$  mais positivo que para a outra liga, indicando que o filme de óxido crescido sobre sua superfície é o que possui melhores características de proteção dos filmes em estudo.

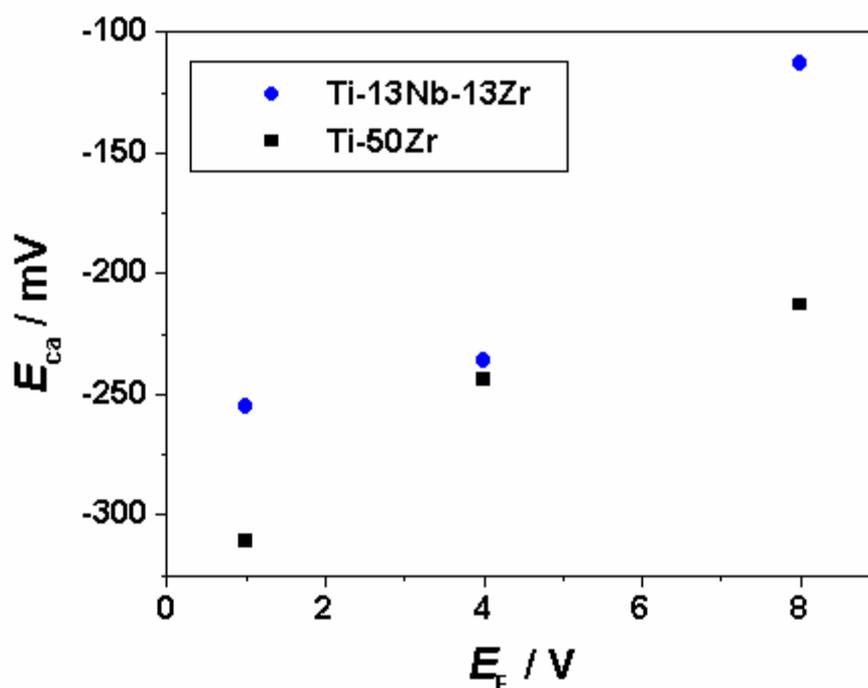


FIGURA 3.20: Potenciais de circuito aberto para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr (com tratamento térmico) recobertas com óxidos crescidos a vários  $E_F$ , em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## b) Cargas de formação e taxas de reconstrução

Conhecendo-se os perfis voltamétricos para a formação e reconstrução dos óxidos, é possível, medindo-se as áreas sob essas curvas, analisar a magnitude destes processos por meio das cargas envolvidas nos

mesmos. Na Fig. 3.21 nota-se que com o aumento do potencial de crescimento obtém-se uma carga de formação maior. Como a carga está diretamente relacionada à espessura do óxido pela lei de Faraday ( $Q$  é proporcional à quantidade de elétrons transferidos) é correto supor que a potenciais mais elevados o óxido está mais espesso, desde que sua dissolução no meio seja mínima. Pode-se verificar também que a taxa de anodização da liga Ti-13Nb-13Zr ( $6,7 \text{ mC V}^{-1}$ ) é maior do que a da liga Ti-50Zr ( $4,5 \text{ mC V}^{-1}$ ).

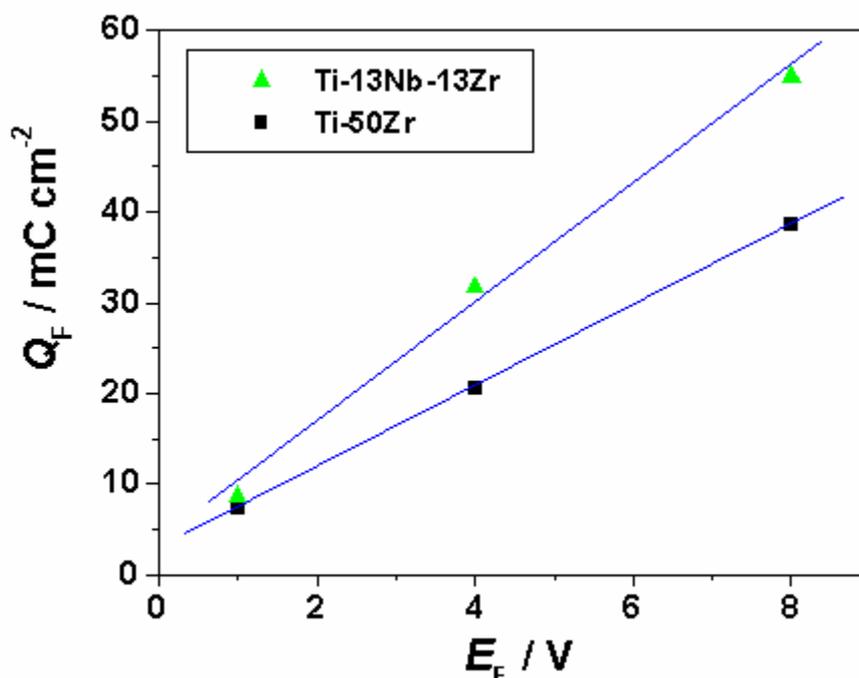


FIGURA 3.21: Cargas de formação,  $Q_F$ , do óxido crescido sobre Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Através da razão entre a carga de reconstrução e a carga de formação do filme de óxido, denominada taxa de reconstrução, TR%, pode-se analisar a estabilidade de um determinado filme, verificando se houve (e quanto) dissolução deste filme. A Fig. 3.22 mostra que o óxido crescido na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresenta taxas de reconstrução ( $\text{TR}\% = (Q_{\text{rec.}} / Q_{\text{total}}) \times 100$ ) menores que para a solução de tampão fosfato. Estes resultados indicam que os filmes crescidos em solução de sulfato apresentam os melhores resultados de estabilidade, confirmando os resultados obtidos nos estudos de  $E_{\text{ca}}$ .

Na Fig. 3.23 pode-se comparar os valores das taxas de reconstrução entre a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão e tratada termicamente. Os resultados indicam pouca diferença entre a liga tratada e não tratada, o que também está de acordo com os resultados obtidos de  $E_{ca}$ .

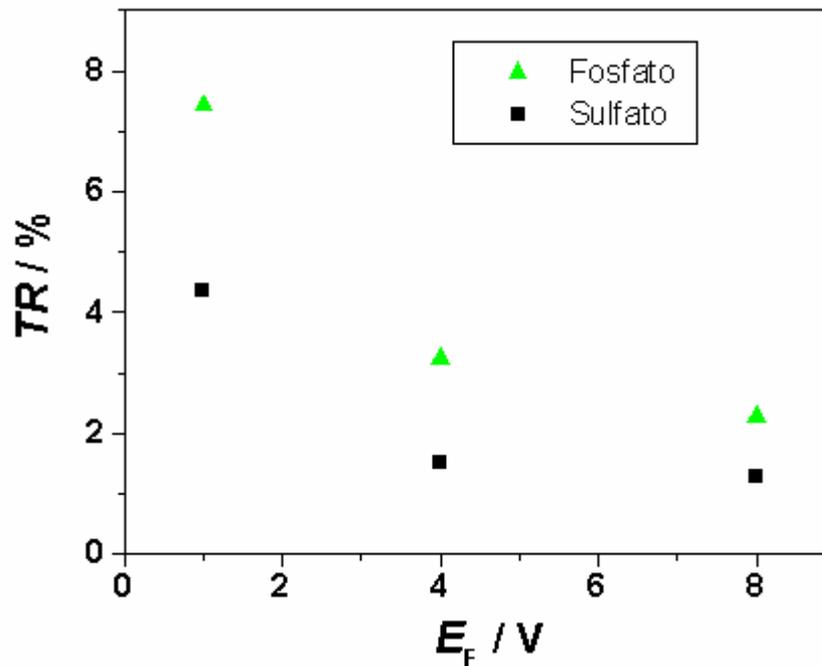


FIGURA 3.22: Taxas de reconstrução para Ti-13Nb-13Zr com tratamento térmico em diferentes soluções eletrolíticas.

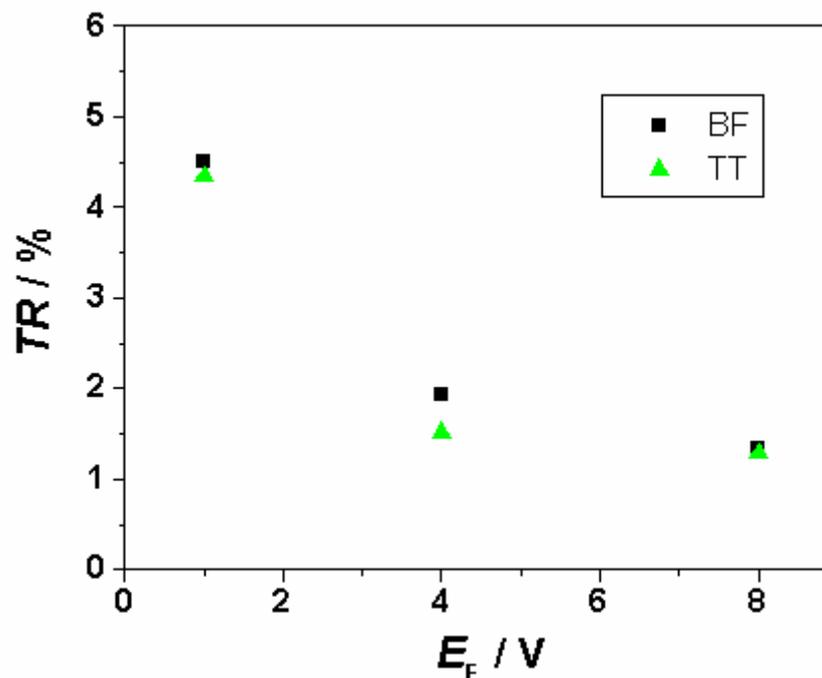


FIGURA 3.23: Taxas de reconstrução para Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão e com tratamento térmico, com óxidos crescidos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Por fim, na Fig. 3.24 encontram-se os valores de  $TR\%$  para as ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr, evidenciando dois comportamentos distintos: um apresentado pela liga Ti-13Nb-13Zr, com valores da taxa de reconstrução em torno de 6 % para  $E_F$  mais negativos e diminuindo em potenciais mais positivos, e outro pela liga Ti-50Zr, com pouca variação nos valores de  $TR\%$ , ficando sempre próximos a 1%. Pode-se verificar também que as duas ligas apresentam taxas de reconstrução baixas (próximas a 1%) para filmes de óxidos mais espessos, ou seja, crescidos a potenciais mais positivos, mostrando então a importância do potencial de crescimento na estabilidade do filme formado.

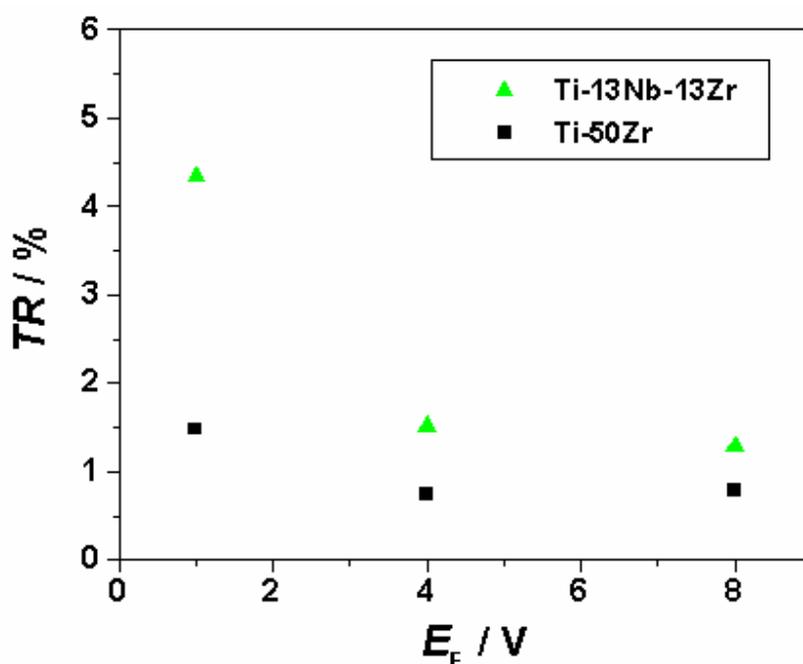


FIGURA 3.24: Taxas de reconstrução para Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr com tratamento térmico, com óxidos crescidos em solução de  $Na_2SO_4$ .

Com base nos vários resultados obtidos de potencial de circuito aberto e taxas de reconstrução, foram determinadas as soluções e ligas a serem utilizadas nos estudos posteriores. Como solução inerte, ou seja, sem a presença de íons  $Cl^-$ , foi escolhida a solução de  $Na_2SO_4$  porque os óxidos crescidos nesta solução apresentaram maiores  $E_{ca}$  e menores  $TR\%$ . Para as soluções contendo  $Cl^-$  (solução de Ringer e PBS) os valores de  $E_{ca}$  e  $TR\%$  foram semelhantes, mas a solução escolhida foi a de PBS por conter íons fosfato em sua composição, simulando assim melhor o meio fisiológico.

### 3.2.4. Estudos do comportamento eletroquímico das ligas pré-anodizadas em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Com o objetivo de verificar o quanto a presença dos íons  $\text{Cl}^-$  durante o crescimento dos filmes anódicos afeta suas propriedades passivantes, fez-se um estudo no qual os óxidos eram crescidos em um meio menos agressivo, e depois submetidos a testes na solução de PBS (com  $\text{Cl}^-$ ).

O eletrólito menos agressivo poderia ser, por exemplo, eletrólitos contendo ânions sulfato (KAWASHIMA, 1997) ou fosfato (FERDJANI, 1993), desde que nenhum deles tivesse cloreto. O eletrólito escolhido foi o sulfato, pois ele não é incorporado ao filme de óxido durante o processo de anodização (LLEWELYN, 1984a; LLEWELYN, 1984b), enquanto que o fosfato é incorporado (FERDJANI, 1993). Para estes experimentos, utilizou-se  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,15 mol  $\text{L}^{-1}$ .

O primeiro teste consistiu em crescer e envelhecer o óxido na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , com  $E_F = 8,0$  V e em seguida submetê-lo a voltametrias cíclicas na solução de PBS. Este estudo foi feito apenas para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, já que a liga Ti-13Nb-13Zr não aparentou sofrer corrosão por pites durante os experimentos de voltametria cíclica. Na Fig. 3.25 encontra-se a voltametria cíclica obtida em solução de PBS após o processo de crescimento / envelhecimento do óxido em solução não agressiva ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). O perfil voltamétrico indica que não houve corrosão por pites (aumento brusco da corrente), e que houve uma melhora expressiva na proteção contra a corrosão da liga Ti-50Zr, pois houve um aumento da região passiva (deslocamento do potencial de pite para valores mais positivos), com uma densidade de corrente média igual a 1,5  $\mu\text{A}$ . Para melhor comparação, na Fig. 3.26 encontram-se sobrepostas as voltametrias cíclicas feitas para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com e sem pré-passivação, onde torna-se evidente a diferença nas propriedades do óxido crescido em diferentes meios. Estes resultados mostram a importância da composição do eletrólito de formação nas propriedades dos filmes de óxido anódico, pois a presença ou não do íon cloreto durante a anodização as modifica, principalmente em relação à resistência à corrosão.

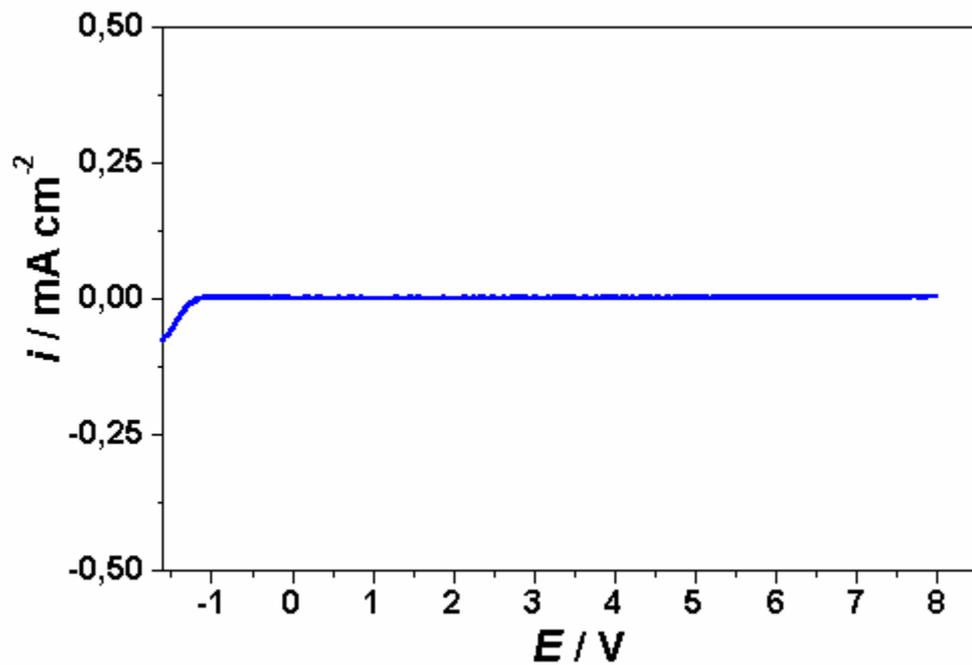


FIGURA 3.25: Voltametria cíclica obtida para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, em solução de PBS, sobre cuja superfície já havia óxido crescido e envelhecido em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

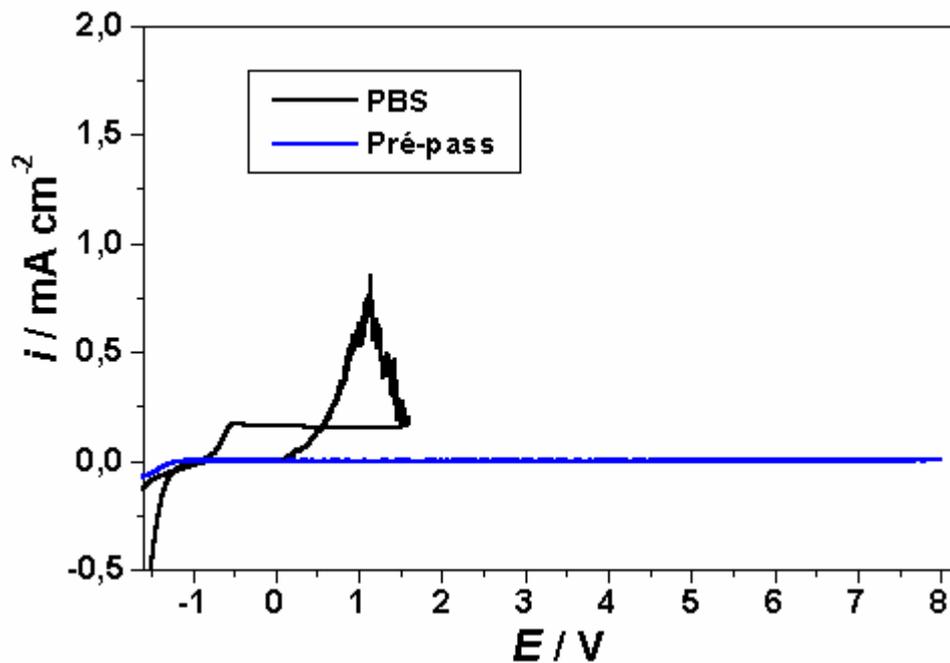


FIGURA 3.26: Voltametrias cíclicas obtidas em solução de PBS, para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com e sem pré-passivação.

Depois de definida a nova região passiva foram feitos estudos dos óxidos nessa região. Consistiam em crescer e envelhecer os óxidos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e logo em seguida, o eletrodo era colocado na solução de PBS, onde permanecia em circuito aberto até que o potencial ficasse constante, sendo então feita uma nova voltametria em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Com isto, foi possível analisar diferenças nas taxas de reconstrução desses óxidos.

Na Tabela 3.6 encontram-se os valores das taxas de reconstrução obtidos para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente com e sem óxidos pré-passivados. Esses dados mostram que ambas as ligas com óxido pré-passivado apresentam uma taxa de reconstrução muito baixa, próxima a 1%. Comparando-se estes valores com os obtidos anteriormente para o óxido crescido e envelhecido na solução de PBS, pode-se verificar que com a pré-anodização em solução de sulfato as taxas de reconstrução diminuíram, sendo mais expressiva a diferença para a liga Ti-50Zr.

TABELA 3.6: Taxa de reconstrução para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, com óxidos crescidos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $E_F = 8,0\text{V}$ ), deixados em circuito aberto em solução de PBS e com reconstrução feita novamente em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Material	TR % - Prepass	TR % - PBS
Ti-13Nb-13Zr	1,14	1,92
Ti-50Zr	1,35	4,6

### 3.2.5. Estudos galvanostáticos

Conhecendo-se as condições de estabilidade dos óxidos crescidos potenciodinamicamente sobre as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr, e definidas as melhores soluções eletrolíticas, foram realizados estudos sobre a estabilidade de óxidos mais espessos crescidos galvanostaticamente. Por este método é possível analisar, entre outros fatores, se há ruptura do óxido, em que potencial e tempo

esta ruptura ocorre, influência da composição do eletrólito, se há reações paralelas, etc..

Inicialmente, foram feitos crescimentos galvanostáticos dos óxidos nas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e PBS, para a caracterização dos sistemas. Os perfis cronopotenciométricos das Figs. 3.27 e 3.28 mostram um aumento linear do potencial com o tempo. Como a espessura é proporcional ao tempo, a diferença de potencial no filme aumenta linearmente com o aumento da espessura mantendo o campo elétrico constante e caracterizando, portanto, um crescimento de óxido pelo modelo de alto campo (KELLY, 1982). A maiores potenciais, pode-se notar em todos os casos apresentados oscilações do potencial com o tempo, que caracterizam as etapas de ruptura e reconstrução para que a espessura do óxido seja mantida constante. Para a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , foi feito um segundo crescimento imediatamente após o final do primeiro, com o intuito de analisar se o filme sofreria reconstrução após ruptura. Verificou-se que o segundo crescimento é muito rápido, com o potencial retornando a valores próximos ao do final do crescimento inicial em poucos segundos, indicando estabilidade dos filmes formados nas condições deste experimento.

Comparando-se os valores do potencial e do tempo de ruptura entre as duas soluções (Tabelas 3.7 e 3.8) pode-se verificar que para a solução de PBS os potenciais de ruptura são menores que os obtidos para a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Isto confirma os resultados potenciodinâmicos, onde foi constatado que a presença de cloreto na solução de crescimento do filme de óxido diminui consideravelmente a resistência do mesmo.

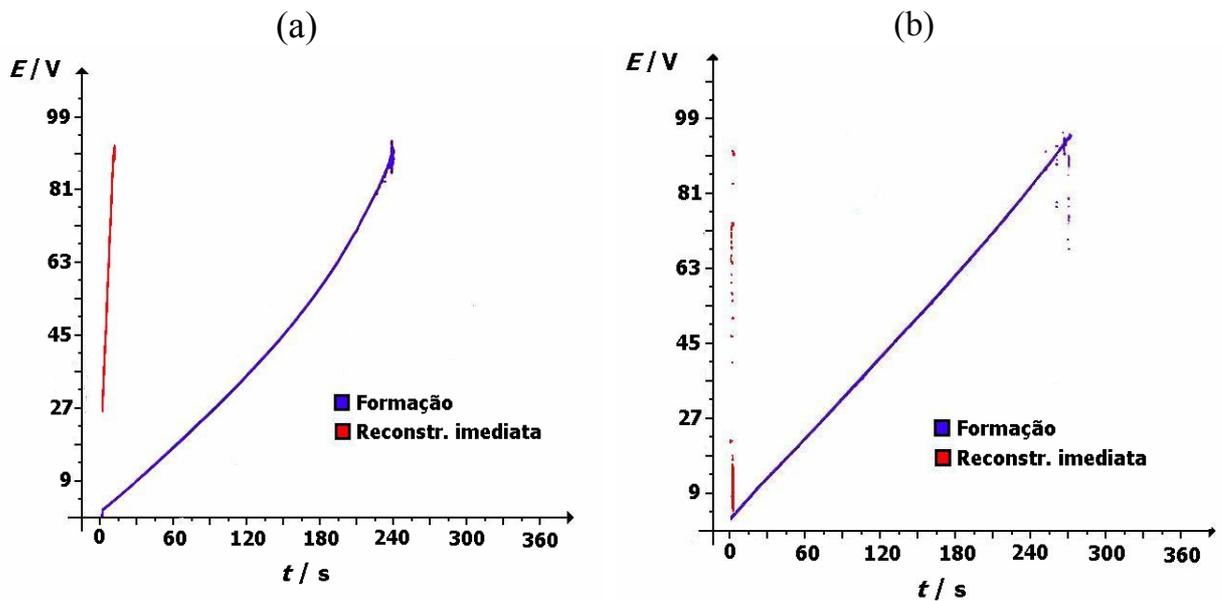


FIGURA 3.27: Curvas galvanostáticas obtidas em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $i = 1,52 \text{ mA cm}^{-2}$ , para as ligas (a) Ti-13Nb-13Zr e (b) Ti-50Zr, tratadas termicamente.

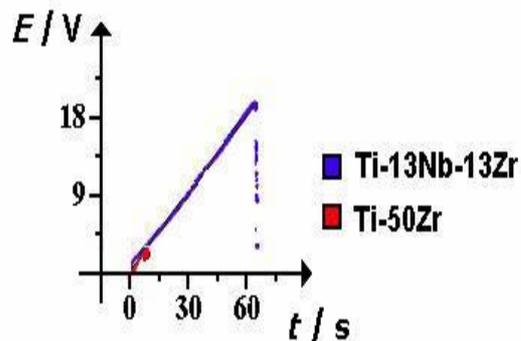


FIGURA 3.28: Curvas galvanostáticas obtidas em solução de PBS a  $i = 1,52 \text{ mA cm}^{-2}$ , para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente.

TABELA 3.7: Potencial e tempo de ruptura ( $1^{\circ}$  e  $2^{\circ}$  crescimentos) para os óxidos crescidos sobre as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Liga	$E_{\text{rup}} / \text{V}$	$t_{\text{rup}} / \text{s}$	$t_{\text{rup}} 2^{\text{a}} / \text{s}$
Ti-13Nb-13Zr	90	240	5
Ti-50Zr	95	270	2

TABELA 3.8: Potencial e tempo de ruptura para os óxidos crescidos sobre as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, em solução de PBS.

Liga	$E_{rup} / V$	$t_{rup} / s$
Ti-13Nb-13Zr	20	70
Ti-50Zr	2,5	7

Para todos os óxidos crescidos galvanostaticamente, procurou-se também analisar as taxas de reconstrução. Através do valor da densidade de corrente utilizada para todos os casos,  $1,52 \text{ mA cm}^{-2}$ , e dos respectivos valores de tempo (tabelas 3.7 e 3.8), pôde-se calcular o valor das cargas envolvidas tanto para a formação quanto para a reconstrução dos filmes. Estes cálculos foram feitos apenas para os filmes crescidos na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e os valores encontram-se na Tabela 3.9. Os valores da taxa de reconstrução são baixos, indicando que os filmes são estáveis nas condições do experimento.

TABELA 3.9: Cargas de formação, reconstrução e taxas de reconstrução de óxidos crescidos galvanostaticamente sobre as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente.

Liga	$Q_F / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_{RC} / \text{mC cm}^{-2}$	TR%
Ti-13Nb-13Zr	364,8	7,6	2,08
Ti-50Zr	410,4	3,04	0,74

Seguindo a mesma linha de raciocínio dos estudos potenciodinâmicos, após a caracterização inicial dos filmes foram feitos estudos de pré-passivação dos eletrodos na solução livre de íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e posterior análise em meios contendo cloreto.

O primeiro estudo consistiu em analisar possíveis mudanças nos potenciais de ruptura dos óxidos na solução de PBS, após crescimento prévio do filme em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  até um potencial igual a 90 V. Na Fig. 3.29 pode-se notar que ao contrário do esperado, não houve aumento dos potenciais de ruptura. Isto estaria indicando que para os filmes formados galvanostaticamente a composição do eletrólito é muito importante, pois mesmo com a pré-passivação

em eletrólito menos agressivo, a presença posterior dos íons  $\text{Cl}^-$  é crítica para a estabilidade dos filmes anódicos.

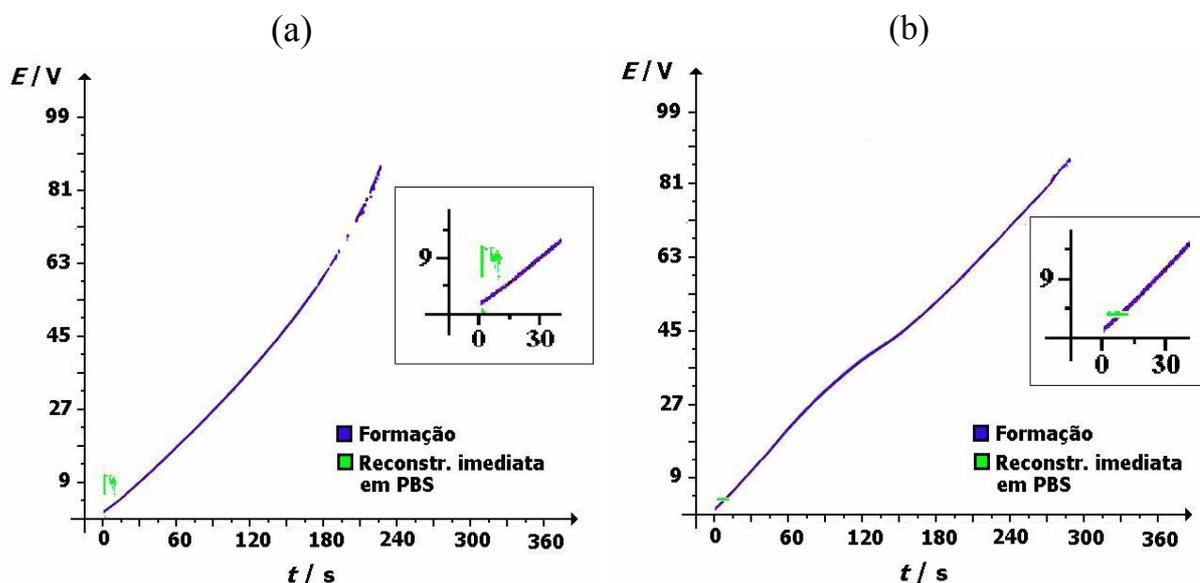


FIGURA 3.29: Curvas galvanostáticas obtidas para as ligas (a) Ti-13Nb-13Zr e (b) Ti-50Zr tratadas termicamente, com formação do óxido em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e reconstrução imediata em PBS.

Após a análise dos potenciais de ruptura, foi estudada a estabilidade dos filmes na solução de PBS, após pré-passivação em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nestes estudos, o óxido era crescido até 90 V em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , deixado por 1,5 h em circuito aberto na solução de PBS, em seguida era feito um novo crescimento na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Os resultados obtidos encontram-se na Fig. 3.30 e na Tabela 3.10. Pode-se constatar que o segundo crescimento não foi tão rápido quanto o feito apenas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  indicando que poderia estar havendo dissolução do filme em PBS. Isto foi confirmado com o cálculo das cargas envolvidas (Tab. 3.11), onde pode-se notar que as taxas de reconstrução para as duas ligas são consideravelmente maiores que para os filmes crescidos e reconstruídos apenas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Isto estaria confirmando que os filmes crescidos galvanostaticamente não são tão estáveis quanto os filmes crescidos potenciodinamicamente, onde as taxas de reconstrução eram da ordem de 1%.

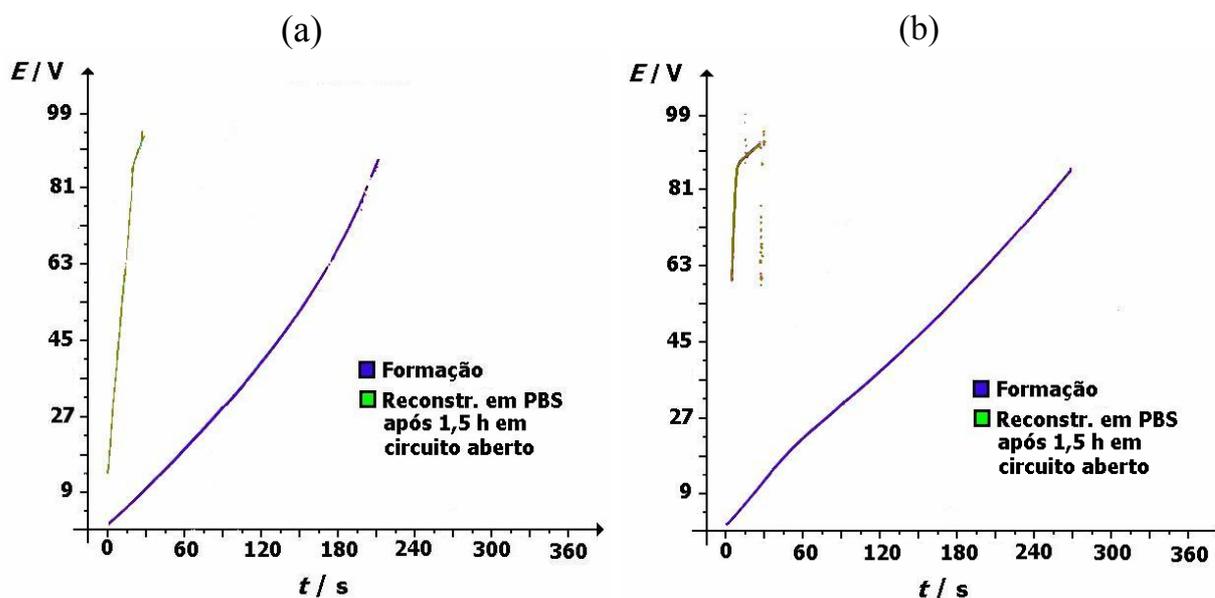


FIGURA 3.30: Curvas galvanostáticas obtidas para as ligas (a) Ti-13Nb-13Zr e (b) Ti-50Zr tratadas termicamente, com formação e reconstrução do óxido em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mas com reconstrução após 1,5 h em circuito aberto na solução de PBS.

TABELA 3.10: Potencial e tempo formação e de ruptura para os óxidos crescidos sobre as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e PBS respectivamente. A sigla ca refere-se ao experimento onde as ligas eram deixadas em circuito aberto na solução de PBS.

Liga	$E_F / \text{V}$	$t_{90\text{v}} / \text{s}$	$E_{\text{rup}}$ após ca PBS / V	$t_{90\text{v}}$ após pca PBS / V
Ti-13Nb-13Zr	90	225	95	30
Ti-50Zr	90	270	95	20

TABELA 3.11: Cargas de formação, reconstrução e taxa de reconstrução para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr tratadas termicamente, com óxidos crescidos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e deixados em circuito aberto em PBS.

Liga	$Q_F / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_{\text{RC}} / \text{mC cm}^{-2}$	TR%
Ti-13Nb-13Zr	342,0	45,6	13,33
Ti-50Zr	410,4	30,4	7,40

### 3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para se observar como estariam as superfícies das ligas após o crescimento de óxido anódico em diferentes soluções eletrolíticas, foram feitas análises por MEV das mesmas com óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8,0 V nas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,15 mol L<sup>-1</sup>, tampão fosfato pH=7 e solução de Ringer. Com estas análises também foi possível a comparação das superfícies entre as ligas com e sem tratamento térmico. As micrografias encontram-se nas Figuras de 3.31 a 3.42.

Comparando-se os óxidos crescidos na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para ambas as ligas (Figs 3.31 a 3.34), pode-se verificar que as superfícies são homogêneas, com a presença de produtos de corrosão com formas irregulares (erupções) na superfície, mas sem defeitos tais como rachaduras, pites, etc.. Entre as ligas com e sem tratamento térmico, pode-se verificar que há uma ligeira diminuição nas irregularidades das superfícies com o tratamento térmico. Resultados semelhantes foram obtidos para os óxidos crescidos utilizando-se como solução eletrolítica o tampão fosfato pH = 7, como pode ser visto nas Figs. de 3.35 a 3.38.

Nas Figs. de 3.39 a 3.42, relativas à solução de Ringer, pode-se verificar um resultado diverso dos anteriores. Observando-se as Figs. 3.39 e 3.40 pode-se verificar a presença de pites, e que estes se encontram distribuídos uniformemente por toda a superfície do eletrodo, semelhantemente aos resultados apresentados por ASAMI *et al.* (1993) para ligas Ni-Zr em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e por QUINTINO (1999) para zircônio em solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados sugerem que o tratamento térmico para esta liga estaria melhorando a resistência à corrosão, pois há uma diminuição do número e tamanho dos pites. No entanto, a liga Ti-13Nb-13Zr apresentou um resultado diferente da liga anterior, não sofrendo corrosão por pites até um potencial final de crescimento igual a 8 V (*vs* ECS). Isto estaria indicando uma resistência à corrosão maior

que a liga binária Ti-50Zr, confirmando os resultados obtidos nos estudos de voltametria cíclica, apresentados no item 3.2.2.

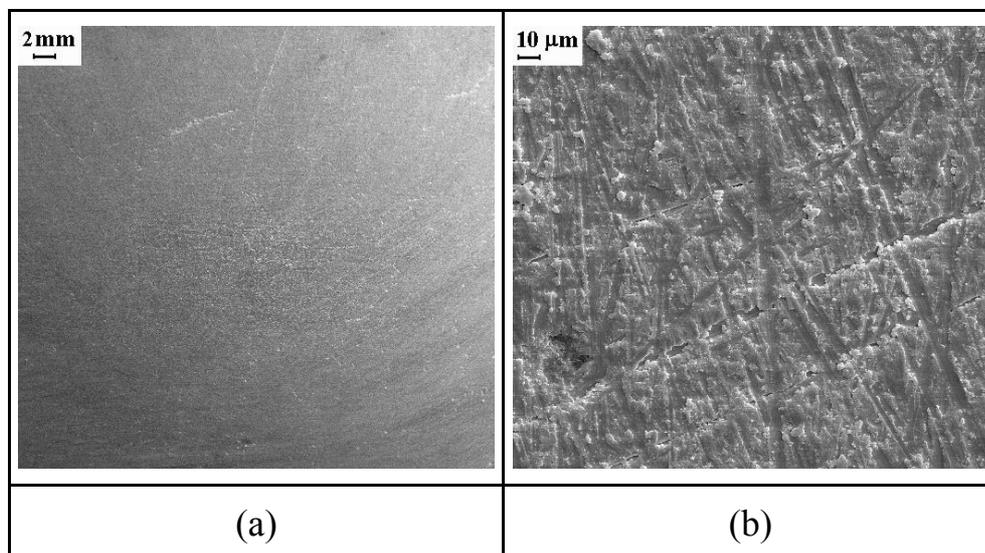


FIGURA 3.31: Micrografias para a liga Ti-50Zr bruta de fusão com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

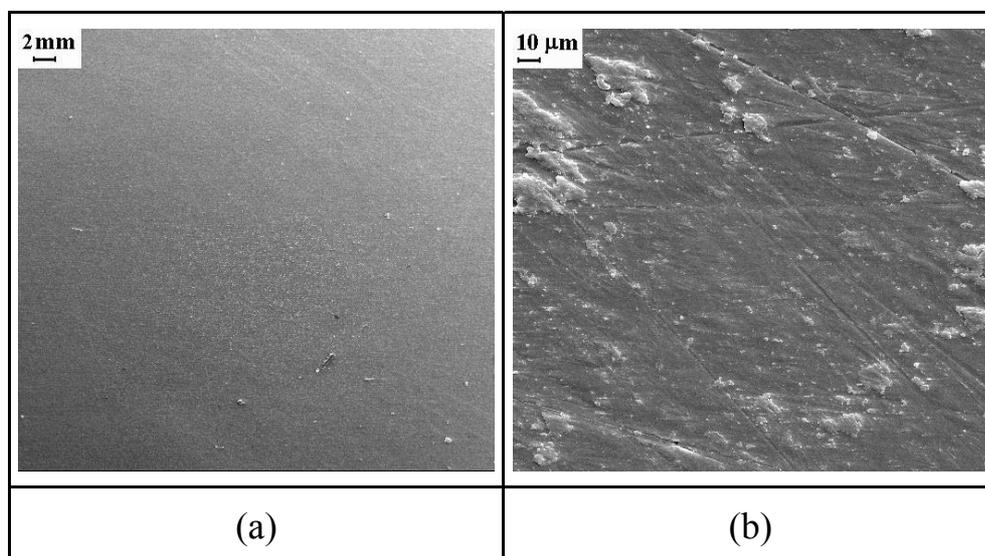


FIGURA 3.32: Micrografias para a liga Ti-50Zr tratada termicamente com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

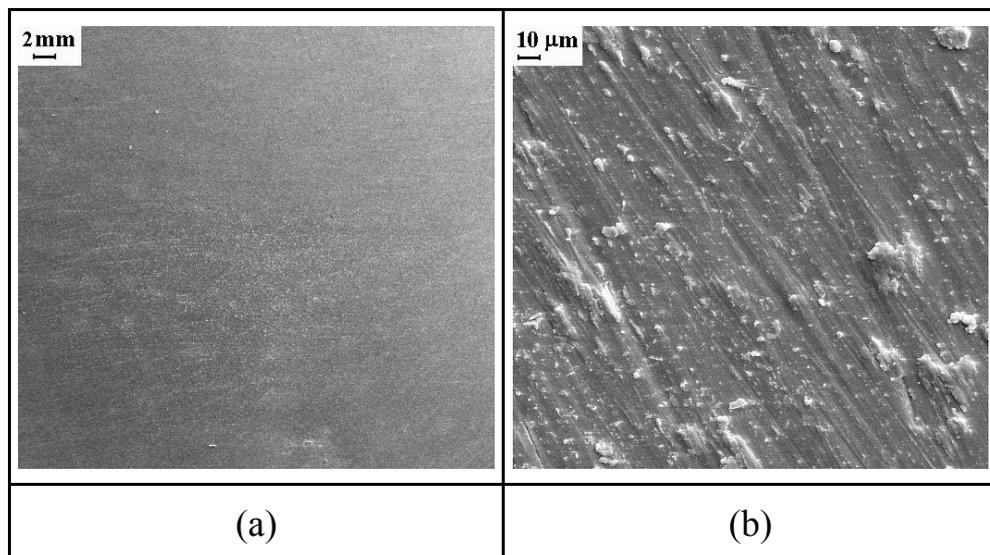


FIGURA 3.33: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

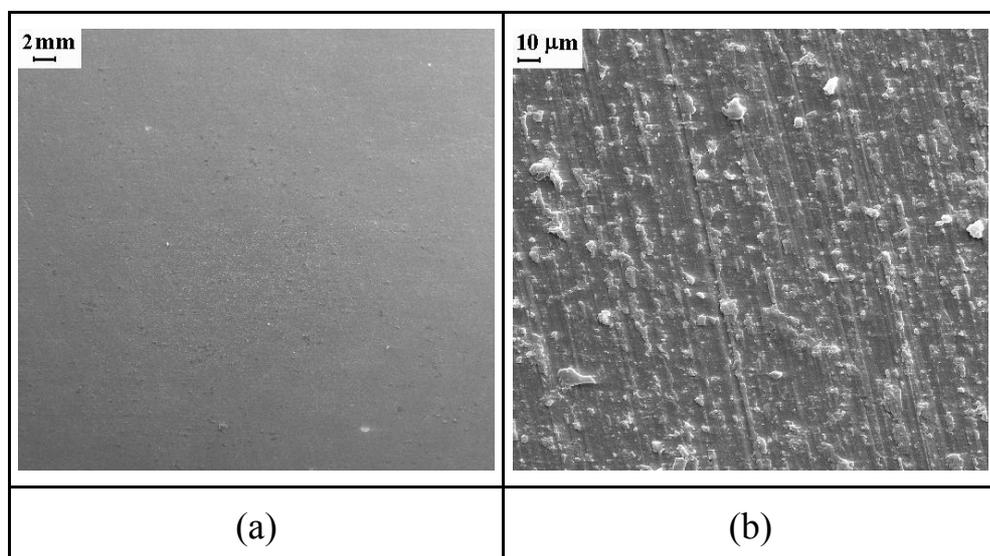


FIGURA 3.34: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

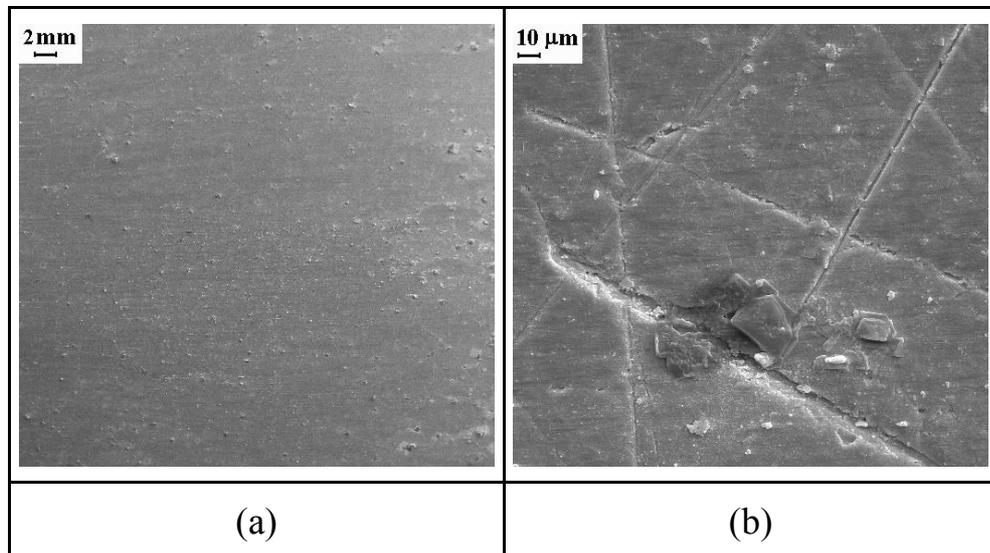


FIGURA 3.35: Micrografias para a liga Ti-50Zr bruta de

fusão com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em solução de tampão fosfato pH = 7. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

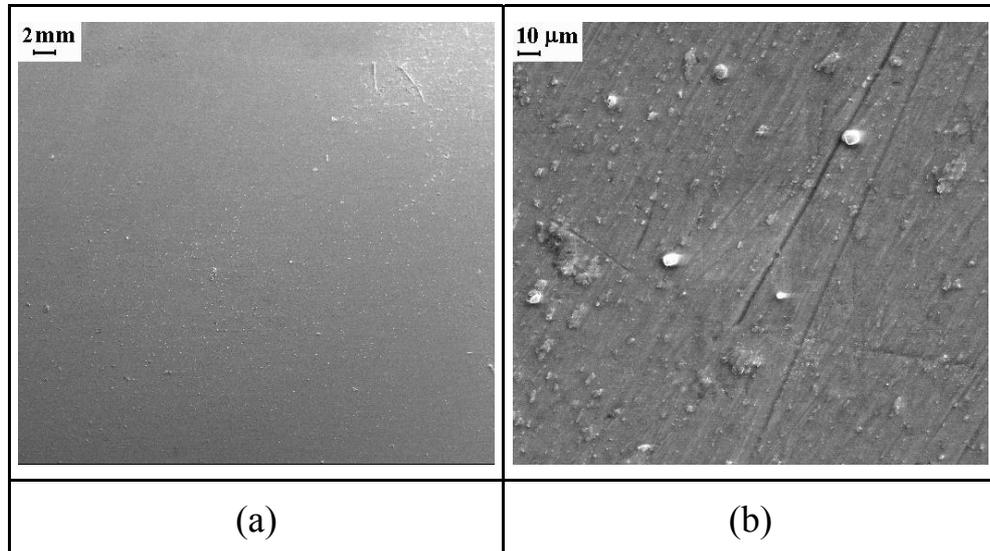


FIGURA 3.36: Micrografias para a liga Ti-50Zr tratada termicamente com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em solução de tampão fosfato pH = 7. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

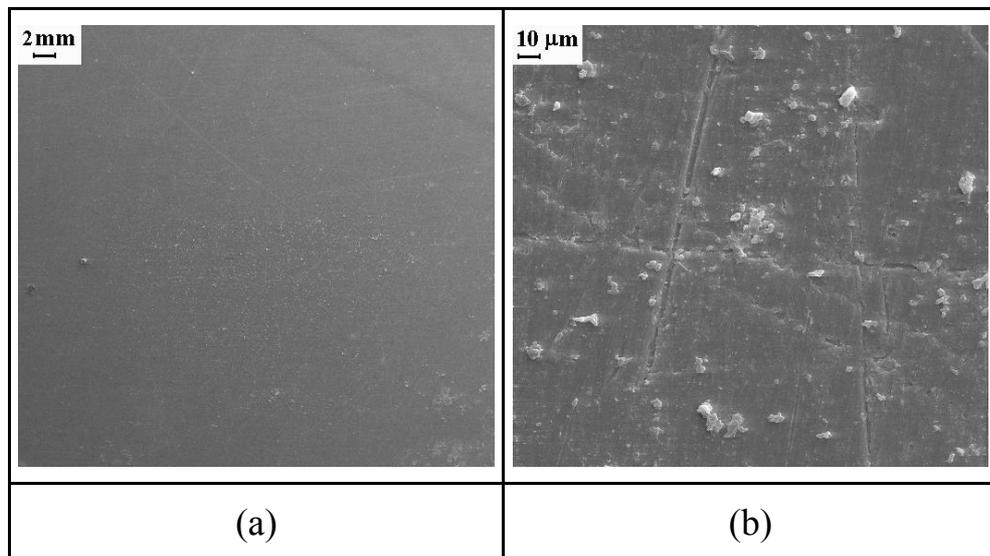


FIGURA 3.37: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em solução de tampão fosfato pH = 7. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

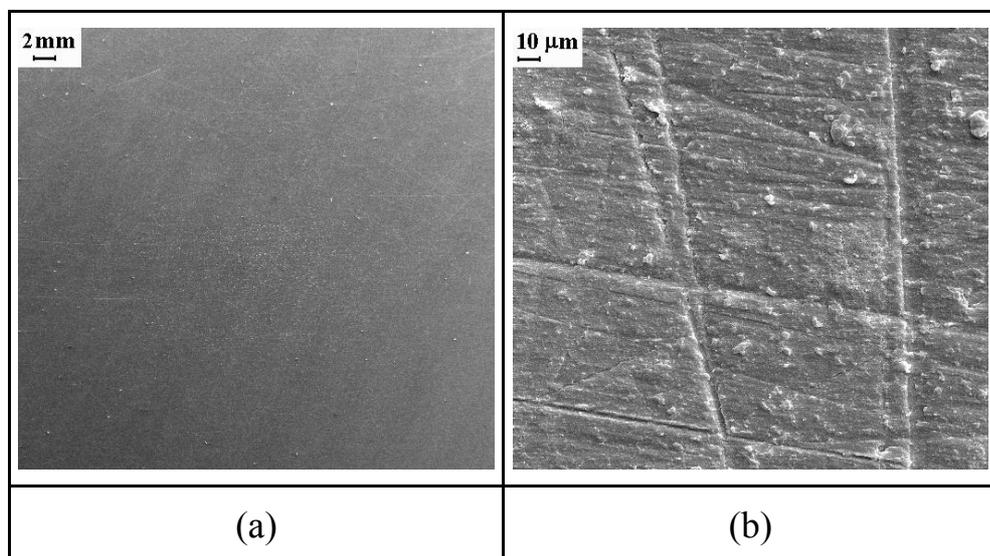


FIGURA 3.38: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em solução de tampão fosfato pH = 7. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

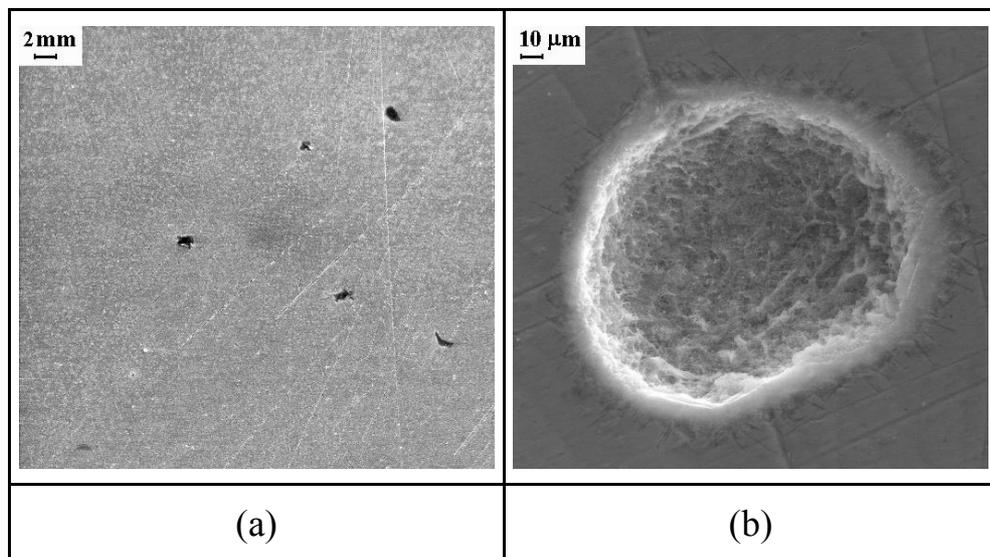


FIGURA 3.39: Micrografias para a liga Ti-50Zr bruta de

fusão com óxido crescido até  $E_F = 2,0$  V em solução de Ringer. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

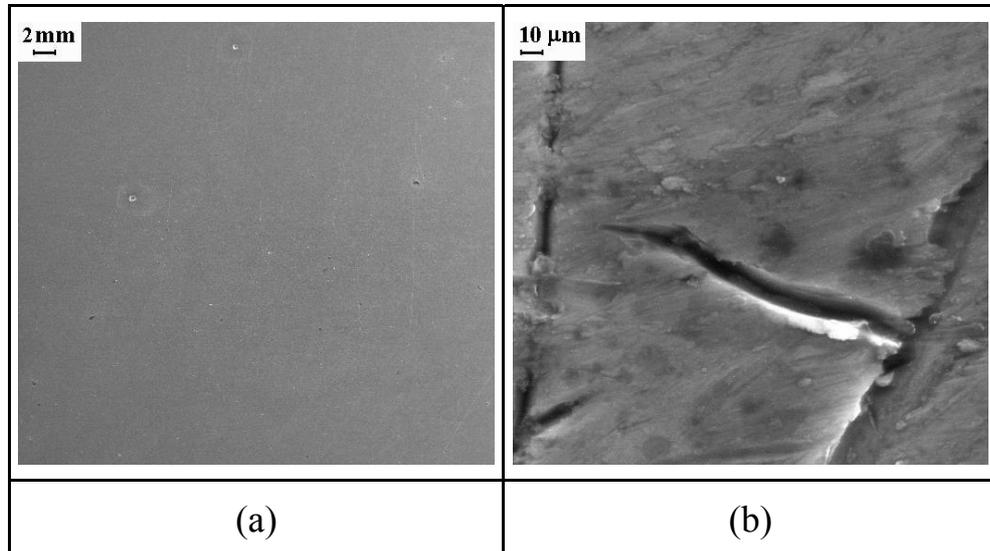


FIGURA 3.40: Micrografias para a liga Ti-50Zr tratada termicamente com óxido crescido até  $E_F = 2,0$  V em solução de Ringer. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

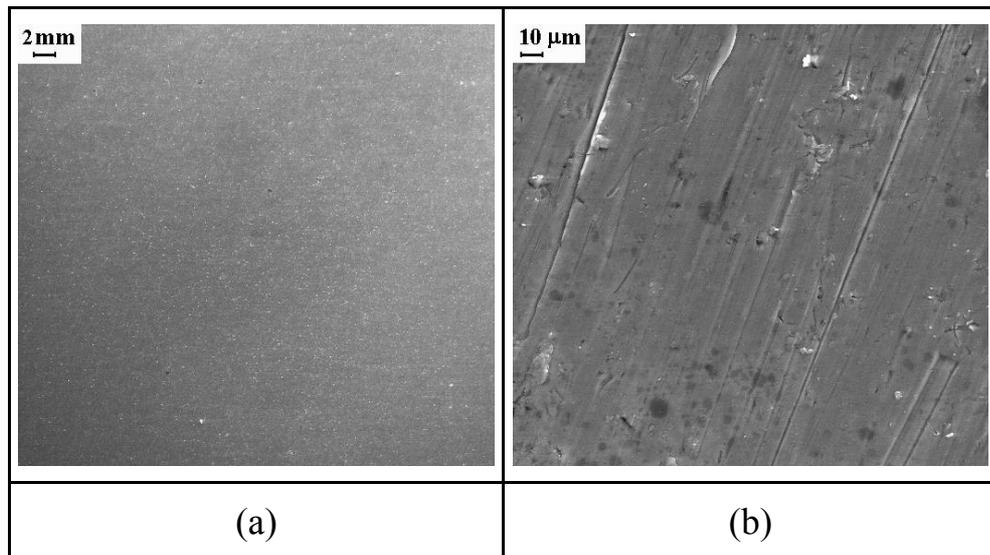


FIGURA 3.41: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em solução de Ringer. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

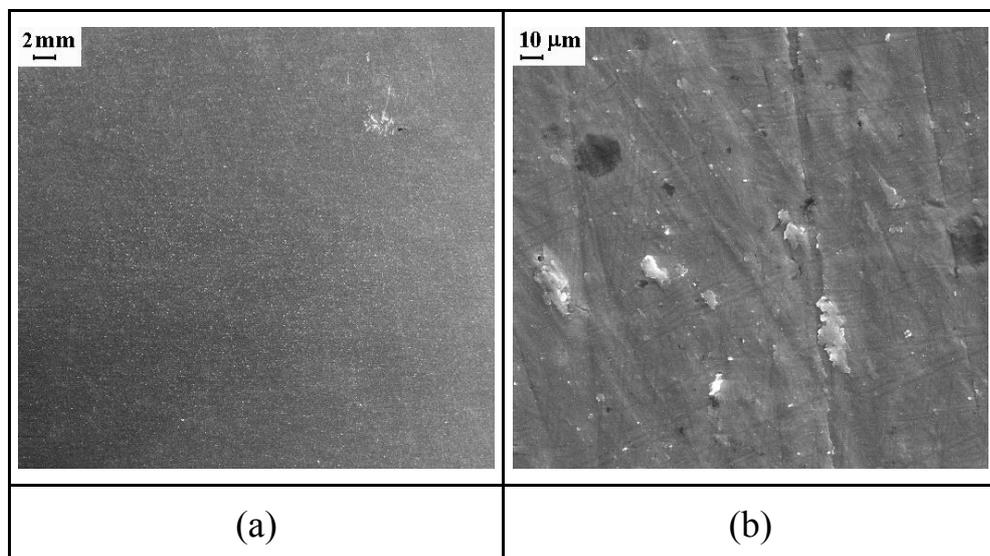


FIGURA 3.42: Micrografias para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V em solução de Ringer. Ampliação: (a) 20x; (b) 1000x.

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA

Dentre outros métodos ópticos, PCS tem despertado muita atenção para investigar-se óxidos passivantes semicondutores, pois é uma técnica não destrutiva que permite a análise da resposta eletroquímica (fotocorrente) da interface eletrodo/eletrólito sob irradiação com fótons de energia e intensidade convenientes.

#### 3.4.1. Filmes de óxido crescidos a diferentes $E_F$ sobre a liga Ti-50Zr

Após o crescimento e estabilização dos filmes de óxido conforme descrito no item 2.2.6, as amostras foram submetidas a diferentes estudos.

##### A. Espectros de fotocorrente

Com o objetivo de caracterizar a resposta de fotocorrente nos diferentes comprimentos de onda, para cada filme crescido sobre a liga foi realizada uma varredura do espectro entre os comprimentos de onda 400 nm e 210 nm, com o auxílio de um monocromador UV-Vis acoplado a uma lâmpada de xenon de 150W. As análises foram feitas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,15 mol L<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Exemplificado os resultados obtidos, nas Figs. 3.43, 3.44 e 3.45 encontram-se espectros obtidos para a liga Ti-50Zr em solução de NaOH, com óxidos crescidos a 1,0 V, 5,0 V e 8,0 V respectivamente, estabilizados por 30 min e aplicando-se o mesmo potencial sobre a liga durante a varredura do espectro. Analisando-se estes gráficos, pode-se verificar que a emissão de fotocorrente é máxima em aproximadamente 280 nm, informação útil para os estudos de fotocaracterística (ver Apêndice V). Pode-se verificar também que com o aumento do potencial final de crescimento há um aumento na intensidade da fotocorrente.

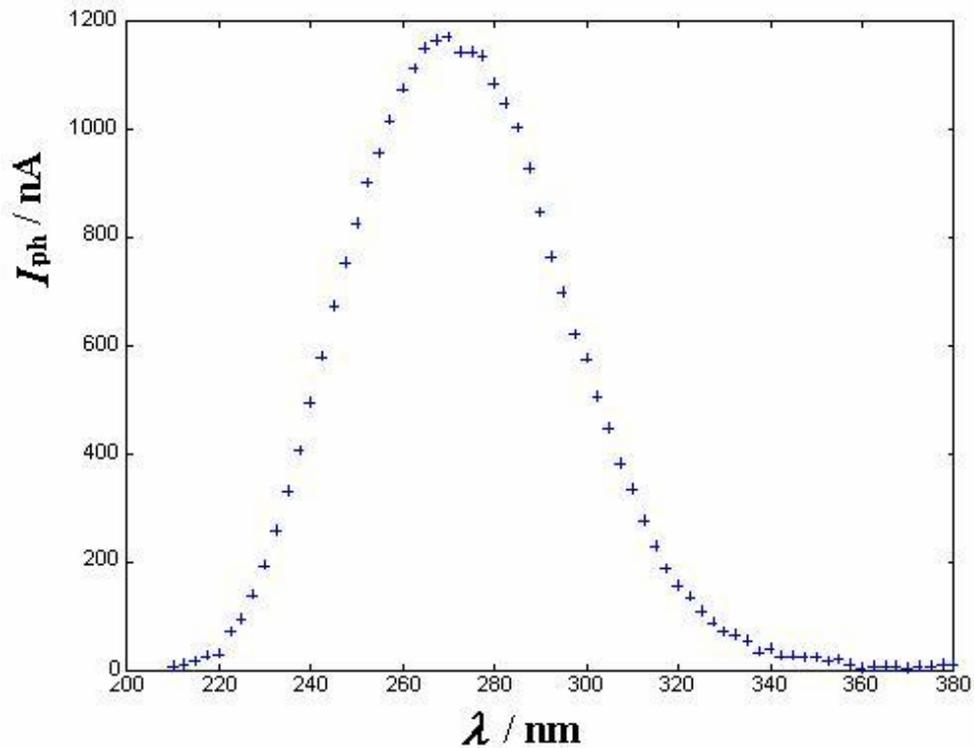


FIGURA 3.43. Espectro de fotocorrente obtido para a liga Ti-50Zr em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com filme de óxido crescido, estabilizado e estudado a 1,0 V.

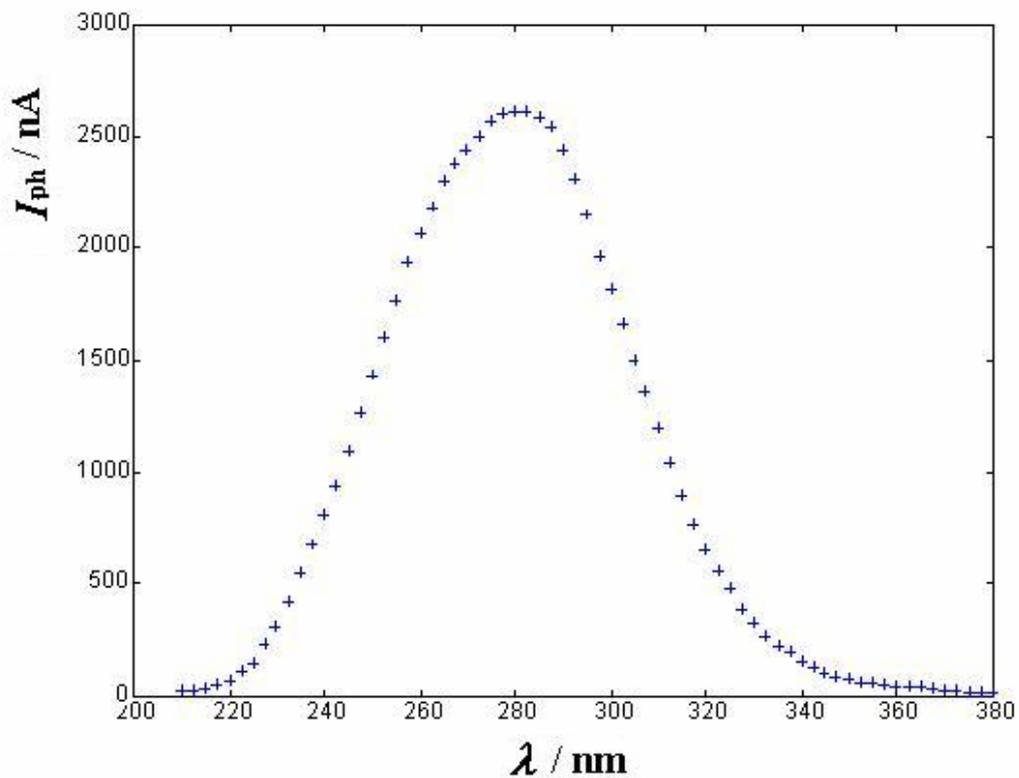


FIGURA 3.44. Espectro de fotocorrente obtido para a liga Ti-50Zr em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com filme de óxido crescido, estabilizado e estudado a 5,0 V.

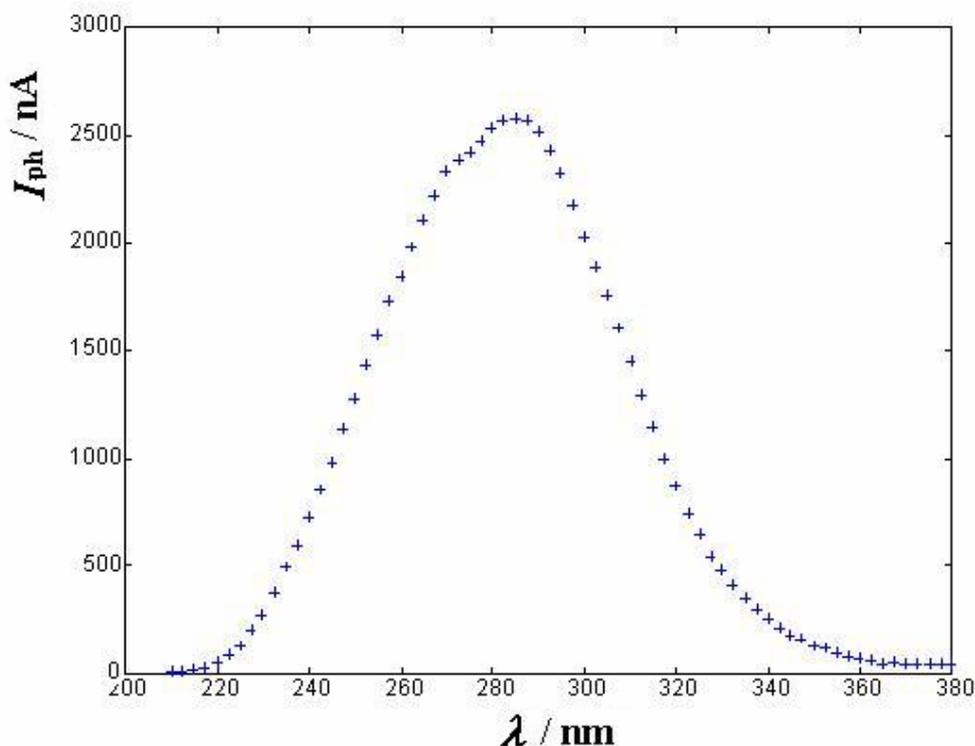


FIGURA 3.45. Espectro de fotocorrente obtido para a liga Ti-50Zr em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com filme de óxido crescido, estabilizado e estudado a 8,0 V.

Os valores obtidos nestes espectros foram corrigidos pela eficiência do sistema lâmpada – monocromador, através do programa computacional “Matlab for Mac”. Assumindo a lei de transições indiretas para os óxidos estudados neste trabalho (DI QUARTO *et al.*, 1996; SANTAMARIA *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2004) tem-se  $n = 0,5$  na eq. 1.5 e com isso, utilizando-se um gráfico de  $Y \equiv (I_{ph} h\nu)^{0,5}$  vs energia do fóton, pôde-se obter o valor do “band gap” óptico ( $E_g$ ) para o sistema estudado, já que  $Y \propto (h\nu - E_g^{opt})$  [DI QUARTO *et al.*, 2002]. Nas Figs. 3.46, 3.47 e 3.48 encontram-se os gráficos para óxidos formados a circuito aberto sobre a liga Ti-50Zr nas soluções de NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cujo intercepto da parte linear com a abcissa fornece o valor de  $E_g$ . Os valores de  $E_g$  obtidos para as três soluções e óxidos anódicos crescidos a diferentes espessuras se encontram na tabela 3.12, mostrando que com o aumento de  $E_F$  há uma diminuição do valor de  $E_g$ , situando-se sempre em

valores intermediários entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  puros, 3,0 eV e 4,6 eV respectivamente (Piazza *et al*, 1997).

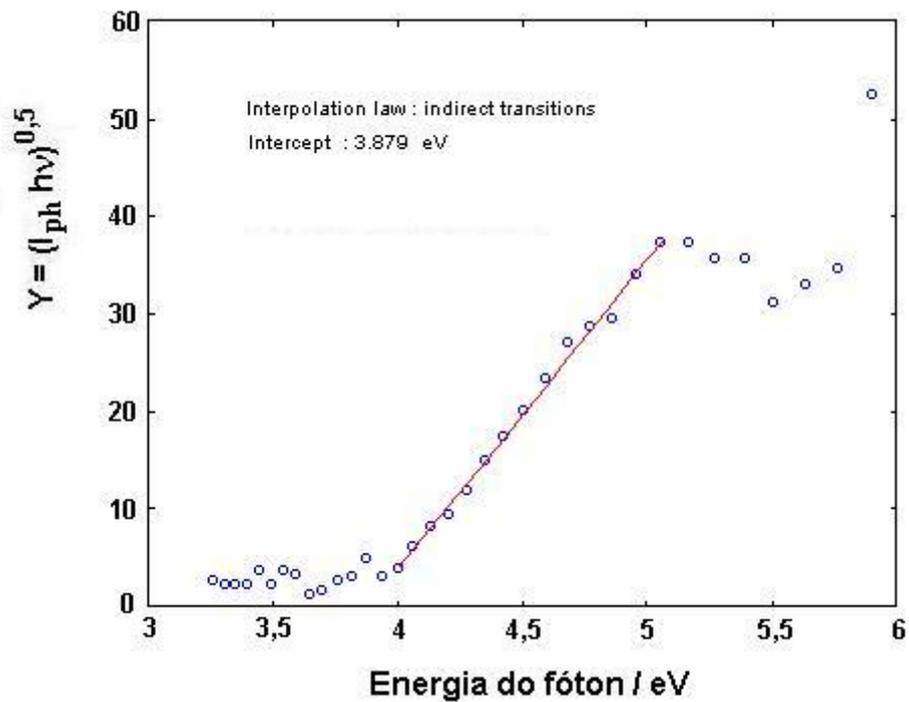


FIGURA 3.46. Determinação de  $E_g$  para a liga Ti-50Zr em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com filme de óxido crescido espontaneamente, estudado ao potencial de circuito aberto.

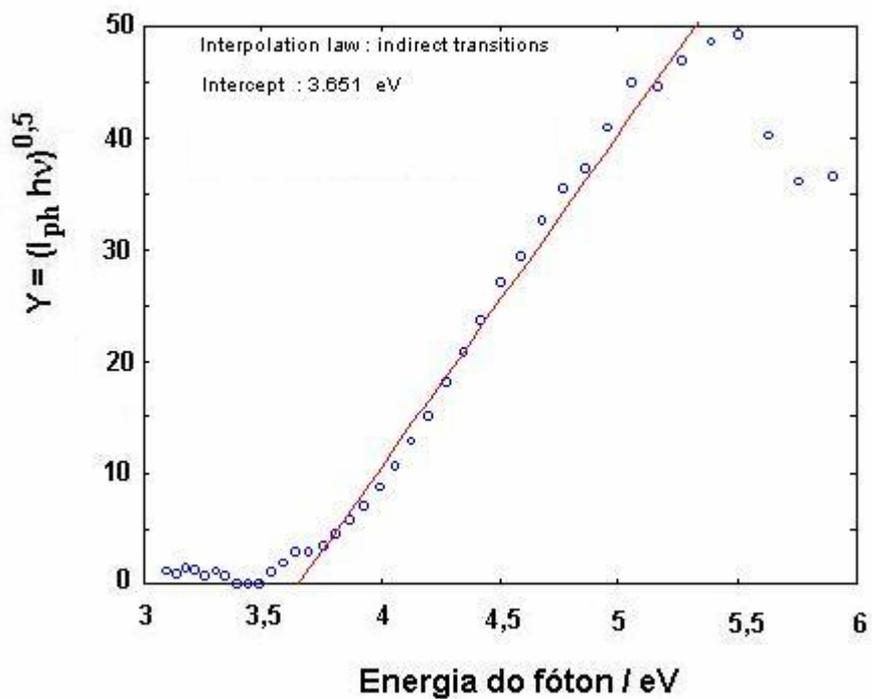


FIGURA 3.47. Determinação de  $E_g$  para a liga Ti-50Zr em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido espontaneamente, estudado ao potencial de circuito aberto.

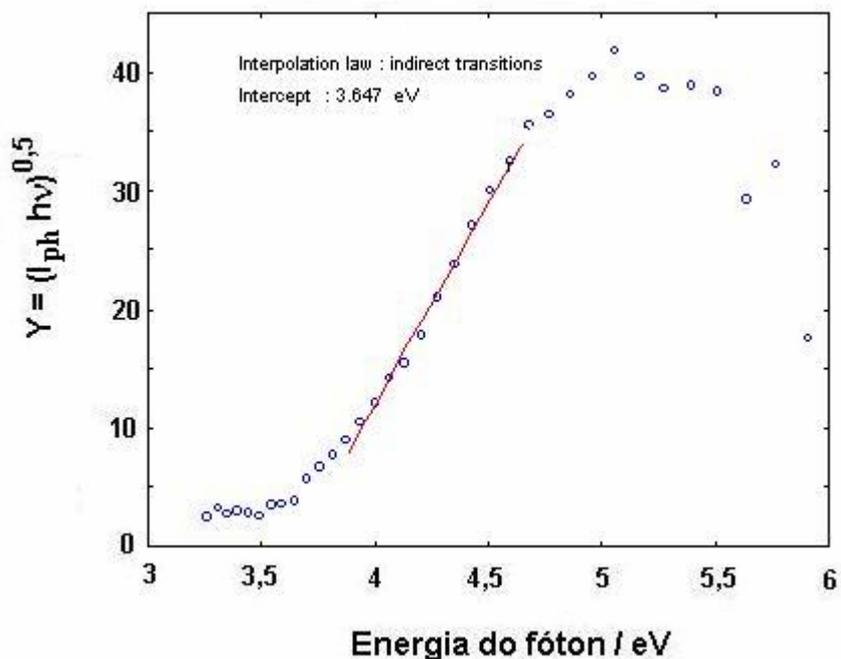


FIGURA 3.48. Determinação de  $E_g$  para a liga Ti-50Zr em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido espontaneamente, estudado ao potencial de circuito aberto.

TABELA 3.12: Valores de  $E_g$  obtidos para a liga Ti-50Zr/óxido nas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , nos diferentes  $E_F$  estudados.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$		$\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$		$\text{NaOH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	
$E_F / \text{V}$	$E_g / \text{eV}$	$E_F / \text{V}$	$E_g / \text{eV}$	$E_F / \text{V}$	$E_g / \text{eV}$
ocp	3,64	ocp	3,66	ocp	3,88
0,0	3,63	0,25	3,65	0,5	3,79
2,25	3,55	1,0	3,67	1,0	3,72
6,0	3,46	3,0	3,65	3,0	3,65
		5,0	3,57	5,0	3,57
		7,5	3,52	9,0	3,50

Os valores de  $E_g$  (Tab. 3.12) sugerem a formação sobre a superfície da liga de um filme homogêneo de óxido misto de Ti e Zr, indicando um enriquecimento de Ti no filme de óxido com o aumento da espessura do filme.

### 3.4.2. Filmes de óxido crescidos a $E_F = 8,0$ V sobre a liga Ti-50Zr

#### A. Espectros de fotocorrente

Com o objetivo de caracterizar a resposta de fotocorrente para filmes crescidos e estabilizados a  $E_F = 8,0$  V, foi realizada uma varredura entre os comprimentos de onda de 400 nm a 210 nm, semelhante ao realizado no item 3.4.1, mas neste caso, aplicando-se diferentes potenciais. O resultado obtido para as três soluções e para os diferentes potenciais analisados encontram-se na Tabela 3.13, onde pode-se verificar que não há uma variação significativa nos valores do “band gap” ( $E_g$ ), sendo todos aproximadamente  $3,54 \pm 0,05$ . O valor de  $E_g$  igual a 3,54 indica uma maior porcentagem de Ti no filme de óxido, independentemente da solução de crescimento, já que o valor é mais próximo ao do  $TiO_2$  do que do  $ZrO_2$  (Piazza *et al*, 1997).

TABELA 3.13: Valores de  $E_g$  obtidos para a liga Ti-50Zr/óxido ( $E_F = 8,0$  V) nas soluções de  $Na_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$ , a diferentes potenciais aplicados.

$Na_2SO_4$ 0,15 mol L <sup>-1</sup>		$H_2SO_4$ 0,5 mol L <sup>-1</sup>		$NaOH$ 1,0 mol L <sup>-1</sup>	
E / V	$E_g$ / eV	E / V	$E_g$ / eV	E / V	$E_g$ / eV
5,0	3,49	5,0	3,57	5,0	3,55
3,0	3,52	3,0	3,55	3,0	3,57
1,0	3,57	1,0	3,58	1,0	3,58
-0,8	3,58	-0,55	3,54	-1,1	3,56
-1,0	3,52	-0,75	3,53	-1,2	3,57
-1,2	3,51	-0,90	3,58		

### 3.4.3. Filmes de óxido crescidos a diferentes $E_F$ sobre a liga Ti-13Nb-13Zr

O procedimento experimental utilizado foi semelhante ao descrito no item 2.2.6. Após o crescimento e estabilização dos filmes de óxido, as amostras foram submetidas a diferentes estudos de fotocorrente.

### A. Espectros de fotocorrente

Com o objetivo de caracterizar a resposta de fotocorrente nos diferentes comprimentos de onda, para cada filme crescido sobre a liga foi realizada uma varredura do espectro entre os comprimentos de onda 400 nm e 210 nm. As análises foram feitas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , exemplificado os resultados obtidos, na Fig. 3.49 encontra-se o espectro obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de NaOH com um filme de óxido crescido até  $E_F = 5,0 \text{ V}$ . Analisando-se este gráfico, pode-se verificar que a emissão de fotocorrente é máxima em aproximadamente 280 nm, semelhante ao obtido para a liga Ti-50Zr.

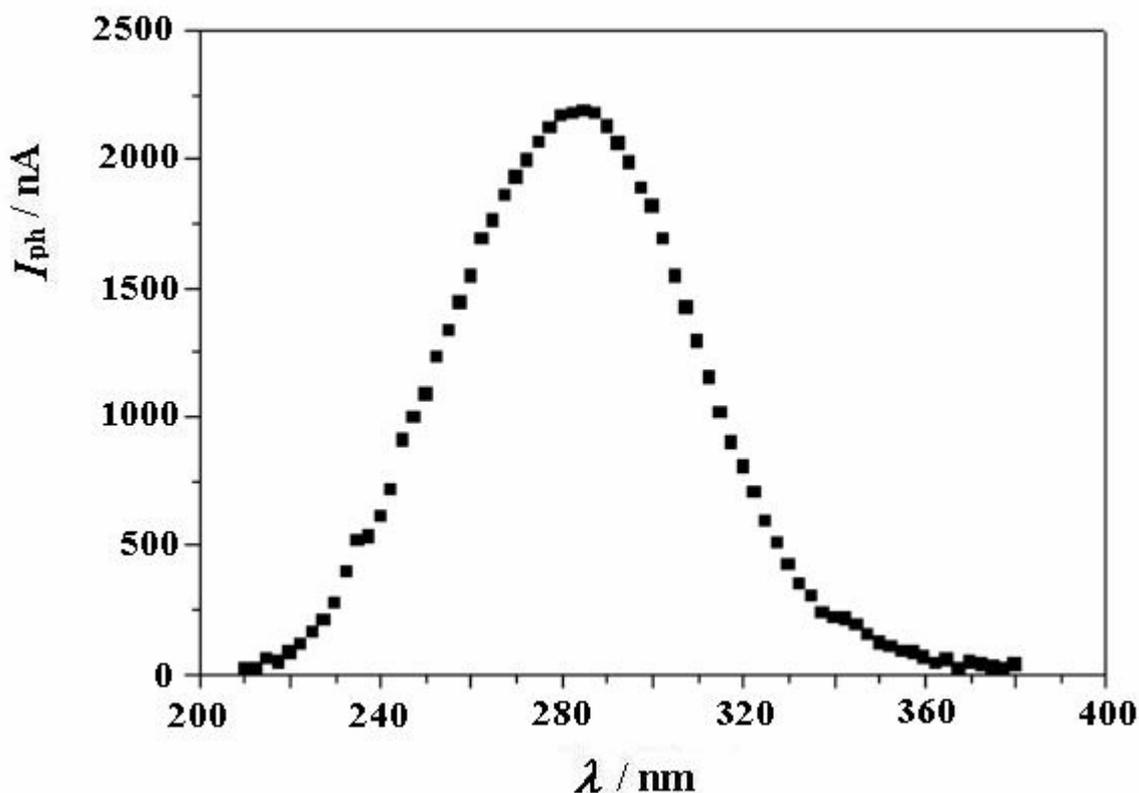


FIGURA 3.49. Espectro de fotocorrente obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , com filme de óxido crescido, estabilizado e estudado a  $5,0 \text{ V}$ .

Os valores de  $E_g$  obtidos para as três soluções e com os diferentes  $E_F$  analisados se encontram na Tabela 3.14, de onde se conclui que com o aumento de  $E_F$  há uma diminuição do valor de  $E_g$ , a partir do potencial de circuito aberto. Por outro lado, aumentando-se a espessura do filme os  $E_g$  medidos tornam-se semelhantes nas diferentes soluções, aproximando-se dos valores relatados para  $TiO_2$  (anatase) e  $Nb_2O_5$ . Isto pode indicar enriquecimento de Ti e/ou Nb no filme de óxido com o aumento da espessura do filme, o que deve ou não ser confirmado por técnicas independentes.

TABELA 3.14: Valores de  $E_g$  obtidos para a liga Ti-13Nb-13Zr/óxido ( $E_F = 8,0$  V) nas soluções de  $Na_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$  e  $NaOH$ , nos diferentes  $E_F$  estudados.

$Na_2SO_4$ 0,15 mol L <sup>-1</sup>		$H_2SO_4$ 0,5 mol L <sup>-1</sup>		$NaOH$ 1,0 mol L <sup>-1</sup>	
$E_F$ / V	$E_g$ / eV	$E_F$ / V	$E_g$ / eV	$E_F$ / V	$E_g$ / eV
ocp	3,47	ocp	3,46	Ocp	3,62
0,0	3,45	0,0	3,43	0,0	3,49
1,0	3,43	1,0	3,42	1,0	3,45
3,0	3,36	3,0	3,34	3,0	3,35
5,0	3,29	5,0	3,31	5,0	3,29
9,0	3,24	9,0	3,25	9,0	3,25

### 3.5. ESTUDOS DE PARÂMETROS ELÉTRICOS

As ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr foram estudadas nas soluções eletrolíticas  $Na_2SO_4$  0,15 mol L<sup>-1</sup>,  $NaOH$  1,0 mol L<sup>-1</sup> e  $H_2SO_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>. Foram feitas medidas no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz.

Para cada espectro obtido foram analisados e ajustados diferentes circuitos eletrônicos equivalentes, que foram comparados entre si através da qualidade do ajuste, do erro relativo para cada parâmetro obtido e o significado físico atribuído a cada elemento do circuito. Por exemplo, alguns bons ajustes foram obtidos para potenciais anódicos utilizando-se circuitos mais complexos, mas em todos os casos o valor obtido para alguns parâmetros não apresentavam

significado físico ou apresentavam uma indeterminação muito alta. Mas o circuito equivalente simples,  $R(RQ)$  [Fig. 3.50a], que pode ser relacionado fisicamente a um filme de óxido monocamada (MARINO, 2001), ao contrário, não só apresentou um bom ajuste como também parâmetros com indeterminação aceitável (Tabs. 3.15 a 3.17). Espectros diferentes foram obtidos quando potenciais catódicos (próximos aos potenciais de inversão de fotocorrente) foram aplicados sobre o sistema. Neste caso, foi verificada a presença de mais uma constante de tempo e a influência do fenômeno de difusão na região de baixas frequências. Por isso, o circuito eletrônico utilizado para o ajuste foi  $R_s(RQ)(Q(RW))$  (Fig. 3.50b). Este circuito é formalmente análogo ao proposto por Aziz-Kerrzo *et. al.* (2001). Estes modelos são constituídos da associação em série da resistência do eletrólito ( $R_s$ ) a um [Fig. 3.50a] ou dois conjuntos [Fig. 3.50b], também dispostos em paralelo entre si, de resistores ( $R_1$  e  $R_2$ ), elementos de fase constante ( $Q_1$  e  $Q_2$ ) e o elemento de Warburg ( $W$ ). Cabe lembrar que, devido aos fatores de heterogeneidade comumente observados nos óxidos do metal base Ti (como rugosidade, fases, desidratação, rearranjos, etc.) foram inseridos elementos de fase constante (CPEs) para o ajuste dos dados, ao invés de capacitores puros. Neste caso, o primeiro conjunto de elementos, ( $R_1Q_1$ ), está relacionado às propriedades de uma camada compacta, enquanto que o segundo conjunto,  $Q_2(R_2W)$ , leva em consideração a reação eletroquímica (evolução de hidrogênio) ocorrendo na interface óxido/eletrólito; a limitação por difusão é evidenciada por uma reta com coeficiente linear de aproximadamente  $45^\circ$  na região de baixas frequências (Fig. 3.53).

Os parâmetros obtidos encontram-se nas Tabelas 3.15 a 3.17 para a liga Ti-50Zr e nas Tabelas 3.18 a 3.20 para a liga Ti-13Nb-13Zr e representando os diagramas obtidos, nas Figs. 3.51 a 3.54 e 3.55 a 3.58 encontram-se diagramas de Nyquist e Bode para um óxido crescido respectivamente sobre as ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr, em solução de  $Na_2SO_4$  a potenciais d.c. de 2,0 e -1,2 V. Os demais diagramas encontram-se no Apêndice VI.

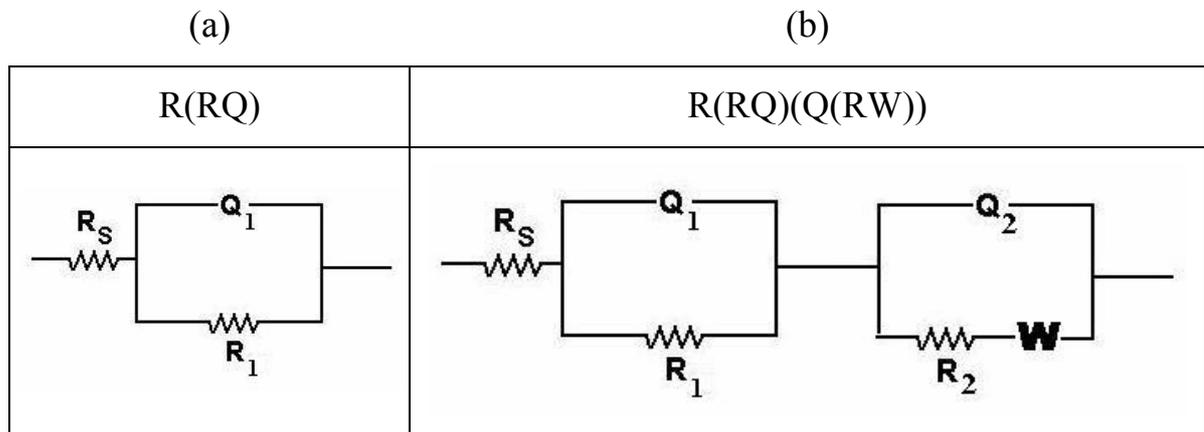


FIGURA 3.50: Circuitos eletrônicos equivalentes utilizados na simulação dos dados analisados.

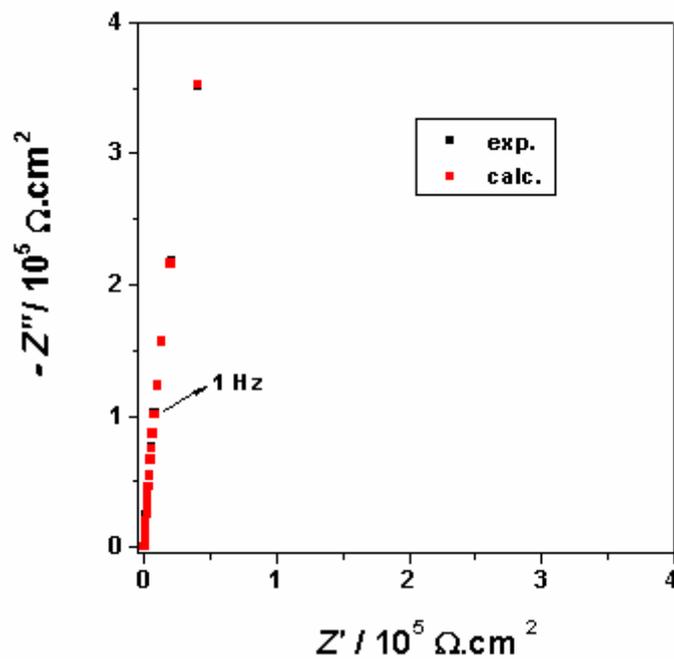


FIGURA 3.51: Diagrama de Nyquist para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0$  V; ajuste com R(RQ).

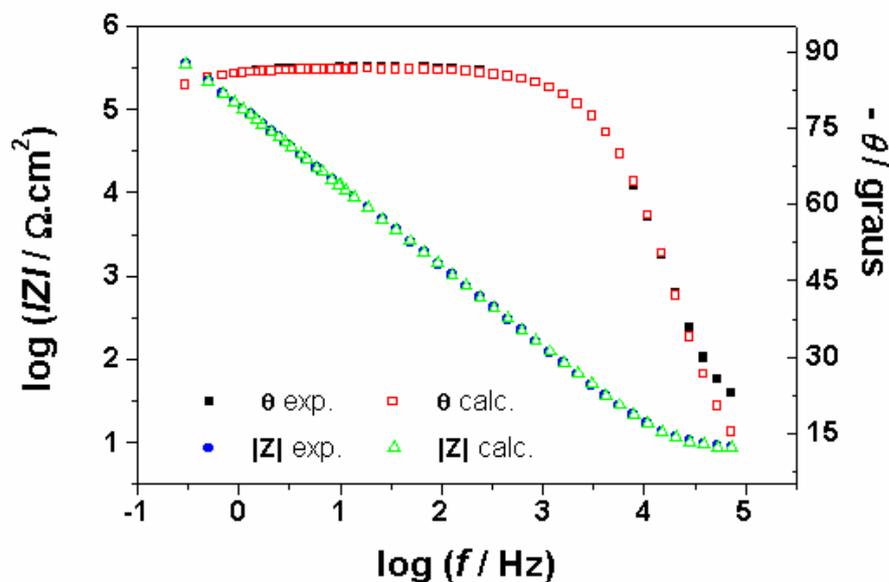


FIGURA 3.52: Diagrama de Bode para o sistema: óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0$  V; ajuste com R(RQ).

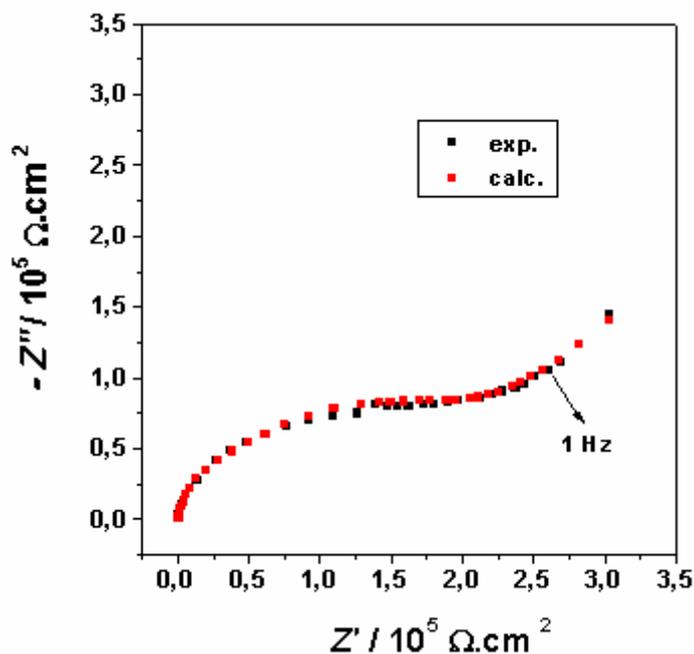


FIGURA 3.53: Diagrama de Nyquist para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).

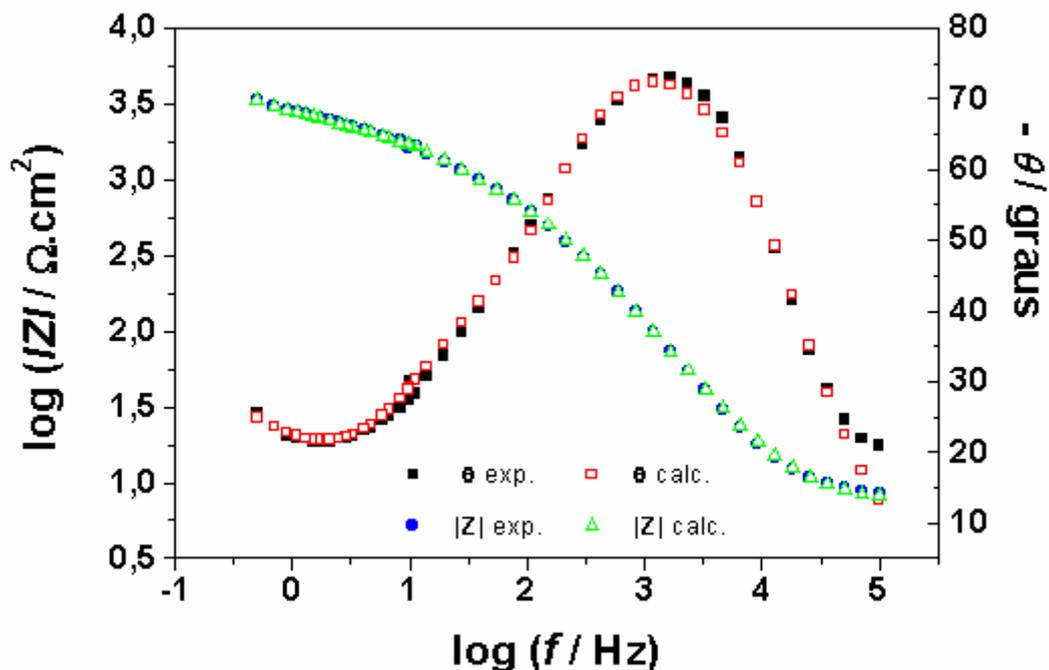


FIGURA 3.54: Diagrama de Bode para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).

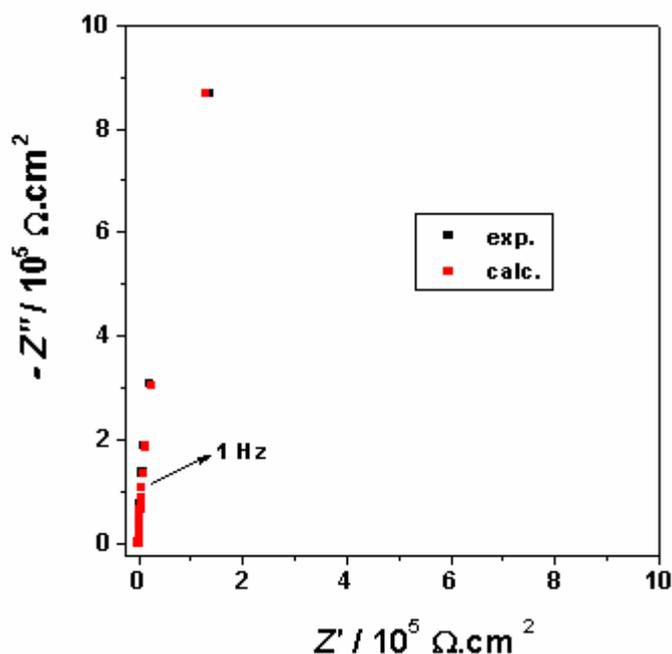


FIGURA 3.55: Diagrama de Nyquist para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb13Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0$  V; ajuste com R(RQ).

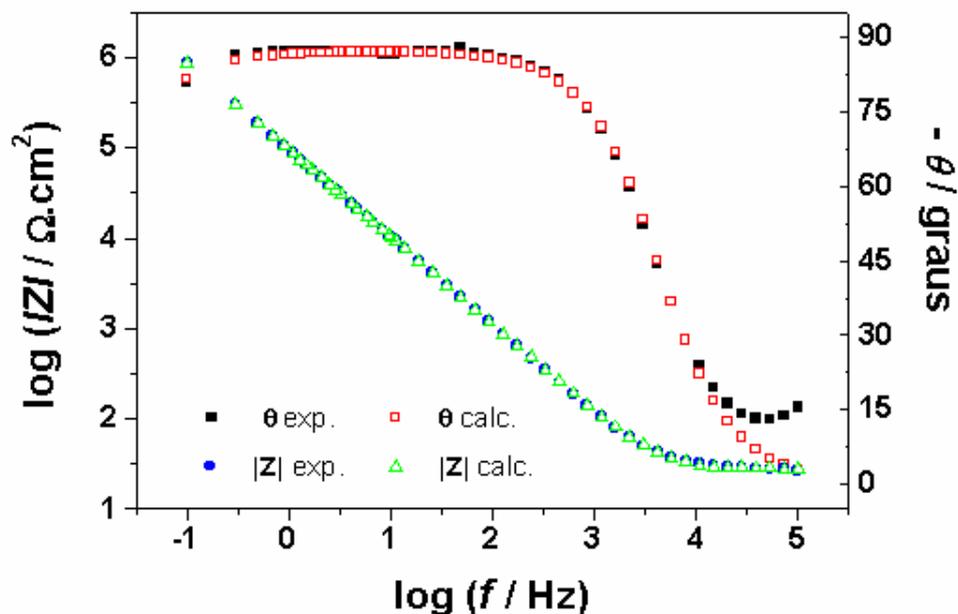


FIGURA 3.56: Diagrama de Bode para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0$  V; ajuste com R(RQ).

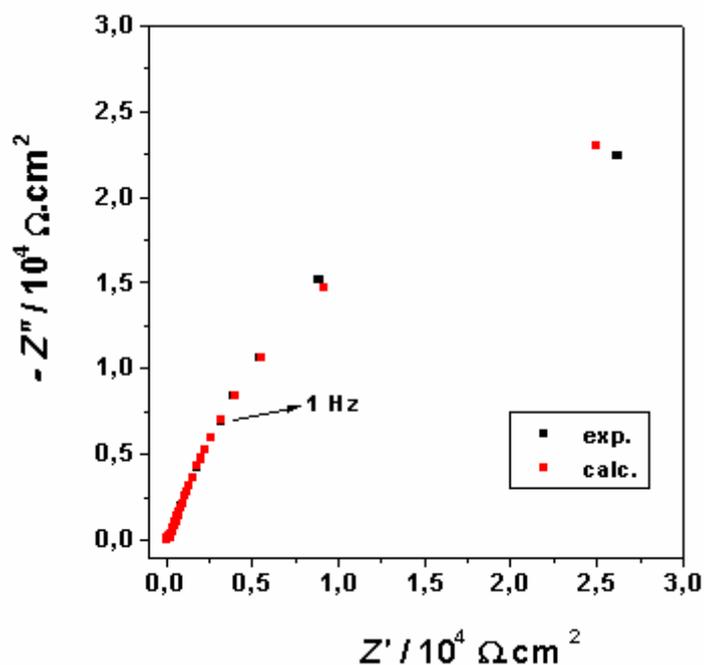


FIGURA 3.57: Diagrama de Nyquist para o sistema óxido formado sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).

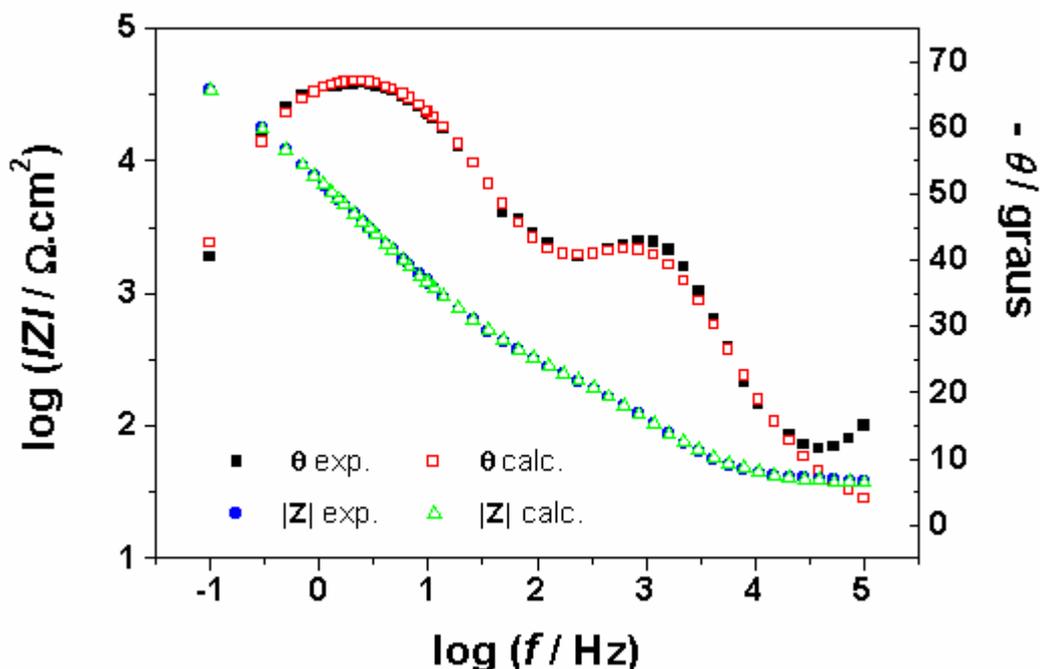


FIGURA 3.58: Diagrama de Bode para o sistema óxido formado sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).

TABELA 3.15: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.

E / V	Circuito	$R_s$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_1$ / $\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_1$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_2$ / $\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_2$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	W / $\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$
+2,0	R(RQ)	8,2 (1,4%)	1,53 E-6 (0,87%)	0,964 (0,13%)	6,32 E6 (38%)				
+0,2	R(RQ)	8,18 (1,76%)	1,67 E-6 (1,18%)	0,957 (0,19%)	2,13 E6 (18,7%)				
-1,2	R(RQ)(Q(RW))	7,56 (3,0%)	1,96 E-5 (15%)	0,791 (2,4%)	1410 (8,6%)	2,45 E-6 (2,5%)	0,999 (0,9%)	375 (33%)	3,0E-4 (5,1%)

TABELA 3.16: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.

E / V	Circuito	$R_s$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_1$ / $\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_1$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_2$ / $\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_2$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	W / $\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$
+2,0	R(RQ)	1,89 (3,25%)	1,88E-6 (1,2%)	0,957 (0,17%)	5,74E6 (61%)				
+0,2	R(RQ)	1,95 (1,5%)	1,73E-6 (0,37%)	0,965 (0,06%)	2,7E6 (13%)				
-1,2	R(RQ)(Q(RW))	1,88 (4,4%)	2,95E-5 (67%)	1 (20%)	367 (46%)	3,12E-6 (15%)	0,926 (1,66%)	296 (48%)	5,47E-5 (2,26%)

TABELA 3.17: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.

E / V	Circuito	$R_s$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_1$ / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_1$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_2$ / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_2$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	W / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$
+2,0	R(RQ)	3,47 (1,34%)	1,34E6 (0,6%)	0,958 (0,09%)	3,14E6 (12%)				
+0,2	R(RQ)	2,88 (1,4%)	1,71e-6 (0,61%)	0,953 (0,09%)	3,23E6 (15%)				
-0,8	R(RQ)(Q(RW))	2,88 (3,36%)	2,04E-6 (21,6%)	1 (7,3%)	1,22E4 (20%)	6,31E-6 (42%)	0,902 (2,8%)	1576 (66%)	2,48E-5 (3,92%)
-1,2	R(RQ)(Q(RW))	2,78 (3,4%)	8,21e-6 (5,4%)	0,875 (3,43%)	1,03E4 (9,84%)	2,15E-6 (36%)	1 (6,1%)	961 (72%)	4,26E-5 (6,8%)

TABELA 3.18: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.

E / V	Circuito	$R_s$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_1$ / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_1$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_2$ / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_2$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	W / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$
+2,0	R(RQ)	8,2 (1,73 %)	1,77E-06 (1,59 %)	0,968 (0,29 %)	2,39E+06 (5,1 %)				
+0,5	R(RQ)	8,7 (2,05 %)	2,61E-06 (1,9%)	0,938 (0,36 %)	9,023E6 (5,32 %)				
0,0	R(RQ)	8,6 (2,11 %)	2,35E-06 (1,95 %)	0,945 (0,3 %)	1,06E+06 (10,1 %)				
-1,2	R(RQ)(Q(RW))	8,5 (2,38 %)	3,12E-05 (3,31 %)	0,823 (3,18 %)	6,17E+04 (15,4 %)	1,54E-05 (39,9 %)	0,768 (4,6 %)	1,89E+02 (9,5 %)	2,39E-03 (2,9 %)

TABELA 3.19: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.

E / V	Circuito	$R_s$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_1$ / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_1$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_2$ / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_2$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	W / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$
+2,0	R(RQ)	2,17 (2,3%)	8,8E-7 (0,7%)	0,986 (0,1%)	5,52E6 (7,8%)				
+0,5	R(RQ)	2,18 (1%)	9,62E-7 (0,32%)	0,982 (0,05%)	3,28E7 (22%)				

TABELA 3.20: Parâmetros obtidos a diferentes potenciais, ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores (%) correspondem ao erro relativo a cada parâmetro.

E / V	Circuito	$R_s$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_1$ / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_1$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_2$ / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$R_2$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	W / $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$
+2,0	R(RQ)	3,37 (1,9%)	1,24E-6 (0,89%)	0,983 (0,13%)	4,07E6 (10%)				
0,0	R(RQ)	3,27 (2,4%)	1,70E-6 (1,1%)	0,959 (0,17%)	5,42E6 (22%)				
-1,2	R(RQ)(Q(RW))	1,74	4,4e-5	0,832	9120	6,24e-4	0,47	7,0	1,3E-4

		(28%)	(1,8%)	(0,45%)	(5%)	(79%)	(16%)	(18%)	(6%)
--	--	-------	--------	---------	------	-------	-------	-------	------

Comparando-se os dados de impedância obtidos para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr com os de Ti puro com óxidos crescidos até 4,0 V por via potenciodinâmica ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) em tampão fosfato (pH 3,0) (OLIVEIRA, 1999), verifica-se comportamentos elétricos distintos. Para o Ti puro observa-se o aparecimento de duas constantes de tempo. Esta segunda constante de tempo tem sido interpretada como decorrente de uma camada externa do filme, de acordo com um modelo de óxido bi-camada (OLIVEIRA, 1999), indicando que o óxido  $\text{TiO}_2$  formado sobre Ti possui uma camada interna compacta e uma externa porosa. Nos espectros de impedância obtidos por MARINO (2001) para a liga Ti-6Al-4V não se observam duas constantes de tempo, o que segundo MARINO (2001) pode indicar que os tempos de relaxação dos dois processos sejam bastante próximos (100 Hz e 10 Hz), apesar de tratar-se de um óxido do tipo bi-camada. Além disso, alguns autores atribuem a não definição da resistência de polarização e a presença apenas de uma “pseudo” constante de tempo à possível presença de filmes de óxido finos ( $\sim 10 \text{ nm}$ ), tanto para óxidos a base de Ti como para outros metais válvula (BECK & SCHÜTT, 2000; GONZÁLEZ & MIRZA-ROSCA, 1999). Pesquisas feitas por MILOSEV *et al.* [2000] e GONZÁLEZ & MIRZA-ROSCA [1999], que estudaram óxidos crescidos sobre as ligas Ti-6Al-4V (solução de Hank) e Ti-7Al-4.5V (solução de Ringer), respectivamente, obtiveram valores de resistência à polarização e capacitância da ordem de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  e  $10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , respectivamente. Estes valores são da mesma ordem de grandeza que os obtidos por MARINO (2001) para óxidos crescidos sobre a liga Ti-6Al-4V nas soluções fisiológicas de Ringer e PBS e estão em concordância com resultados obtidos nesta pesquisa.

Com o objetivo de analisar a dependência dos parâmetros elétricos com a espessura dos filmes de óxido anódico, realizou-se estudos de impedância em óxidos crescidos a diferentes  $E_F$ . Os filmes eram estabilizados por 30 min no potencial de formação, no qual eram registrados os espectros de impedância. Os resultados indicam que para filmes com potenciais de crescimento maiores ou

iguais a 1,0 V, o circuito equivalente que melhor representa o sistema polarizado é R(RQ). Os parâmetros obtidos para os filmes crescidos a diferentes potenciais sobre as ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> encontram-se nas Tabelas 3.21 e 3.22, onde é possível observar que, com o aumento de  $E_F$ , o valor de  $R_1$  aumenta e os valores de capacitância diminuem. Esta diminuição da capacitância, juntamente com o aumento da resistência do filme com o aumento de  $E_F$ , pode indicar que os filmes mais espessos seriam mais resistentes à corrosão, ou seja, sofrem menos dissolução espontânea. Estes resultados suportam a proposta inicial, descrita no item 3.2.3, que óxidos mais espessos são a princípio mais estáveis.

TABELA 3.21: Parâmetros obtidos ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr com diferentes  $E_F$ , estabilizado, em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Para tal utilizou-se o circuito R(RQ).  $E_{d.c.} = E_F$ .

$E_F / V$	$R_s / \Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_1 / F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	$n$	$R_1 / \Omega \text{ cm}^{-2}$
1,0	3,35 (1,4 %)	3,68E-6 (0,94 %)	0,962 (0,15 %)	3,14E5 (5,1 %)
3,0	3,48 (2,50 %)	2,16E-6 (1,2 %)	0,975 (0,19 %)	3,93E5 (11 %)
5,0	3,32 (2,0 %)	2,04E-6 (1,0 %)	0,954 (0,16 %)	4,30E5 (4,5 %)
8,0	3,68 (2,45 %)	2,08E-6 (1,23 %)	0,976 (0,18 %)	6,93E5 (11 %)

TABELA 3.22: Parâmetros obtidos ajustando-se os resultados de impedância para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr com diferentes  $E_F$ , estabilizado, em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Para tal utilizou-se o circuito R(RQ).  $E_{d.c.} = E_F$ .

$E_F / V$	$R_s / \Omega \text{ cm}^{-2}$	$Q_1 / F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	$N$	$R_1 / \Omega \text{ cm}^{-2}$
1,0	2,53 (1,3 %)	6,37E-6 (0,96 %)	0,969 (0,16 %)	2,10E5 (3,6 %)
3,0	2,49 (1,81 %)	3,76E-6 (2,5 %)	0,979 (0,3 %)	5,25E5 (32 %)
5,0	2,38 (1,58 %)	2,84E-6 (0,98 %)	0,977 (0,15 %)	8,16E5 (4,1 %)
8,0	2,4 (2,8 %)	1,84E-6 (1,4 %)	0,972 (0,2 %)	1,64E6 (18 %)

### 3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS ANÓDICOS POR XPS

Os resultados dos estudos de fotocorrente apresentados no item 3.4. sugeriam um enriquecimento de Ti nos filmes de óxido anódico com o aumento da espessura destes filmes. Então, através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) este fato pôde ser melhor analisado. Filmes de óxidos anódicos foram crescidos sobre amostras das ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr utilizando-se  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  como solução eletrolítica. Estes filmes foram crescidos a diferentes potenciais, com o objetivo de se analisar, para cada uma das ligas, possíveis variações na composição de seus elementos constituintes. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 3.23 e 3.24. Na Tabela 3.23 nota-se que para o filme crescido anodicamente sobre a liga Ti-13Nb-13Zr até 8,0 V há um enriquecimento de Ti nas camadas mais externas do óxido. Comparando-se o valor da porcentagem de Ti obtido por EDS para esta liga sem óxido anódico, 84 %, e o obtido por XPS neste caso, 92 %, pode-se verificar um enriquecimento de 8 % em Ti. Para a liga Ti-50Zr (Tab. 3.24), é possível verificar que também há um enriquecimento de Ti no filme de óxido anódico com o aumento de  $E_F$ . Comparando-se também, o valor da porcentagem de Ti obtido por EDS para esta liga sem óxido anódico, 50 %, e o obtido por XPS neste caso, 59 %, pode-se verificar um enriquecimento de 9 % em Ti. Estes resultados confirmam a premissa inicial de maior concentração de Ti nas camadas mais externas dos óxidos sobre as ligas.

TABELA 3.23: Porcentagem atômica relativa entre os elementos constituintes da liga Ti-13Nb-13Zr obtidas por XPS para um filme de óxido crescido potenciodinamicamente a diferentes  $E_F$ , em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

$E_F / \text{V}$	Ti / at. %	Zr / at. %	Nb / at. %
0,0	81	11,0	8,0
2,0	85	7,2	7,5
5,0	87	5,9	6,9
8,0	92	4,3	3,6

TABELA 3.24: Porcentagem atômica relativa entre os elementos constituintes da liga Ti-50Zr obtidas por XPS para um filme de óxido crescido potenciodinamicamente a diferentes  $E_F$ , em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

$E_F / \text{V}$	Ti / at. %	Zr / at. %
0,0	50	50
2,0	51	49
6,0	53	47
8,0	59	41

Para verificar se há variação na porcentagem dos elementos de liga da superfície para o interior do óxido, foram feitas análises de XPS sobre a superfície da liga binária com óxido crescido a  $E_F = 8,0 \text{ V}$ , com diferentes tempos de erosão iônica. Os resultados obtidos encontram-se na Fig. 3.59 e confirmam o enriquecimento de Ti com o aumento da espessura do filme, já que com o aumento do tempo de erosão há uma diminuição na porcentagem deste elemento.

Por último, analisando-se um filme mais espesso, crescido galvanostaticamente sobre a liga Ti-13Nb-13Zr com  $E_F = 50 \text{ V}$ . Os valores obtidos encontram-se na Tabela 3.25, que mostram um enriquecimento ainda maior de Ti na superfície externa do filme de óxido. Submetendo-se este filme a 1 hora de erosão iônica, pôde-se estudar a composição no interior do óxido, e os resultados indicam uma porcentagem menor de Ti no interior do óxido em relação à superfície. Esta última análise confirma que mesmo para óxidos bem espessos ocorre um enriquecimento de titânio com o aumento da espessura do filme. Este enriquecimento em Ti pode ser explicado devido à velocidade de migração do Zr ser menor que a do Ti (HABAZAKI *et al.*, 2003) dados relativos ao número de transporte em filmes anódicos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  (DAVIES *et al.*, 1965 e KHALIL & LEACH, 1986) puros sugerem que os íons  $\text{Ti}^{4+}$  apresentam uma mobilidade maior que os íons  $\text{Zr}^{4+}$ . HABAZAKI *et al.* (2003) analisaram filmes de óxidos anódicos formados sobre ligas de Ti-Zr com diferentes composições e encontraram que há um enriquecimento de Ti nas partes mais

externas dos filmes, chegando em alguns casos a existir um filme externo fino de  $\text{TiO}_2$  puro.

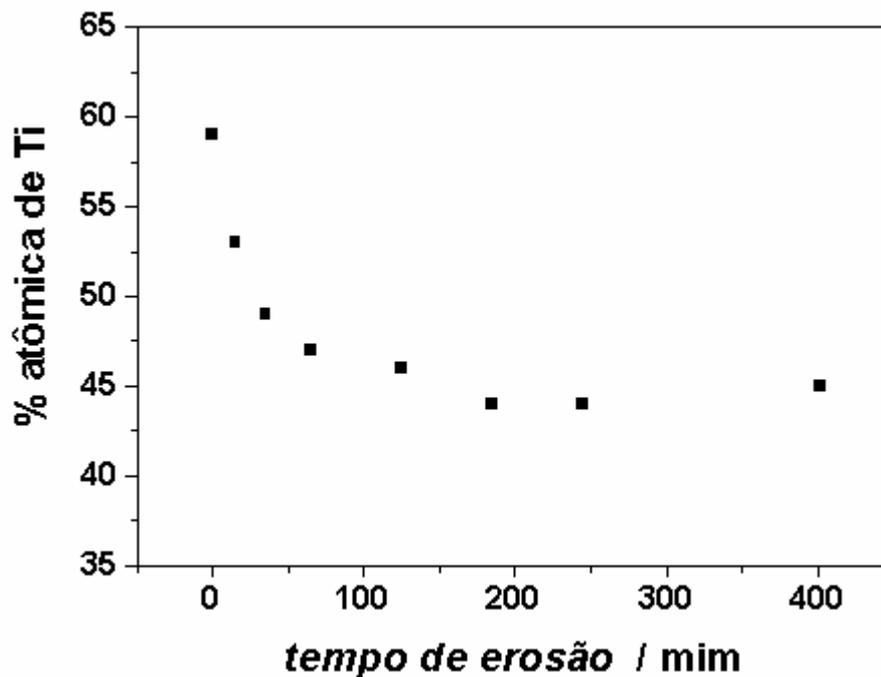


FIGURA 3.59: Variação da porcentagem atômica relativa de Ti (obtida por XPS) com o tempo de erosão iônica para um filme de óxido crescido potenciodinamicamente a  $E_F = 8,0$  V em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

TABELA 3.25: Porcentagem atômica relativa entre os elementos Ti, Zr e Nb obtidas por XPS para um filme de óxido crescido galvanostaticamente até  $E_F = 50$  V em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ M}$ .

Região analisada do óxido anódico	Ti / at. %	Zr / at. %	Nb / at. %
superfície	98	1,2	0,82
Interior	86	7,7	6,5

Ilustrando os diferentes espectros, nas Figs. 3.60 e 3.61 encontram-se aqueles obtidos para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr com óxidos crescidos até  $E_F = 8,0$  V. Já nas Figs. 3.62 a 3.64 encontram-se os espectros de alta resolução dos elementos analisados.

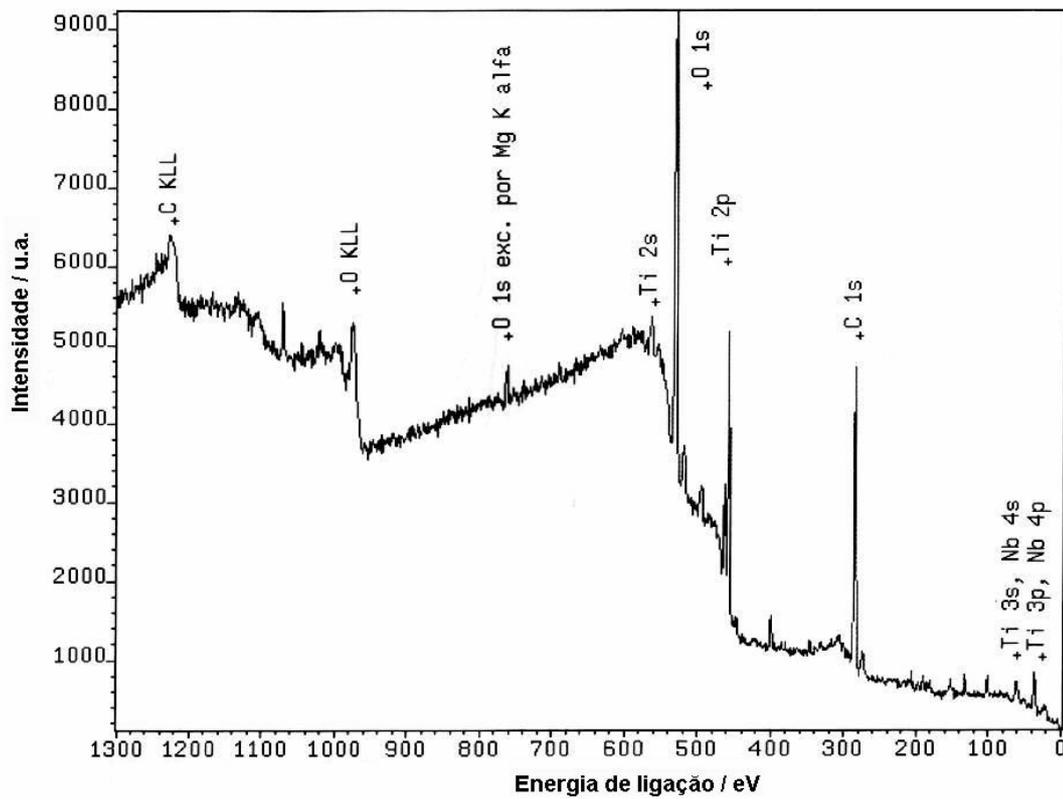


FIGURA 3.60: Espectro de XPS obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente, com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

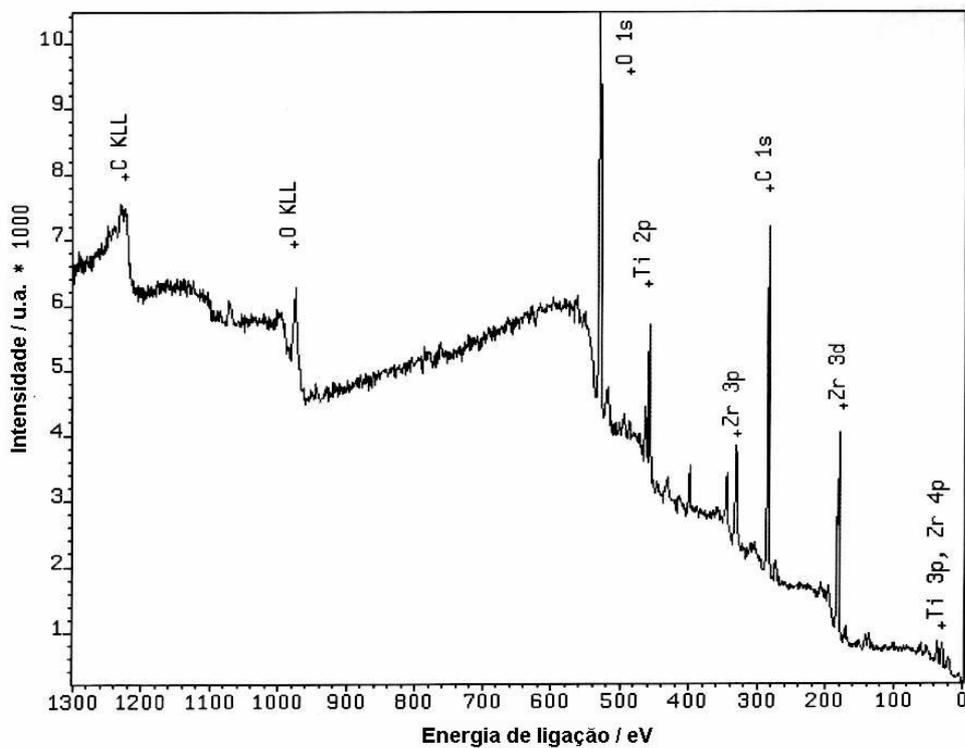


FIGURA 3.61: Espectro de XPS obtido para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

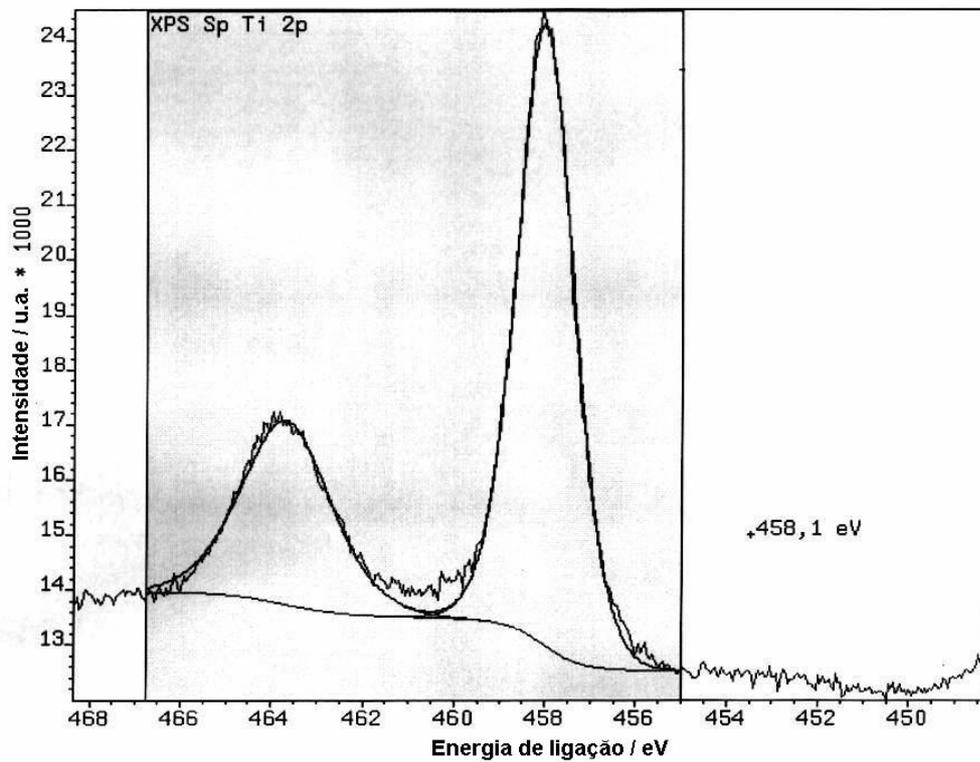


FIGURA 3.62: Espectro de alta resolução de Ti 2p obtido para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

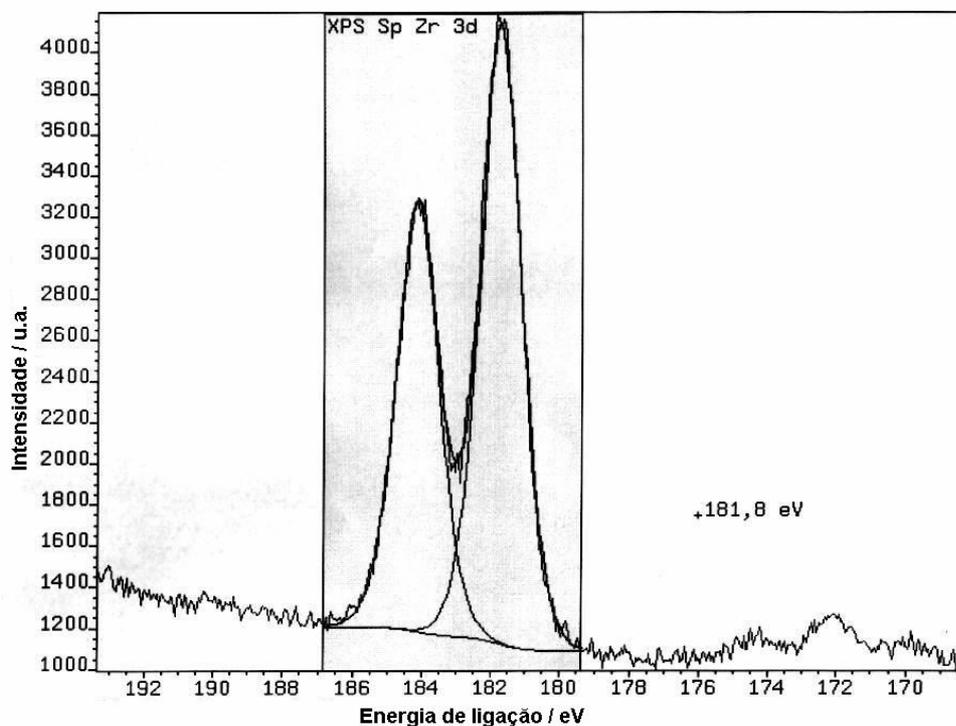


FIGURA 3.63: Espectro de alta resolução de Zr 3d obtido para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

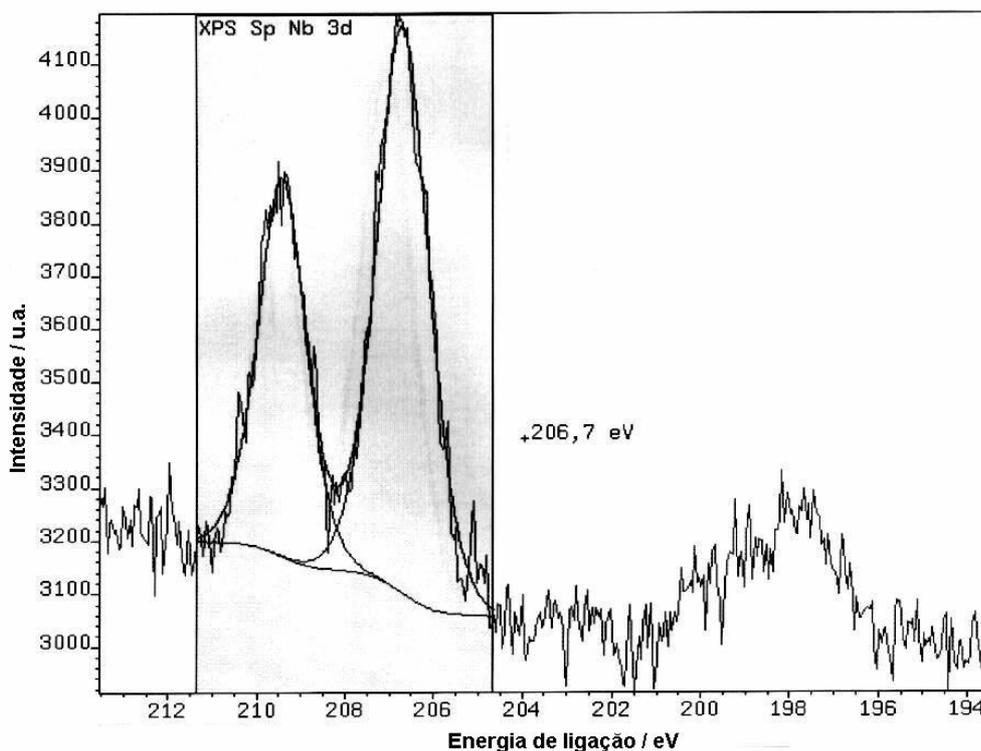


FIGURA 3.64: Espectro de alta resolução de Nb 3d obtido para a liga Ti-50Zr tratada termicamente, com óxido crescido até  $E_F = 8,0$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS ANÓDICOS POR DRX

No presente trabalho, óxidos crescidos anodicamente foram formados sobre as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Os óxidos foram crescidos de duas maneiras distintas: 1) potenciostaticamente ( $50 \text{ mV/s}$ ) até  $E_F = 8,0$  V, com estabilização neste potencial por 30 minutos; 2) galvanostaticamente ( $i = 1,52 \text{ mA/cm}^2$ ) até 50 V. Os difratogramas obtidos para os óxidos crescidos sob diferentes perturbações encontram-se nas Figs. 3.65 – 3.68.

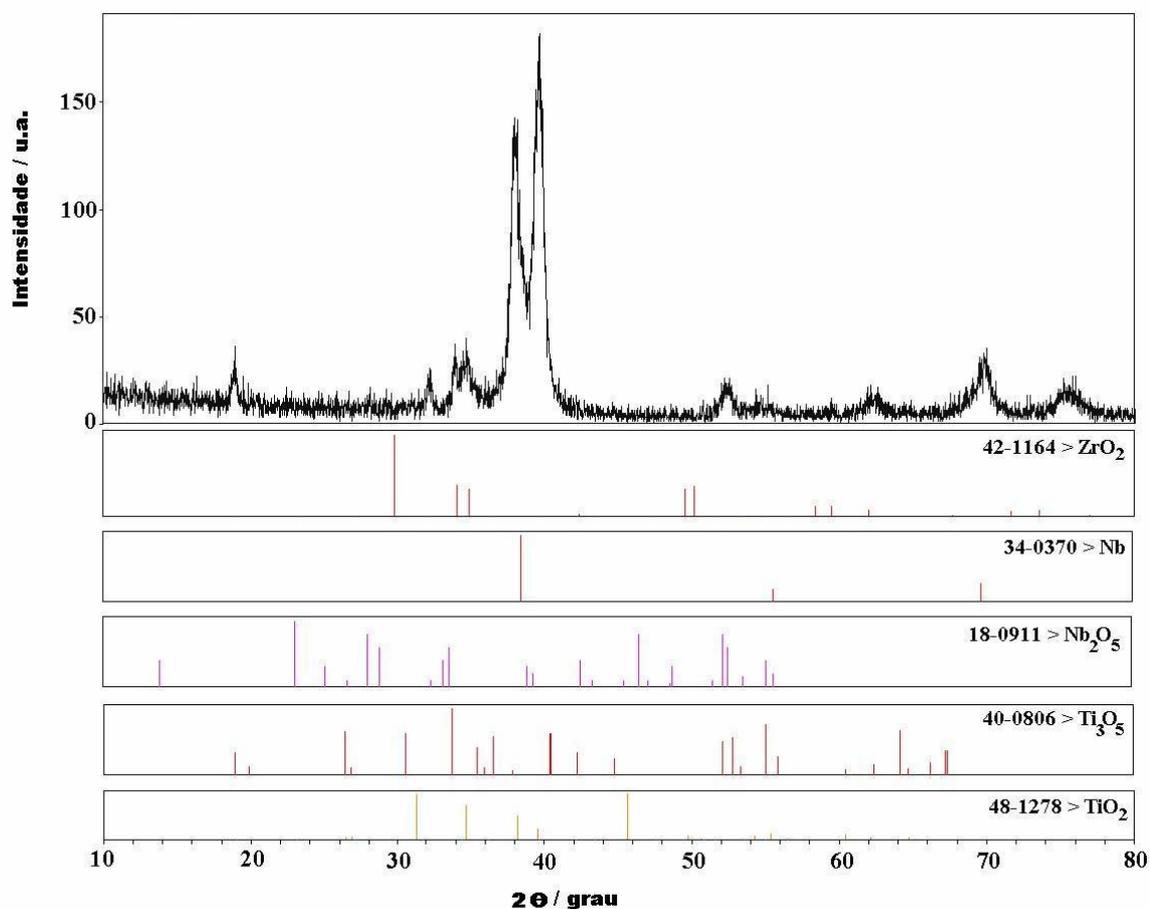


FIGURA 3.65: Difratoograma de DRX obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr, com óxido crescido potenciodynamicamente até  $E_F = 8,0$  V, em solução de  $Na_2SO_4$   $0,15$  mol  $L^{-1}$ . Abaixo dos difratogramas encontram-se as fichas cristalográficas dos óxidos analisados.

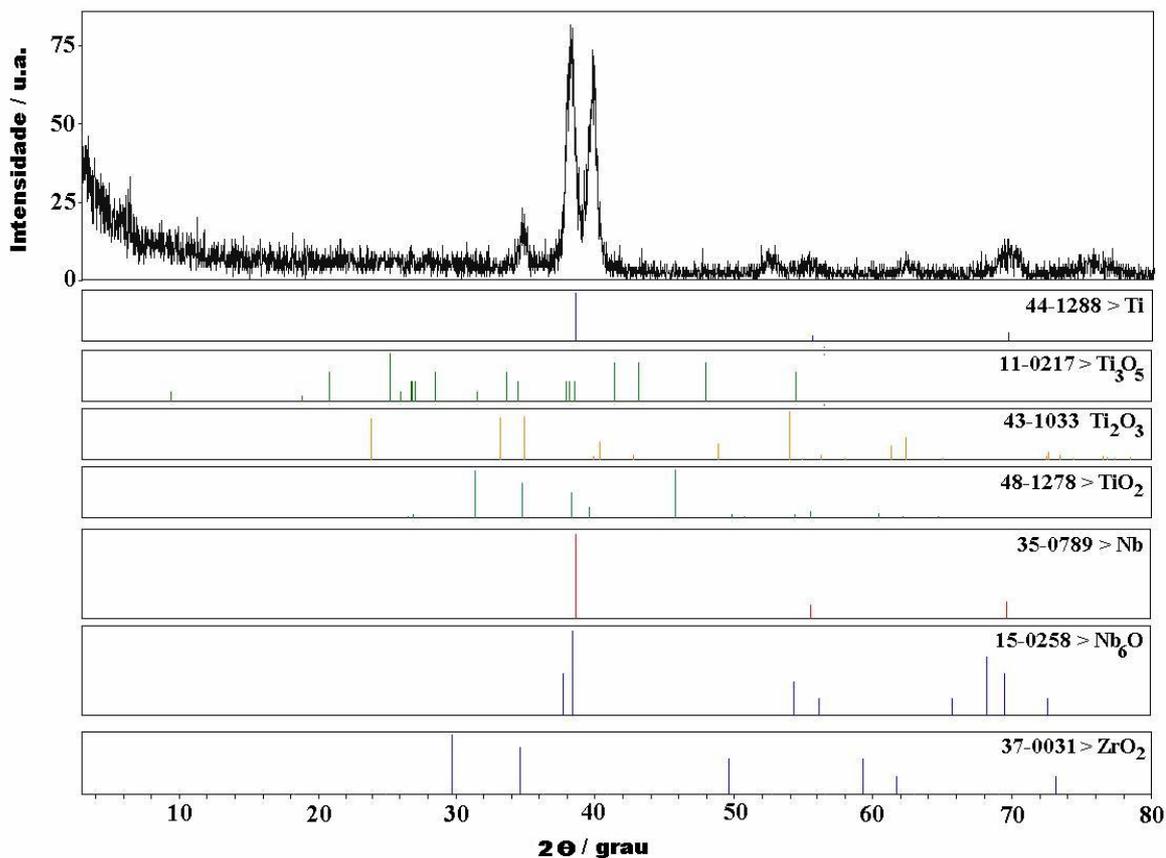


FIGURA 3.66: Difratoograma de DRX obtido para a liga Ti-13Nb-13Zr, com óxido crescido galvanostaticamente até  $E_F = 50$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Abaixo dos difratogramas encontram-se as fichas cristalográficas dos óxidos analisados.

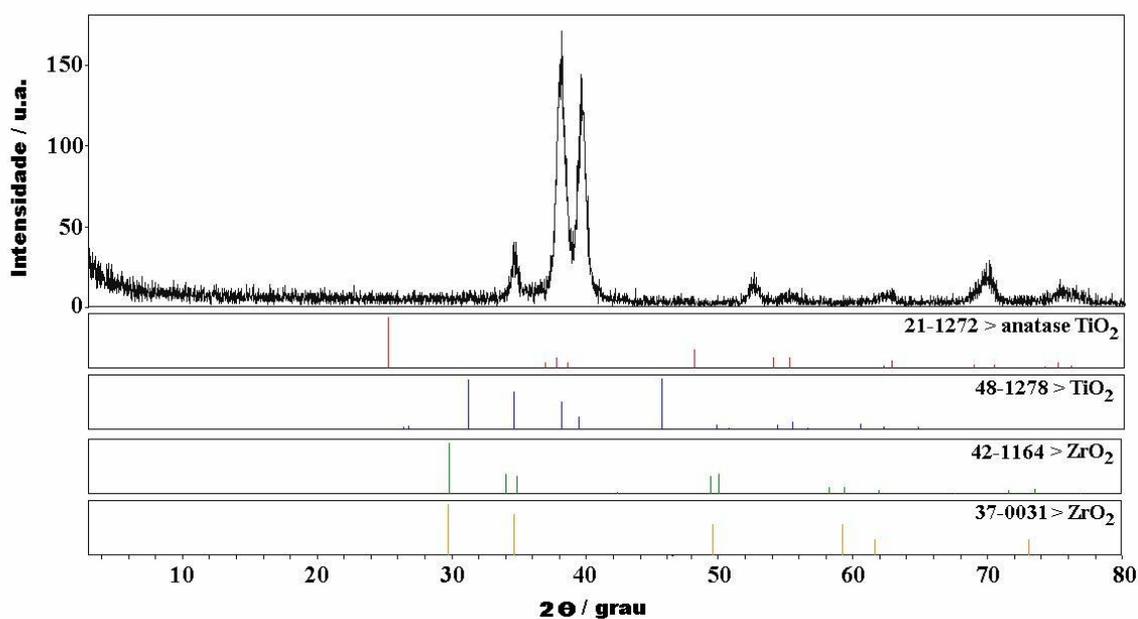


FIGURA 3.67: Difratoograma de DRX obtido para a liga Ti-50Zr, com óxido crescido potenciodynamicamente até  $E_F = 8,0$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Abaixo dos difratogramas encontram-se as fichas cristalográficas dos óxidos analisados.

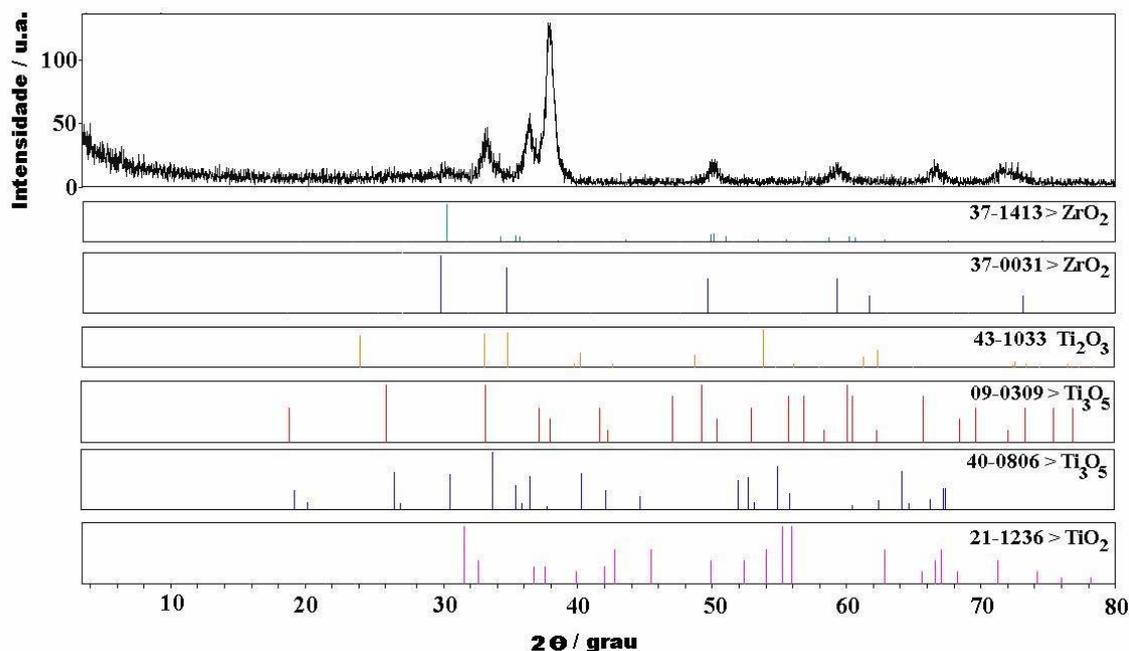


FIGURA 3.68: Difratoograma de DRX obtido para a liga Ti-50Zr, com óxido crescido galvanostaticamente até  $E_F = 50$  V, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Abaixo dos difratogramas encontram-se as fichas cristalográficas dos óxidos analisados.

Um dos mais importantes usos de DRX é a determinação qualitativa das fases presentes numa amostra. A identificação está baseada na comparação do difratograma com padrões que podem ser de amostras conhecida existentes no laboratório, ou com as linhas presentes nas fichas do PDF (Powder Diffraction File) [SAAVEDRA, 2001]. Os resultados obtidos no presente trabalho para os óxidos potenciodinâmicos mostram a presença de óxidos dos respectivos elementos químicos constituintes das ligas,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figs 3.69 e 3.71). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por XPS (item 3.6) onde também foi verificada a presença destes elementos nos óxidos anódicos. Comparando-se os difratogramas obtidos com as fichas cristalográficas dos respectivos óxidos (apresentadas nas Figuras, junto aos difratogramas) verificou-se que os óxidos nos casos analisados são amorfos, com exceção do óxido formado potenciodinamicamente sobre a liga Ti-50Zr, onde foram encontrados traços de óxido cristalino (anatase). Comparando-se os óxidos potenciodinâmicos (Figs 3.65 e 3.67) com os galvanostáticos (Figs 3.66 e 3.68), pode-se verificar para os óxidos mais espessos (galvanostáticos) a presença de

outros óxidos de titânio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ), além de  $\text{TiO}_2$ . Esta influência da espessura na composição dos óxidos estudados está de acordo com alguns trabalhos citados na literatura (PANAGOPOULOS, 1985; HABAZAKI *et al.* 2003).

PANAGOPOULOS (1985), utilizando a técnica de DRX, realizou estudos sobre óxidos anódicos crescidos sobre Zr em soluções de fosfato e sulfato alcalinas. Os resultados mostraram evidências que a estrutura do óxido é dependente de sua espessura, sendo cúbica para filmes finos e uma mistura de cúbica e monoclinica para filmes mais espessos. Pode-se citar ainda os estudos realizados por HABAZAKI *et al.* (2003) em diferentes ligas de Ti-Zr (com variação na porcentagem atômica dos elementos constituintes), onde as mesmas foram anodizadas a uma densidade de corrente constante ( $50 \text{ A m}^{-2}$ ) em pentaborato de amônio 0,1 mol/L (pH 7,5) a  $25^\circ\text{C}$ . Estudos por DRX revelaram a presença de fases hcp (hexagonal closed packet) e que os picos nos difratogramas estão deslocados para valores de ângulo menores com o aumento da quantidade de Zr na liga. As estruturas dos filmes anódicos formados sobre as ligas Ti-Zr são fortemente dependentes da composição da liga. Nanocristais de anatase foram formados em filmes de óxido anódico crescidos até 40 V sobre a liga Ti-10,5Zr at%. Para as ligas Ti-23Zr e Ti-42Zr foram encontrados filmes anódicos amorfos sem cristais de óxidos, e para um aumento maior de Zr, chegando a 62,5 at%, encontrou-se um filme anódico contendo  $\text{ZrO}_2$  monoclinico cristalino. A liga Ti-50Zr encontra-se, portanto, em uma região de transição entre filmes amorfos e cristalinos, sendo esta uma possível explicação para os traços de anatase encontrados no óxido crescido anodicamente sobre esta liga (Fig. 3.67).

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foram utilizadas diferentes técnicas para se estudar as ligas biocompatíveis Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr com e sem tratamento térmico, além de óxidos anódicos crescidos sobre suas superfícies.

Estas ligas foram caracterizadas eletroquimicamente por medidas de potencial de repouso, voltametria cíclica, voltametria linear associada à cronoamperometria, e medidas galvanostáticas.

As análises dos resultados de potencial de repouso indicaram que as ligas com e sem tratamento térmico apresentam uma mesma tendência para formar espontaneamente um filme de óxido em suas superfícies, além de mostrar que o tratamento térmico não estaria modificando as características de proteção desses óxidos. Estas análises indicaram também que as ligas apresentam um filme de óxido crescido em circuito aberto com melhores características protetoras na solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que para os formados nas soluções de tampão fosfato, Ringer e PBS, respectivamente nesta ordem.

Os resultados obtidos por voltametria cíclica mostraram que a liga Ti-13Nb-13Zr, tanto com ou sem tratamento térmico, não apresentou transpassivação até potenciais de crescimento iguais a 8,0 V em soluções contendo Cl<sup>-</sup>, enquanto que a liga Ti-50Zr apresentou corrosão a potenciais menores que 2,0 V, indicando uma menor proteção que a apresentada pela outra liga. Foi encontrado também que o tratamento térmico estaria levando a uma pequena melhora na proteção contra corrosão da liga Ti-50Zr, por deslocamento do potencial de pite para valores ligeiramente mais positivos.

Nos estudos potenciodinâmicos associados aos cronoamperométricos, as análises do potencial de circuito aberto após a anodização e as taxas de reconstrução indicaram que o tratamento térmico não influencia a estabilidade dos filmes de óxidos anódicos formados sobre as ligas,

além de indicar que os óxidos formados na presença de íons fosfato apresentam uma menor proteção que os formados na presença de íons sulfato.

Por outro lado, verificou-se também que a pré-passivação dos eletrodos em eletrólitos livres de íons  $\text{Cl}^-$  leva a uma melhora expressiva na proteção contra a corrosão da liga Ti-50Zr, aumentando a região passiva, além de diminuir a taxa de reconstrução dos óxidos quando deixados imersos em soluções contendo  $\text{Cl}^-$ .

As análises por EDS indicaram que a composição real da superfície das ligas é próxima da nominal, confirmando os resultados obtidos anteriormente por ICP-AES. As análises por microscopia eletrônica de varredura mostraram que os óxidos crescidos anodicamente nas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tampão fosfato e Ringer apresentam uma superfície homogênea para todos os casos, com exceção da liga Ti-50Zr com óxido crescido na solução de Ringer, onde foram encontrados pites sobre sua superfície. Para a liga Ti-13Nb-13Zr não foram encontrados pites nas condições analisadas, confirmando sua maior resistência à corrosão mostrada pelos estudos de voltametria cíclica.

Por outro lado, os estudos de fotocorrente sugerem, para a liga Ti-50Zr, a formação de um filme homogêneo de óxido misto de Ti e Zr, com um enriquecimento de Ti no filme de óxido com o aumento da espessura do filme. Já para a liga Ti-13Nb-13Zr, os valores de  $E_g$  obtidos são próximos aos valores reportados para a forma anatase do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Isto indica um possível enriquecimento de Ti e/ou Nb no filme de óxido com o aumento da espessura do filme.

Os espectros de EIE indicaram que os filmes de óxido analisados para ambas as ligas ajustam-se a um circuito R(RQ) simples, sugerindo que estes filmes são uniformes e compactos. Também foi encontrado que com o aumento da espessura do filme de óxido anódico há um aumento em sua resistência aos processos de transferência de carga, e portanto, em suas propriedades passivantes.

Por fim, os óxidos anódicos crescidos sobre ambas as ligas foram analisados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e difratometria de raios X (DRX). Os resultados de XPS indicam um enriquecimento de Ti nas partes mais externas do óxido, para as duas ligas. Isto está de acordo com os estudos de fotocorrente, que também sugeriam um enriquecimento de Ti nos filmes de óxido anódico com o aumento da espessura destes filmes.

Por último, estudos com a técnica de DRX mostram a presença de óxidos dos respectivos elementos químicos constituintes das ligas,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , estando de acordo com os resultados obtidos por XPS.

Com base em todas as análises realizadas, pôde-se concluir que a liga Ti-13Nb-13Zr apresenta melhor proteção contra corrosão do que a liga Ti-50Zr e que o tratamento térmico não influenciou significativamente os parâmetros eletroquímicos analisados. Verificou-se também que a pré-passivação desses metais em um eletrólito inerte confere maior estabilidade de seus óxidos quando utilizados em meios contendo cloreto. Finalmente, com as técnicas de XPS, PCS e DRX pôde-se mostrar que os óxidos anódicos crescidos sobre ambas as ligas são formados por óxidos de todos os elementos constituintes das ligas, mas com um enriquecimento de Ti à medida que se aumenta a espessura dos mesmos.

Como uma idéia para a continuidade destes trabalhos, pode-se propor a realização de diferentes tratamentos térmicos nas ligas Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr para então realizar análises semelhantes às utilizadas neste trabalho. Além disso, um estudo mais profundo sobre as propriedades semicondutoras dos óxidos anódicos crescidos sobre ambas as ligas, através da análise de diferentes parâmetros tais como potencial de banda plana, capacitância, entre outros, poderá ser realizado através dos dados de PCS e EIE.

## CAPÍTULO 5

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL-MOTAAL S. M.; HILAL N. H. & BADAWEY W. A. "Stability of zirconium passive films in nitric and sulphuric acid solutions" *Electrochimica Acta*, **39**, No. 17, 2611-2617, 1994.
- ALBREKTSSON T. & HANSSON H. A. "Interface analysis of titanium and zirconium bone implants" *Biomaterials*, **6**, 97-101, 1995.
- ANSELME K. "Osteoblast adhesion on biomaterials" *Biomaterials*, **21**, 667-681, 2000.
- APARICIO C.; GIL F. J.; FONSECA C.; BARBOSA M. & PLANELL J. A.. "Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications" *Biomaterials*, **24**, 263, 2003.
- ARUMUGAM T. K.; RAJESWARI S. & SUBBAIYAN M. "In vitro electrochemical investigations on titanium stabilized stainless steels for applications as orthopaedic implants" *Bulletin of electrochemistry*, **3**, No. 13, 103-106, 1997.
- ASAMI K.; HABAZAKI H.; HAWASHIMA K. & HASHIMOTO K. "On the unusual morphology of pitting corrosion of amorphous Ni-Zr alloys" *Corrosion Science*, **34**, No. 3, 445-459, 1993.
- ASK M.; LAUSMAA J. & KASEMO B. "Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide-films on Ti6Al4V" *Appl. Surf. Science*, **35**, 283, 1989.
- ASM HANDBOOK. "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials" **2**, OHIO, ASM International, 1990.
- ASM HANDBOOK. "Heat Treating" **4**, OHIO, ASM International, 1990.
- ASM HANDBOOK. "Metallography and microstructures" **9**, OHIO, ASM International, 1990.
- AZAMBUJA D. S., MARTINIA E. M. A. & MÜLLER I.L. "Corrosion Behaviour of Iron and AISI 304 Stainless Steel in Tungstate Aqueous Solutions Containing Chloride" *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, No. 4, 570-576, 2003.
- BADAWEY W. A.; FELSKE A. & PLIETH W. J.; "Electrochemical and photoelectrochemical behaviour of passivated Ti and Nb electrodes in nitric acid solutions" *Electrochimica Acta*, **34**, No. 12, 1711-1715, 1989.
- BECK, U. & SCHÜTT, H. J. "Influence of space charge on the corrosive behaviour of titanium oxide deduced from EIS". *Corr. Rev.*, **18**(4-5), 361, 2000.

- BJURSTEN L. M.; EMANUELSSON L.; ERICSON L. E.; THOMSEN P.; LAUSMAA J.; MATTSON L.; ROLANDER U. & KASEMO B. "Method for ultrastructural studies of the intact tissue-metal interface" *Biomaterials*, **11**, 596-601, 1990.
- BLACKWOOD D. J.; PETER L. M. & WILLIAMS D.E. "Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on titanium". *Electrochimica Acta*, **33**, No. 8, 1143-1149, 1988.
- BARDWELL J.A. & MCKUBRE M.C.H. "ac impedance spectroscopy of the anodic film on zirconium in neutral solution" *Electrochim. Acta*, **36**, 647, 1991.
- BRETT C. M. A. & BRETT A. M. O. *Electrochemistry : Principles, Methods and Applications*. New York, Oxford University Press, 1994.
- CAI Z.; SHAFER T.; WATANABE I.; NUMM M. E.; & OKABE T. "Electrochemical characterizations of cast titanium alloys" *Biomaterials*, **24**, 213, 2003.
- CAMPOS-FILHO, M. P. & DAVIES, G. J. *Solidificação e Fundição de Metais*. Livros técnicos e Científicos Editora, RJ, 1978.
- CASILLAS N.; CHARLEBOIS S.; SMYRL W. H. & WHITE H. S. "Pitting corrosion of titanium" *Journal of Electrochemical Society*, **141**, No. 3, 636-642, 1994.
- CHERN-LIN J.H.; LO S.J. & JU C.P. *J. of Oral Rehab.* , **22**, 331, 1995.
- CHERN-LIN J.H.; LO S.J. & JU C.P. *J. of Oral Rehab.*, **23**, 129, 1996.
- COX B.; GASCOIN F. & WONG Y.M. "Properties of thin anodic oxide-films on zirconium alloys" *J. Nucl. Mater.* , **218**, 113,1995.
- CROW D. R. *Principles and Applications of Electrochemistry*. London, Blackie Academic & Professional, 4ed., 1994.
- CZARNOWSKA E.; WIERZCHÓN T. & MARANDA-NIEDBALA A. "Properties of the surface layers on titanium alloy and their biocompatibility in vitro tests", **92-93**, 190-194, 1999.
- DANA J. *Manual de Mineralogia*. **1**, Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A., 1970.
- DANZFUSS B. & STIMMING U. "Iron (III)-titanium(IV)-oxide electrodes: Their structural, electrochemical and photoelectrochemical properties" *J. Electroanal. Chem.*, **164**, 89, 1984.
- DAVIDSON J. A. & KOVACS P. "Biocompatible low modulus titanium alloy for medical implants" U.S. Patent, No. 5169597, 1991.
- DAVIES J. A., DOMEIJ b., PRINGLE J. P. S. & BROWN F. *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 675, 1965.

- DE GIGLIO E.; GUASCITO M. R.; SABBATINI L. & ZAMBONIM G. "Electropolymerization of pyrrole on titanium substrates for the future development of new biocompatible surfaces" *Biomaterials*, **22**, 2602, 2001.
- DE MICHELI L., BARBOSA C.A., ANDRADE A.H.P. & AGOSTINHO S.M.L. "Electrochemical behaviour of 254SMO stainless steel in comparison with 316L stainless steel and Hastelloy C276 in HCl media" *British Corrosion Journal*, **35**, 4, 297, 2000.
- DIAZ S.R.; LOPEZ A.S.; MIRZA-ROSCA J.; MORALES J.G. & VASILESCU C. "The electrochemical behaviour of titanium based biomaterials in HNO<sub>3</sub> and Hank oxidant solutions. II. Electrochemical impedance spectroscopy" *Revista de chimie*, **54**, No 9, 734-738; 2003.
- DING Y. & NORTHWOOD D. O. "A study of the interphase structure at the oxide-metal interface in the corrosion of zirconium based alloys" *Corrosion Science*, **36**, No. 2, 259 - 282, 1994.
- DI QUARTO F.; PIAZZA S. & SUNSERI C. "Breakdown phenomena during the growth of anodic oxide films on zirconium metal" *J. Electrochem. Soc.*, **131**, No. 12, 2901-2906, 1984.
- DI QUARTO F.; PIAZZA S.; SUNSERI C.; YANG M. & CAI S.-M. "Photoelectrochemical characterization of thin anodic oxide films on zirconium metal" *Electrochim. Acta*, **41**, 2511, 1996.
- DI QUARTO F.; PIAZZA S.; SANTAMARIA M., & SUNSERI C. "Photocurrent spectroscopy of thin passive films". IN: *Handbook of Thin Film Materials*, H.S. Nalwa Ed., **2**, cap. 8, p.373, Academic Press, 2002.
- DONACHIE Jr, M. J., Titanium - A Technical Guide, *ASM International*, 1987.
- ELIAS C.N., LIMA J.H.C., DA SILVA M.P. & MULLER C.A. "Titanium dental implants with different morphologies" *SURFACE ENGINEERING*, **18**, 1, 46, 2002.
- EL-TAIB HEAKAL F.; MOGODA A. S.; MAZHAR A. A. & EL-BASIOUNY M.S. "Kinetic studies on the dissolution of the anodic oxide film on titanium in phosphoric acid solutions". *Corrosion Science*, **27**, No. 5, 453-462, 1987.
- FERDJANI S.; DAVID D. & BERANGER G. "Anodic oxidation of titanium in phosphoric acid baths: phosphorus incorporation into the oxide" *Journal of Alloys and Compounds*, **200**, 191-194, 1993.
- FRAUCHIGER L.; TABORELLI M. & DESCOUTS P. "Structural characterization of Ti90Al6V4 alloy and sulphur segregation" *Applied Surface Science*, **115**, 232-242, 1997.
- GARCIA-ALONSO M. C.; SALDAÑA L.; VALLÉS G.; GONZALES-CARRASCO J. L. GONZALES-CABRERO J.; NARTÍNEZ M. E.; GIL-GARAY E. & MUNUERA L. "In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V" *Biomaterials*, **24**, 19, 2003.

- GENTIL, V. *Corrosão e proteção dos metais*. Ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 3<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, p. 345, 1996.
- GIANNETTI BF, QUINTINO MSM, RABÓCZKAY T. “Pitting corrosion and passivation of Zr/HCl 1.0 M electrodes: the effect of the pre-immersion in molybdate solutions” *Portugaliae Electrochim Acta*; **21**, No.3, 213-224, 2003.
- GONZÁLEZ, J.E.G. & MIRZA-ROSCA, J.C. “Study of the corrosion behaviour of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications”. *J. Electroanal. Chem.* **471**, 109, 1999.
- GÖTZ H.E.; MÜLLER M.; EMMEL A.; HOLZWARTH U.; ERBEN R.G.; STANGL R. “Effect of surface Finish on the osseointegration of laser-treated titanium alloy implants” *Biomaterials*, **25**, 4057, 2004.
- GREENWOOD N. N.; & EARNSHAW A. *Chemistry of the Elements*. New York, Pergamon Press, 1984.
- GUILLEMOT F.; PRIMA F.; BAREILLE R.; GORDIN D.; GLORANT T.; PORTE-DURRIEU M.C.; ANSEL D. & BAQUEY C. “Design of new titanium alloys for orthopaedic applications” *Medical & biological engineering & computing*, **42**, No.1, 137-141, 2004.
- GÜLERYÜZ H & CIMENOGLU H. “Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy” *Biomaterials*, **25**, 3325–3333, 2004.
- HABAZAKI H.; UOZUMI M.; KONNO H.; SHIMIZU K.; NAGATA S.; ASAMI K.; MATSUMOTO K.; TAKAYAMA K.; ODA Y.; SKELDON P. & THOMPSON G. E. “Influences of structure and composition on growth of anodic oxide films on Ti-Zr alloys” *Electrochimica Acta*, **48**, 3257, 2003.
- HALLEY-DEMOULIN I.; VALOT C.; CIOSMAK D.; LALLEMANT M.; HEIZMANN J. J. & LARUELEE C. “Oxidation of titanium, zirconium and their alloys, texture of their oxide scales” *Materials Science Forum*, **157-162**, 521-528, 1994.
- HAMMAD A. M.; EL-MASHRI S. M. & NASR M. A. “Mechanical properties of the Zr-1%Nb alloy at elevated temperatures” *Jornal of nuclear materials*, **186**, 166-176, 1992.
- HEALY K.E. & DUCKEYNE P. “Oxidation-kinetics of titanium thin-films in model physiological environments” *J. of Colloid and Interface Science*, **150**, 404, 1992.
- HENRIQUES V.A.R. & DA SILVA C.R.M. “Production of titanium alloys for medical implants by powder metallurgy” *Advanced Powder Technology Ii Key Engineering Materials*, **189**, 1, 443, 2001.
- HO W. F.; JU C. P. & CHERN LIN J. H. “Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys” *Biomaterials*, **20**, 2115-2122, 1999.

- HODGSON A. W. E.; MUELLER Y.; FORSTER D. & VIRTANEN S.. “Electrochemical characterization of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions” *Electrochimica Acta*, **47**, 1913, 2002.
- HORNKJOL S. & HURLEN T. “Anodic growth of passive films on zirconium and hafnium” *Electrochim. Acta*, **35**, 1897, 1990.
- ITO A.; OKAZAKI Y.; TATEISHI T. & ITO Y. “In vitro biocompatibility, mechanical properties, and corrosion resistance of Ti-Zr-Nb-Ta-Pd and Ti-Sn-Nb-Ta-Pd alloys” *J. Biomed. Mat. Res.*, **29**, 893-900, 1995.
- KAWASHIMA A.; YU W. P.; ZHANG B. P.; HABAZAKI H.; ASAMI K. & HASHIMOTO K. “Pitting corrosion of amorphous Ni-Zr alloys in chloride ion containing sulfuric acid solutions.” *Materials Transactions, JIM*, **38**, No. 5, 443-450, 1997.
- KHALIL N. & LEACH J.S.L. *Electrochim. Acta*, **31**, 1279, 1986.
- KHALIL N.; BOWEN A. & LEACH J.S.L. “The anodic-oxidation of valve metals .2. the influence of the anodizing conditions on the transport processes during the anodic-oxidation of zirconium” *Electrochim. Acta*, **33**, 1721, 1988.
- KHAN M. A.; WILLIAMS R.L. & WILLIAMS D. F. “In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment” *Biomaterials*, **17**, No. 22, 2117 - 2126, 1996.
- KHAN M. A.; WILLIAMS R.L. & WILLIAMS D. F. “The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions” *Biomaterials*, **20**, 631-637, 1999a.
- KHAN M. A.; WILLIAMS R.L. & WILLIAMS D. F. “Conjoint corrosion and wear in titanium alloys” *Biomaterials*, **20**, 765 - 772, 1999b.
- KELLY E. J. “Anodic dissolution and passivation of titanium in acidic media” *Journal of Electrochemical Society*, **126**, 2064-2075, 1979.
- KELLY E. J. “Electrochemical behaviour of titanium”. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. BOCKRIS J. O. M., New York, Plenum Press, **14**, cap. 5, 1982.
- KNECHTEL H. E.; KINDLE W. F.; McCALL J. L. & BUCHHEIT R. D. “Metallographic practice generally applicable to all metals”. IN: *Metals Handbook, Structures and Phases Diagrams*. **8**, 8<sup>a</sup> ed.; OHIO; ASM International, 1976.
- KOBAYASHI E.; MATSUMOTO S.; YONEYAMA T. & HAMANAKA H. “Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials”. *J. Biomed. Mat. Res.*, **29**, 943, 1995.
- KRUPA D.; BASZKIEWICZ J. A.; KOZUBOWSKI A.; BARCZ J. W. SOBCZAK J. W.; BILINSKI A.; LEWANDOWSKA-SZUMEIL M. & RAJCHEL B. “Effect os calcion-ion impaltation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium” *Biomaterials*, **22**, 2139, 2001.

- KURODA D.; NIINOMI M.; MASAHIKO M.; KATO Y. & YASHIRO T. "Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implants materials". *J. Biomed. Mat. Res.*, **29**, 943-950, 1995.
- LAVOS-VALERETO I.C., KONIG B., ROSSA C., MARCANTONIO E. & ZAVAGLIA A.C. "A study of histological responses from Ti-6Al-7Nb alloy dental implants with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in dogs" *J. Materials Science-Materials In Medicine*, **12**, 3, 273, 2001.
- LAVOS-VALERETO I.D., DEBONI M.C.Z., AZAMBUJA N. & MARQUES M.M. "Evaluation of the titanium Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating on growth and viability of cultured osteoblast-like cells" *J. Periodontology*, **73**, 8, 900, 2002a.
- LAVOS-VALERETO C., COSTA I. & WOLYNEC S. "The electrochemical behavior of Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in Hank's solution" *J.BIOMED. MAT. RESEARCH*, **63**, 5, 664, 2002b.
- LAVOS-VALERETO I.C.; WOLYNEC S.; RAMIRES I.; GUASTALDI A. C. & COSTA I. "Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution" *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **25**, 55-59, 2004.
- LEACH J.S.L. & PEARSON B.R. "The conditions for incorporation of electrolyte ions into anodic oxides" *Electrochim. Acta*, **29**, 1263, 1984a.
- LEACH J.S.L. & PEARSON B.R. "The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO<sub>2</sub> films" *Electrochim. Acta*, **29**, 1271, 1984b.
- LEACH J.S.L. & PEARSON B.R. "Crystallization in anodic oxide-films" *Corr. Sci.*, **28**, 43, 1988.
- LLEWELYN LEACH J.S. & PEARSON B. R. "The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO<sub>2</sub> films" *Electrochimica Acta*, **29**, No.9, 1271-1282, 1984a.
- LLEWELYN LEACH J.S. & PEARSON B. R. "The condions for incorporation of electrolyte ions into anodic oxides" *Electrochimica Acta*, **29**, No.9, 1263-1270, 1984b.
- LEWIS N. S. "Progress in understanding electron-transfer reactions at semiconductor/liquid interfaces" *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4843, 1998.
- LI Y.S.; WONG K.C.; WONG P. C. & MITCHELL K. A. R. "XPS investigations of the reactivities of oxidized Zr/Nb interfaces formed by deposition on a gold substrate" *Applied Surface Science*, **103**, 389-393, 1996.
- LIPKOWSKI J., REEVES R. M. & KRISHNAN M. R. "Electrochemical behaviour of metallic glasses. Part I. Preliminary studies of the interfacial properties of the amorphous gold-silica eutectic in aqueous solution of perchoric acid" *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 195, 1982.

- LOHRENGEL M. M. "Formation of ionic space charge layers in oxide films on valve metals" *Electroch. Acta*, **39**, No. 8/9, 1265-1271, 1994.
- LOPES C.D. & JUNIOR B.K. "Histological findings of bone remodeling around smooth dental titanium implants inserted in rabbit's tibias" *ANNALS OF ANATOMY-ANATOMISCHER ANZEIGER*, **184**, 4, 359, 2002.
- LÓPEZ M. F.; GUTIÉRREZ A. & JIMÉNEZ J. A. "Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials" *Surface Science*, **482-485**, 300-305, 2001
- LÓPEZ M. F. ; SORIANO L.; PALOMARES F. J.; SANCHES-AGUDO M.; FUENTES G.G.; GUTIERREZ A. & JIMENEZ J. A. "Soft x-ray absorption spectroscopy study of oxide layers on titanium alloys" *Surface and Interface Analysis*, **33**, No. 7, 570, Jul. 2002a.
- LÓPEZ M. F.; GUTIÉRREZ A. & JIMÉNEZ J. A. "In vitro corrosion behavior of titanium alloys without vanadium" *Electrochimica Acta*, **47**, 1359, 2002b.
- LÓPEZ M. F.; JIMÉNEZ J. A. & GUTIÉRREZ A. "Corrosion study of surface-modified vanadion-free titanium alloys" *Electrochimica Acta*, **48**, 1395, 2003.
- LUALDI, G. & MINEN, D., "Uso del Titânio in sistemi avanzati applicati alla chirurgia ortopedica e traumatologica" Ed. Sperry Sperimentazione e ricerca s.p.a., 1990.
- MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- MACDONALD D.E.; RAPUANO B.E.; DEO N.; STRANICK M.; SOMASUNDARAN P. & BOSKEY A.L. "Thermal and chemical modification of titanium–aluminum–vanadium implant materials: effects on surface properties, glycoprotein adsorption, and MG63 cell attachment" *Biomaterials*, **25**, 3135–3146, 2004.
- MACIONCZYK F.; GEROLD B. & THULL R. "Repasivating tantalum / tantalum oxide surface modification on stainless steel implants" *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 1084, 2001.
- MALIK F. "A study of passive films on valve metal" *Thin Solid Films*, **206**, 345-348, 1991.
- MARINO C. E. B. *Óxidos anódicos de titânio: um estudo do crescimento e estabilidade em meio ácido*. São Carlos - SP, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1997. Dissertação, 135 p.
- MARINO C. E. B. *Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V*. São Carlos - SP, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2001. Tese, 116p.
- MARINO C.E.B., OLIVEIRA E.M., ROCHA-FILHO R.C. & BIAGGIO S.R. "On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media" *Corrosion Sci.*, **43**, 1465, 2001b.
- MARINO C.E.B. & MASCARO L.H. "EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier" *J. Electroanal. Chem.*, **568**, 115, 2004.

- MAROTO A. J. G.; BORDONI R.; VILLEGAS M.; OLMEDO A. M. & BLESA M. A.; "Growth and characterization of oxide layers on zirconium alloys". *J. Nuclear. Mat.*, **229**, 79-92, 1996.
- MATSUNO H.; YOKOYAMA A.; WATARI F.; UO M. & KAWASAKI T. "Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium" *Biomaterials*, **22**, 1253-1262, 2001.
- MAZHAR A. A. "Effect of temperature on the formation and dissolution in acid solutions" *J. Applied Electrochem.*, **20**, 494, 1990.
- MEISTERJAHN P.; HOPPE H.W. & SCHULTZE J.W. "Electrochemical and xps measurements on thin oxide-films on zirconium" *J. Electroanal. Chem.* **217**, 1987.
- MEISTERJAHN P.; KONIG U. & SCHULTZE J.W. "Potentiostatic pulse measurements of oxide-growth on zirconium" *Electrochim. Acta*, **34**, 551, 1989.
- METALS HANDBOOK *Forging and Casting*, **5**, 8<sup>th</sup> ed. ; OHIO; ASM International 1987.
- METALS HANDBOOK. **13**, *Corrosion*, 2<sup>a</sup> ed.; OHIO; ASM International, 1990.
- METALS HANDBOOK. *Casting*, **15**, 9<sup>a</sup> ed. A.S.M. Cleveland, USA, 1990.
- METIKOS-HUKOVIC M.; KWOKAL A.; PILJAC J. "The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution" *Biomaterials*, **24**, 3765–3775, 2003.
- MILOSEV, I.; METIKOS, M-H.; & STREHBLOW, H-H. "Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy", *Biomaterials*, **21**, 2103, 2000.
- MIYASAKI T. *Bull. of Kanagawa Dent. Col.* **22**, 113, 1994.
- MOGODA A. S.; EL-TAIB HEAKAL F. & GHONEIM A. A. "Formation and dissolution of ZrO<sub>2</sub> film in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> acid solutions" *Thin Solid Films*, **219**, 146-152, 1992.
- MOGODA A. S.; HEFNY M. M.; SALIH S. A. & EL-FAIKY H. E. "Electrochemical behaviour of surface zirconium oxides in the presence of some electroactive species" *Thin Solid Films*, **250**, 87-91, 1994.
- MORANT C.; LOPEZ M.F.; GUTIÉRREZ A.; JIMÉNEZ J.A. "AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium-free Ti alloys used as biomaterials" *Applied Surface Science*, **220**, 79–87, 2003.
- NASCENTE P. A. P. "Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons" *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, **17**, No. 1, 15-22, 1998.
- NEWMARK A.R. & STIMMING U. "Photoelectrochemical studies of passive films on zirconium and amorphous iron zirconium alloys" *Langmuir* , **3**, 905, 1987.

- NIINOMI M. "Mechanical properties of biomedical titanium alloys" *Materials Science and Engineering*, **A243**, 231- 236, 1998.
- NIINOMI M.; KURODA D.; FUKUNAGA K.; MORINAGA M.; KATO Y.; YASHIRO T. & SUZUKI A. "Corrosion wear fracture of new  $\beta$  type biomedical titanium alloys" *Materials Science and Engineering*, **A263**, 193-199, 1999.
- MOTT N.F. & DAVIS E.A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Solids*. Oxford, Clarendon Press, 1979
- NOZIK A. J. & MEMMING R. "Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces" *J. Phys. Chem. B*, **100**, 13061, 1996.
- OLDHAM, K. B. & MYLAND, J. C. *Fundamentals of Electrochemical Science*. San Diego, Academic Press, 1994.
- OLIVEIRA, E.M. Sistema titânio/óxido/eletrolito: caracterização das propriedades elétricas de filmes delgados obtidos potenciodinamicamente. *Tese de doutorado*, Departamento de Química, UFSCar, 1999.
- OLIVEIRA N.T.C.- *Estabilidade dos óxidos anódicos sobre Zr e ligas Zr-Ti 50/50 e Zr-2,5Nb*. São Carlos - SP, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2000. Dissertação, 106 p.
- OLIVEIRA N.T.C.; BIAGGIO S.R.; ROCHA-FILHO R.C. & BOCCHI N. "Studies on the stability of anodic oxides on zirconium biocompatible alloys" *J. Braz. Chem. Soc*, **13**, No.4, 463- 468, 2002.
- OLIVEIRA N.T.C.; BIAGGIO S.R.; PIAZZA S., SUNSERI C. & DI QUARTO F. "Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys" *Electrochim. Acta*, **49**, 4563-4576, 2004.
- OKAZAKI Y.; ITO Y.; KENJ K. & TATEISHI T. "Corrosion resistance and corrosion fatigue strenght of new titanium alloys for medical implants without V and Al" *Materials Science and Engineering*, **A213**, 138-147, 1996.
- OKAZAKI Y.; TATEISHI T. & ITO Y. "Corrosion resistance of implants alloys in Pseudo Physiological solution and role alloying elements in passive films" *Materials Transactions, JIM*, **38**, 78-84, 1997.
- OKAZAKI Y.; RAO S.; TATEISHI T. & ITO Y. "Cytocompatibility of various metals and desenvelopment of new titanium alloys for medical implants" *Materials Science and Engineering*, **A243**, 250-256, 1998.
- OKAZAKI Y.; NISHIMURA E.; NAKADA H. & KOBAYASHI K. "Surface analysis of Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy after implantation in rat tibia" *Biomaterials*, **22**, 599-607, 2001.
- PANAGOPOULOS C. "Structural study of anodic ZrO<sub>2</sub> Films" *Materials letters*, **3**, No 9 e 10, 393-395. 1985.

- PAN J.; THIERRY D. & LEYGRAF C. "Electrochemical and xps studies of titanium for biomaterial applications with respect to the effect of hydrogen-peroxide" *J. Biomed. Mat. Res.*, **28**, 113, 1994.
- PANKOVE J. "OPTICAL ABSORPTION PROCESS IN SEMICONDUCTORS" DOVER PUBLICATIONS INC., NOVA IORQUE, 1971.
- PARK, J.B., *Biomaterials Science and Engineering*, Plenum Press, New York, 1984.
- PATRITO E.M.; TORRESI R.M.; LEIVA E.P.M. & MACAGNO V.A. "Potentiodynamic and ac impedance investigation of anodic zirconium-oxide films" *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 524, 1990.
- PATRITO E.M. & MACAGNO V.A. "Ellipsometric investigation of anodic zirconium-oxide films" *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1576, 1993.
- PATRITO E. M. & MACAGNO V. A. "Influence of the forming electrolyte on the optical properties of anodic zirconium oxide films" *Journal of electroanalytical Chemistry*, **371**, 59-71, 1994.
- PENTTI T.; LUNDSTRÖM I.; SJÖVIST L.; ELWING H. & BJURSTEN L.M. "Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants" *Biomaterials* , **10**, 166, 1989a.
- PENTTI T.; LUNDSTRÖM I.; SJÖVIST L.; ELWING H. & BJURSTEN L.M. "Interaction between hydrogen peroxide and titanium: a possible role in the biocompatibility of titanium" *Biomaterials* , **10**, 118, 1989b.
- PEREIRA R. L. *Tratamento Térmico dos Metais*. 3<sup>a</sup> ed., São Carlos, USP – Escola de Engenharia de São Carlos, 1979.
- PETER L. M. "Photocurrent spectroscopy" IN: *Comprehensive chemical kinetics*" COMPTON R. G. & HAMNETT A. (Eds) Amsterdam, Elsevier, 353, 1989.
- PETZOW G. *Metallographic Etching*. OHIO; ASM International, 1978.
- PHAM M. T.; ZYGANOW I.; MATZ W.; REUTHER H.; OSWALD S.; RICHTER E. & WIESER E. "Corrosion behavior and microstructure of titanium implanted with  $\alpha$  and  $\beta$  stabilizing elements", *Thin Solid Films*, **310**, 251-259, 1997.
- PIAZZA S., CALÀ L.; SUNSERI C. & DIQUARTO F. BER. BUNSENGES. "Influence of the crystallization process on the photoelectrochemical behaviour of anodic TiO<sub>2</sub> films" *Phys. Chem.*, **101**, 932, 1997.
- PIAZZA S.; LO BIUNDO G.; ROMANO M. C.; SUNSERI C. & DI QUARTO F. "In situ characterization of passive films on Al-Ti alloy by photocurrent and impedance spectroscopy" *Corrosion Science*, **40**, No.7, 1087-1108, 1998.
- PIAZZA S.; SANTAMARIA M.; SUNSERI F. & DIQUARTO F. "Recent advances in photocurrent spectroscopy of pasive films" *Electrochimica Acta*, **48**, 1105, 2003.

- PORTER, D. A. & EASTERLIN, K.E., *Phase Transformation in Metals and Alloys*. Ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1981.
- POURBAIX M. “Electrochemical corrosion of metallic biomaterials”. *Biomaterials*, **5**, 122-134, 1984.
- QUINTINO M. S. M. *Estudo Eletroquímico do zircônio em HCl: Corrosão por Pites e Efeito de Superfícies Protetoras Geradas em Solução de Molibdato*. São Paulo – SP, IQ/USP, 1999. Dissertação 125 p.
- RAMIRES I. & GUASTALDI A.C. “Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS” *Quim. Nova*, **25**, No. 1, 10-14, 2002.
- ROSA A.L. & BELOTI M.M. “Rat bone marrow cell response to titanium and titanium alloy with different surface roughness” *CLINICAL ORAL IMPLANTS RESEARCH*, **14**, 1, 43, 2003.
- SAAVEDRA A. “Caracterização por raios X: Difração e espalhamento” in: CARDOSO D., JORDÃO M.H. & MACHADO FILHO F. “2º curso ibero-americano sobre caracterização de catalizadores e adsorventes”. São Carlos – SP, 05-09 de fevereiro de 2001.
- SALOT R.; LEFEBVRE-JOUD F. & BAROUX B. “Electrochemical behavior of thin anodic oxide films on zircaloy-4 ” *Journal of Electrochemical Society*, **143**, No. 12, 3902-3909, 1996.
- SANTAMARIA M.; HUERTA D.; PIAZZA S.; SUNSERI C.; & DI QUARTO F. “The influence of the electronic properties of passive films on the corrosion resistance of Mo-Ta alloys” *J. Electrochem. Soc.*, **147**, No. 4, 1366-1375, 2000.
- SCHANKULA M. H.; SLADE J. P.; CHENIER R.J. & DURAND M. A. “Remote metallurgical investigations on pressure tubes removed from candu power-reactors” *Materials Characterization*, **33**, 51-56, 1994
- SCHEFOLD J.; LINCOT D.; AMBARD A. & KERREC O. “The cyclic nature of corrosion of Zr and Zr-Sn in high-temperature water (633 K)” *J. Electrochem. Soc.* , **150**, B541, 2003.
- SEARSON P. C., STIMMING U. & LATANISION R. M. “Photoelectrochemical studies of the passive film on iron in neutral solutions” IN: *Surfaces Inhibition and Passivation*. MCCAFFERTY E. & BRODD R. J. (Eds.) The Electrochemical Society Inc., 175, 1986.
- SCHMIDT H.; KONETSCHNY C. & FINK U. “Electrochemical behavior of ion implanted Ti-6Al-4V in Ringer’s solution” *Materials Science and Technology*, **14**, 592-598, 1998.
- SMITH W.F. *Structure and Properties of Engineering Alloys*. MacGraw-Hill Series, 2<sup>a</sup> ed, 1993.

- SONG Y.; XU D. S.; YANG R.; LI D.; WU W. T. & GUO Z. X. "Theoretical study of effects of alloying elements on the strength and modulus of  $\beta$ -type bio-titanium alloys" *Materials Science and Engineering*, **A260**, 269-274, 1999.
- STIMMING U. "Review article. Photoelectrochemical studies of passive films" *Electrochimica Acta*, **31**, 415, 1986.
- SUKAMOTO J. P., SMYRL W. H., MCMILLILAN C. S. & KOZLOWSKI M. R. "Photoelectrochemical measurements of thin oxide films: multiple internal reflexions effects" *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1033, 1992.
- TEOH S. H. "Fatigue of biomaterials: a review" *International Journal of fatigue*, **22**, 825-837, 2000.
- URBACH F. "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorptions of solids" *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 1324, 1953.
- VAQUILA I.; VERGARA L. I.; PASSEGGI JR M. C. G.; VIDAL R. A. & FERRÓN J. "Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation" *Surface and Coatings Technology*, **122**, 67 - 71, 1999.
- VERCIK LCO, ALENCAR AC, RAMIRES I, GUASTALDI AC "Dental implants: Surface modification of cp-Ti using plasma spraying and the deposition of hydroxyapatite" *Advanced Powder Technology Iii Materials Science Forum* **416**, 4, 669, 2003.
- WANG K. "The use of titanium for medical applications in the USA" *Materials Science and Engineering*, **A213**, 134 - 137, 1996.
- WATANABE T. & GERISCHER H. "Photoelectrochemical studies on gold electrodes with surface oxide layers. Part II. Discrimination between the surface photoprocess and photohole emission" *J. Electroanal. Chem.*, **122**, 73, 1981.
- WILLIAMS D. *Concise encyclopedia of medical & dental materials*. First edition, Pergamon Press, Cambridge, 1990.
- YU S. Y. & SCULLY J. R. "Corrosion and passivity of Ti-13Nb-13Zr in comparison to other biomedical implant alloys" *Corrosion*, **53**, No. 12, 965-976, 1997.
- YUN Y.H.; TURITTO V.T.; DAIGLE K.P.; KOVACS P. & DAVIDSON J.A. & SLACK S.M. "Initial hemocompatibility studies of titanium and zirconium alloys: Prekallikrein activation, fibrinogen adsorption, and their correlation with surface electrochemical properties" *J. Biomed. Mat. Res.* **32**, 77-85, 1996.

## **Apêndice I**

**Potencial de circuito aberto  
para o sistema Me / eletrólito**

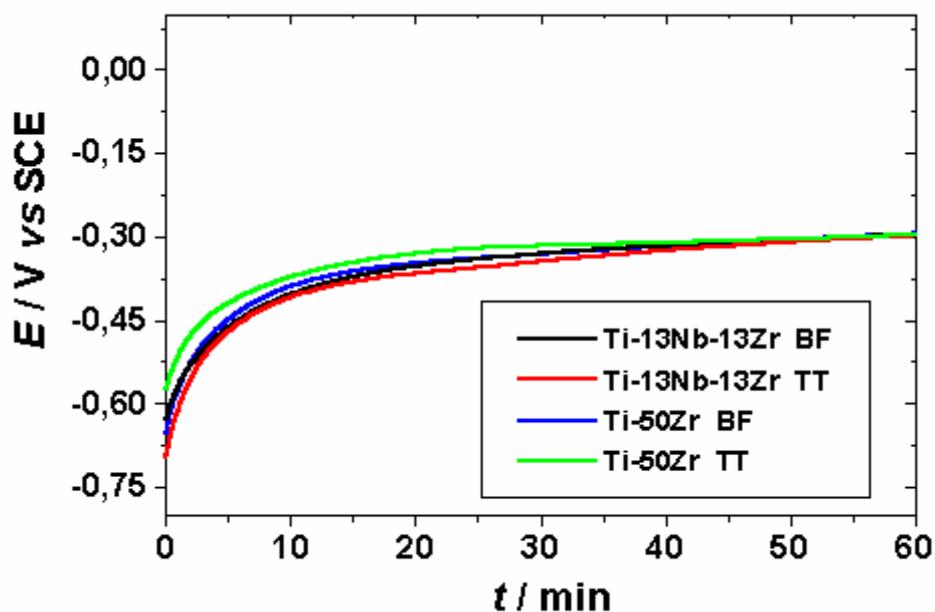


FIGURA API.1: Variação do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) com o tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr (TZN) e Ti-50Zr (TZ) brutas de fusão (BF) e com tratamento térmico (TT), em solução fisiológica de Ringer.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

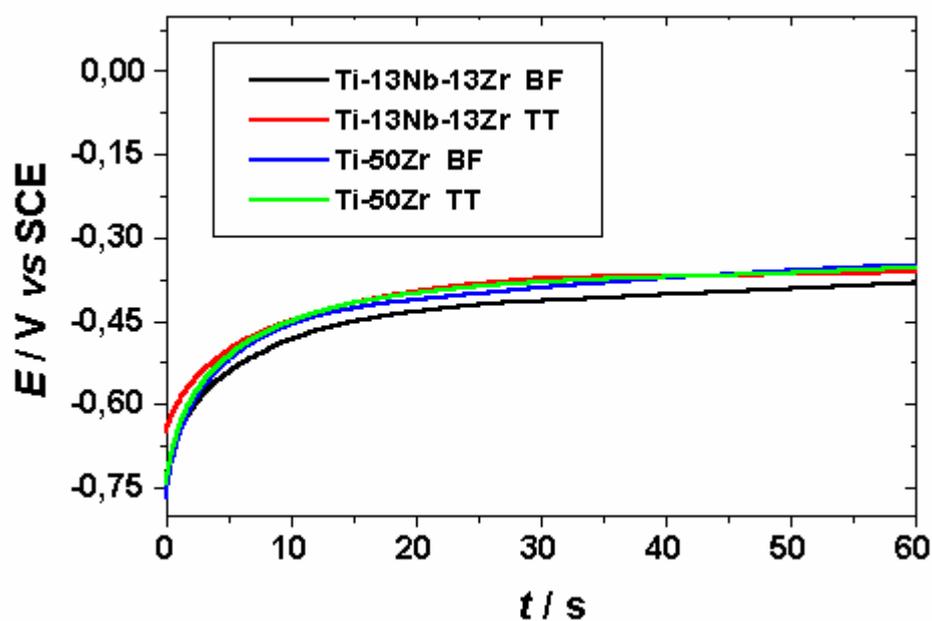


FIGURA API.2: Variação do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) com o tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr (TZN) e Ti-50Zr (TZ) brutas de fusão (BF) e com tratamento térmico (TT), em solução de PBS.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

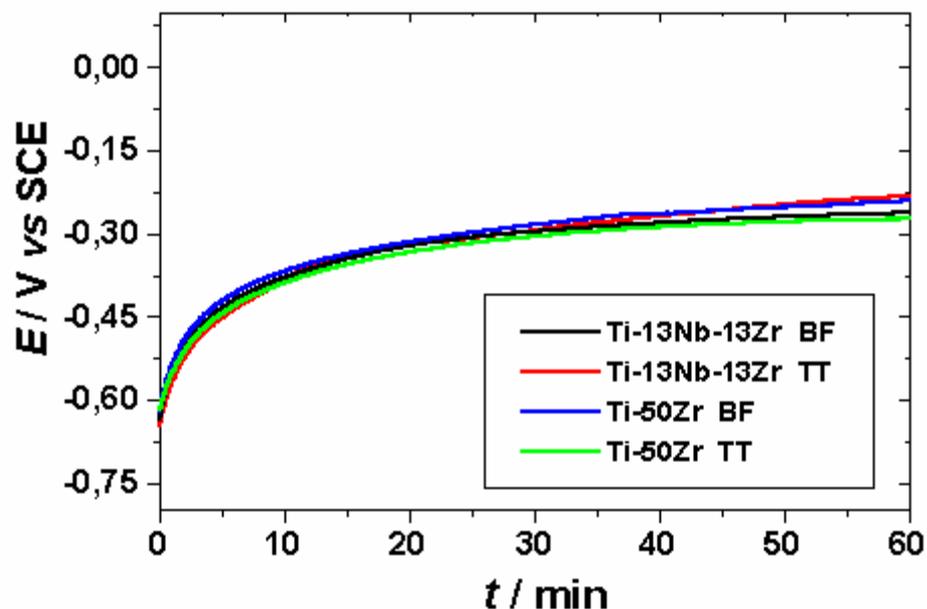


FIGURA API.3: Variação do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) com o tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr (TZN) e Ti-50Zr (TZ) brutas de fusão (BF) e com tratamento térmico (TT), em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

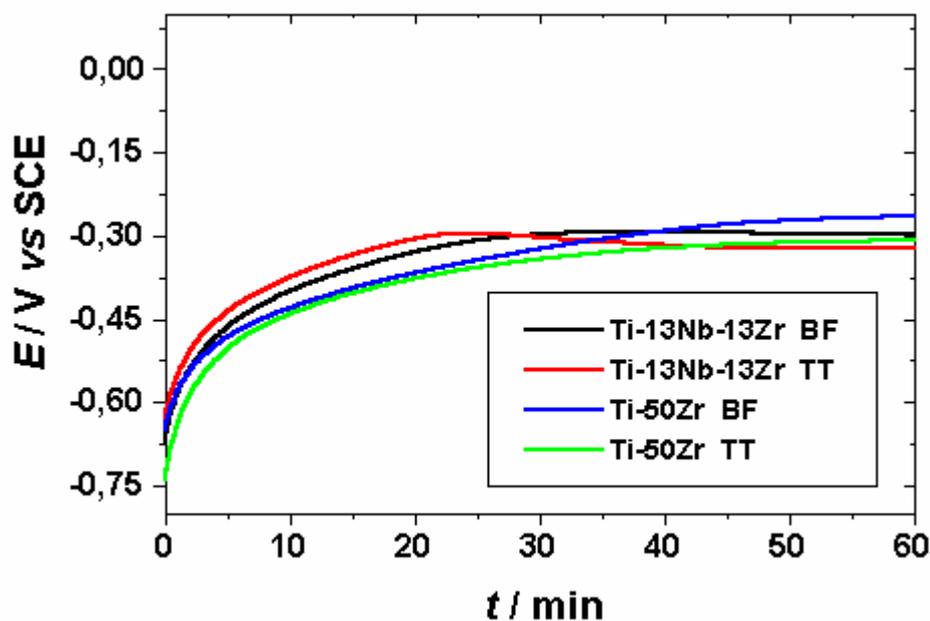


FIGURA API.4: Variação do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) com o tempo para as ligas Ti-13Nb-13Zr (TZN) e Ti-50Zr (TZ) brutas de fusão (BF) e com tratamento térmico (TT), em solução de tampão fosfato  $\text{pH}=7$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

## **Apêndice II**

### **Voltametrias cíclicas**

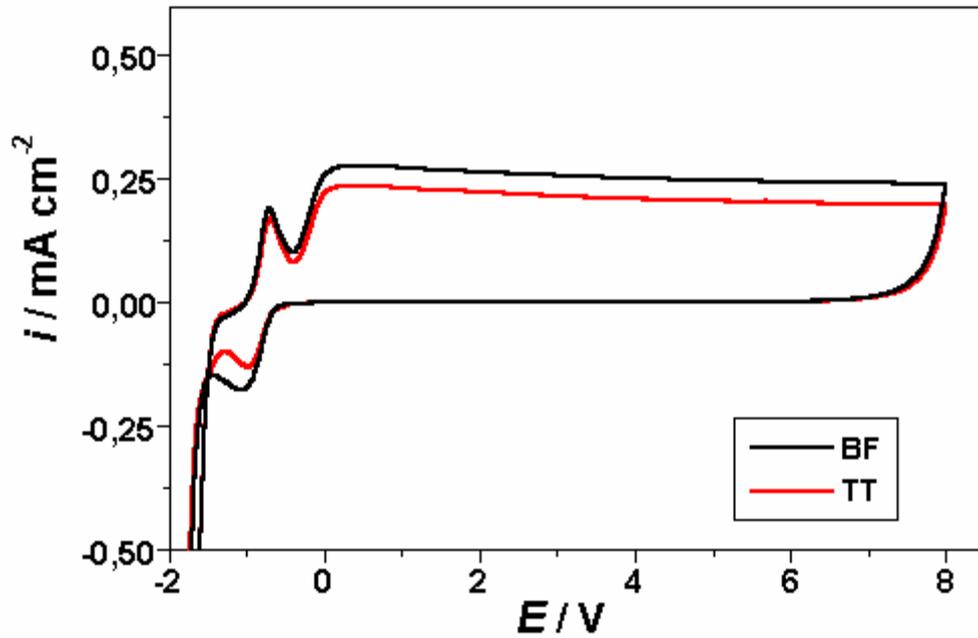


FIGURA APII.1: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão (BF) e tratada termicamente (TT), em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

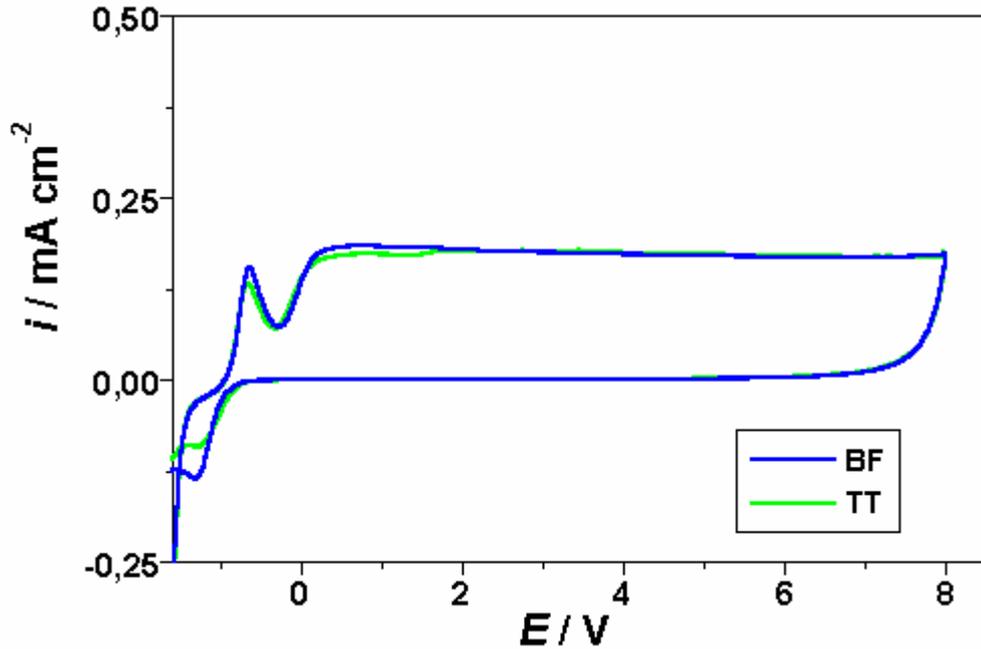


FIGURA APII.2: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-50Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

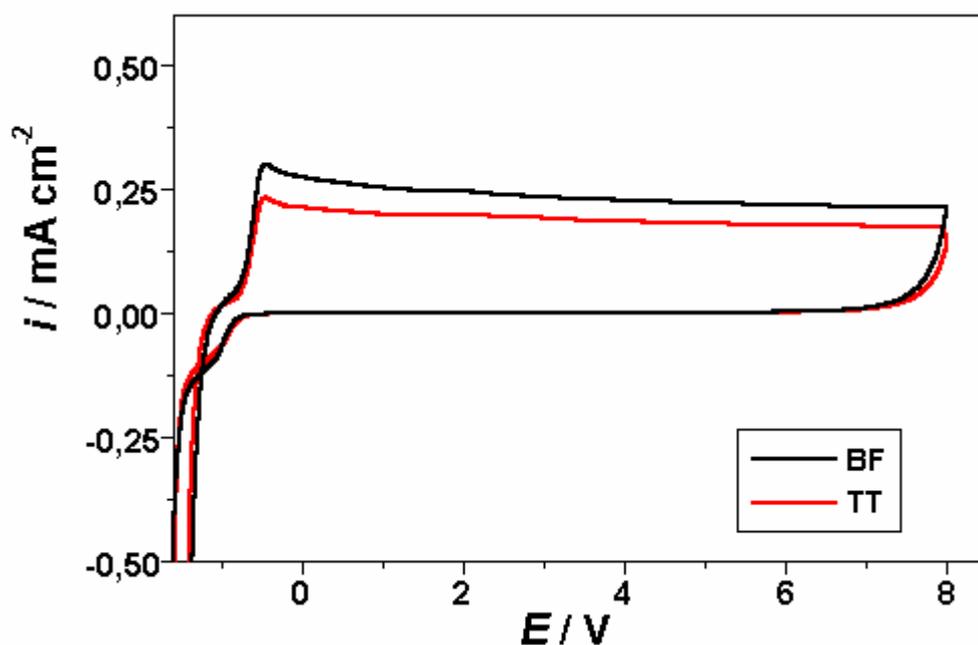


FIGURA APII.3: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão (BF) e tratada termicamente (TT), em solução de tampão fosfato pH = 7.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

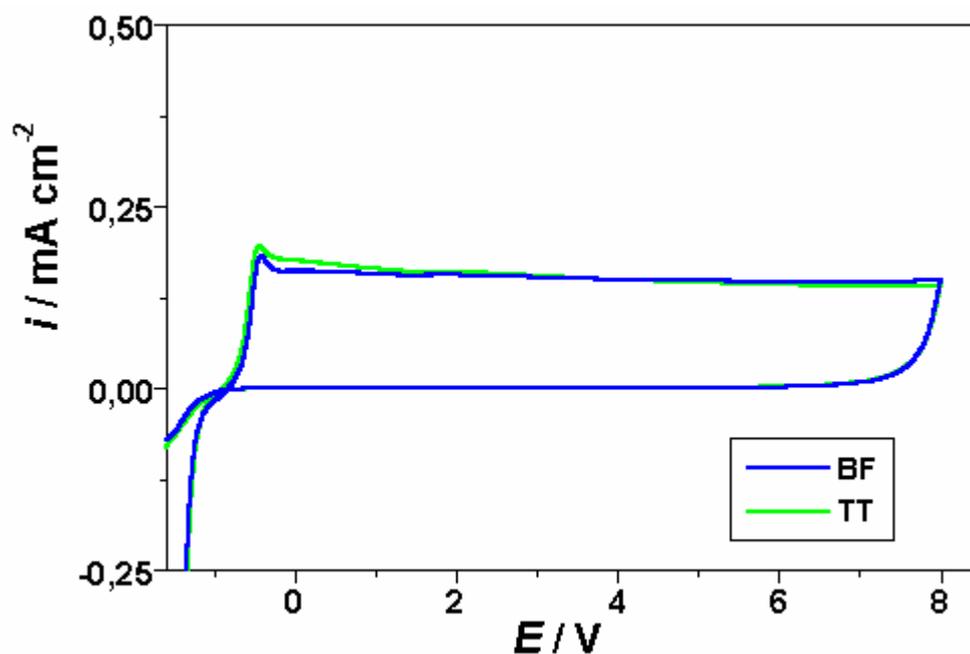


FIGURA APII.4: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-50Zr bruta de fusão (BF) e tratada termicamente (TT), em solução de de tampão fosfato pH = 7.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

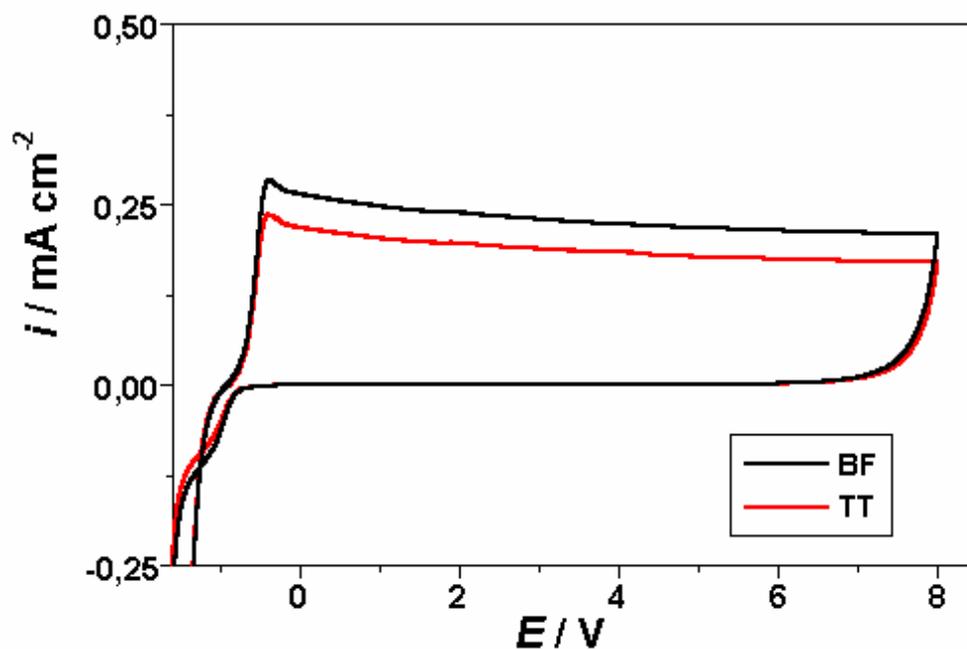


FIGURA APII.5: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de PBS.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

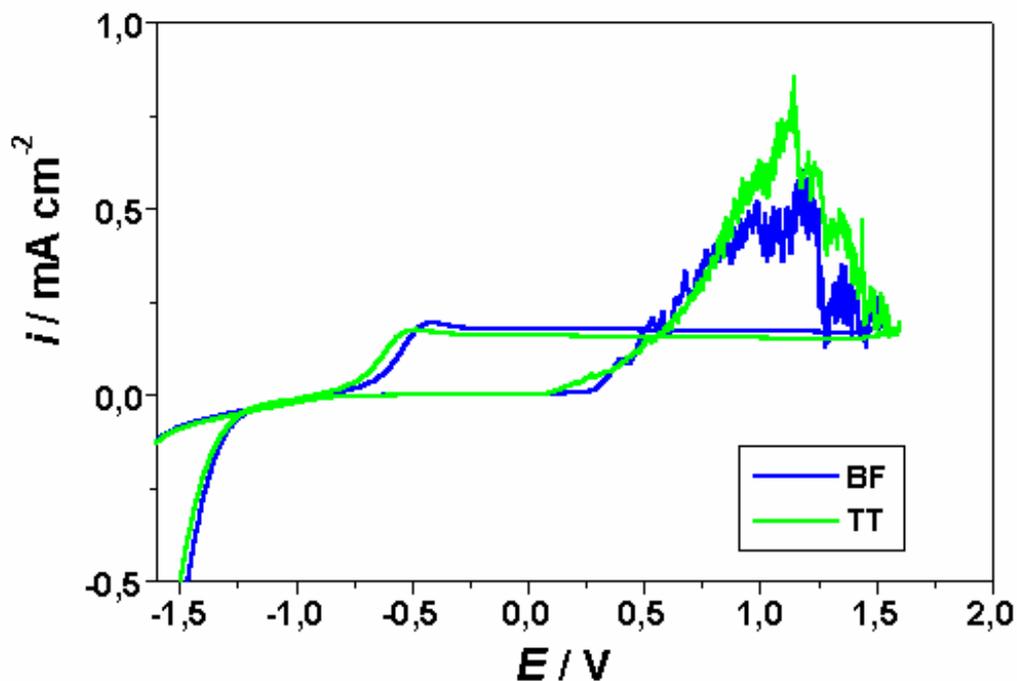


FIGURA APII.6: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-50Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de PBS.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

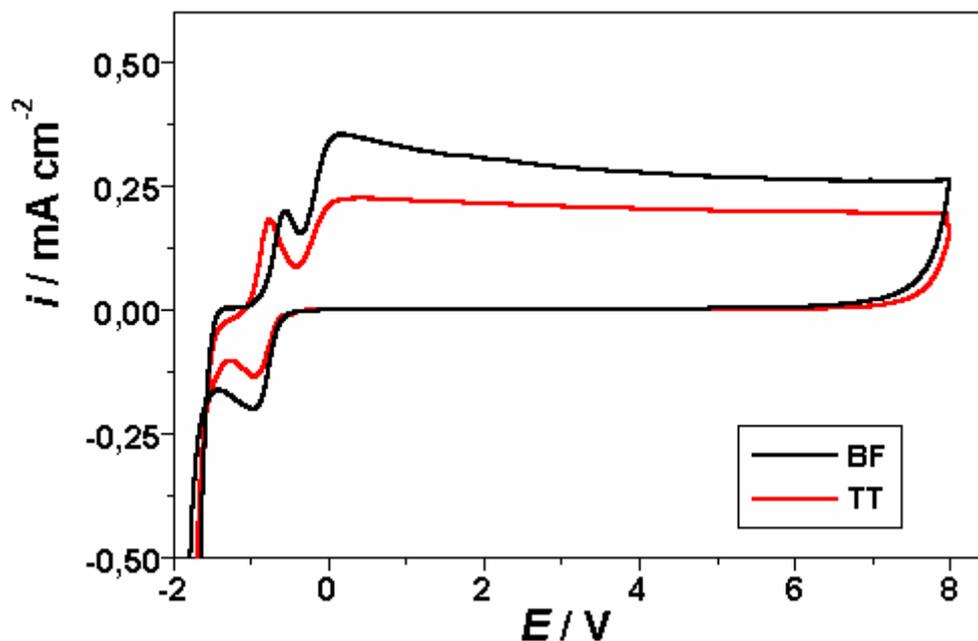


FIGURA APII.7: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de Ringer.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

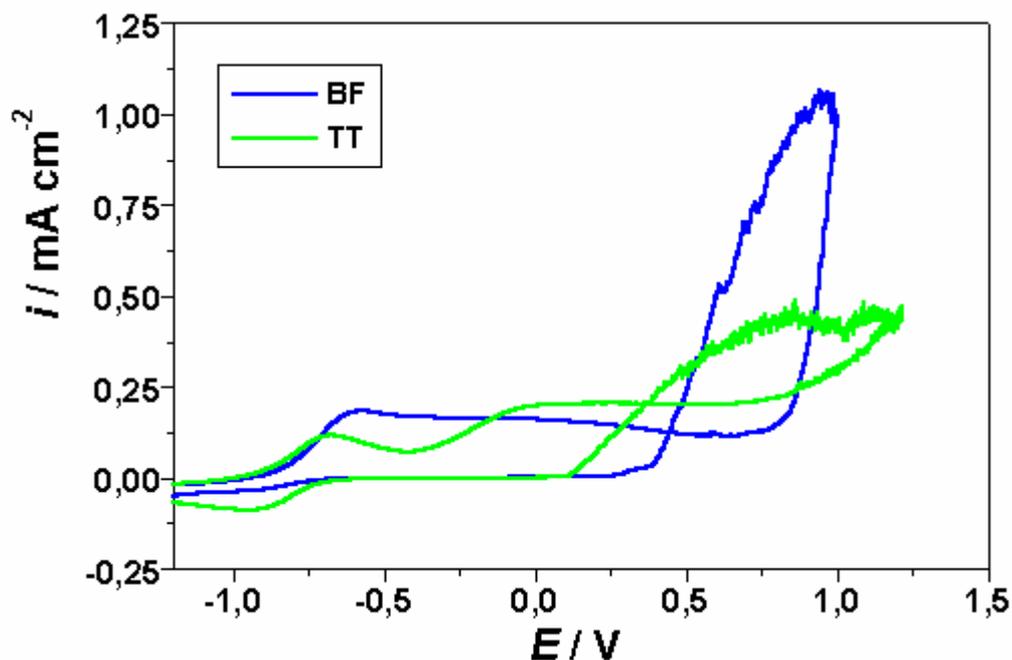


FIGURA APII.8: Voltametrias cíclicas para a liga Ti-50Zr bruta de fusão e tratada termicamente, em solução de PBS.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

## Apêndice III

### **Voltametrias lineares e cronoamperometria**

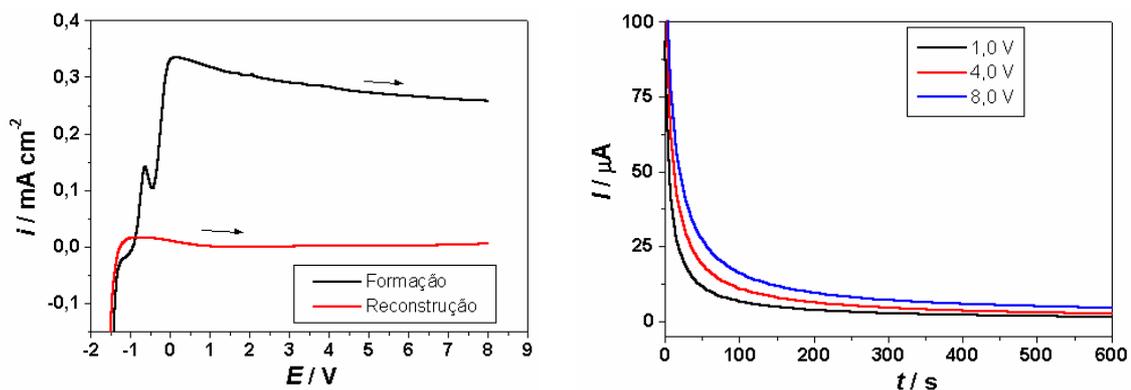


FIGURA APIII.1: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0 \text{ V}$  e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

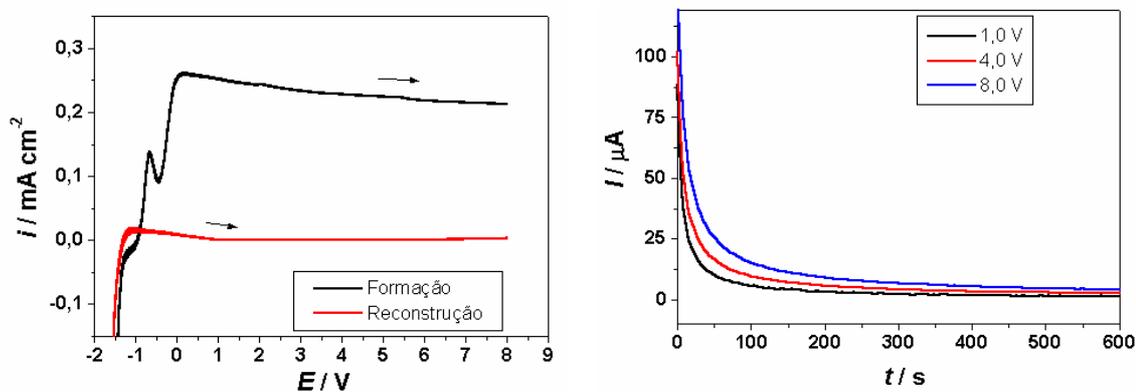


FIGURA APIII.2: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0 \text{ V}$  e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

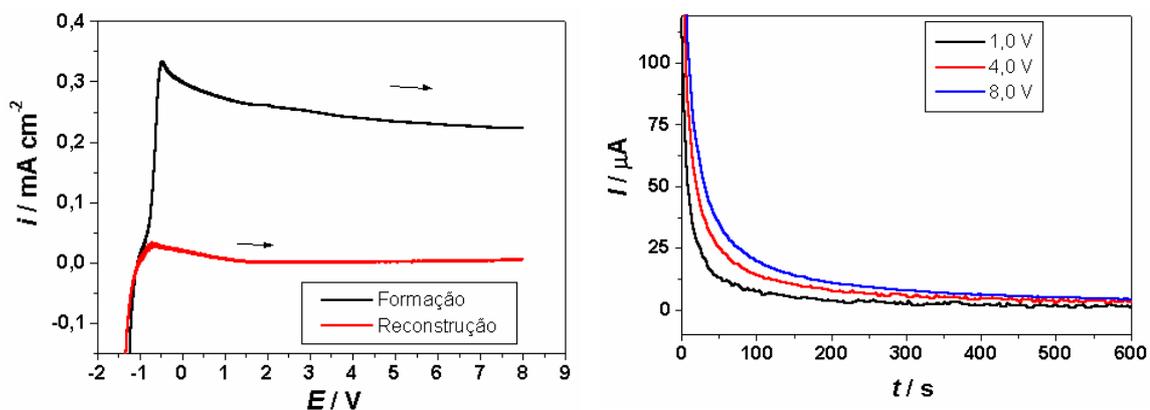


FIGURA APIII.3: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0 \text{ V}$  e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão em solução de tampão fosfato pH=7,.

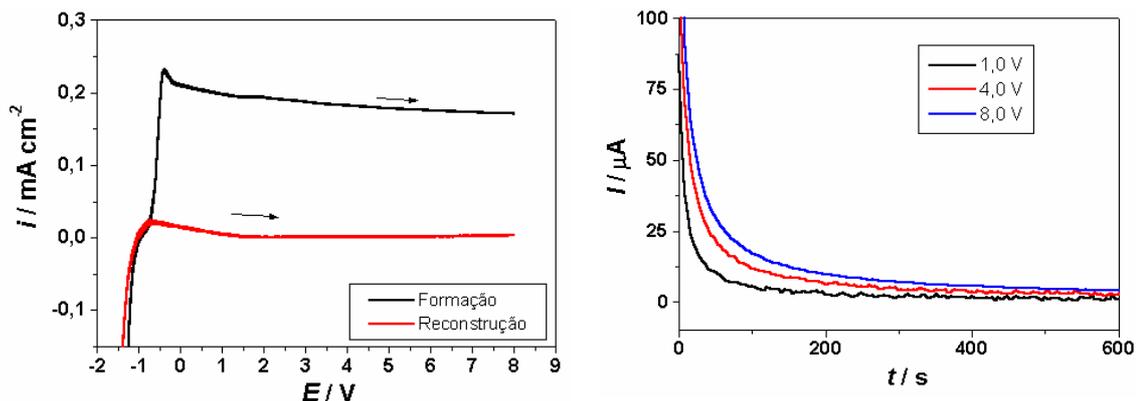


FIGURA APIII.4: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga sobre Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente em solução de tampão fosfato pH=7.

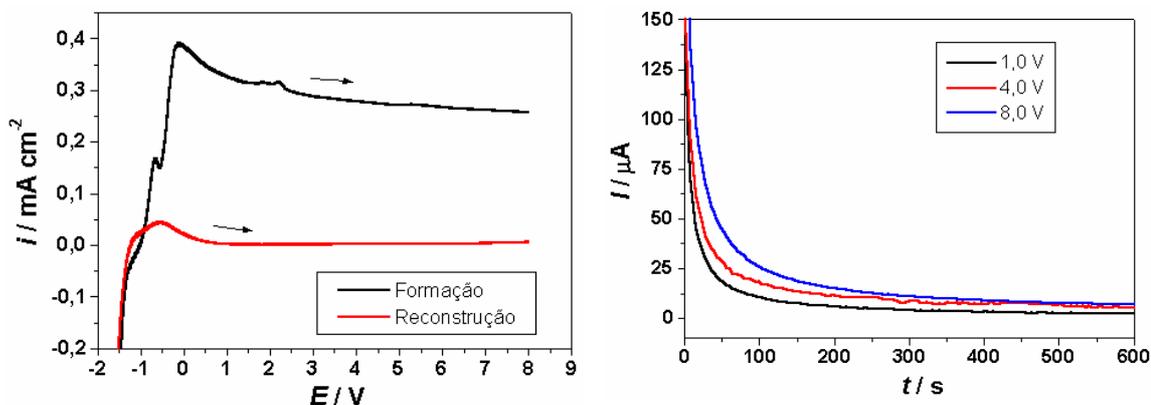


FIGURA APIII.5: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão em solução de Ringer.

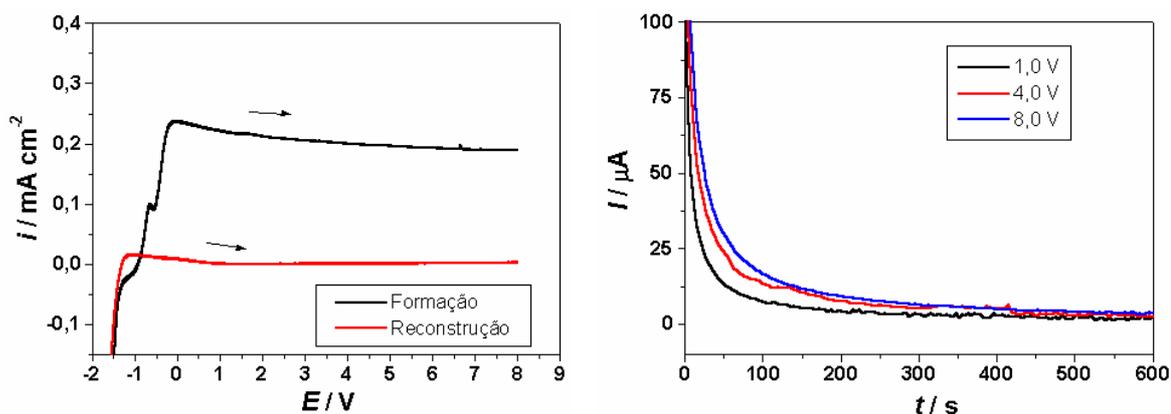


FIGURA APIII.6: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente em solução de Ringer.

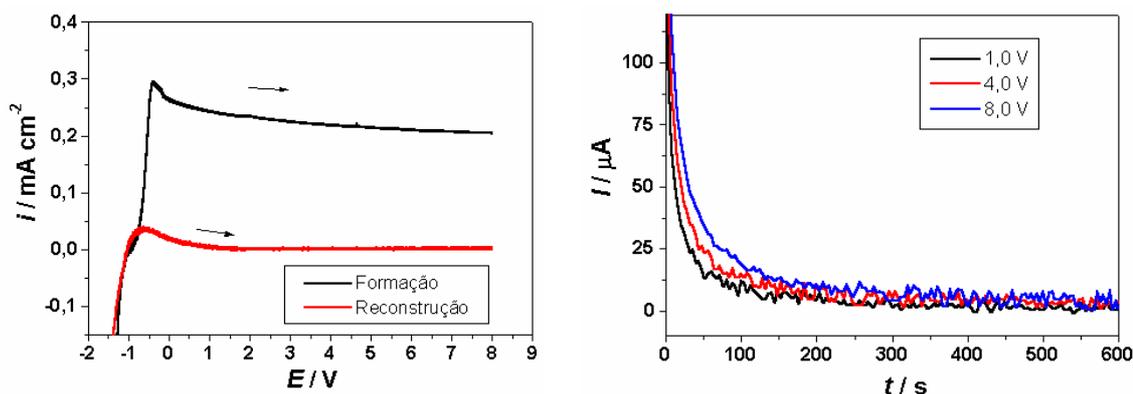


FIGURA AIII.7: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-13Nb-13Zr bruta de fusão em solução de PBS.

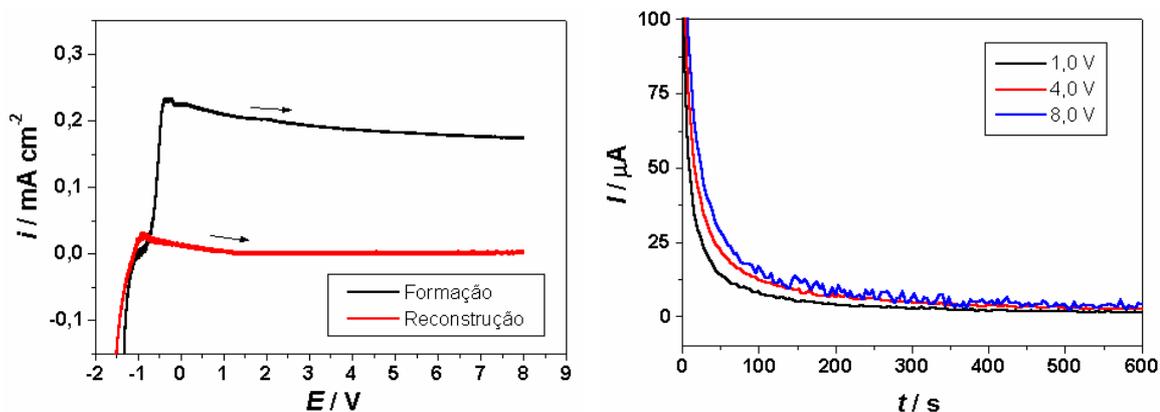


FIGURA AIII.8: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-13Nb-13Zr tratada termicamente em solução de PBS.

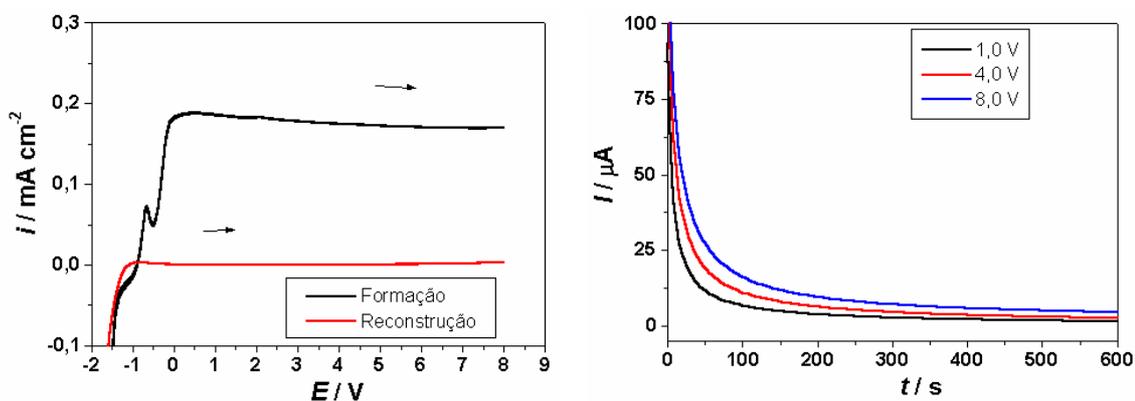


FIGURA AIII.9: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-50Zr bruta de fusão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

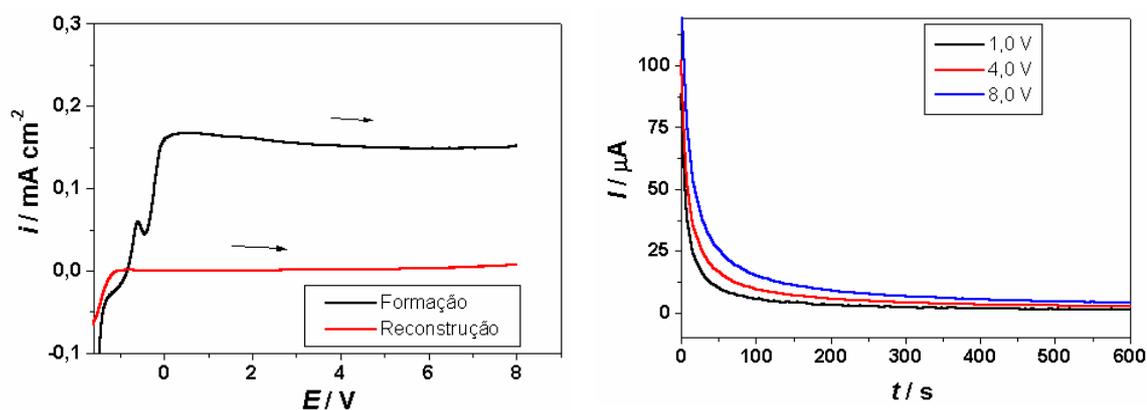


FIGURA APIII.10: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-50Zr tratada termicamente em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

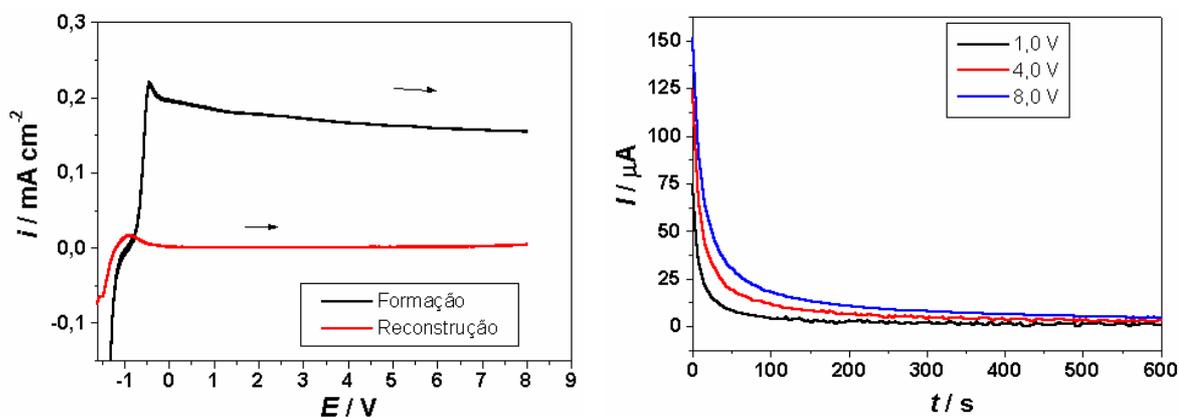


FIGURA APIII.11: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-50Zr bruta de fusão em solução de tampão fosfato pH=7.

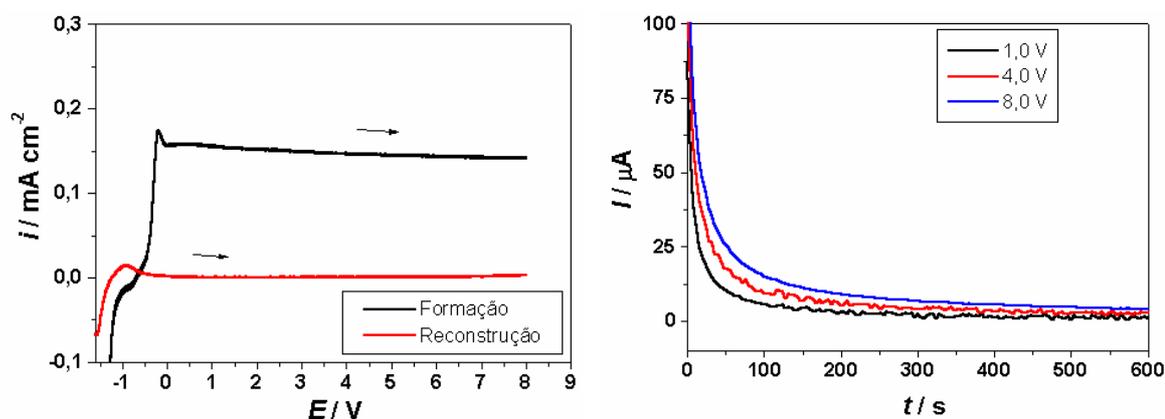


FIGURA APIII.12: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-50Zr tratada termicamente em solução de tampão fosfato pH=7.

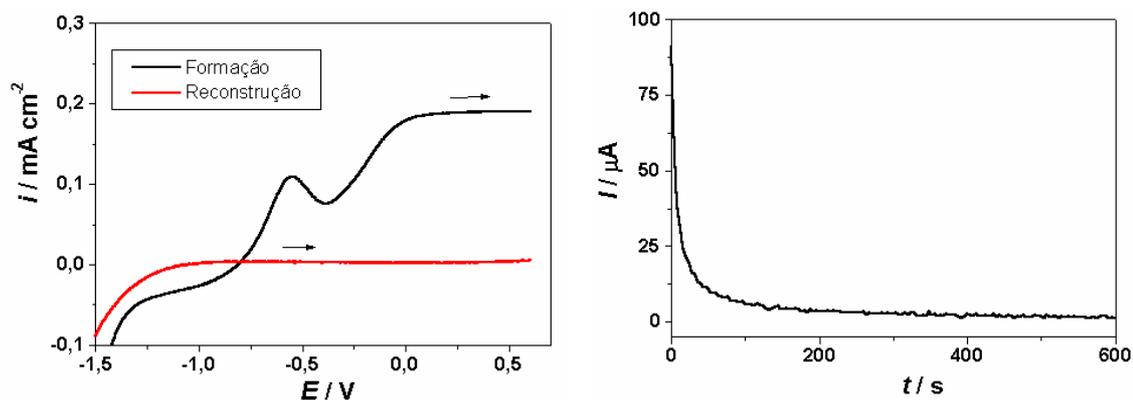


FIGURA AIII.13: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-50Zr bruta de fusão em solução de Ringer.

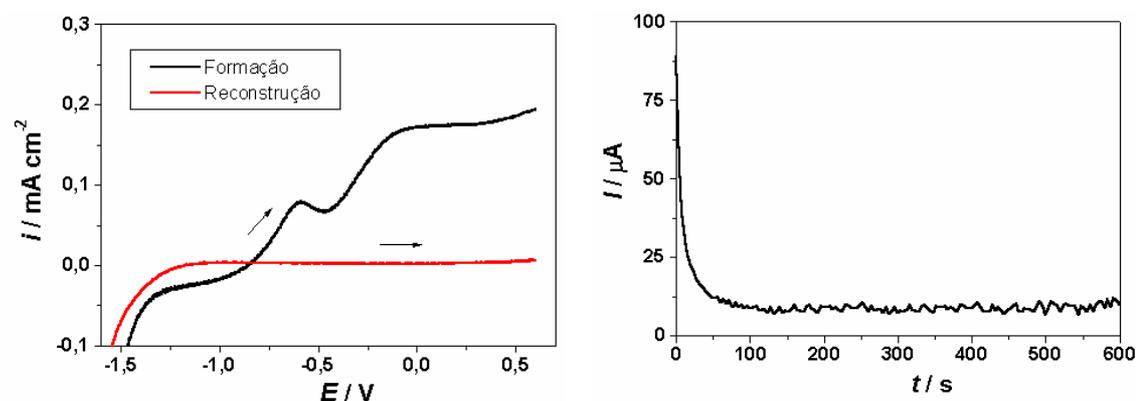


FIGURA AIII.14: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-50Zr tratada termicamente em solução de Ringer.

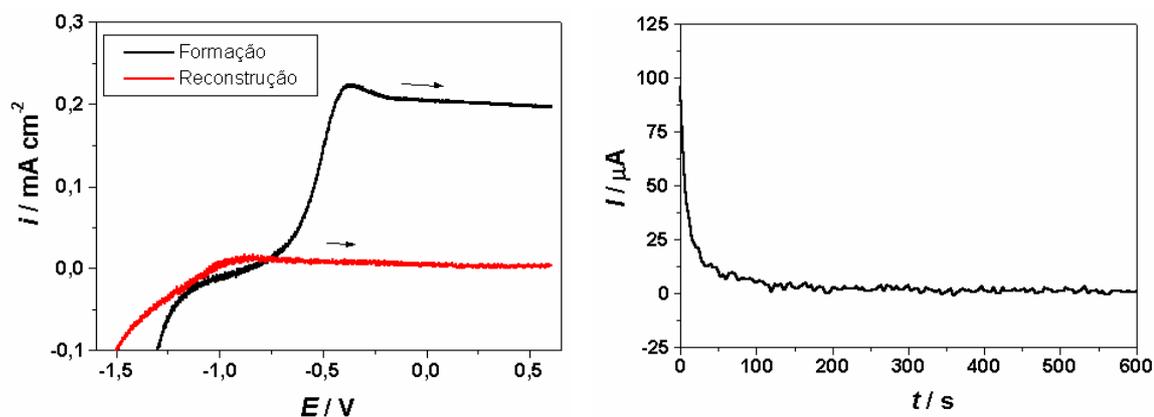


FIGURA AIII.15: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0$  V e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-50Zr bruta de fusão em solução de PBS.

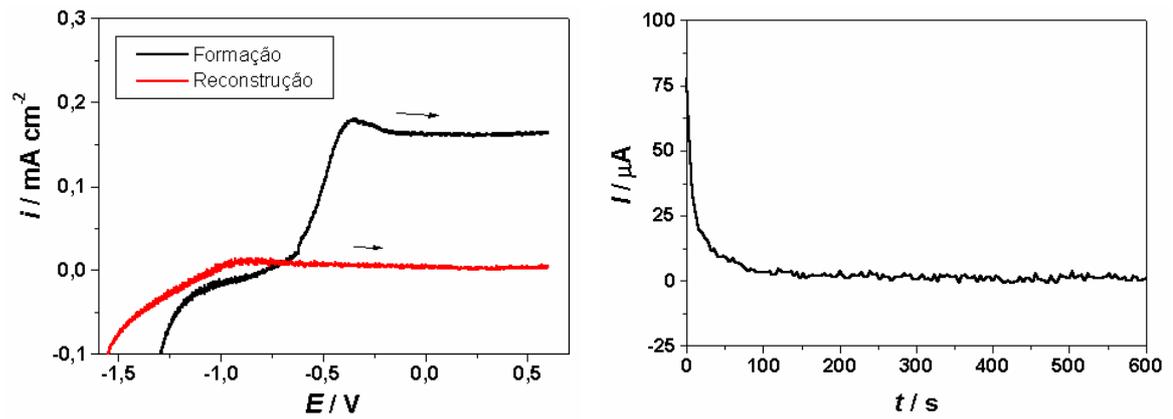


FIGURA AP III.16: (a) Curvas de formação e reconstrução do filme de óxido com  $E_F = 8,0 \text{ V}$  e (b) curva cronoamperométrica para diferentes  $E_F$  sobre a liga Ti-50Zr tratada termicamente em solução de PBS.

## Apêndice IV

### **Potencial de circuito aberto para o sistema Me/óxido/eletrolito**

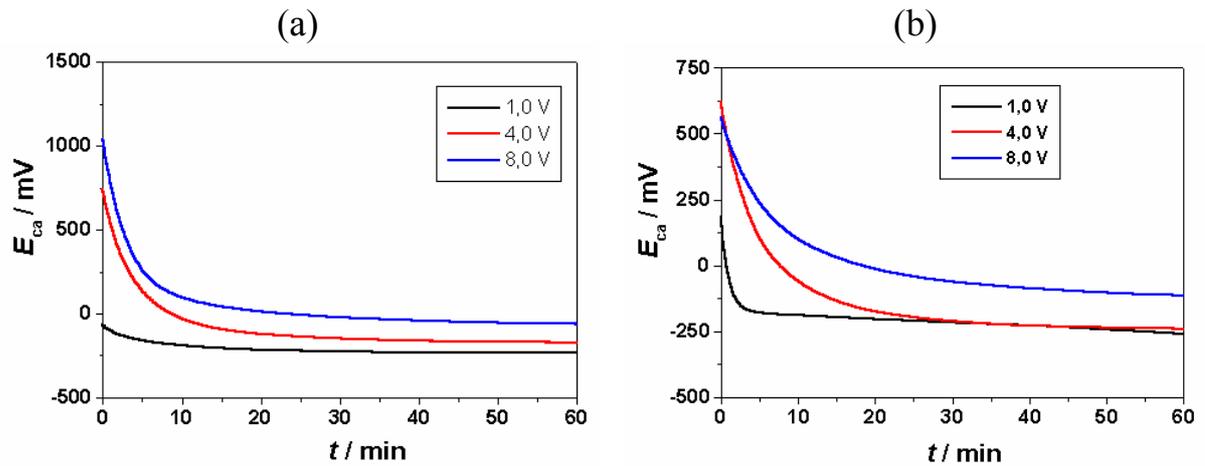


FIGURA APIV.1: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr (a) bruta de fusão e (b) tratada termicamente, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento do óxido crescidos a diferentes  $E_F$ .

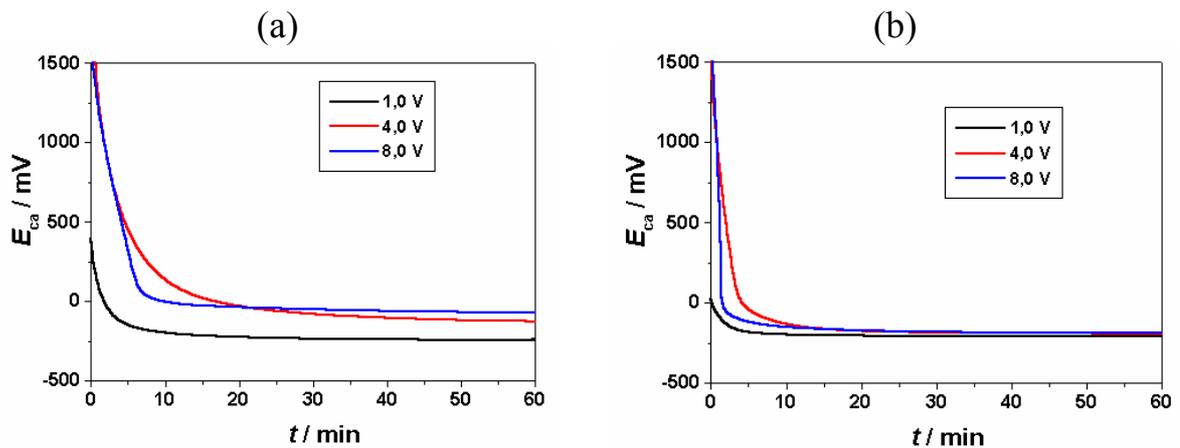


FIGURA APIV.2: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr (a) bruta de fusão e (b) tratada termicamente, em solução de tampão fosfato, após envelhecimento do óxido crescidos a diferentes  $E_F$ .

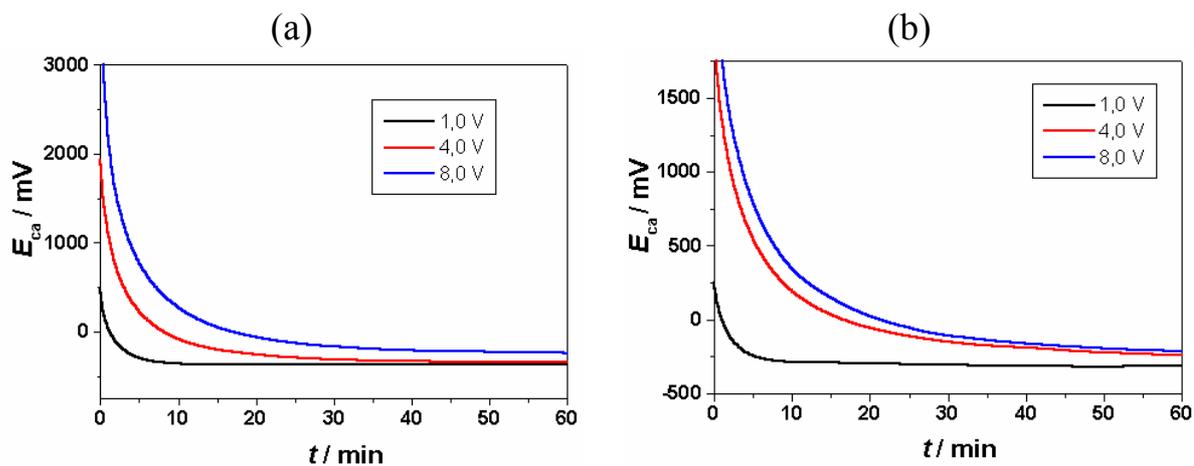


FIGURA APIV.3: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-50Zr (a) bruta de fusão e (b) tratada termicamente, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após envelhecimento do óxido crescidos a diferentes  $E_F$ .

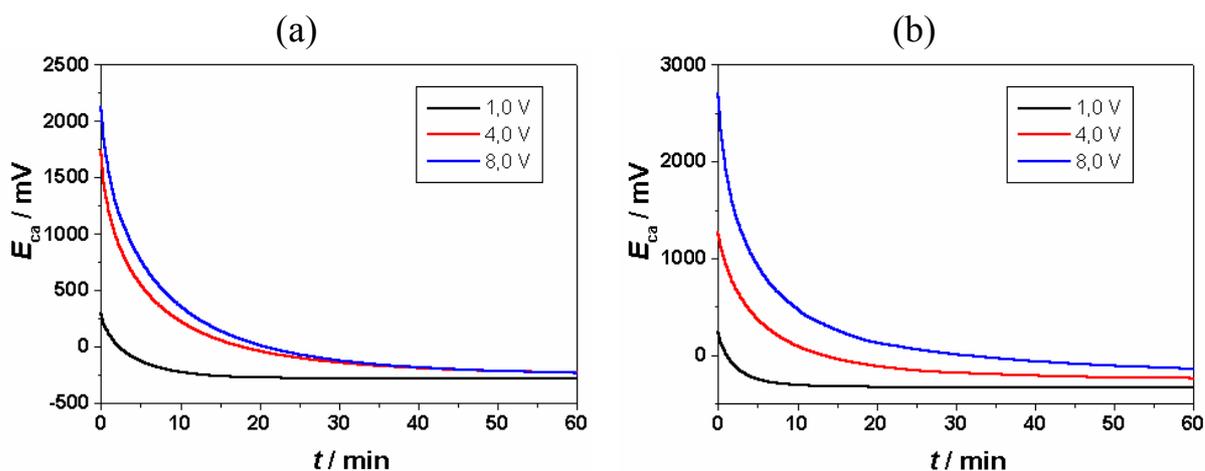


FIGURA APIV.4: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-50Zr (a) bruta de fusão e (b) tratada termicamente, em solução de tampão fosfato, após envelhecimento do óxido crescidos a diferentes  $E_F$ .

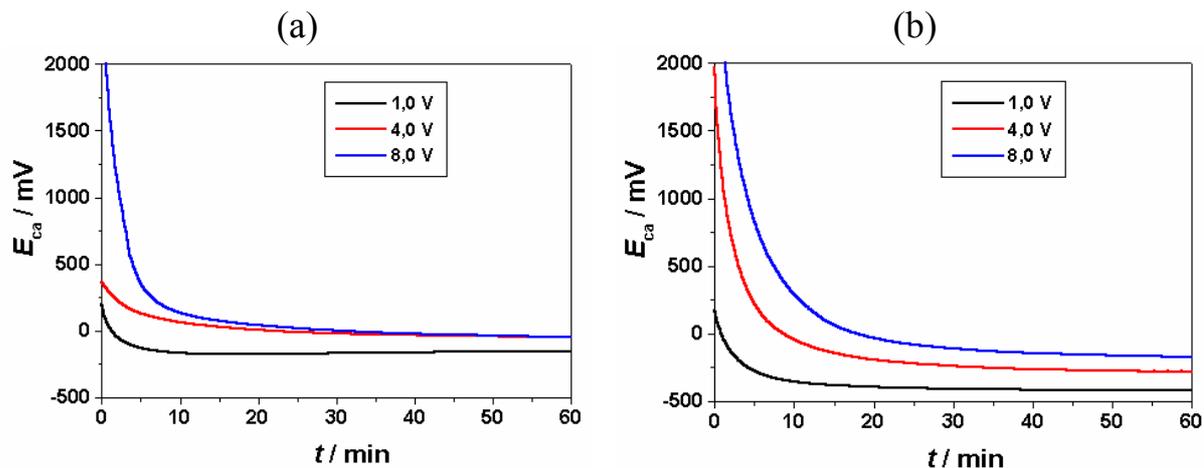


FIGURA APIV.5: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr (a) bruta de fusão e (b) tratada termicamente, em solução de Ringer, após envelhecimento do óxido crescidos a diferentes  $E_F$ .

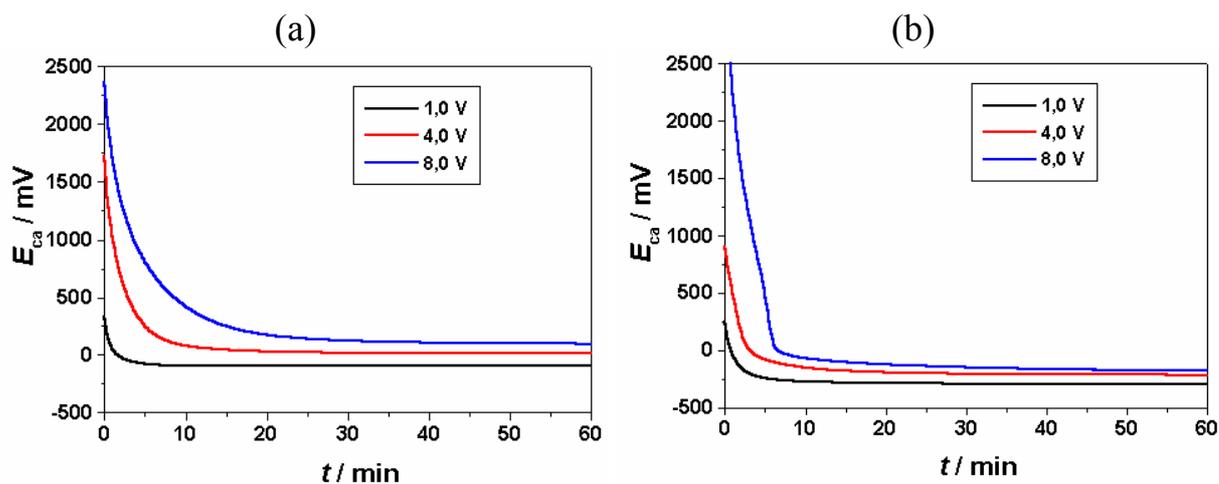


FIGURA APIV.6: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr (a) bruta de fusão e (b) tratada termicamente, em solução de PBS, após envelhecimento do óxido crescidos a diferentes  $E_F$ .

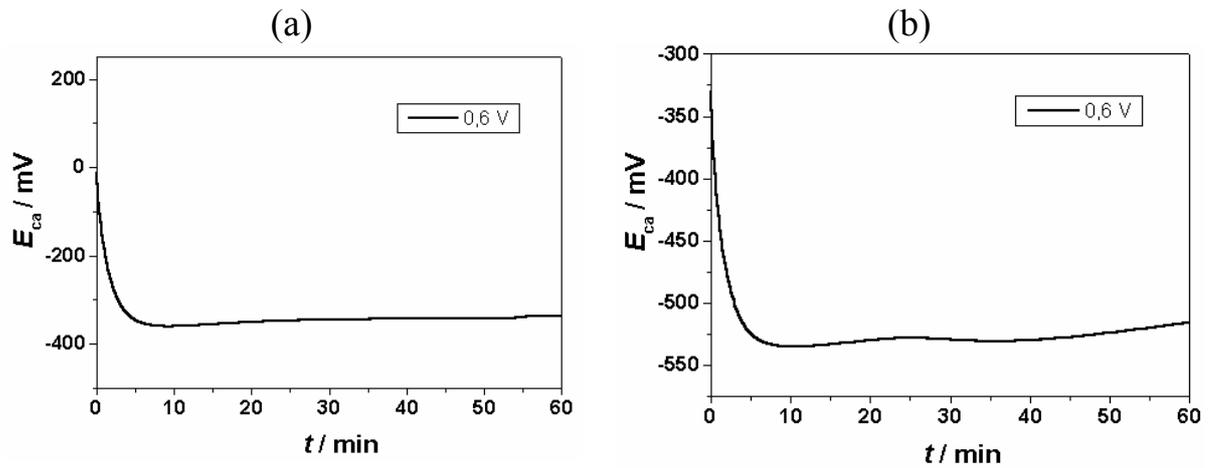


FIGURA APIV.7: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-50Zr (a) bruta de fusão e (b) tratada termicamente, em solução de Ringer, após envelhecimento do óxido crescidos a diferentes  $E_F$ .

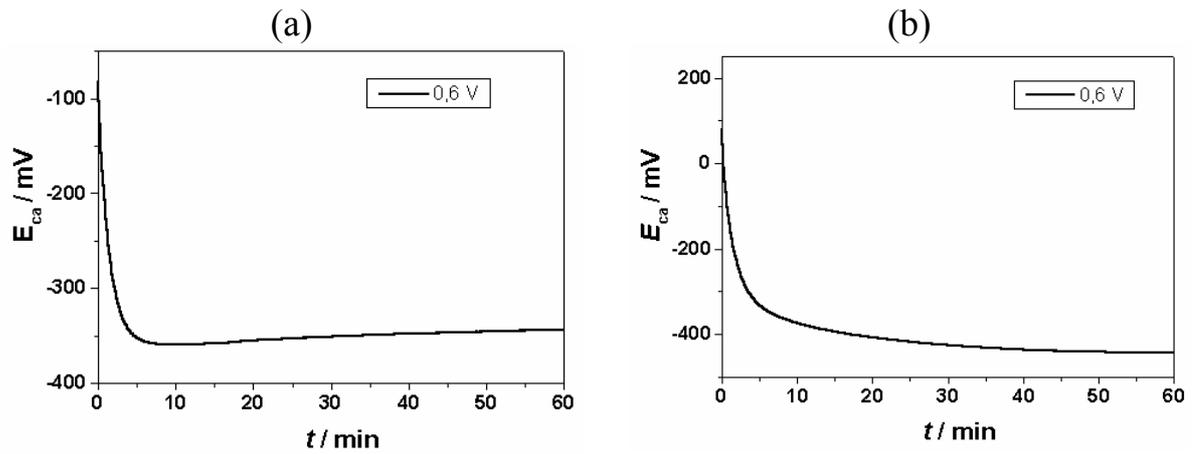


FIGURA APIV.8: Potenciais de circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-50Zr (a) bruta de fusão e (b) tratada termicamente, em solução de PBS, após envelhecimento do óxido crescidos a diferentes  $E_F$ .

## Apêndice V

### **Fotocaracterística**

## FOTOCARACTERÍSTICA

### a) Liga Ti-50Zr

Os filmes crescidos e estabilizados conforme indicado no item 2.2.6 foram estudados em relação à variação da fotocorrente com potencial aplicado sobre o sistema. As amostras eram submetidas à luz monocromática com comprimento de onda específico, onde a resposta de fotocorrente era máxima (280 nm). As amostras foram estudadas também em comprimentos de onda 30 nm acima e abaixo do máximo, para se verificar possíveis variações na resposta com o comprimento de onda.

Na Fig. APV.1 encontra-se o resultado obtido em uma varredura de potenciais anódicos para um óxido crescido e estabilizado sobre a liga Ti-50Zr ( $E_F = 8,0$  V) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para um comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 280 nm. Nesta figura, exemplificando o resultado obtidos para todos os outros casos, pode-se verificar que a fotocorrente cresce com lei supralinear. Foi possível interpolar esta curva usando-se a expressão

$$(i_{ph})^n \propto Ee - E^*$$

onde  $E^*$  é o potencial extrapolado para fotocorrente zero e  $n < 1$ . O valor de  $n$  foi obtido através de uma regressão linear da fotocaracterística experimental. Durante este experimento, o potencial foi mantido apenas na região anódica para evitar distorções devido a possível evolução de hidrogênio na região catódica. Analisando-se os valores do potencial de inversão,  $E^*$  (Tabela APVI.1), pôde-se verificar que os potenciais são mais anódicos na solução de ácido sulfúrico e mais catódicos na solução de NaOH. Nesta tabela, também pôde-se verificar que todas as curvas analisadas são supralineares ( $n < 1$ ) e apresentam coeficientes lineares próximos.

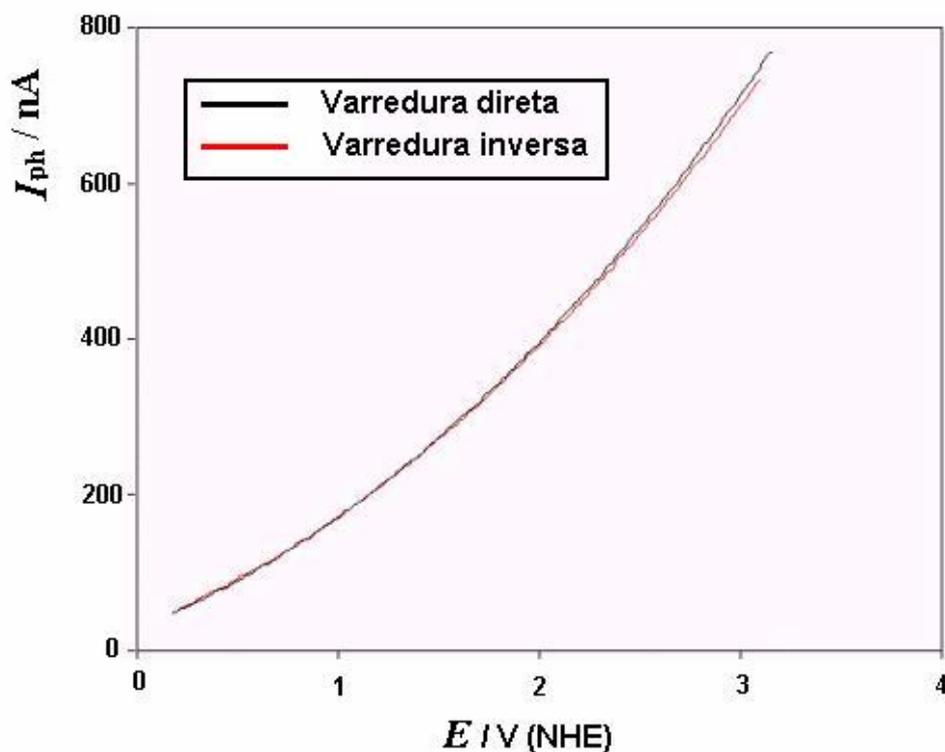


FIGURA APVI.1. Fotocaracterística anódica para um óxido crescido e estabilizado ( $E_F = 8,0$  V) sobre a liga Ti-50Zr em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para um comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 280 nm.

TABELA APV.1: Potenciais de inversão ( $E^*$ ) e coeficiente de linearidade obtidos para a liga Ti-50Zr nas soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH.

solução	$\lambda$ / nm	$E^*$ / V (NHE)	n
NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup>	250 nm	-1,30	0,60
	280nm	-1,29	0,55
	310nm	-1,29	0,50
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup>	240 nm	-0,43	0,70
	270nm	-0,50	0,60
	300nm	-0,68	0,50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	250 nm	-0,17	0,65
	280nm	-0,30	0,55
	310nm	-0,35	0,50

$E^*$ : valores calculados

Fazendo-se uma varredura para potenciais mais negativos do que no caso anterior, é possível verificar se há ou não inversão de fotocorrente entre anódica e catódica. Na Fig. APV.2 encontra-se um caso onde há inversão de fotocorrente, fato verificado para todos os filmes formados sobre a liga Ti-50Zr, uns mais evidentes e outros nem tanto. A inversão de fotocorrente é característica de filmes isolantes, e com isto tem-se uma indicação se o filme em questão é ou não isolante. É possível verificar também a presença de histerese, o que não ocorreu quando a varredura de potencial foi feita apenas em potenciais mais anódicos. É importante evidenciar como o potencial de inversão da fotocorrente ( $E_{inv}$ ) derivado da fotocaracterística catódica (Fig APVI.2) seja influenciado ligeiramente do comprimento de onda e varia sensivelmente com o pH da solução. Em todo caso, os valores de  $E_{inv}$  são sempre sensivelmente menos negativos respeito aos valores de  $E^*$  derivados da fotocaracterística anódica. Este fato poderia ser atribuído a presença de transitório de fotocorrente ou a qualquer modificação do filme na região de polarização catódica, como mostra a histerese na figura APV.2.

Uma técnica que pode ser usada para confirmar se há ou não inversão de fotocorrente é conhecida como medida de transitório ou escuro/luz (dark/light). Neste estudo, a amostra é submetida à iluminação em um comprimento de onda específico e polarizada a diferentes potenciais onde se espera haver fotocorrente catódica caso haja inversão. Os resultados obtidos por esta técnica confirmaram os resultados obtidos nos estudos de fotocaracterística. Exemplificando os resultados obtidos, na Fig. APV.3 tem-se os resultados obtidos para a solução de  $H_2SO_4$ , com análises feitas a +2,0 V, -0,55 V, -0,75 V e - 0,90 V.

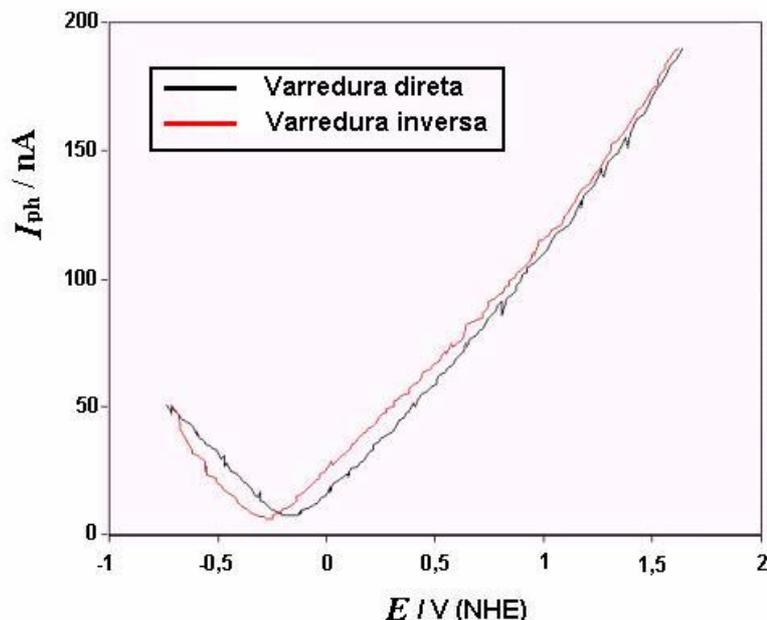


FIGURA APVI.2. Fotocaracterística catódica para um óxido crescido e estabilizado ( $E_F = 8,0$  V) sobre a liga Ti-50Zr em solução de  $Na_2SO_4$ , para um comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 280 nm.

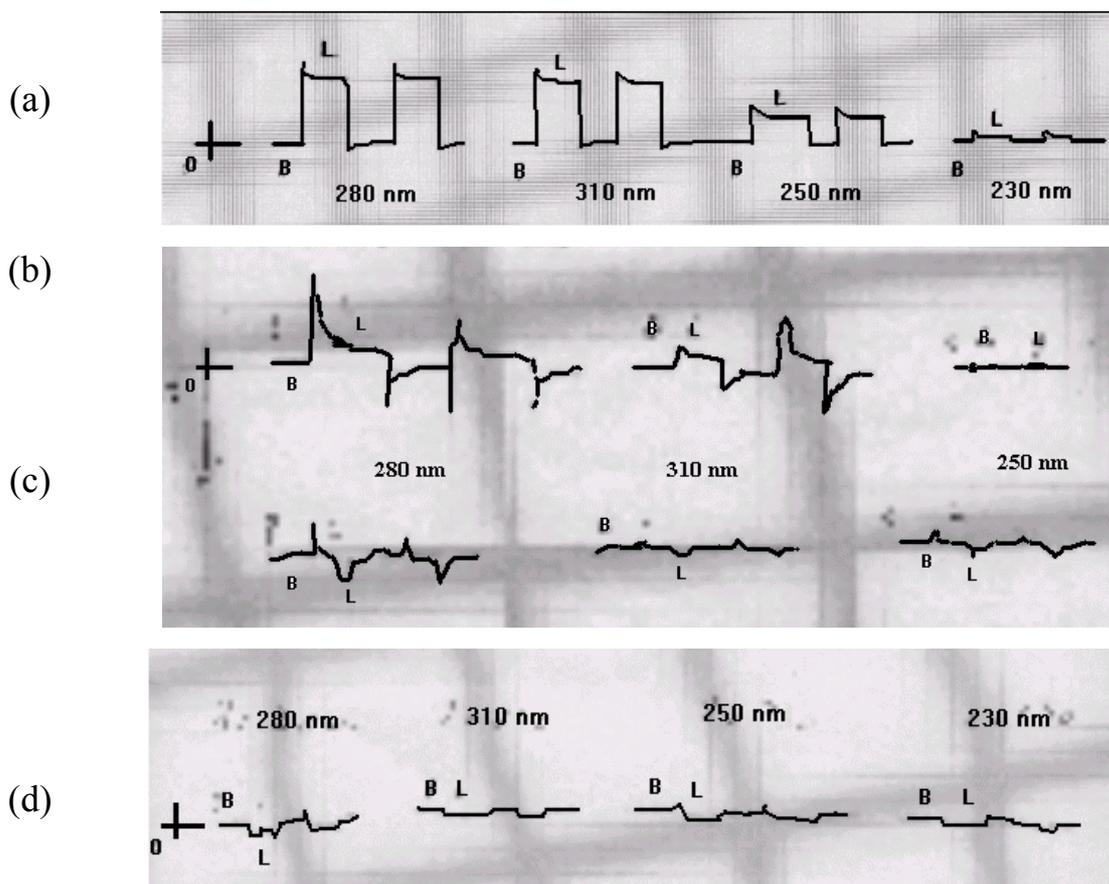


FIGURA APV.3. Estudos de escuro/luz para um óxido crescido e estabilizado ( $E_F = 8,0$  V) sobre a liga Ti-50Zr em solução de  $H_2SO_4$ , a diferentes comprimentos de onda, com análises feitas a (a) +2,0 V, (b) -0,55 V, (c) -0,75 V e (d) -0,90 V.

**b) Liga Ti-13Nb-13Zr**

Os filmes crescidos até a 8,0 V foram estabilizados e estudados em relação à variação da intensidade da fotocorrente ao potencial aplicado sobre o sistema, de um modo semelhante ao indicado no item 3.4.2.

Na Fig. APV.4 encontra-se o resultado obtido em uma varredura de potenciais anódicos para um óxido crescido e estabilizado sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para um comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 280 nm. Nesta figura, pode-se verificar um resultado semelhante ao apresentado pela liga Ti-50Zr, onde a fotocorrente cresce com lei supralinear. Analisando-se os valores do potencial de inversão,  $E^*$  (Tabela APVI.2), pôde-se verificar que os potenciais são mais anódicos na solução de ácido sulfúrico e mais catódicos na solução de NaOH. Nesta tabela, também pode-se verificar que todas as curvas analisadas são supralineares ( $n < 1$ ) e apresentam coeficientes lineares semelhantes e mais próximos a 1 em respeito ao filme crescido sobre a liga binária.

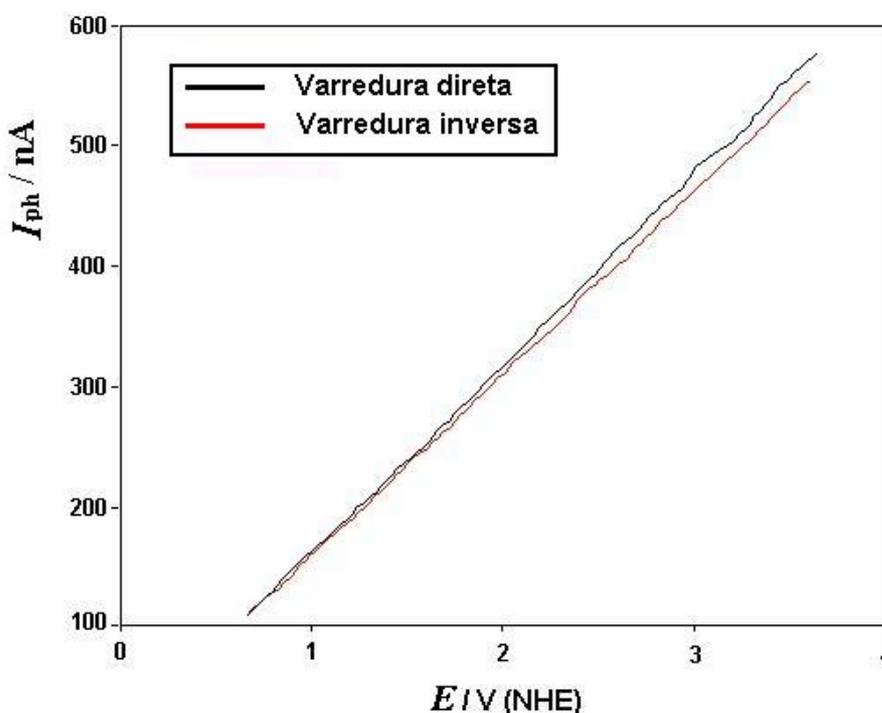


FIGURA APV.4. Fotocaracterística anódica para um óxido crescido e estabilizado ( $E_F = 8,0$  V) sobre a liga Ti-13Nb13Zr em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para um comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 280 nm.

Na Fig APV.5 mostra-se a fotocarterística de um filme crescido em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na região catódica, mas ao contrário da liga binária não é observada inversão do sinal da fotocorrente. A análise do transitório ou escuro/luz (dark/light) não esclareceram os resultados obtidos nos gráficos de fotocarterística e a ausência de fotocorrente catódica para o filme crescido sobre esta liga.

TABELA APV.2: Potenciais de inversão (E\*) e coeficiente de linearidade obtidos para a liga Ti-13Nb13Zr nas soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH, nos diferentes potenciais estudados.

solução	$\lambda$ / nm	E <sub>ph</sub> * / V (NHE)	N
NaOH 1,0 mol L <sup>-1</sup>	250 nm	-0,360	0,85
	280 nm	-0,510	0,75
	310 nm	-0,690	0,70
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup>	250 nm	-0,120	0,95
	280 nm	-0,279	0,70
	310 nm	-0,501	0,60
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	250 nm	+0,089	0,95
	280 nm	-0,130	0,80
	310 nm	-0,166	0,75

\* valores calculados

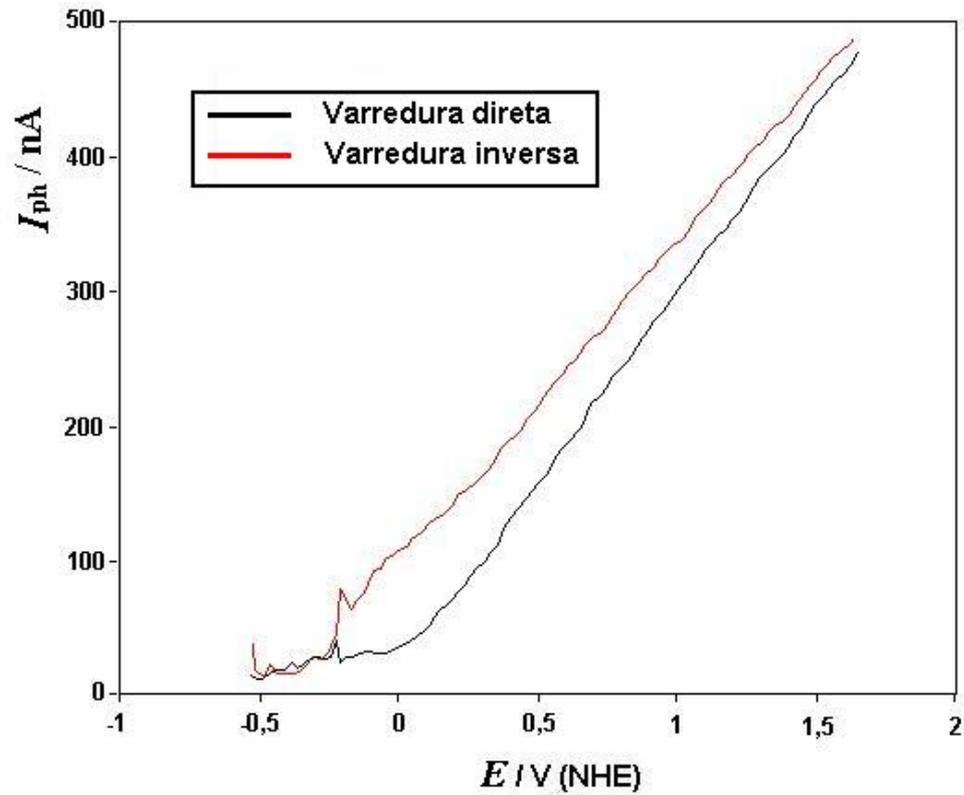


FIGURA APV.5. Fotocaracterística catódica para um óxido crescido e estabilizado ( $E_F = 8,0$  V) sobre a liga Ti13Nb13Zr em solução de  $Na_2SO_4$ , para um comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 280 nm.

## Apêndice VI

# **Espectroscopia de impedância eletroquímica**

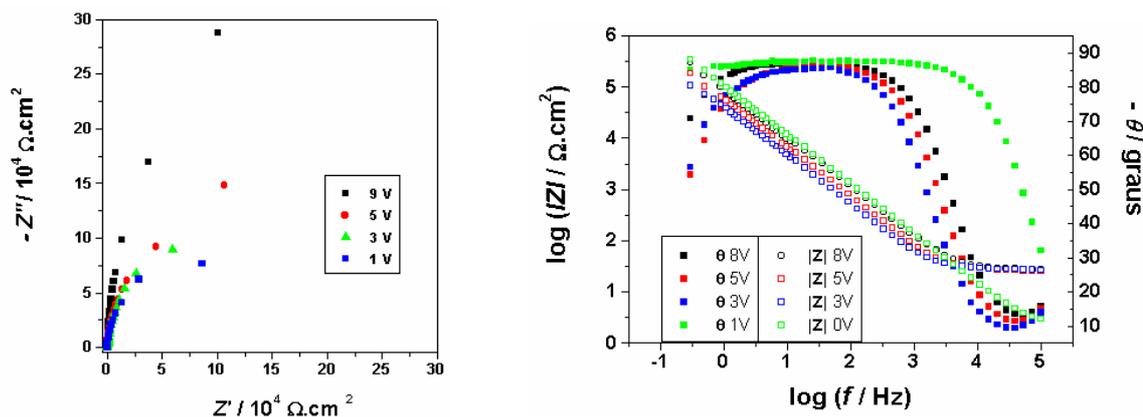


FIGURA APVI.1: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com diferentes  $E_F$ , estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).

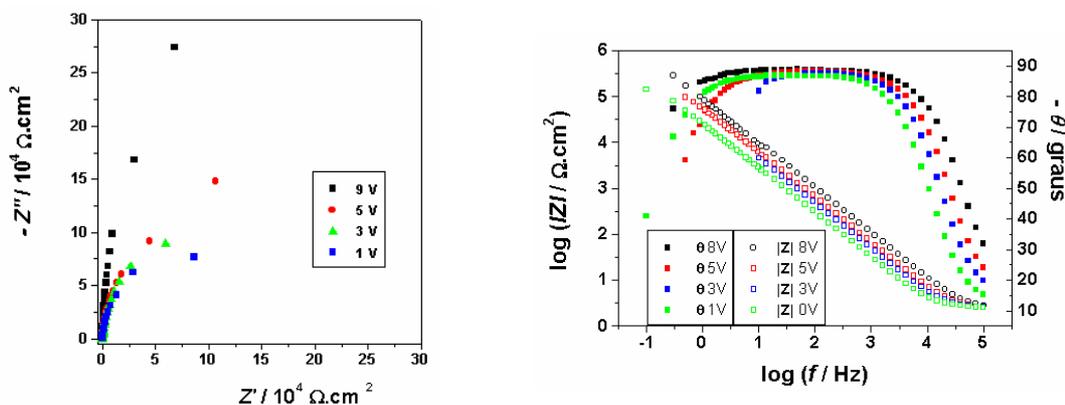


FIGURA APVI.2: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com diferentes  $E_F$ , estabilizado, em solução de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).

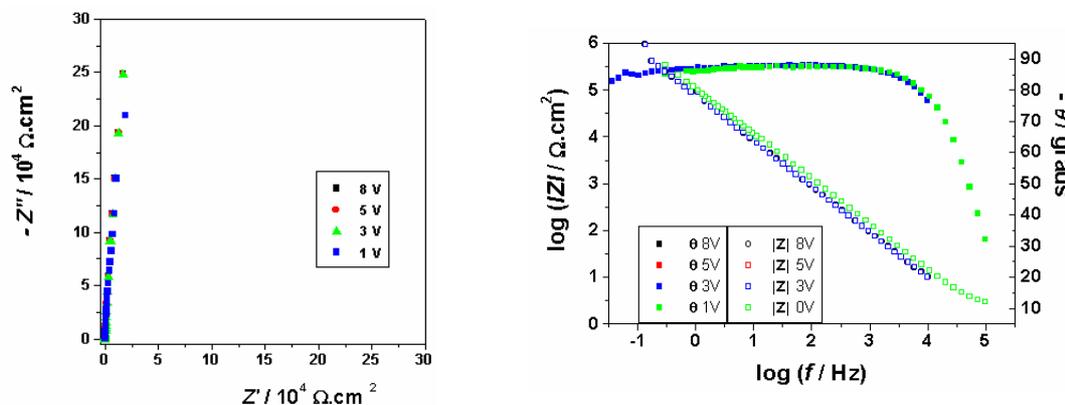


FIGURA APVI.3: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, com diferentes  $E_F$ , estabilizado, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).

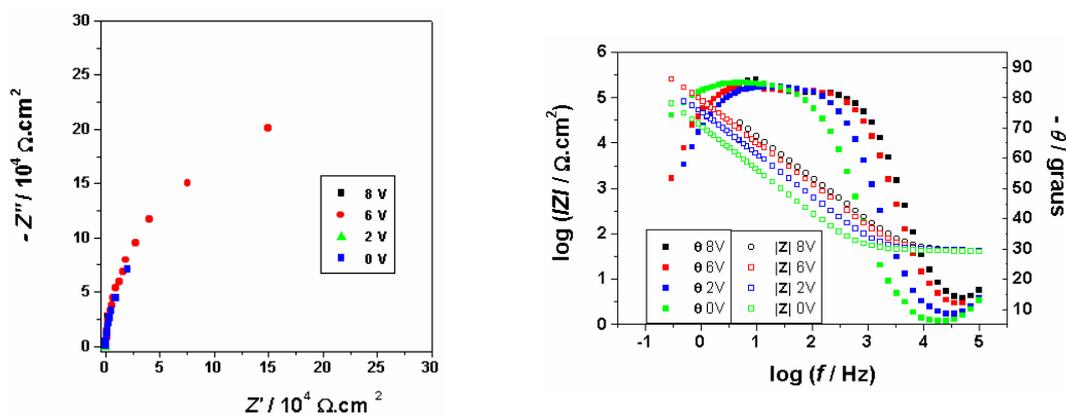


FIGURA APVI.4: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com diferentes  $E_F$ , estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).

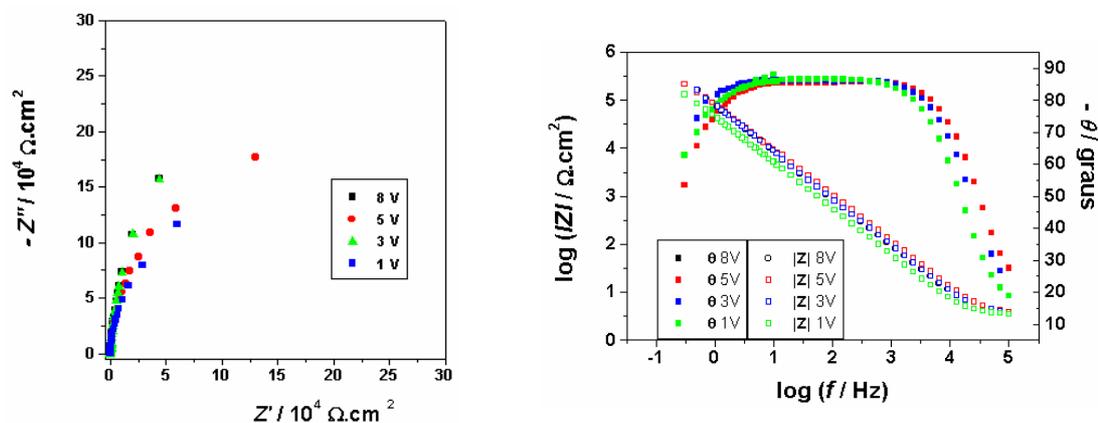


FIGURA APVI.5: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com diferentes  $E_F$ , estabilizado, em solução de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).

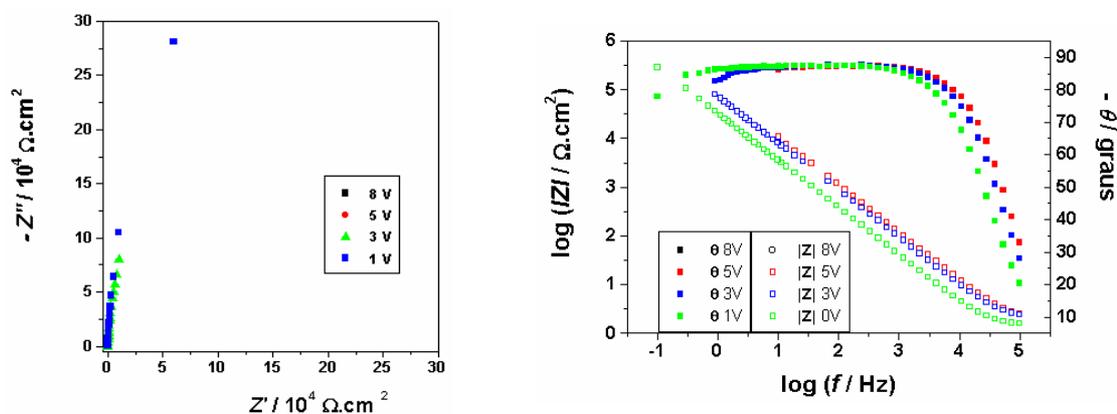


FIGURA APVI.6: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, com diferentes  $E_F$ , estabilizado, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $2,0 \text{ V}$ ; ajuste com R(RQ).

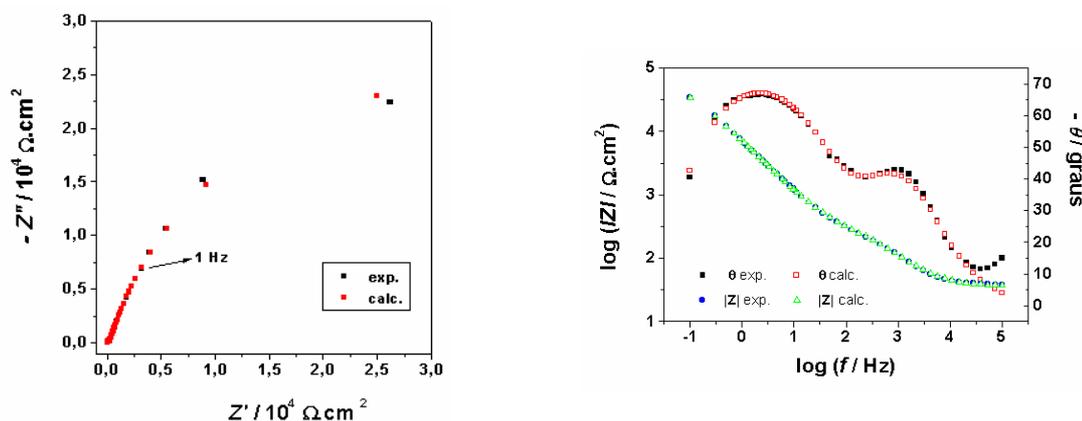


FIGURA APVI.7: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, a  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).

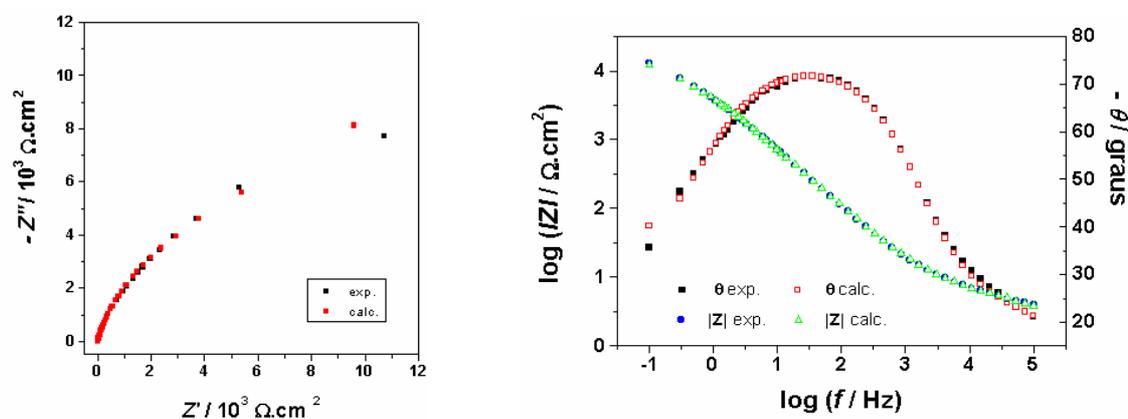


FIGURA APVI.8: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, a  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).

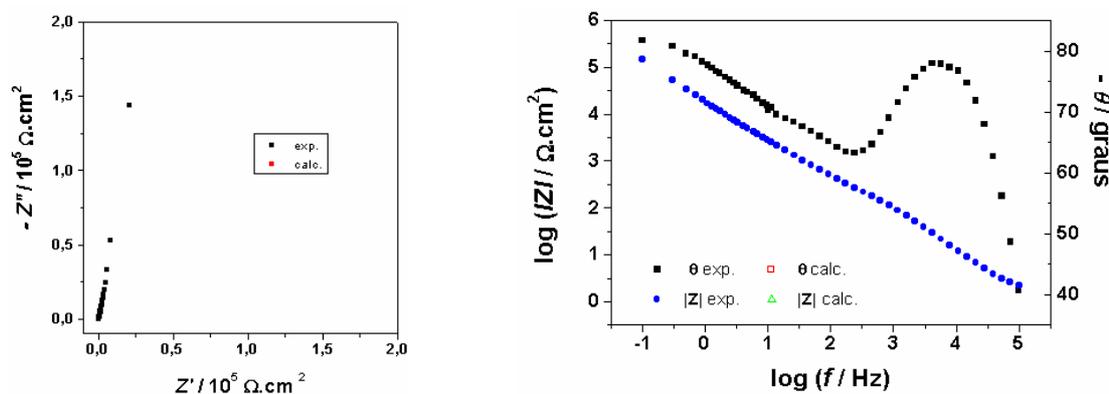


FIGURA APVI.9: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-13Nb-13Zr por voltametria cíclica, a  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).

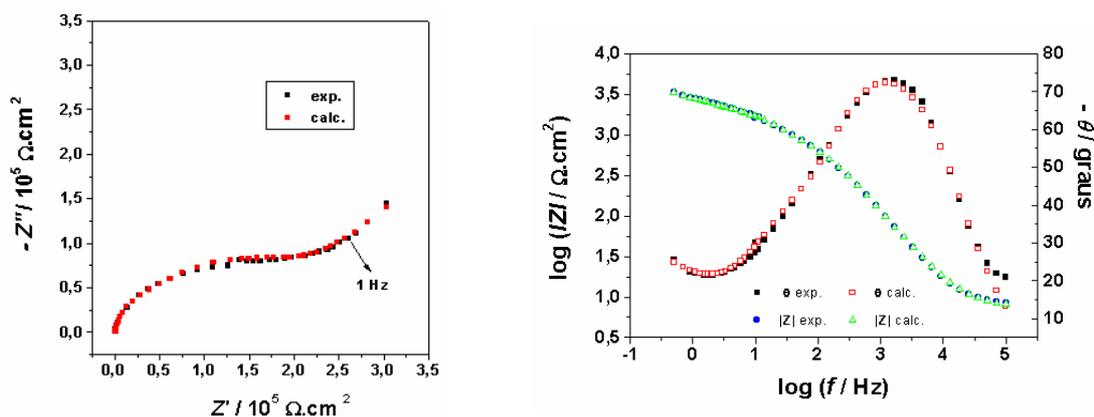


FIGURA APVI.10: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre a Liga Ti-50Zr por voltametria cíclica, a  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).

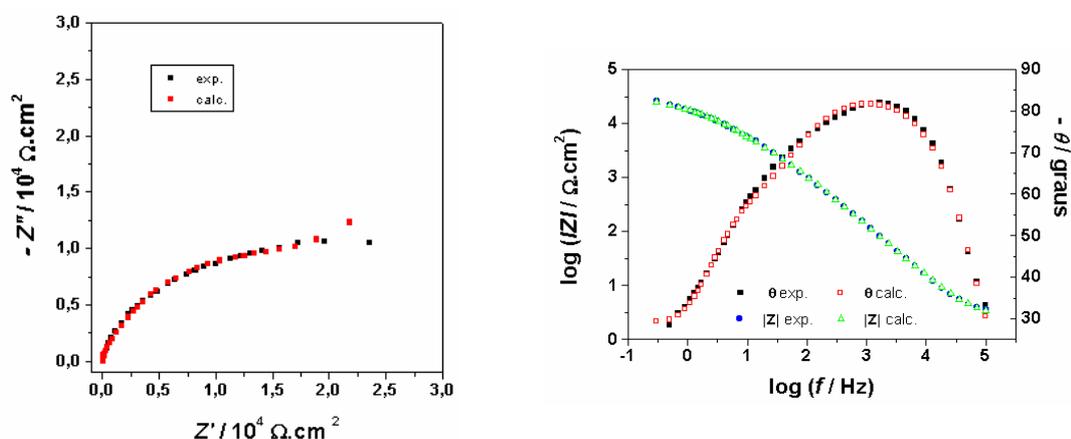


FIGURA APVI.11: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, a  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).

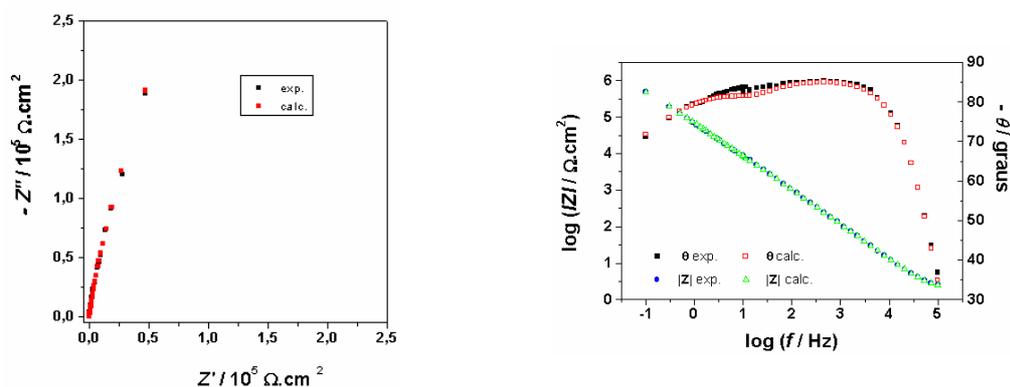


FIGURA APVI.12: (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de bode para o sistema óxido formado sobre Ti-50Zr por voltametria cíclica, a  $E_F = 8,0$  V, estabilizado, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Medidas de EIE a  $-1,2$  V; ajuste com R(RQ)(Q(RW)).