



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

**Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e
Titânio em Solução de Ringer**



Autor: Danilo Fontes Ferreira

Orientadora: Rosa Maria Rabelo Junqueira

Co-orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins



Abril de 2015



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Danilo Fontes Ferreira

Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e Titânio em Solução de Ringer

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de Superfícies

Orientadora: Rosa Maria Rabelo Junqueira

Co-Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Ouro Preto, abril de 2015

F383e Ferreira, Danilo Fontes.
Estudo da corrosão de ligas de aço inoxidável e titânio em solução de Ringer
[manuscrito] / Danilo Fontes Ferreira. - 2015.
100f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira.
Coorientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Lins.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de
Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

1. Aço . 2. Corrosão. 3. Titânio. I. Junqueira, Rosa Maria Rabelo. II. Lins,
Vanessa de Freitas. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 669.14:620.193



“Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e Titânio em Solução de Ringer”

Autor: Danilo Fontes Ferreira

Dissertação defendida e aprovada, em 28 de abril de 2015, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Profª Rosa Maria Rabelo Junqueira (Doutora) – Orientadora
SENAI-MG / REDEMAT

Profª Geralda Cristina Durães de Godoy (Doutora)
Universidade Federal de Minas Gerais

Profª Taise Matte Manhabosco (Doutora)
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT / DEFIS

Profª Vanessa de Freitas Cunha Lins (Doutora) - Coorientadora
Universidade Federal de Minas Gerais

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer às minhas orientadoras Rosa e Vanessa pela paciência e disposição ao me orientarem na execução desse trabalho.

Ao gerente do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Superfícies, Alexandre Barros, pelo apoio ao desenvolvimento do projeto desde seu início.

Ao professor da Engenharia Mecânica da UFMG, Alexandre Bracarense e seu aluno Luciano Juliani, pelo acompanhamento durante a concepção e o projeto do dispositivo gerador de desgaste.

Aos membros do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Superfícies: Carolina (pelo auxílio no desenvolvimento dos experimentos de corrosão), Alison (pela dedicação na realização dos ensaios de perfilometria), Gabriela (minha fiel escudeira no dia a dia no laboratório), Andréia (companheira desde as aulas na UFMG), Tiago (meu consultor técnico de assuntos diversos), Neli (por nunca perder o bom humor ao me ajudar a enfrentar as burocracias inerentes ao desenvolvimento de qualquer trabalho), Gaston e Célia (pela ajuda quando surgiam dúvidas teóricas ou nos experimentos de corrosão), Karine e Larissa (pela simpatia e boa vontade para comigo desde que iniciei os trabalhos no laboratório), Isabela (por ter aceitado fazer parte da banca avaliadora na defesa de minha proposta de mestrado e pelos elogios e sugestões feitos durante a apresentação da mesma) e Luana (não tivemos tanto tempo de nos conhecermos, mas se mostrou uma boa companhia para churrascos).

Aos técnicos do Laboratório de Ensaios Mecânicos do SENAI Contagem (Bruno, Eduardo e Vinícius) e ao Adilson da oficina mecânica do CETEC.

Aos amigos do Instituto SENAI de Inovação em Metalurgia: Tiago, Flávia, Nilo e Everaldo, pela companhia e todos os galhos que quebraram.

À minha namorada Juliana Tonini, por sempre acreditar na minha capacidade e pelo apoio incondicional.

Ao SENAI e à FAPEMIG pelo apoio financeiro e institucional, que tornou possível a realização desse trabalho.

Ao saudoso Ariano Suassuna, por ter me ensinado que “A astúcia é a coragem do pobre!”.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE NOTAÇÕES	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 CORROSÃO	4
3.1.1 CORROSÃO LOCALIZADA OU POR PITE.....	5
3.1.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	7
3.2 TRIBOLOGIA	9
3.3 TRIBOCORROSÃO	13
3.3.1 MECANISMOS DE TRIBOCORROSÃO EM MATERIAIS PASSIVOS	13
3.3.2 MONTAGENS PARA TESTES DE TRIBOCORROSÃO	14
3.3.3 TESTES ELETROQUÍMICOS EM REGIME DE TRIBOCORROSÃO.....	16
3.4 BIOMATERIAIS	23
3.4.1 METAIS COMO IMPLANTES BIOMÉDICOS	28
3.4.2 UTILIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS COMO MATERIAIS BIOMÉDICOS	28
3.4.3 UTILIZAÇÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO MATERIAIS BIOMÉDICOS	32
3.4.4 TRIBOCORROSÃO E MATERIAIS BIOMÉDICOS	35
CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL.....	40
4.1 MATERIAIS	40
4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	42
4.3 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO	42
4.3.1 TESTE DE DESGASTE COM POTENCIAL CONTROLADO.....	42
4.4 EQUIPAMENTOS.....	46
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	52
5.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO	54
5.3 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO	57
5.3.1 CORRENTES ANÓDICA E CATÓDICA DURANTE DESGASTE.....	57
5.3.2 VOLUMES DE MATERIAL DESGASTADO	60

5.3.3 SINERGIA DO PROCESSO TRIBOCORROSIVO	64
CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO.....	67
CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
PUBLICAÇÕES.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Ilustração do mecanismo de crescimento do pite em um aço inoxidável exposto a um meio contendo íons cloretos.	6
Figura 3.2: Formatos típicos de pites.	6
Figura 3.3: Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite E_p	7
Figura 3.4: Esquema de curva de polarização cíclica para material que apresenta repassivação para as condições do ensaio. E_{prot} = potencial de repassivação, E_{pite} = potencial de pite, U = trabalho elétrico necessário para a repassivação dos pites.	8
Figura 3.5: Mecanismos de desgaste.	9
Figura 3.6: Diagrama dos processos de desgaste em função do elemento interfacial e do tipo de movimento das interfaces.	11
Figura 3.7: Representação de um tribômetro do tipo pino no disco.	12
Figura 3.8: Representação de um tribômetro do tipo linear ou pino sobre placa, para testes no modo recíproco e de fretagem.	12
Figura 3.9: Esquema de montagem para teste de tribocorrosão.	16
Figura 3.10: (a) Montagem para experimento de tribocorrosão utilizando a técnica do potencial de corrosão; (b) resultado obtido durante o desgaste entre uma esfera de alumina e uma liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% de NaCl.	17
Figura 3.11: (a) Montagem esquemática da técnica do amperímetro de resistência nula para tribocorrosão; (b) resultado obtido durante o desgaste entre uma esfera de alumina e uma liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% de NaCl.	19
Figura 3.12: (a) Representação da técnica potenciostática; (b) resultado obtido durante o desgaste entre uma esfera de alumina e uma liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% de NaCl.	20
Figura 3.13: Curva de polarização potenciodinâmica do aço AISI 316 em solução 0,5M H_2SO_4 . Variação do coeficiente de atrito μ durante a varredura potenciodinâmica.	21
Figura 3.14: Impedância eletroquímica obtida no teste de uma liga Ni-Fe 31% em solução 0,5M de ácido sulfúrico polarizada na região ativa (-675mV/SSE): (a) sem desgaste; (b) em regime de desgaste contínuo com pressão média de 2,6MPa e velocidade de 3,4cm/s.	22
Figura 3.15: Aplicações dos biomateriais no corpo humano.	24
Figura 3.16: Exemplos típicos de próteses de articulações: (a) e (b) próteses de quadril; (c) prótese de ombro; (d) prótese de joelho; (e) prótese de cotovelo; (f) prótese de tornozelo.	25
Figura 3.17: Representação esquemática do ataque de partículas geradas pelo desgaste de uma prótese.	26
Figura 3.18: Representação simplificada de uma cirurgia de prótese de quadril.	33
Figura 3.19: Prótese de válvula aórtica.	34
Figura 3.20: Locais sujeitos à tribocorrosão em uma prótese de quadril.	37
Figura 3.21: Áreas possivelmente afetadas pela tribocorrosão em um implante dentário (linha vermelha pontilhada).	37
Figura 3.22: Imagens de MEV obtidas a partir de superfícies de implantes removidos.	38
Figura 3.23: Diagrama esquemático da superfície de implantes removidos e possíveis interações e mecanismos de tribocorrosão.	39

Figura 4.1: Vista de uma amostra utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica.	41
Figura 4.2: Vista de uma amostra utilizada nos ensaios de tribocorrosão (a), exemplo de amostra já ensaiada em regime de tribocorrosão (b).	41
Figura 4.3: Representação esquemática do teste de tribocorrosão sob potencial controlado. .	43
Figura 4.4: Representação teórica do comportamento da corrente durante o ensaio de tribocorrosão sob potencial controlado.	44
Figura 4.5: Porta-amostras para reações eletroquímicas. (a) antes da introdução da amostra; (b) após introdução da amostra embutida.	47
Figura 4.6: Penetrador.	47
Figura 4.7: Visão geral do dispositivo de desgaste.	48
Figura 4.8: Detalhe do sistema tanque de reações/penetrador.	49
Figura 4.9: Detalhe do mecanismo de ajuste da amplitude do movimento do penetrador.	49
Figura 4.10: Vista superior do dispositivo de desgaste.	50
Figura 4.11: Detalhe do mecanismo motor do dispositivo de desgaste.	50
Figura 4.12: Vista posterior do dispositivo.	51
Figura 5.1: Curvas de polarização do aço inoxidável ASTM-F139 em solução de Ringer.	52
Figura 5.2: Curvas de polarização potenciodinâmica da liga de titânio ASTM-F67Gr1 em solução de Ringer.	52
Figura 5.3: Comparativo das curvas de polarização do Aço Inox e do Titânio.	53
Figura 5.4: Vista geral da montagem experimental utilizada para a realização dos ensaios de tribocorrosão.	54
Figura 5.5: Detalhe da montagem experimental para ensaios de tribocorrosão, eixo desgastador e célula eletroquímica.	55
Figura 5.6: Detalhe da célula eletroquímica.	55
Figura 5.7: Detalhe da caixa de controle do motor utilizado no dispositivo de desgaste. Nessa caixa estão embutidos a fonte de alimentação CC e o sistema de variação de velocidade.	56
Figura 5.8: Sistema motor do dispositivo de desgaste, explicitando o sistema de bielas duplas e o motor $24V_{CC}$	56
Figura 5.9: Ensaios potencioestáticos em regimes anódico e catódico nas quatro condições testadas:	58
Figura 5.10: Correntes de corrosão em regimes anódico e catódico para as quatro condições testadas.	59
Figura 5.11: Análise das correntes de corrosão pelo teste de Tukey.	60
Figura 5.12: Exemplos de análises realizadas no perfilômetro para amostras típicas ensaiadas em regime de tribocorrosão.	61
Figura 5.13: Volumes desgastados obtidos por perfilometria após os ensaios em regime anódico e catódico nas quatro condições testadas.	62
Figura 5.14: Análise pelo teste de Tukey dos volumes desgastados sob potencial anódico.	63
Figura 5.15: Análise pelo teste de Tukey dos volumes desgastados sob potencial catódico.	63
Figura 5.16: Participação dos desgastes mecânico, corrosivo e sinérgico nas quatro condições testadas.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Configurações de testes de tribocorrosão comumente utilizados.....	15
Tabela 3.2: Aplicações clínicas dos biomateriais.....	26
Tabela 3.3: Propriedades químicas e físicas dos biomateriais.	27
Tabela 3.4: Próteses para substituição total de articulações.....	27
Tabela 3.5: Composição (%) dos aços inoxidáveis AISI 316L, ISO 5832-1, ASTM F138 e ASTM F139.....	30
Tabela 4.1: Características químicas, mecânicas e metalográficas das amostras de aço inoxidável ASTM F139.....	40
Tabela 4.2: Características químicas, mecânicas e metalográficas das amostras de titânio ASTM F67Gr1.	40
Tabela 4.3: Composição química da solução de Ringer.	42
Tabela 5.1: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica	53
Tabela 5.2: Resumo dos resultados dos ensaios de tribocorrosão.....	64
Tabela 5.3: Partição das massas do volume desgastado durante os ensaios de tribocorrosão nas quatro condições testadas.	64
Tabela 5.4: Valores de S , M_{cm} e M_{mc} nas quatro condições testadas	65

LISTA DE NOTAÇÕES

CC: Corrente contínua

CE: Contra eletrodo

ESR: Refusão com escória eletro-condutora

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

PCA: Potencial de circuito aberto

PRE: Resistência equivalente ao pite

RE: Eletrodo de referência

SCE: Eletrodo de Calomelano

SSE: Eletrodo de referência sulfato de mercúrio saturado em sulfato de potássio

U: Trabalho elétrico

VAR: Refusão a arco sob vácuo

WE: Eletrodo de trabalho

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a resistência à corrosão em solução de Ringer de duas ligas metálicas utilizadas como biomateriais, a liga de titânio ASTM F67Gr1 e o aço inox ASTM F139. Também foi estudado o comportamento da liga de titânio em regime de tribocorrosão em solução de Ringer. A solução de Ringer foi o eletrólito escolhido para a realização desse estudo pelo fato de ser um meio comumente utilizado para simular as condições de corrosão em meio fisiológico. Visando a realização dos testes de tribocorrosão, foi necessário o desenvolvimento de um dispositivo capaz de impor um desgaste mecânico a amostras imersas na solução de Ringer. A resistência à corrosão das ligas foi efetuada através da realização de curvas de polarização potenciodinâmica e evidenciou uma resistência à corrosão muito superior por parte da liga de titânio em relação ao aço inox. Depois de projetado e fabricado o dispositivo gerador de desgaste mecânico, utilizando testes de tribocorrosão em regime potencioestático, foi estudado o comportamento da liga de titânio frente à tribocorrosão. Os testes de tribocorrosão avaliaram as correntes de corrosão, os volumes desgastados, a sinergia entre o desgaste mecânico e corrosivo durante a tribocorrosão e a variação desses parâmetros de acordo com variações na velocidade do penetrador e da carga aplicada sobre ele. Os resultados dos testes de tribocorrosão mostraram a grande influência que a carga e a velocidade do penetrador exercem no desgaste tribocorrosivo, e mostraram também a grande participação do desgaste devido à sinergia, sendo responsável por 32 a 86% do desgaste total nas condições estudadas.

ABSTRACT

In this work, the corrosion resistance in Ringer's solution of two alloys used as biomaterials, ASTM F67Gr1 titanium alloy and stainless steel ASTM F139, was evaluated. The titanium alloy tribocorrosion behavior in Ringer's solution was also studied. The Ringer's solution was the electrolyte chosen in this study because it is a means commonly used to simulate the conditions of corrosion in physiological environment. Aiming at achieving the tribocorrosion tests, the development of a device capable of imposing a mechanical stress on the samples immersed in Ringer's solution was required. The corrosion resistance of the alloys was performed by conducting potentiodynamic polarization curves and results showed a much higher corrosion resistance of the titanium alloy compared to stainless steel. Once designed and manufactured the mechanical wear device, tribocorrosion tests in potentiostatic regime was performed to study the tribocorrosion behavior of the titanium alloy. The tribocorrosion tests evaluated the corrosion currents, the worn volume, the synergy between the mechanical and corrosive degradation during tribocorrosion and the variation of these parameters according to variations in the speed of the indenter and the load applied on it. The results of tribocorrosion tests showed the great influence that the load and indenter speed play in tribocorrosive wear, and also showed the large participation of wear due to synergy, accounting for 32-86% of the total wear in the studied conditions.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A tribocorrosão é definida como sendo a deterioração sofrida por um material em consequência da ação de um meio corrosivo simultaneamente a um desgaste mecânico. O desgaste pode ser atribuído ao impacto de partículas (erosão), fluxo de líquidos (cavitação) ou ainda ao atrito entre corpos (fretagem e deslizamento). O meio corrosivo geralmente se caracteriza pela presença de gases oxidantes ou soluções aquosas corrosivas. Devido à perda de massa durante o processo ser diferente de uma simples soma das perdas causadas pelo desgaste mecânico e da corrosão individualmente, fica evidenciado que esse fenômeno engloba efeitos sinérgicos entre os aspectos mecânicos, químicos e eletroquímicos (POKHMURS'KYI et al., 2010). Materiais sujeitos à tribocorrosão podem ser facilmente encontrados na indústria petroquímica, naval, na mineração e em implantes biomédicos, fato este que justifica o crescente interesse por pesquisas nessa área.

Vários autores têm estudado separadamente os efeitos do desgaste e da corrosão em implantes humanos sendo ambos considerados aspectos chave na durabilidade destes implantes (HANAWA, 2000; CAWLEY et al., 2003). O entendimento da sinergia entre o desgaste e a corrosão em meios biológicos ainda é bastante limitado, e para uma maior compreensão desse fenômeno devemos caracterizar as formas pelas quais a perda de material por corrosão influi no desgaste e como o desgaste influi na corrosão, assim como os danos devidos aos efeitos mecânicos e eletroquímicos individualmente (YAN et al., 2006).

Durante a realização de testes de tribocorrosão, além dos conceitos tradicionais dos testes tribológicos, tais como a força aplicada, a velocidade relativa, o tipo de desgaste e a representatividade do contato, também se deve levar em conta uma série de outros parâmetros, como fatores mecânicos (rugosidade da amostra, ruído, frequência de contato), fatores metalúrgicos (microestrutura, composição do filme superficial, composição e estado estrutural dos materiais em contato) e fatores ambientais (composição do meio corrosivo, pH, viscosidade, temperatura, partículas sólidas em suspensão). Esses parâmetros determinam a reatividade eletroquímica das superfícies e conseqüentemente influenciam condições de contato como: regime de desgaste, existência de terceiro corpo, fricção e outros (PONTIAUX et al., 2012).

A realização de ensaios de tribocorrosão requer dispositivos experimentais para controlar e monitorar as condições de contato como a força normal ou tangencial, a distância relativa, a velocidade, a aceleração e a frequência de contato. Além disso, é fundamental controlar e

monitorar parâmetros eletroquímicos como a polarização dos materiais em contato (PONTHIAUX et al., 2012).

O presente trabalho analisou o comportamento da liga de titânio ASTM F67Gr1 e do aço Inox ASTM F139 em regime de corrosão na presença de solução de Ringer e o comportamento da liga de titânio ASTM F67Gr1 em regime de tribocorrosão, também na presença da solução de Ringer. Para a realização dos estudos de tribocorrosão, foi necessário o desenvolvimento de uma montagem experimental que possibilitasse a avaliação dos efeitos do desgaste mecânico e da corrosão atuando simultaneamente.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos avaliar comparativamente o comportamento de dois materiais indicados para usos biomédicos, o titânio ASTM F67 Gr1 e o aço inoxidável ASTM F139, frente à corrosão na presença da solução de Ringer e desenvolver um aparato experimental que permitisse a realização de testes de tribocorrosão destes materiais.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO

A deterioração de materiais, geralmente metálicos, devido à ação química ou eletroquímica do meio ambiente juntamente ou não à aplicação de esforços mecânicos, pode ser definida como corrosão. O processo corrosivo pode acarretar alterações indesejáveis ao material, tais como desgaste, variações químicas e modificações estruturais, tornando o mesmo inadequado para uso. A corrosão se apresenta como um problema nos mais variados setores, como: naval, petroquímico, médico, ferroviário, odontológico e etc. A corrosão se processa através de reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas, que geralmente ocorrem na interface entre o material e o meio corrosivo (GENTIL, 1996). A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico, via transferência de elétrons (WOLYNEC, 2003).

A maior parte dos metais e ligas está sujeita à corrosão, sendo mais estáveis em um estado iônico do que na forma metálica. No entanto, alguns metais e ligas normalmente ativos, sob condições ambientais específicas, perdem sua reatividade química e se tornam inertes. Esse fenômeno é denominado passivação e ocorre em metais como cromo, ferro, níquel, titânio, alumínio e muitas das ligas destes metais. Essa passivação do metal resulta da formação de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, servindo como uma barreira de proteção contra uma corrosão adicional (CALLISTER, 2002).

A corrosão pode de modo geral ser classificada como seca ou úmida. A corrosão úmida ocorre apenas na presença de líquidos e a corrosão seca está associada à presença de altas temperaturas ou envolve reações metal/gás. Devemos lembrar que a corrosão de um metal se deve a uma reação de oxidação, visto que o átomo metálico perde elétrons, transformando-se, conseqüentemente, em íon positivo, sendo que para isso acontecer é necessário que no meio exista ao menos uma espécie receptora de elétrons. Portanto, a corrosão ocorre via reações de oxi-redução.

Em sua maioria, os casos de corrosão via oxi-redução são do tipo eletroquímico, como a corrosão dos metais em solução aquosa, também ocorrendo a oxidação em altas temperaturas com formação de filmes de óxidos e alguns casos de corrosão em solventes orgânicos.

A corrosão eletroquímica pode ser de vários tipos, como os relacionados a seguir:

- Generalizada;
- Galvânica;
- Em frestas;
- Por pites;
- Intergranular;
- Sob tensão.

3.1.1 CORROSÃO LOCALIZADA OU POR PITE

O processo corrosivo ocorre sob diferentes formas, que podem ser classificadas em função da morfologia e dos mecanismos que levam à corrosão. Em termos morfológicos, o processo corrosivo pode ser uniforme (atacando toda a superfície da amostra com perda generalizada de espessura) ou localizada (apresentando um ataque de natureza perfurante, em pontos ou áreas preferenciais) (GENTIL, 1996). Quando imersos em uma solução salina, os aços inoxidáveis se encontram cobertos por uma película de óxido, podendo-se com isso praticamente descartar a ocorrência de corrosão uniforme, estando estes sujeitos à corrosão localizada (pite).

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada agressiva onde a perda de massa é desprezível, resultando em pequenas cavidades ou perfurações. A corrosão por pite resulta da quebra localizada da película passiva em pontos como inclusões, acúmulo de discordâncias, contornos de grãos, entre outros. Uma vez que o ambiente corrosivo penetra a película passiva ele encontra o metal desprotegido, e se esta película não for capaz de se repassar devido à química no local da solução, a corrosão ataca continuamente o material resultando nos pites. O maior causador da corrosão por pites é o íon cloreto, muito comum e agressivo, ele possui grande mobilidade. Baixos teores de oxigênio ou altos teores de íons cloreto na solução dificultam a repassivação. No processo de formação do pite a alta taxa de dissolução local resulta em um aumento dos íons positivos na solução, assim, íons cloreto migram para o ponto para balancear o ataque. A hidrólise dos cloretos do metal resulta na formação do ácido clorídrico e o processo continua de maneira autocatalítica. O mecanismo da corrosão por pite está ilustrado na Figura 3.1. Na Figura 3.2 encontram-se alguns exemplos de formatos de pites.

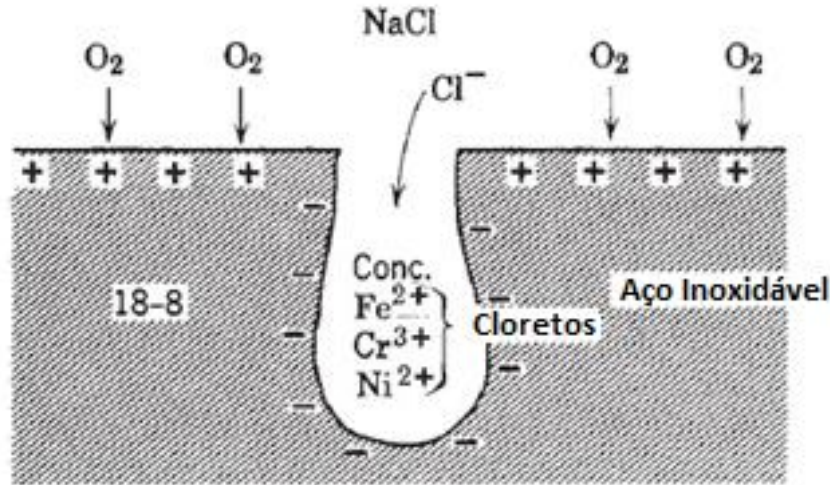


Figura 3.1: Ilustração do mecanismo de crescimento do pite em um aço inoxidável exposto a um meio contendo íons cloretos.
(Adaptado de REVIE et al., 2008)

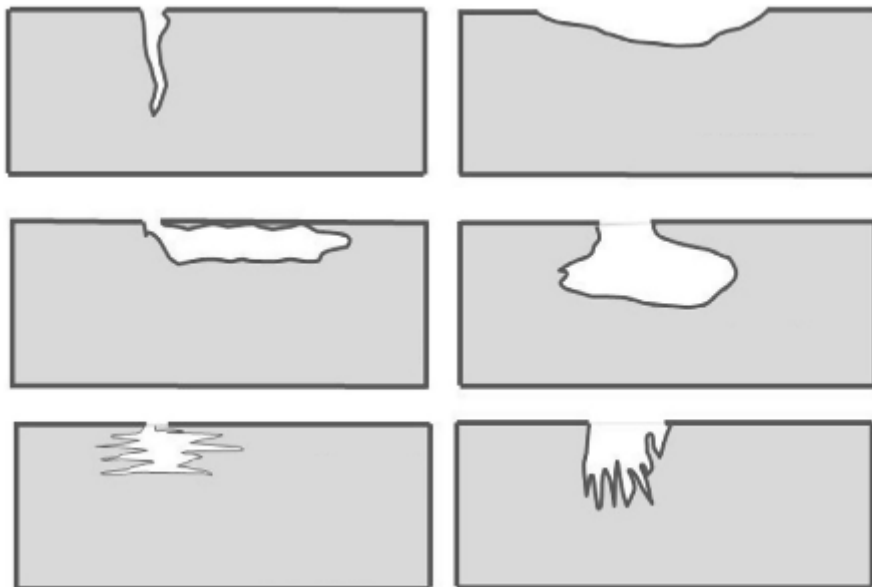


Figura 3.2: Formatos típicos de pites.
(Adaptado de PHULL, 2003 e ROBERGE, 2008)

O pite pode ocorrer tanto em meios ácidos quanto em meios alcalinos. Porém, é mais crítico em soluções ácidas ($\text{pH} < 7$), sendo menos provável de ocorrer num pH alto. Temperaturas elevadas aumentam o perigo da corrosão e aceleram o ataque, sendo mais severa em soluções com falta de oxigênio. Outro grande problema do pite é que é um dos precursores da corrosão sob tensão (CUBAKOVIC, 2000). (Ryan et al., 2002) demonstram que o sulfeto de manganês desempenha um papel crítico na corrosão por pite em aços inoxidáveis, pois encontraram uma grande tendência de pontos de pite se desenvolverem em torno dessa segunda fase presente no aço 316F em solução aquosa contendo 1mM de cloretos.

3.1.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Conforme é sabido, a corrosão por pite é caracterizada por um ataque altamente localizado em metais que se apresentam passivados, tais como os aços inoxidáveis, ligas de alumínio, ligas de níquel, entre outros, ocorrendo num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial conhecido como potencial de pite E_p . Assim, esse potencial tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque, bem como a dependência desse potencial para com as diversas variáveis do metal e do meio tem sido extensivamente utilizada na investigação do mecanismo dessa forma de corrosão localizada.

O potencial de pite pode ser determinado por meio de várias técnicas de polarização eletroquímica, sendo as mais comuns as técnicas potenciocinéticas ou potenciodinâmicas e a técnica potencioestática. Neste trabalho serão abordadas técnicas potenciodinâmicas.

Na técnica potenciocinética ou potenciodinâmica anódica, é efetuado o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio na direção anódica, a partir de certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão E^*) e com uma velocidade de varrimento padronizada (0,6V/h de acordo com a norma ASTM G61). Por se tratar de metal passivo, a densidade de corrente é inicialmente bastante baixa (da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} A/cm²) e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente. O potencial de pite é normalmente considerado como sendo a interseção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento, como mostrado na Figura 3.3.

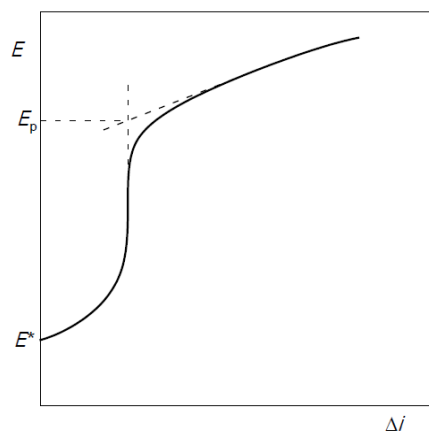


Figura 3.3: Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite E_p .
(WOLYNEC, 2003)

A polarização potenciodinâmica é frequentemente estendida para a polarização potenciodinâmica cíclica, onde além do potencial de pite também pode ser determinado o potencial de repassivação ou potencial de proteção. Os procedimentos dessa técnica estão especificados na norma ASTM G61 (1993). Ela consiste inicialmente no mesmo procedimento descrito para a técnica potenciodinâmica, e quando a densidade de corrente, após o aumento brusco, atinge um determinado valor (5mA, de acordo com a norma ASTM G61), faz-se a reversão da direção de varrimento do potencial. Assim, a densidade de corrente em geral volta a diminuir, e o varrimento na direção catódica prossegue até a curva descendente cruzar com a curva ascendente (obtida durante o varrimento inicial na direção anódica) ou até passar a assumir valores negativos. Na Figura 3.4 está representado esquematicamente um ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica.

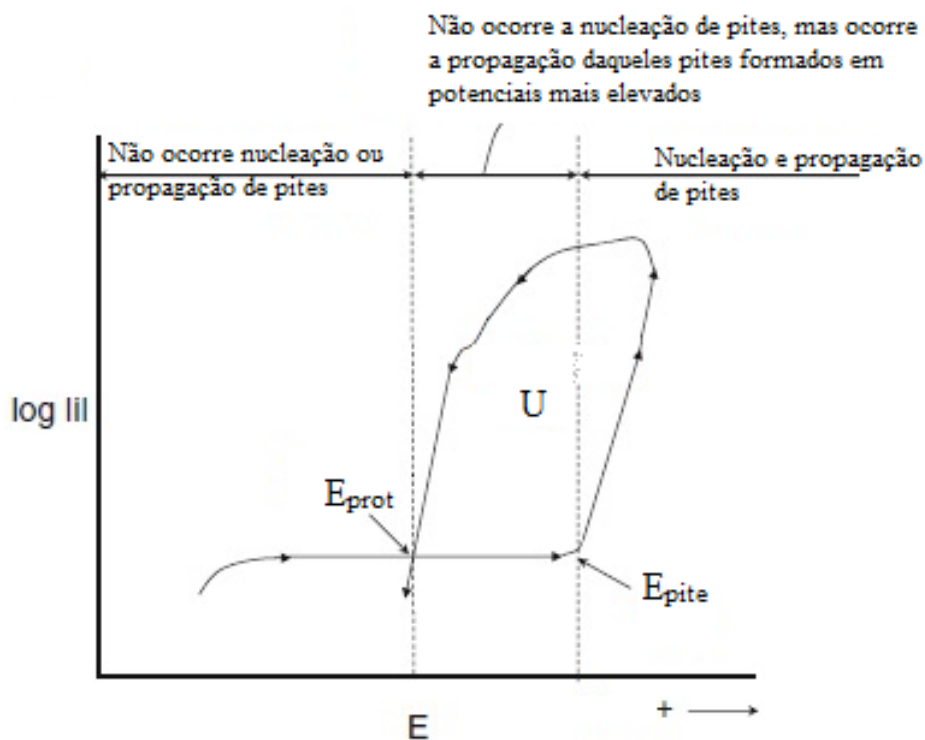


Figura 3.4: Esquema de curva de polarização cíclica para material que apresenta repassivação para as condições do ensaio. E_{prot} = potencial de repassivação, E_{pite} = potencial de pite, U= trabalho elétrico necessário para a repassivação dos pites.
(Adaptado de McCafferty, 2009)

Na Figura 3.4 o potencial de pite E_{pite} representa a resistência do material ao início da formação de pites e a densidade de corrente apresenta um repentino aumento quando estes começam a se desenvolver. Atingida a densidade de corrente de reversão (que, quanto maior, indica uma maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda um maior número de pites

formados) a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos. No momento em que a curva descendente cruza a curva original tem-se o chamado potencial de proteção E_{prot} , que recebe este nome pois abaixo dele não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune à ocorrência de pites. Entre a reversão de varredura de potencial e o E_{prot} ocorre a repassivação dos pites formados. Assim, a área delimitada pelo fechamento da curva corresponde ao trabalho elétrico (U) necessário para a repassivação do pite formado e, portanto, para o impedimento de seu crescimento. Conclui-se que quanto maior o trabalho elétrico, menor a resistência do material à propagação dos pites formados (MAGNABOSCO, 2001).

3.2 TRIBOLOGIA

O termo tribologia, que vem do grego Τριβο (Tribo - esfregar) e Λογος (Logos - estudo), foi oficialmente utilizado pela primeira vez em 1966 em um relatório feito por H. Peter Jost (1966) para o comitê do departamento inglês de educação e ciência. Nesse documento, Jost definiu a tribologia como a “ciência e tecnologia de superfícies interativas em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionadas” (RADI et al., 2007).

Os principais mecanismos de desgaste encontrados na literatura são: o desgaste adesivo, o desgaste abrasivo, o desgaste por fadiga e o desgaste triboquímico ou corrosivo (Figura 3.5).

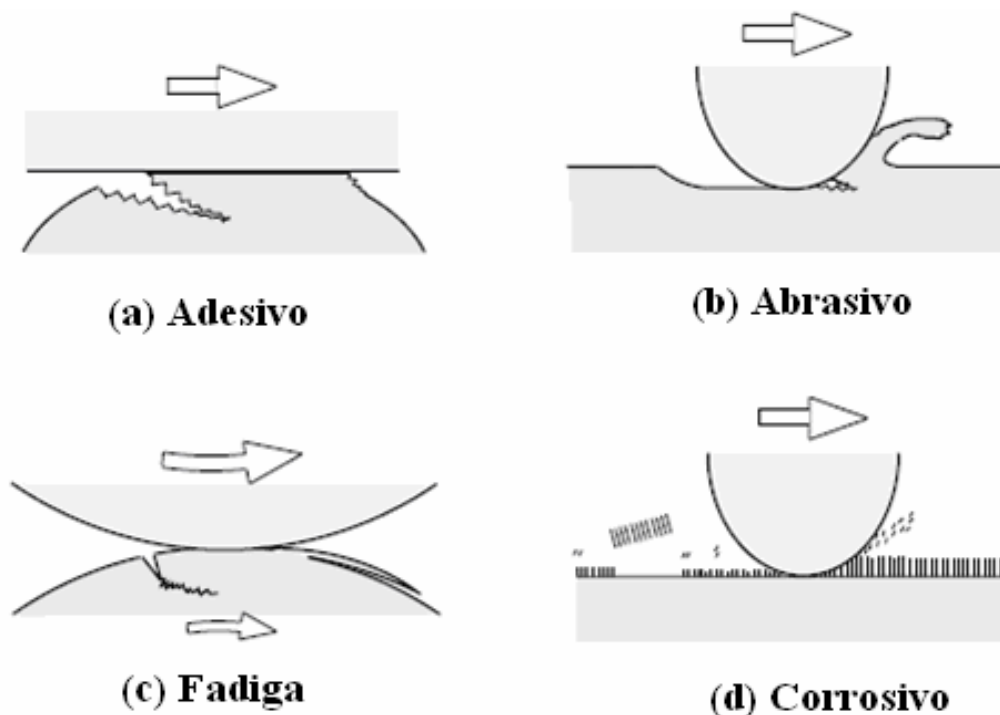


Figura 3.5: Mecanismos de desgaste.
(RADI et al, 2007)

O desgaste adesivo ocorre quando as asperezas dos dois corpos de um sistema de contato se aderem formando uma junção microligada. Quando duas superfícies são colocadas em contato, fortes junções adesivas podem ser formadas entre as asperezas dos materiais em contato e o desgaste adesivo se dá quando as tensões de cisalhamento quebram essas junções, deixando-as aderidas a uma das superfícies. No processo de deslizamento sucessivo, o material aderido deixa o contato como partículas livres ou permanece aderido a qualquer das superfícies.

O desgaste por abrasão ocorre nos contatos onde uma das superfícies é mais dura do que a outra. Isso pode ocorrer quando existem asperezas duras no contato ou quando partículas duras ficam presas na interface devido à contaminação ou formação *in-situ* de partículas (de oxidação ou de formação mecânica). Dois processos principais são distinguidos em desgaste por abrasão: abrasão de dois corpos e abrasão de três corpos (quando partículas de desgaste se mantêm na região de contato entre os corpos).

O desgaste por fadiga é caracterizado pela formação de trincas e descamação do material devido à aplicação repetitiva de uma carga alternada (estresse cíclico) de superfícies sólidas. A fadiga localizada pode ocorrer em escala microscópica e, assim, a falha ocorre quando a iniciação e propagação de fissuras levam à perda de material. São dois os principais modos de remoção de material propostos: (1) iniciadores de fendas na superfície que se propagam para o interior do material; e (2) formação de fissuras subsuperficiais de acordo com tensões de cisalhamento máximas abaixo da superfície e seu posterior afloramento superficial.

O desgaste triboquímico é o processo de desgaste onde reações químicas e/ou eletroquímicas com o ambiente contribuem para a remoção de material. As reações nas camadas onde se processa o desgaste levam à formação de partículas de desgaste que consistem principalmente de produtos dessas reações. A terminologia utilizada na literatura para este mecanismo de desgaste é ampla, sendo o termo desgaste triboquímico o mais comumente utilizado nas décadas de 1950 a 1970 (HORST, 1978) e o desgaste oxidativo e desgaste corrosivo os mais utilizados a partir da década de 1980 (SAGUES et al., 1991). Mais recentemente, o termo tribocorrosão vem sendo adotado em sistemas de deslizamento, e os mecanismos individuais que ocorrem são estudados sistematicamente desde os anos 1990.

Os modos de desgaste podem ocorrer através de diversos mecanismos. Estes mecanismos são descritos pela consideração de mudanças complexas na superfície durante o movimento. Em geral, mais de um modo está presente durante o desgaste, portanto, a compreensão de cada

mecanismo de desgaste em cada modo se torna importante (KATO et al., 2001). Um breve resumo destes mecanismos encontra-se na Figura 3.6.

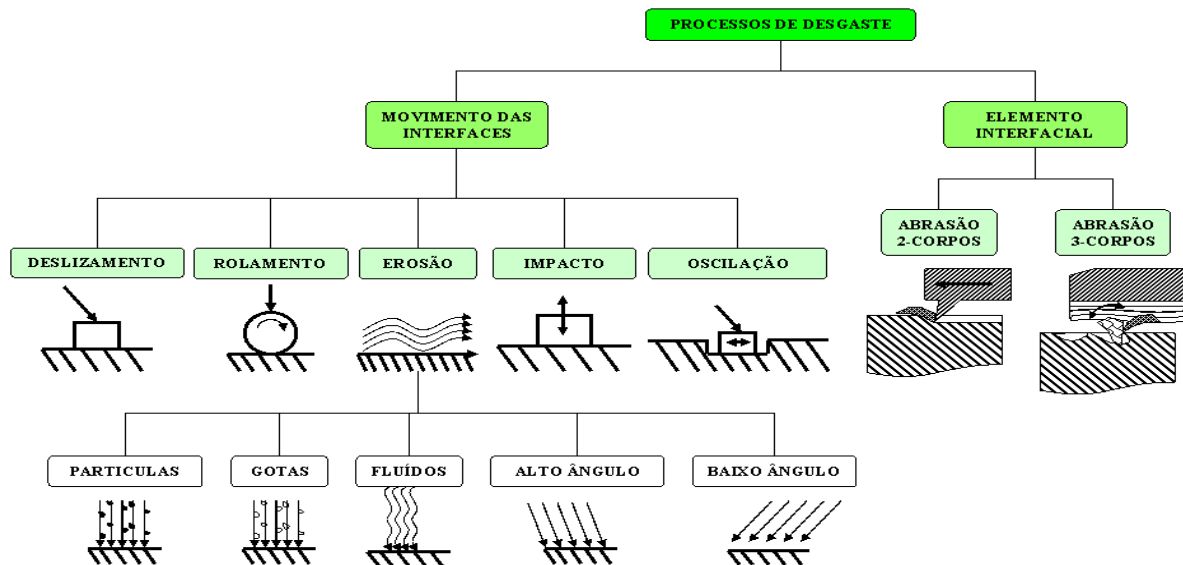


Figura 3.6: Diagrama dos processos de desgaste em função do elemento interfacial e do tipo de movimento das interfaces.
(RADI et al., 2007)

O desgaste ocorre em função da cinemática do sistema, e dependendo do tipo de interação e movimento das interfaces ele pode variar entre deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e erosão. A erosão pode ainda ser classificada pelo estado físico do contra corpo, sólido ou líquido, ou pelo ângulo de ação, alto ou baixo. Em relação aos elementos interfaciais, os processos de desgaste ainda podem ser classificados como de dois corpos ou estar sob a ação de partículas sólidas pressionadas entre duas superfícies, por exemplo, poeira em lubrificantes ou minerais em rochas sob pressão, caracterizando um desgaste de três corpos (PETERSON, 1980).

O tribômetro é um equipamento versátil para medição de propriedades de atrito e desgaste de combinações de materiais e lubrificantes sob condições específicas de carga, velocidade, temperatura e atmosfera. Na Figura 3.7 tem-se a representação de um tribômetro do tipo pino no disco e na Figura 3.8 a representação de um tribômetro do tipo linear ou pino sobre placa, sendo estes dois tipos de tribômetros os mais comumente utilizados.

A caracterização tribológica envolve estudos sobre as reais condições de uso do material assim como os estudos sobre o coeficiente de atrito, a taxa de desgaste e a durabilidade do

filme. Estes estudos podem ser aplicados em diversas áreas, tais como automotiva, aeroespacial, eletrônica, biomédica e ótica.

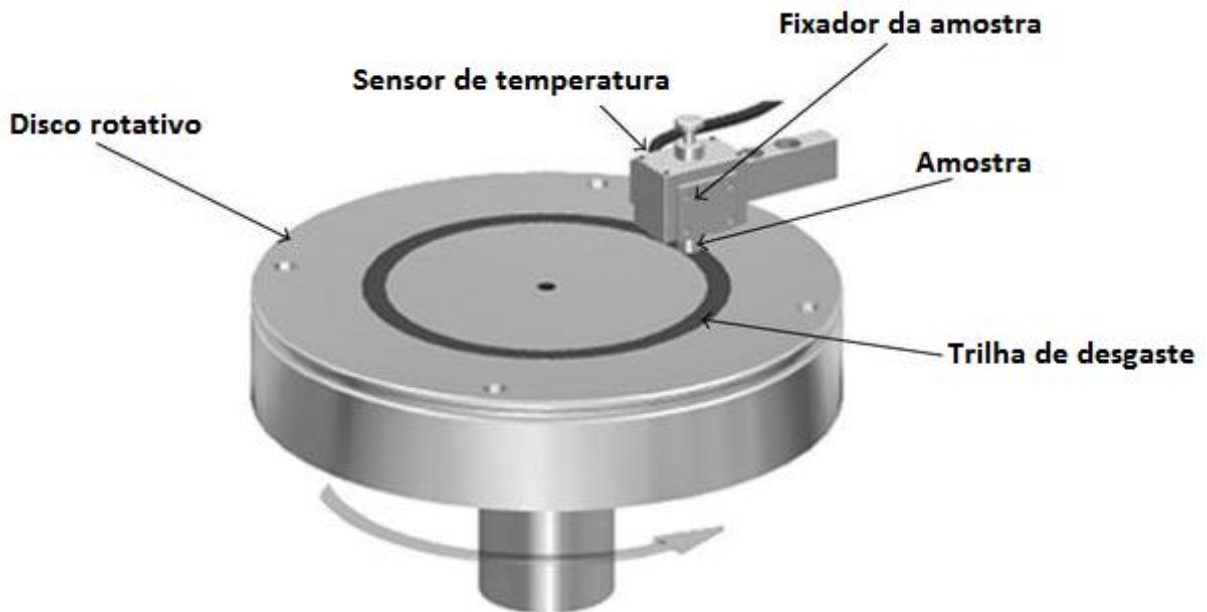


Figura 3.7: Representação de um tribômetro do tipo pino no disco.
(www.hindawi.com)

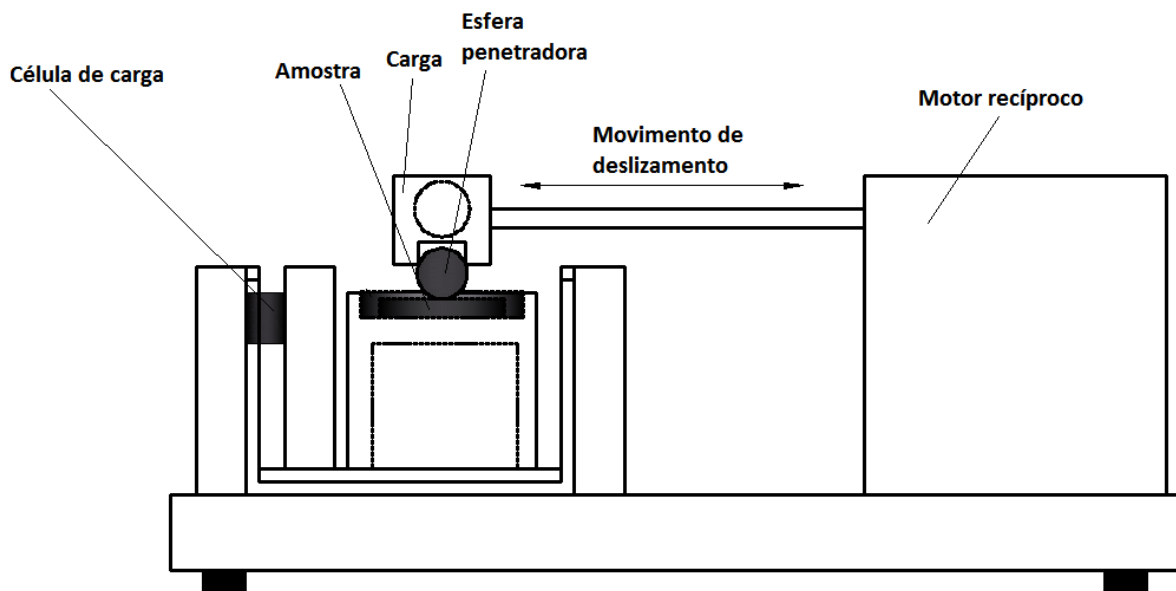


Figura 3.8: Representação de um tribômetro do tipo linear ou pino sobre placa, para testes no modo recíproco e de fretagem.
(www.intechopen.com)

3.3 TRIBOCORROSÃO

3.3.1 MECANISMOS DE TRIBOCORROSÃO EM MATERIAIS PASSIVOS

Na literatura, a ação simultânea de desgaste mecânico e corrosão é comumente considerada como uma forma diferente de corrosão (SHREIR et al., 1995; JONES, 1996). No entanto, no campo da corrosão, a tribocorrosão tem sido definida (LANDOLT, 1993) como a "ação combinada de corrosão e desgaste em um material", observando-se duas grandes categorias de interações mecânicas: deslizamento e rolamento entre sólidos (desgaste corrosivo, corrosão por atrito) e impacto de partículas e fluidos (erosão-corrosão, cavitação-corrosão).

Quando a superfície de um material passivo imerso em um eletrólito é atritada contra um pino duro, este contato levará ao afinamento do filme passivo na zona de contato ou a sua completa remoção nessa área, expondo localmente a superfície do material não passivado para o eletrólito e conseqüentemente para uma dissolução ativa. No entanto, a dissolução do metal ativo pode ser acompanhada pela restauração da película passivante, restabelecendo-se o estado passivo do material. Esta dissolução ativa produzida durante a depassivação dos metais, seguida por um processo de repassivação, é um dos mecanismos de corrosão a ser considerado quando se estuda um sistema tribocorrosivo. Além disso, outros fenômenos podem ter um papel importante nos sistemas de tribocorrosão, como a seguir:

- A dissolução passiva consiste na formação de cátions na interface metal-filme. Esses cátions migram através da película passiva para a interface entre película e eletrólito, onde se dissolvem em sua forma hidratada ou como íons complexos. Esta situação ocorre quando a solubilidade dos íons metálicos não é zero. Assim, o filme passivo se dissolve com uma taxa de corrosão específica. Em um sistema de tribocorrosão, a dissolução passiva ocorre principalmente no exterior da trilha de desgaste, e é geralmente negligenciada, pois a velocidade da reação é considerada muito mais baixa do que a corrosão ativa produzida na área depassivada durante o desgaste;
- A dissolução transpassiva ocorre quando o filme passivo é oxidado para proteger espécies com maior solubilidade. Ela pode ocorrer abaixo do potencial para a formação de oxigênio (transpassivação uniforme pela oxidação do filme) ou quando a evolução de oxigênio é observada (alta taxa de dissolução transpassiva). Neste último caso, devido à evolução simultânea de oxigênio e a quebra do filme, a taxa de dissolução aumenta devido à elevada concentração de ânions e à elevada acidez local

na superfície do ânodo, resultando na liberação de prótons quando o oxigênio é formado durante a oxidação da água;

- A adsorção é o fenômeno que envolve a reação de átomos insaturados presentes na superfície do metal que estão disponíveis para a fixação de espécies reativas, átomos ou moléculas presentes no gás ou líquido em torno da superfície. A presença de espécies adsorvidas na interface metal-gás ou metal-líquido pode influenciar nos processos eletroquímicos envolvidos na corrosão, tais como a dissolução anódica ou a formação de película passiva;
- A corrosão localizada é a remoção seletiva do material devido à corrosão em áreas pequenas. Ela ocorre na presença de certos ânions (cloreto, fluoreto, etc), que promovem a dissolução do metal a partir de locais onde o filme passivo está localmente quebrado. Mecanismos de corrosão localizada são amplamente estudados na literatura e incluem fenômenos como corrosão por pite, corrosão por fresta ou corrosão intergranular (MARCUS et al., 1995; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986). Embora este seja um dos mecanismos de corrosão mais importantes em materiais passivos, apenas alguns casos de corrosão local têm sido relatados em tribocorrosão (BI et al., 2009).

3.3.2 MONTAGENS PARA TESTES DE TRIBOCORROSÃO

A maioria dos experimentos para estudo da tribocorrosão tem utilizado um tribômetro padrão, com modificações apropriadas para proporcionar a integração com a parte eletroquímica do ensaio. A principal vantagem da utilização destes tribômetros é a garantia de um aspecto tribológico bem definido e controlado para o experimento. No entanto, as desvantagens incluem as dificuldades na coleta de dados, especialmente em sincronizar os dados de corrosão e tribologia, e as dificuldades em correlacionar os resultados e a evolução dos parâmetros selecionados. Algumas configurações de ensaios utilizados para os estudos de tribocorrosão estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Configurações de testes de tribocorrosão comumente utilizados.
(Adaptado de MATHEW et al, 2011)

SISTEMA DE TRIBOCORROSÃO	T. nº	FONTE	TIPO DE TRIBOCORROSÃO	TRIBÔMETRO UTILIZADO	INTERESSE DO ESTUDO	MATERIAL	ELETRÓLITO	MOVIMENTO
(a) Pino no disco (unidirecional)	1	Stack and Chi [24]	escorregamento-corrosão	tribômetro customizado	aplicação industrial	aço e alumina	solução de carbonato/bicarbonato de sódio	disco rotativo contra pino
	2	Manish et al.	escorregamento-corrosão	tribômetro customizado	aplicação industrial	aço e alumina	solução de carbonato/bicarbonato de sódio	disco rotativo contra pino
(b) Esfera no plano (reciprocating)	3	Yan et al. [20-25]	escorregamento-corrosão	tribômetro customizado	biomedicina: ortopedia	liga CoCrMo	BCS	reciprocating - esfera de SiN
	4	Azzi et al. [38]	escorregamento	tribômetro customizado	biomedicina: performance de recobrimentos	Ti e TiN	solução de Ringer e BCS	reciprocating - esfera
	5	Berradja et al. [31]	escorregamento-corrosão	tribômetro customizado	efeito do carregamento e frequência	aço inox	solução de Ringer	reciprocating - esfera
	6	Basak et al. (2006) [29]	escorregamento-corrosão	tribômetro customizado	aplicação industrial: estudo do comportamento de novos materiais	aço inox, recobrimentos de WC-Co nanoestruturado e FeCu/WC-Co	solução de Hank	reciprocating - esfera
	7	Hendry e Piliar [19]	fretting-corrosão	tribômetro customizado	biomedicina: superfície de implante modificada por PVD	liga de Co e Ti6Al4V	solução de Hank	reciprocating - amostra
	8	Barril et al. (2004) [33-35]	fretting-corrosão	tribômetro customizado	biomedicina: filmes finos	Ti6Al4V	solução de NaCl	fretting - amostra
(c) Pino no plano (reciprocating)	9	Mathew et al. (2006) [40]	escorregamento-corrosão	Plint TE-67/E	filmes finos	filmes de TiCO	suor artificial	reciprocating - amostra
	10	Fernades et al. (2005) [41]	escorregamento-corrosão	Plint TE-67/E	filmes finos	filmes de TiN	suor artificial	reciprocating - amostra
	11	Sonia et al. [41]	escorregamento-corrosão	Plint TE-67/E	filmes finos	filmes de ZrNO	suor artificial	reciprocating - amostra
(d) Microabrasão	12	Wood et al. [21]	microabrasão-corrosão	microabrasão	biomedicina, carregamento, potencial	liga CoCrMo	BCS	rotacional - esfera
	13	Stack et al. [22]	microabrasão-corrosão	microabrasão	biomedicina	aço carbono	solução de carbonato/bicarbonato de sódio	rotacional - esfera
(e) Cilindro na barra	14	Pourzal et al. [42]	escorregamento-corrosão	tribômetro customizado	biomedicina	liga CoCrMo	solução fisiológica, BCS	barra em movimento
(f) Anel no disco	15	Serre et al. [43]	escorregamento-corrosão	tribômetro customizado	industrial	grafite e liga de Ti	água do mar	anel se move, disco fixo
(g) Arranjo especial	16	Geringer et al. [17]	fretting-corrosão	arranjo especial	biomedicina: haste femural	aço inox 316 e PMMA	solução de Ringer	arranjo especial
	17	Duisabeau et al. [30]	fretting-corrosão	arranjo especial	biomedicina: haste femural	cabeça Ti6Al4V, pescoço aço inox 316	solução de Ringer	arranjo especial
	18	Hallab et al. [18]	fretting-corrosão	arranjo especial	biomedicina: cabeça do femur	cabeça de CoCrMo	solução de Ringer	arranjo especial
	19	Luis et al. [30]	escorregamento-corrosão	arranjo especial	aplicação ortodontica	titânio comercialmente puro	saliva artificial	esfera em movimento

O tipo básico de montagem utilizado para testes de tribocorrosão é o pino na placa, como ilustrado na Figura 3.9. A parte tribológica do estudo interage com o sistema de testes eletroquímicos através do uso de um potenciostato, sendo o sistema de interface constituído por um arranjo de três eletrodos: eletrodo de referência (RE), contra eletrodo (CE) e eletrodo de trabalho (WE). Técnicas eletroquímicas como o potencial de circuito aberto, teste potenciodinâmico, teste potencioestático e teste de impedância eletroquímica são adequados para estudar o processo de tribocorrosão. Estas técnicas permitem monitorar e controlar as condições de teste eletroquímico durante o deslizamento e auxiliar na quantificação da relação entre a corrosão e o volume total do desgaste (MATHEW et al., 2011).

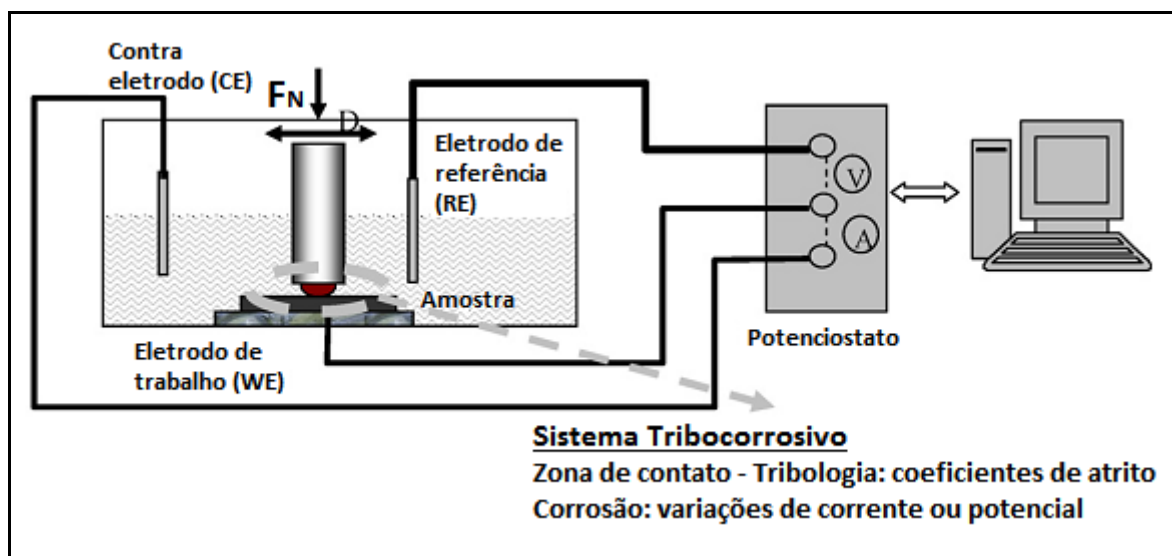


Figura 3.9: Esquema de montagem para teste de tribocorrosão.
 (Adaptado de MATHEW et al., 2011)

3.3.3 TESTES ELETROQUÍMICOS EM REGIME DE TRIBOCORROSÃO

A tribocorrosão pode ser definida como o estudo das influências do meio (efeitos químicos ou eletroquímicos) no comportamento tribológico da superfície dos materiais. Esse processo leva à degradação do material metálico e/ou não metálico devido a um desgaste mecânico concomitantemente a uma ação corrosiva dos meios onde esses materiais estão inseridos (PONTHIAUX et al., 2012). Nesses casos, o desgaste tribológico não pode ser previsto sem se levar em conta os efeitos da corrosão e vice-versa. Isso se deve ao fato de que em um sistema tribocorrosivo os mecanismos de degradação tribológica e química ou eletroquímica não são independentes, e a sinergia entre os dois tipos de desgaste pode causar uma aceleração ou redução na remoção de material (SANTOS, 2006).

Muitos aspectos da tribocorrosão ainda não são completamente conhecidos. Isso se deve principalmente à alta complexidade dos mecanismos químicos, eletroquímicos, físicos e processos mecânicos, além do fato das práticas de tribocorrosão ainda não estarem bem definidas (PONTTHIAUX et al., 2004). Um pré-requisito nos experimentos de tribocorrosão é a possibilidade de se controlar as condições mecânicas e químicas do teste. Em experimentos utilizando-se meios corrosivos aquosos, técnicas eletroquímicas oferecem a possibilidade de se controlar *in-situ* e em tempo real a reatividade superficial de metais e outros materiais condutores. Essas técnicas, muito usadas no estudo da corrosão, permitem a compreensão de como o desgaste mecânico afeta a cinética de corrosão (LANDOLT et al., 2001). Permitem também a avaliação da influência das reações de corrosão no comportamento do contato tribológico (LANDOLT, 2006). No entanto, a interpretação dos resultados dos ensaios eletroquímicos em tribocorrosão é consideravelmente mais complexa do que no caso do estudo da corrosão pura.

Potencial de corrosão

A técnica do potencial de corrosão se baseia no monitoramento dessa grandeza durante todo o ensaio, antes, durante e depois de efetuado o desgaste tribológico. É uma técnica bastante simples e que permite a obtenção de informações sobre o estado superficial do material testado. No entanto, ela não fornece informações a respeito da cinética das reações de corrosão. Na Figura 3.10 está apresentada uma montagem para o experimento de tribocorrosão utilizando a técnica do potencial de corrosão (a) e o resultado obtido durante o desgaste entre uma esfera de alumina e uma liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% de NaCl (b) (LANDOLT et al., 2001).

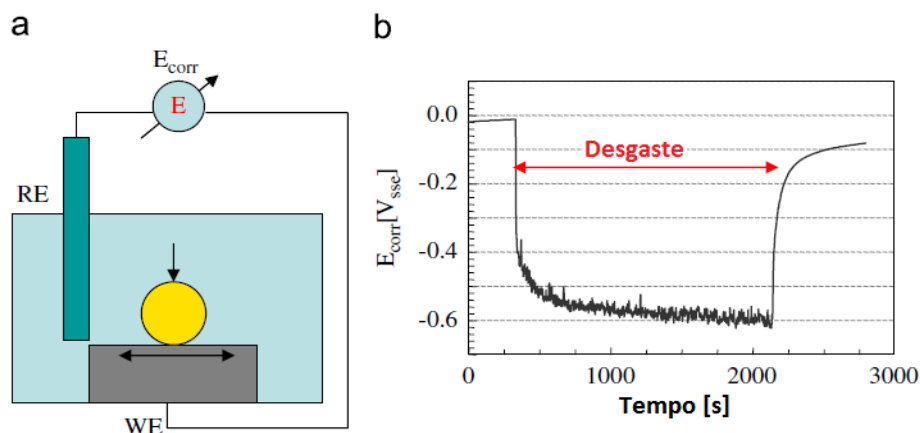


Figura 3.10: (a) Montagem para experimento de tribocorrosão utilizando a técnica do potencial de corrosão; (b) resultado obtido durante o desgaste entre uma esfera de alumina e uma liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% de NaCl.
(Adaptado de LANDOLT et al., 2001)

Podemos observar na Figura 3.10 (b) que ao iniciar-se o contato tribológico o potencial de corrosão da liga passiva assume valores mais ativos graças à remoção do filme protetor. O potencial de corrosão medido durante o desgaste reflete o par galvânico formado pelo metal passivado, protegido naturalmente por uma camada de óxidos que age como o catodo, e o metal desgastado, que perdeu a proteção da camada passivante e funciona como ânodo. Após a interrupção do desgaste mecânico, o potencial de corrosão tende a retornar aos seus valores iniciais, graças à restauração da camada passivante. (Ponthiaux et al., 2004) mostraram que o potencial de corrosão de metais ativos não é significativamente afetado, pois as áreas desgastada e não desgastada apresentam estados superficiais similares (PONTTHIAUX, 2004). Identificaram também quatro fatores que afetam o potencial de corrosão durante o desgaste:

- Os potenciais de corrosão intrínsecos da superfície desgastada e não desgastada;
- A razão entre a área desgastada e não desgastada;
- A posição relativa da área desgastada e não desgastada;
- Os mecanismos e a cinética das reações envolvidas.

Amperímetro de resistência nula

A técnica do amperímetro de resistência nula possui um caráter semi quantitativo, permitindo a comparação entre diferentes materiais. Como exemplo de sua utilização, (HALLAB et al., 2004) mostraram por meio dessa técnica que em conexões usadas na cirurgia de artroplastia total de quadril os contatos entre liga de Co/liga de Co são mais sensíveis à tribocorrosão do que os contatos zircônia/liga de Co.

Para a realização desse teste, uma placa do mesmo material a ser testado foi colocada próxima da amostra a ser desgastada. Essa placa (não sujeita a desgaste) foi ligada à amostra por um amperímetro de resistência nula, visando medir a corrente galvânica estabelecida entre elas. Antes do início do desgaste, nenhuma corrente é registrada, pois ambos os materiais possuem o mesmo potencial de corrosão. Iniciado o desgaste, o potencial da amostra sofre variações e uma corrente galvânica se manifesta entre a amostra e a placa. Ao fim do desgaste a amostra se repassiva e a corrente desaparece. Idealmente, a corrente galvânica representaria a corrente anódica entre a área desgastada e não desgastada da amostra, ou seja, a corrosão induzida pelo desgaste. A determinação do volume de material corroído não é possível por esse método. Uma dificuldade para a utilização desta técnica é a necessidade de se isolar a área não

desgastada da amostra do eletrólito, deixando assim apenas a trilha de desgaste exposta ao efeito corrosivo. A Figura 3.11 apresenta uma montagem esquemática da técnica de célula galvânica para tribocorrosão (a) e o resultado obtido durante o desgaste entre uma esfera de alumina e uma liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% de NaCl (b) (LANDOLT et al., 2001).

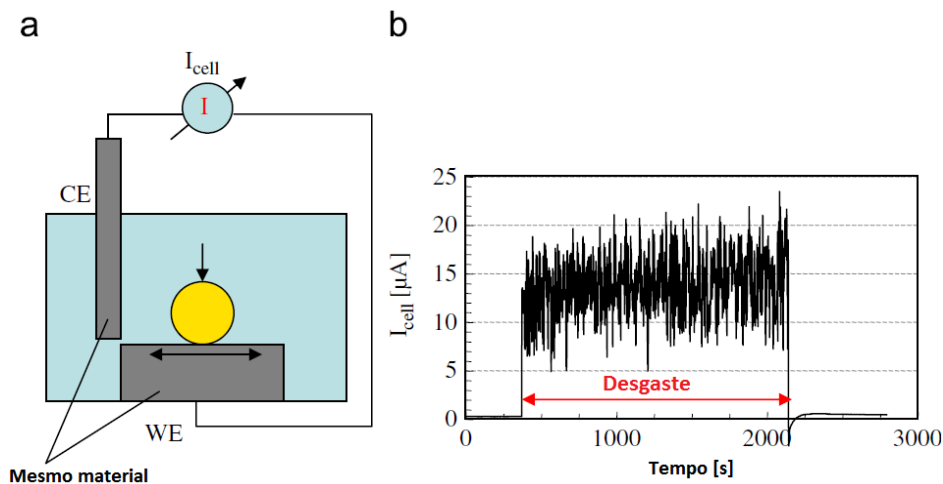


Figura 3.11: (a) Montagem esquemática da técnica do amperímetro de resistência nula para tribocorrosão; (b) resultado obtido durante o desgaste entre uma esfera de alumina e uma liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% de NaCl. (Adaptado de LANDOLT et al., 2001)

Teste em regime potencioestático

Na Figura 3.12 é representada a técnica potencioestática (a) e o resultado obtido durante o desgaste entre uma esfera de alumina e uma liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% de NaCl (b) (LANDOLT et al., 2001). Nele aplicamos à amostra um potencial previamente definido, utilizando-se um circuito de três eletrodos que inclui o eletrodo de trabalho (amostra a ser testada), o eletrodo de referência e o contra eletrodo (feito de material inerte como platina ou grafite). Os eletrodos são conectados a um potencioestato, este impõe ao sistema o potencial especificado e registra as variações da corrente no sistema em função do tempo. A Figura 3.12 (b) mostra que ao iniciarmos o desgaste ocorre um súbito aumento na corrente devido à oxidação do material da amostra exposto ao meio corrosivo após a remoção do filme passivante pelo desgaste. Ao fim do desgaste, a corrente decresce, retomando seus valores anteriores ao desgaste e o material se repassiva. Nesse experimento, podemos observar que durante o desgaste temos uma corrente muito maior do que aquela apresentada antes dele. Essa diferença ocorre apesar de a área desgastada ser muito pequena em relação à área total da amostra. Esse resultado mostra que em regimes de tribocorrosão a taxa de corrosão de materiais passivados pode ser muito maior em relação às observadas em regimes de corrosão simples.

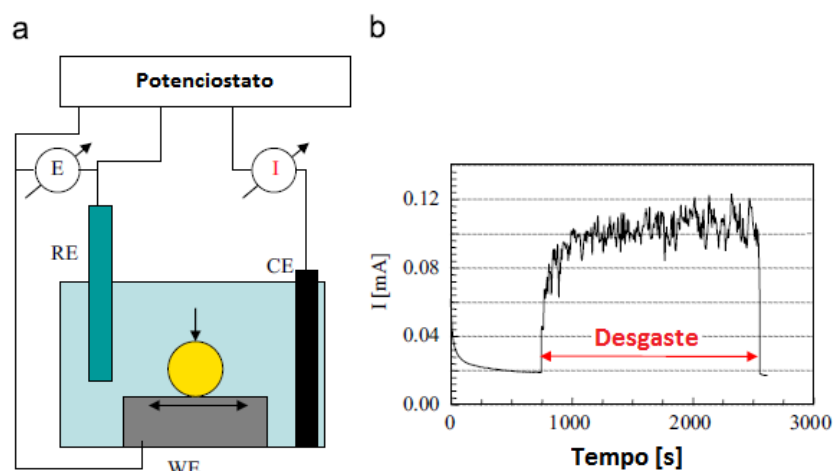


Figura 3.12: (a) Representação da técnica potenciostática; (b) resultado obtido durante o desgaste entre uma esfera de alumina e uma liga Ti6Al4V imersa em solução 0,9% de NaCl. (Adaptado de LANDOLT et al., 2001)

Além de permitir o cálculo da massa de metal corroído através do uso da Lei de Faraday, a técnica potenciostática permite a simulação de diferentes condições de corrosão através da escolha apropriada do potencial aplicado. Esse método apresenta as vantagens de proporcionar uma abordagem simples e quantitativa para a caracterização da sinergia atuando no fenômeno tribocorrosivo (AZZI, 2011). Baseados em experimentos potenciostáticos, (MISCHLER et al., 1998), (LANDOLT et al., 2001), (JIANG et al., 2006), (JEMMELY et al., 2000) e (OLSSON et al., 2004) desenvolveram modelos para prever a resposta eletroquímica de metais passivos em condições de tribocorrosão.

Técnicas potenciodinâmicas

Os testes de tribocorrosão em regime potenciodinâmico são semelhantes aos testes em regime potenciostático, tendo como principal diferença o fato de que ao invés de se definir previamente um potencial que será mantido durante todo o teste, ocorrerá uma varredura crescente e a uma taxa constante do potencial, procedimento realizado através do potenciostato. Através deste método, podemos observar o efeito da fricção nas diferentes reações eletroquímicas que ocorrem em dependência do potencial. O efeito do desgaste nas curvas de polarização depende da razão entre as áreas passivada e depassivada. (MISCHLER et al., 2001) mostraram que se esta razão for baixa, dificilmente algum efeito será percebido. Outra limitação dessa técnica são suas condições não estacionárias que podem interferir na análise do potencial, produzindo efeitos que podem não ser atribuídos a causas eletroquímicas. Na Figura 3.13 são apresentadas as curvas potenciodinâmicas com e sem desgaste, de um aço inoxidável AISI 316 imerso em uma solução 0,5M H_2SO_4 , e a variação

do coeficiente de atrito μ no contato tribológico conforme se varia o potencial (PONTTHIAUX et al., 2004).

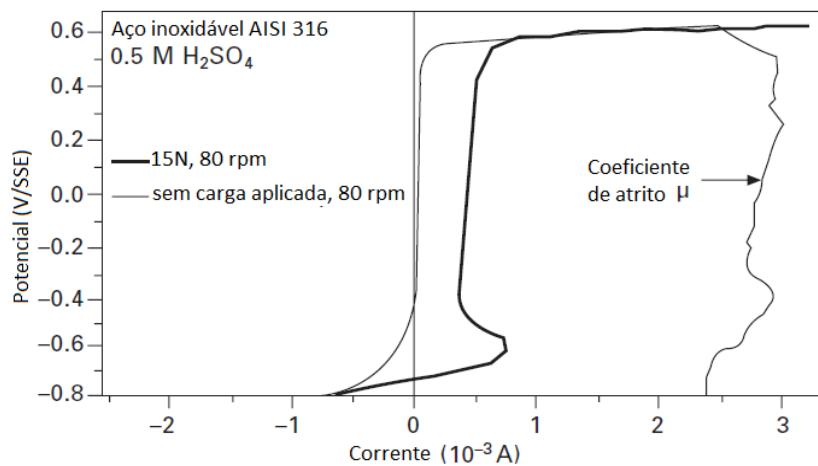


Figura 3.13: Curva de polarização potenciodinâmica do aço AISI 316 em solução 0,5M H₂SO₄.
Variação do coeficiente de atrito μ durante a varredura potenciodinâmica.
(Adaptado de PONTTHIAUX et al., 2004)

A técnica da impedância eletroquímica se mostra cada vez mais como um ensaio muito útil no estudo da tribocorrosão. A técnica se resume na aplicação de uma pequena perturbação, geralmente uma diferença de potencial senoidal de baixa amplitude e com diversas frequências, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e a medição da resposta, geralmente na forma de corrente elétrica, entre o eletrodo de trabalho e um terceiro eletrodo, chamado de contraeletrodo, usualmente de um material inerte como a platina (SILVA, 2010). Este método requer condições eletroquímicas quase estacionárias de corrente e potencial. As medidas de impedância permitem o estudo da influência do desgaste mecânico nos processos elementares envolvidos na corrosão.

Em ensaios de tribocorrosão com desgaste por deslizamento, para medidas de impedância são indicadas a utilização de frequências abaixo de 0,01Hz e a limitação da duração dos testes a fim de evitar desta forma a influência da evolução em longo prazo do estado eletroquímico da superfície da amostra devido ao desgaste (induzindo mudanças na razão “área desgastada/área passivada”). Tomadas essas precauções, podemos considerar que as condições de equilíbrio eletroquímico necessárias para medidas de impedância são cumpridas. Uma interpretação aprofundada dos diagramas de impedância encontra, no entanto, algumas dificuldades, geralmente originadas pelo estado heterogêneo das superfícies testadas.

A primeira dificuldade resulta do fato de que os dados de impedância refletem o estado geral da superfície testada, integrando as contribuições das superfícies desgastada e passivada.

Assim, tais dados devem ser tratados de forma a obter as impedâncias específicas destes dois tipos de estados de superfície. A segunda dificuldade resulta do estado não uniforme da superfície friccionada. Atrás do penetrador, a superfície da amostra pode ficar exposta durante algum tempo antes de algumas novas camadas superficiais serem restauradas. A superfície restaurada aumenta gradualmente com a distância por trás do cursor ao longo da trilha de deslizamento. Mesmo com a primeira dificuldade resolvida e a impedância global da superfície desgastada obtida, esta não pode ser usada para caracterizar a distribuição não uniforme dos estados eletroquímicos atrás do cursor.

É esperado que os procedimentos de medição de impedância já desenvolvidos para analisar distribuições não uniformes de estados de superfície e os modelos eletroquímicos desenvolvidos para a interpretação de tais medidas possam ser utilizados para condições de tribocorrosão (ZHANG et al., 1987). Tais estudos poderiam permitir uma caracterização localizada da dissolução e cinética de passivação.

Na Figura 3.14, medições de impedância gravadas em uma liga de Ni-Fe 31% com e sem desgaste são apresentadas. As medições foram feitas em ácido sulfúrico 0,5M a um potencial de -675mV/SSE localizado na região ativa (BOUTARD et al., 1985).

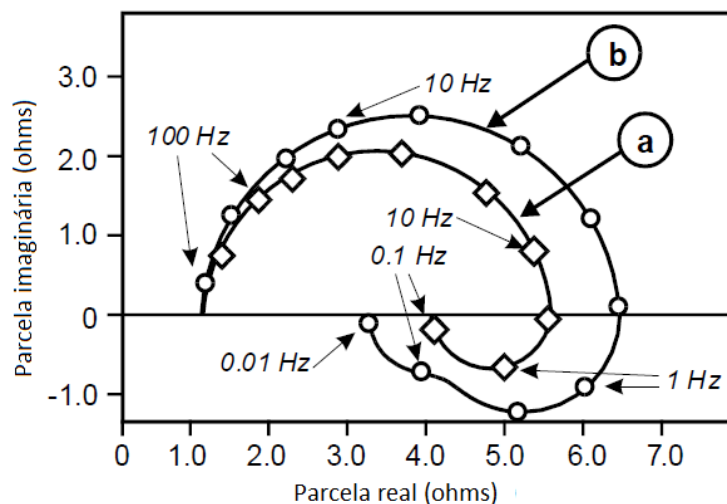


Figura 3.14: Impedância eletroquímica obtida no teste de uma liga Ni-Fe 31% em solução 0,5M de ácido sulfúrico polarizada na região ativa (-675mV/SSE): (a) sem desgaste; (b) em regime de desgaste contínuo com pressão média de 2,6MPa e velocidade de 3,4cm/s.

(Adaptado de PONTIAUX et al., 1999)

Em resumo, os testes potenciodinâmicos são úteis na detecção de possíveis efeitos do desgaste na cinética eletroquímica, no entanto, sua condição não estacionária acaba limitando sua interpretação física e a quantificação dos resultados obtidos. O método do amperímetro de

resistência nula ou da célula galvânica é apenas semiquantitativo e seus resultados dependem criticamente do design experimental utilizado. A técnica do potencial de corrosão oferece a possibilidade do monitoramento qualitativo das condições corrosivas no contato, mas não fornece informações a respeito da cinética de corrosão. O método potenciostático é quantitativo e permite a avaliação das interações corrosão-desgaste. Com ele podemos simular o efeito corrosivo do meio através da imposição de um potencial constante e calcular a quantidade de material removido devido ao efeito da corrosão agravada pelo desgaste. O método da impedância eletroquímica é capaz de trazer informações globais sobre difusão de espécimes no material em estudo, cinética das reações eletroquímicas, propriedades e integridade de filmes passivos e revestimentos, entre outras. No entanto, se mostra um método de aplicação e interpretação complexa em ensaios de tribocorrosão.

Em alguns testes de desgaste, como recíproco ou fretagem, em que o penetrador realiza um movimento alternado (bi-direcional de vai e vem), os estados quase estacionários não são obtidos ao longo de toda a trilha de desgaste. Como resultado, medidas de polarização ou de impedância não podem ser implementadas. Por outro lado, em tais testes, a análise de potencial de corrosão transiente ou de corrente transiente obtida sob condições potenciostáticas fornecem informações sobre a degradação da película passiva e a cinética da restauração da camada passiva (PONTTHIAUX et al., 2004). (DIOMIDIS et al., 2009) também ressaltaram que estas técnicas devem ser aplicadas apenas a testes com desgaste unidirecional (pino no disco).

3.4 BIOMATERIAIS

Quaisquer substâncias ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que venham a interagir com o fluido fisiológico do corpo humano, podem ser definidas como biomateriais. Essas substâncias podem ser usadas por longos períodos de tempo, como parte ou sistemas completos, na substituição de tecidos, órgãos ou funções do corpo. Algumas das várias aplicações dos biomateriais na medicina moderna estão apresentadas na Figura 3.15.



Figura 3.15: Aplicações dos biomateriais no corpo humano.
(LAROSA, 2010)

Para que a coexistência não desencadeie reações adversas nos sistemas biológicos, o material estranho ao corpo humano deve ser biocompatível (CAMARGO, 2003). Segundo (VALLET-REGI, 1991), os materiais biocompatíveis podem apresentar diferentes respostas biológicas no organismo. Sendo assim, podemos classificá-los em três formas: biotoleráveis, bioinertes e bioativos.

De acordo com (KLEIN et al., 2001), materiais bioinertes são aqueles que não apresentam qualquer tipo de reatividade quando introduzidos no corpo humano, devido às baixas taxas de dissolução. (RIGO et al., 1999) mencionam que os materiais bioativos criam ligações químicas fortes com os tecidos ósseos, mas não resistem a altas tensões mecânicas, e que os materiais biotoleráveis induzem a uma resposta mínima do sistema imunológico, sendo aceitos pelo organismo receptor. Na Figura 3.16 encontram-se alguns modelos de próteses utilizadas em cirurgias ortopédicas.



Figura 3.16: Exemplos típicos de próteses de articulações: (a) e (b) próteses de quadril; (c) prótese de ombro; (d) prótese de joelho; (e) prótese de cotovelo; (f) prótese de tornozelo. (NEVILLE et al., 2011)

Além de uma boa biocompatibilidade, espera-se de uma prótese uma boa biofuncionalidade. Para uma prótese ser biofuncional, ela deve apresentar as características mecânicas adequadas para cumprir as funções desejadas, uma boa resistência à corrosão ao longo de sua utilização e deve também permitir a esterilização (BERNICK et al., 1989). O principal fator gerador de falhas em implantes ortopédicos é o lançamento de partículas geradas pelo desgaste e corrosão do implante nas áreas vizinhas, resultando na sua absorção pelos tecidos próximos e conseqüente perda do implante (Figura 3.17). Esse processo leva também à necessidade de uma cirurgia de revisão, que apresenta um alto custo e um índice de sucesso abaixo daquele observado na primeira cirurgia.

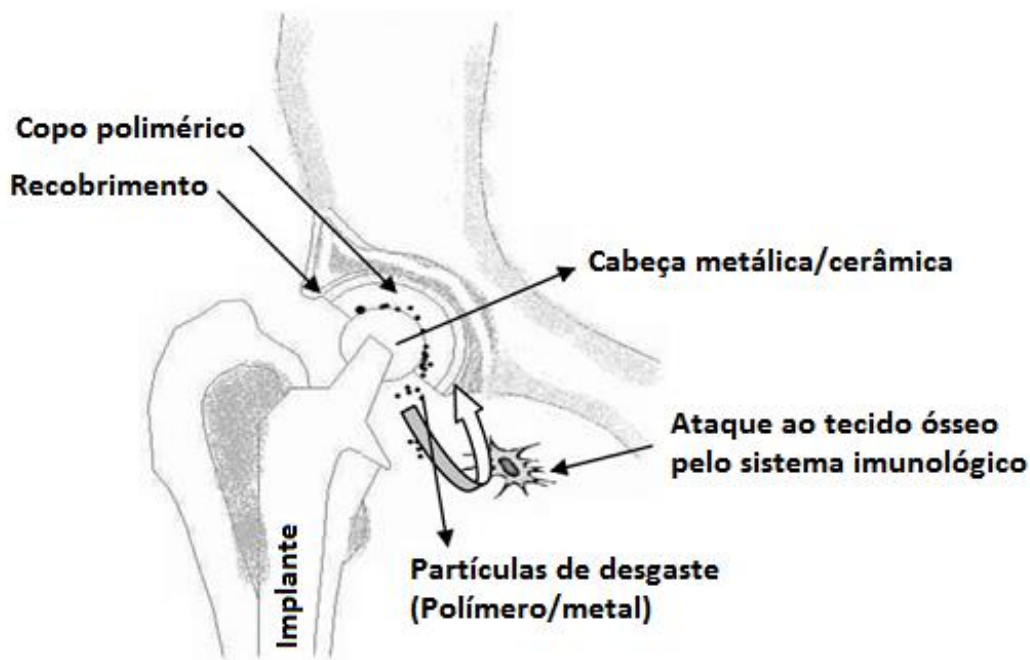


Figura 3.17: Representação esquemática do ataque de partículas geradas pelo desgaste de uma prótese. (Adaptado de GEETHA et al., 2009)

Estudos *post-mortem* realizados em pacientes que foram submetidos a procedimentos de substituição total de quadril ou joelho, demonstraram que o acúmulo dessas partículas de desgaste no fígado, baço ou nódulos linfáticos abdominais são comuns.

Os biomateriais sintéticos utilizados para fins biomédicos são: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos. Algumas das principais características e aplicações dos diferentes tipos de biomateriais são apresentadas resumidamente nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4.

Tabela 3.2: Aplicações clínicas dos biomateriais. (MELO, 2011)

Biomaterial	Aplicações
Polímeros, Polietileno, PTFE Poliéster, Poliuretano, PMMA, Silicone	Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial oftalmologia.
Metais e ligas, aço inoxidável liga de titânio, liga de colbato-cromo	Fixação ortopédica (parafusos, pinos, placas, fios, hastes); implantes dentários
Cerâmicas e vidros, alumina, zircônia Carbono, fosfatos de cálcio, vidros bioativo	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traquéias artificiais
Compósitos, fibra de carbono-resina termofixa, fibra de carbono-termoplástico, carbono-carbono fosfato de cálcio-colágeno	Válvula cardíacas artificiais (carbono ou grafite pirolítico), implantes de juntas de joelho (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade)

Tabela 3.3: Propriedades químicas e físicas dos biomateriais.
(MELO, 2011)

Propriedades	Cerâmicas	Metais	Polímeros
Biocompatibilidade	Excelente	Bom	Bom
Resistência química	Excelente	Bom	Bom
Resistência térmica	Excelente	Bom	Ruim
Expansão térmica	Fraco	Moderada	Excelente
Condutividade térmica	Bom	Excelente	Ruim
Dureza	Rígido	Moderada	Flexível
Compressibilidade	Excelente	Moderada	Fraco
Resistência à tração	Moderado	Forte	Frágil
Fragilidade	Grande	Pouco	Pouco
Moldabilidade	Difícil	Normal	Fácil
Custo	Caro	Econômico	Econômico

Tabela 3.4: Próteses para substituição total de articulações.
(<www.uotechnology.edu.iq>)

MATERIAIS	PROPRIEDADES	APLICAÇÕES
LIGA Co-Cr (fundido ou forjado)	Haste, cabeça Copo, cobertura porosa	Resistente e duro Alta resistência ao desgaste
LIGAS DE TITÂNIO	Cobertura porosa para haste, suporte metálico	Baixa rigidez, baixa resistência ao desgaste
TITÂNIO PURO	Cobertura porosa	Excelente ósseo-integração
TÂNTALO	Estrutura porosa	Excelente ósseo-integração, boa resistência mecânica
ALUMINA	Cabeça, copo	Dura, frágil, alta resistência ao desgaste
ZIRCÔNIA	Cabeça	Dura e rugosa, alta resistência ao desgaste
UHMWPE	Copo	Baixo atrito e partículas de desgaste, baixo limite de escoamento
PMMA	Cimento de fixação óssea	Frágil e baixa resistência à tração, baixa resistência à fadiga

3.4.1 METAIS COMO IMPLANTES BIOMÉDICOS

Uma grande gama de metais e ligas metálicas vem sendo utilizada como materiais para implantes. Tais materiais devem apresentar, como principais características, boa resistência à corrosão e boa biocompatibilidade. Outros importantes requisitos para a utilização desses materiais são uma resistência mecânica adequada, já que estão sujeitos a tensões, e uma resistência à fadiga, pelo fato de sofrerem carregamentos cíclicos. É de interesse primordial que metais utilizados em implantes sejam altamente resistentes à corrosão e a tensões mecânicas, pois geralmente os produtos de corrosão são sais do metal, que estando no meio extracelular podem ser nocivos aos tecidos, causando inflamação e posterior necrose dos mesmos.

Os principais metais usados como implantes na ortopedia são os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto-cromo, o titânio e suas ligas e, com menos frequência, as ligas de tântalo e a liga com base em níquel-cobalto, uma vez que possuem custos elevados (MANHABOSCO, 2009).

3.4.2 UTILIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS COMO MATERIAIS BIOMÉDICOS

Apesar do crescente mercado das ligas de titânio, as próteses de aço inoxidável ainda são as mais utilizadas no mundo atualmente. O Brasil tem estudado muito as ligas de aço inoxidável como próteses e, apesar de não apresentarem a mesma eficiência das ligas de titânio, apresentam algumas vantagens que devem ser consideradas:

- A prótese de aço inoxidável é bem mais barata que a de titânio;
- O custo de produção do aço inoxidável é bem mais baixo que o do titânio;
- O Brasil detém tecnologia para produzir o aço inoxidável, e a produção do titânio, por sua vez, é toda estrangeira;
- O Brasil é um dos maiores produtores de aço do mundo;
- Existe uma boa variedade de ligas utilizadas como próteses (CAMARGO, 2003).

Aços inoxidáveis utilizados em produtos implantáveis devem apresentar propriedades mecânicas e físicas adequadas, tais como alta resistência mecânica, baixo teor de impurezas e baixa permeabilidade magnética. Além disso, tais aços também devem possuir considerável resistência à corrosão quando expostos aos fluídos corpóreos, agentes de limpeza e desinfetantes, bem como a uma variedade de técnicas de esterilização. Os ataques localizados

de corrosão (pite), além de gerar a liberação de íons metálicos e os produtos de corrosão, podem provocar a diminuição da resistência à fadiga dos implantes ortopédicos, uma vez que estes promovem o surgimento de defeitos pontuais e superficiais, que são concentradores de tensões (BOLFARINI et al., 2011).

Um dos aços inoxidáveis mais utilizados para aplicações biomédicas é o AISI 316L, devido à sua elevada resistência à corrosão, boa usinabilidade e baixo custo. No entanto, estudos apontam que aproximadamente 90% desses implantes sofrem corrosão, liberando íons que podem interagir com os tecidos adjacentes, causando alergias, infecções e falha prematura do implante (MELO, 2011). Ensaios *in-vivo* ainda evidenciam que o uso desse material pode estar relacionado ao aparecimento de tumores malignos.

Diante da necessidade de melhoria dos aços AISI 316L para aplicação em implantes cirúrgicos, foram desenvolvidos os aços ASTM F138, ASTM F139 e ISO 5832-1, também designados como aços 316LVM. Estes aços são obtidos a partir do aço AISI 316L sob processo de refusão ESR/VAR, o que garante ao produto, além do controle perfeito da composição química, uma elevada homogeneidade da estrutura e alto grau de pureza (reduzida presença de microinclusões não-metálicas). Teores de cromo e molibdênio mais elevados garantem uma maior resistência à corrosão por pites nestes aços, com relação a outros aços AISI 316L.

Além dos aços ASTM F138, ASTM F139 e ISO 5832-1, tradicionalmente utilizados para aplicação em implantes cirúrgicos, existe ainda o aço com alto teor de nitrogênio, o qual pode ser utilizado na fabricação de implantes cirúrgicos conforme as normas técnicas ISO 5832-9 (NBR ISO 5832-9) e ASTM F1586 (BOLFARINI et al., 2011).

Em termos de composição química o aço AISI 316L difere dos aços com especificação para utilização em implantes cirúrgicos (ASTM F138, ASTM F139 e ISO 5832-1), apresentando diferentes faixas de composição para cinco elementos químicos: fósforo, enxofre, cromo, molibdênio e níquel (Tabela 3.5).

Tabela 3.5: Composição (%) dos aços inoxidáveis AISI 316L, ISO 5832-1, ASTM F138 e ASTM F139.
(BUSS et al., 2011)

ELEMENTOS	AISI 316L	ISO 5832-1*	ASTM F138/ ASTM F139
Carbono (C)	0,03 máx.	0,03 máx.	0,03 máx.
Manganês (Mn)	2 máx.	2,0 máx.	2,00 máx.
Fósforo (P)	0,045 máx.	0,025 máx.	0,025 máx.
Enxofre (S)	0,03 máx.	0,010 máx.	0,010 máx.
Nitrogênio (N)	0,010 máx.	0,10 máx.	0,1 máx.
Cromo (Cr)	16 – 18	17,0 – 19,0	17,00 – 19,00
Molibdênio (Mo)	2 – 3	2,25 – 3,0	2,25 – 3,00
Níquel (Ni)	10 – 14	13,0 – 15,0	13,00 – 15,00
Cobre (Cu)	--	0,50 máx.	0,50 máx.
Silício (Si)	0,75 máx.	1,0 máx.	0,75 máx.
Ferro (Fe)	Balanço	Balanço	Balanço

* Equivalente à norma brasileira NBR ISO 5832-1.

De acordo com as normas ASTM F138 e ASTM F139, há um consenso de que uma estrutura metalúrgica homogênea é superior em termos de resistência à corrosão e à fadiga mecânica. Tendo em vista atender tal consenso, requisitos para a fabricação de aços inoxidáveis especiais geralmente determinam que estes materiais possuam estrutura austenítica, com grãos finos e de tamanho uniforme, livre de ferrita e com reduzida presença de inclusões, bem como capacidade de passar em testes de susceptibilidade à corrosão intergranular. Os elementos fósforo e enxofre geralmente contribuem para a formação de fases frágeis (inclusões) durante o processo de fabricação do aço, reduzindo a homogeneidade do metal. Tendo em vista que o aço AISI 316L possui uma faixa de tolerância maior para o fósforo e enxofre, este pode conter um teor de inclusões maior do que os aços ISO 5832-1, ASTM F138 e ASTM F139, os quais possuem uma faixa de tolerância menor para estes elementos. Como consequência, um aço de designação 316L pode ter uma estrutura menos homogênea e mais propensa à corrosão e à fadiga mecânica (BUSS et al., 2011).

Com relação ao cromo e ao molibdênio, as faixas de concentração destes elementos nos aços ISO 5832-1, ASTM F138 e ASTM F139 atingem teores mais altos do que no aço AISI 316L. Como são responsáveis pela formação da camada de passivação na superfície metálica, teores

mais elevados destes elementos resultam em maior proteção contra a corrosão. O níquel é o elemento responsável pela estabilidade da estrutura austenítica do aço. Um menor teor deste elemento pode diminuir a homogeneidade do aço produzido, tornando-o, conseqüentemente, mais susceptível ao ataque de substâncias corrosivas e mais propenso a falhas mecânicas (rompimento). A faixa de teor de níquel permitida para os aços ISO 5832-1, ASTM F138 e ASTM F139 é, também, mais elevada do que a do aço AISI 316L (BUSS et al., 2011).

A relação Cr-Mo também é importante para a categorização da resistência à oxidação de um aço. O número PRE (Resistência equivalente ao pite), que é a relação entre os teores dos elementos cromo e molibdênio, permite avaliar a resistência de um aço à corrosão por pites. As normas ISO 5832-1, ASTM F138 e ASTM F139 estabelecem que o número PRE deve ser maior que 26 como requisito para enquadramento nestes tipos de aços. A avaliação deste número não é um requisito na designação dos aços AISI 316L (BUSS et al., 2011).

Uma vez que as especificações de composição química dos aços definem faixas de concentração para os diferentes elementos que os constituem, e que tais faixas são em parte coincidentes (ver Tabela 3.5), um aço com especificação AISI 316L pode ser produzido com teores (de elementos químicos) semelhantes aos de um aço apropriado para implante (ISO 5832-1 ou ASTM F138/ASTM F139). No entanto, para o aço AISI 316L existe uma maior tolerância em relação ao controle do tamanho de grão, do teor de inclusões e da proporção de cromo/molibdênio, responsável pela garantia da resistência à corrosão por pites (BUSS et al., 2011).

Corrosão em aços inoxidáveis

A baixa resistência dos aços-carbono à corrosão limita a sua utilização em ambientes corrosivos. Nesses casos, é comum a utilização dos aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis sempre contêm cromo em alto teor, pois este é o elemento que confere aos aços inoxidáveis a sua resistência à corrosão para a maioria dos casos. Assim, quanto mais cromo estiver presente na composição química, mais resistente à corrosão e à oxidação o aço inoxidável se torna. No entanto, o aço torna-se mais caro.

A resistência à corrosão resultante da presença de cromo pode ser explicada de duas formas, sendo que ambas consideram a formação de um filme protetor na superfície metálica do aço. No primeiro caso, pode-se formar um filme de hidreto, em meio aquoso, na superfície do metal. No segundo caso, o mais comum, ocorre a formação de um óxido de cromo (Cr_2O_3),

em presença de oxigênio, aderente à superfície do metal, conferindo a característica de inoxidabilidade.

O produto de corrosão tem um importante papel no comportamento corrosivo dos materiais metálicos. Ocorrendo um produto de corrosão instável, facilmente removível, como a ferrugem (hidróxido de ferro), a corrosão se processa uniformemente ao longo de toda a superfície, caso do aço carbono em água do mar. No entanto, quando um filme de óxido aderente e estável é o produto de corrosão, este fornece uma boa proteção contra corrosão e desta forma o processo corrosivo ocorrerá de maneira localizada, onde o filme for rompido (VIDELA et al., 2005). Uma pesquisa realizada na Índia mostrou que 70% das falhas apresentadas por próteses feitas de aço inoxidável ocorreram devido ao desenvolvimento de corrosão por pite ou por fresta (CONTU et al., 2004).

3.4.3 UTILIZAÇÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO MATERIAIS BIOMÉDICOS

O titânio e suas ligas estão sendo cada dia mais empregados como materiais biomédicos e ortodônticos devido a uma série de características, entre elas:

- Excelente biocompatibilidade;
- Baixa densidade;
- Boas propriedades mecânicas;
- Excelente resistência a corrosão.

Eles são muito usados na substituição de tecidos duros, sendo empregados como articulações do quadril, articulações do joelho e placas ósseas. São também muito utilizados na odontologia como implantes dentários, coroas, pontes e próteses. Também podem ser usados para fixar tecidos moles como vasos sanguíneos.

As aplicações do titânio e suas ligas como biomateriais podem ser classificadas de acordo com suas funcionalidades:

Substituição de tecido duro

As causas mais comuns que levam à substituição de tecidos duros são acidentes, envelhecimento e lesões crônicas. Nesses casos, o titânio e suas ligas são muito utilizados na

substituição destes tecidos danificados, devido ao seu baixo módulo de elasticidade, que é visto como uma vantagem biomecânica, já que esta propriedade pode resultar em uma menor osteopenia. Uma das aplicações mais comuns destes materiais é na articulação de quadril artificial, Figura 3.18.

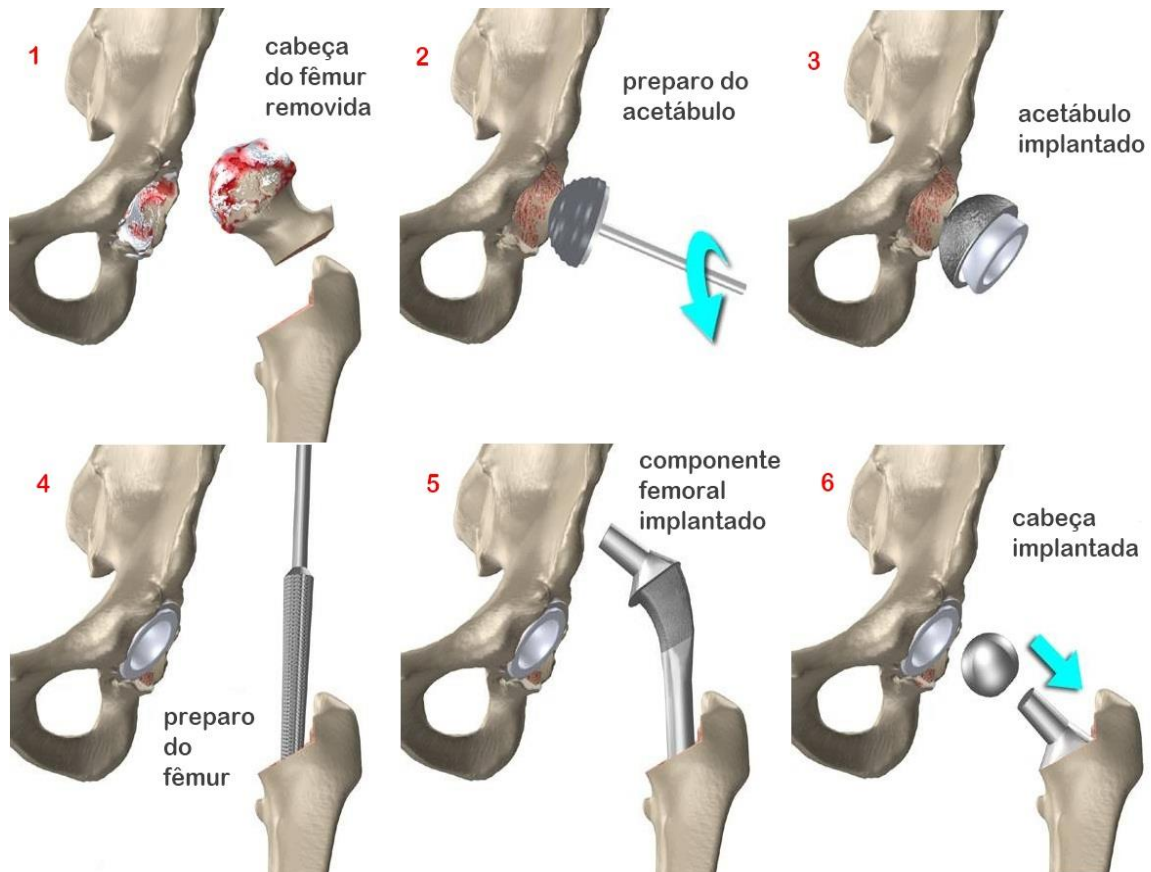


Figura 3.18: Representação simplificada de uma cirurgia de prótese de quadril.
(<www.ortopediasp.wordpress.com>)

Aplicações cardíacas e cardiovasculares

O titânio e suas ligas são comumente aplicados em implantes cardiovasculares. Suas primeiras aplicações foram como prótese de válvulas cardíacas, capas protetoras em marca-passos, corações artificiais e dispositivos circulatórios. Recentemente, o efeito memória de forma da liga níquel-titânio, em dispositivos intravasculares como *stents* e bobinas de oclusão, tem ganhado uma atenção especial. Para tais aplicações, o titânio e suas ligas têm a vantagem de serem relativamente resistentes, inertes e não magnéticos. Uma desvantagem é não serem radio-opacos. Um exemplo de válvula cardíaca artificial é mostrado na Figura 3.19.



Figura 3.19: Prótese de válvula aórtica.
(<www.medicaexpo.es>)

Outras aplicações

O titânio e suas ligas são materiais atraentes para implantes osteosintéticos, tendo em vista suas propriedades que lhes conferem uma boa osteossíntese. Típicos implantes para osteossíntese incluem parafusos ósseos, placas ósseas, implantes maxilofaciais, entre outros. O titânio se mostra muito promissor em aplicações ortopédicas devido à sua alta resistência específica e baixo módulo de elasticidade. No entanto, devido à sua dureza, esses materiais apresentam baixa resistência ao desgaste e abrasão.

O titânio e suas ligas são geralmente considerados materiais de boa biocompatibilidade, pois são relativamente inertes e apresentam boa resistência à corrosão devido ao fino filme de óxido formado em sua superfície. Esses materiais normalmente não sofrem uma corrosão significativa em meio biológico.

Titânio e ossos são geralmente separados por uma fina camada não mineral e a adesão do titânio aos ossos ainda não foi efetivamente observada. Em vez disso, a osteo-integração do titânio é atribuída à interligação mecânica entre irregularidades superficiais do titânio e os poros dos ossos. A fim de proporcionar biologicamente uma ligação entre o titânio e os ossos, foram propostos métodos de modificações superficiais para melhorar a condutividade do osso e a bioatividade do titânio.

Corrosão em titânio

Apesar de apresentarem alta reatividade com o oxigênio, as ligas de titânio formam uma resistente película passivadora (TiO_2), que apresenta uma excelente resposta ao cloreto. Na forma de óxido, a liga de titânio se estabiliza de tal forma que praticamente não reage mais, dando uma alta resistência à liga. No aço inoxidável, o cloreto de cromo formado (CrCl_2) é

solúvel e nunca se estabiliza, estando sempre susceptível à reação, fragilizando cada vez mais o material. Já o cloreto de titânio (TiCl_2) é o único cloreto insolúvel que existe, o que diminui muito o efeito da corrosão (CAMARGO, 2003).

Estudos sobre a tribocorrosão do titânio comercialmente puro em saliva artificial contendo fluoretos indicam que a resistência à corrosão deste material tende a diminuir com o aumento da concentração de íons F^- na solução, evidenciando um papel importante desses íons na corrosão do titânio e suas ligas (SOUZA et al., 2012). As ligas de titânio são geralmente menos resistentes à corrosão se comparadas com o titânio comercialmente puro.

3.4.4 TRIBOCORROSÃO E MATERIAIS BIOMÉDICOS

A importância da pesquisa sobre tribocorrosão em aplicações biomédicas está relacionada ao seu uso clínico e crescimento gradual dos usuários de implantes. Os estudos sobre tribocorrosão na área biomédica se mostram muito relevantes em duas grandes áreas: a ortopedia e a odontologia.

Na ortopedia, o comportamento das próteses de articulações (principalmente as de joelho e quadril) em regime de tribocorrosão é explorado por muitos pesquisadores, visando aperfeiçoar o desempenho desses dispositivos, proporcionando uma melhor qualidade de vida aos pacientes e evitando as dispendiosas cirurgias de revisão. Estima-se que uma cirurgia primária apresente um custo estimado de 15000 dólares, enquanto uma cirurgia de revisão custos na faixa de 60000 dólares (JACOBS et al., 2008; BOZIC et al., 2009).

Próteses metálicas de articulações apresentam deficiências relacionadas à biocompatibilidade dos metais utilizados (MABILLEAU et al., 2008; MORONI et al., 2008) e à durabilidade do sistema de articulação em condições *in-vivo*. Algumas das principais causas são relacionadas abaixo:

- Implantes metálicos estão sujeitos ao desgaste mecânico e à corrosão, e os produtos oriundos dessa degradação podem causar reações biológicas adversas;
- O desgaste mecânico também pode atuar em sinergia com a corrosão, pois os fluidos fisiológicos humanos são particularmente agressivos para induzir corrosão em metais devido à presença de oxigênio dissolvido, proteínas, cloreto e hidróxido. O meio biológico é agressivo, tornando mais provável a geração dos produtos de degradação;

- Movimentos ou articulações são essenciais para o funcionamento das próteses. Assim, o desgaste mecânico está sempre presente na rotina de funcionamento destes componentes;
- Efeitos colaterais clínicos como resultado dos íons metálicos liberados e das partículas de desgaste produzidas são comuns, em especial, se o dispositivo for implantado inadequadamente (MATHEW et al., 2011).

Outros relatórios sobre impacto clínico da corrosão e tribocorrosão de implantes metálicos incluem os seguintes:

- Falha mecânica dos implantes (JACOBS et al., 1998; JACOBS et al., 2006; PELLICCI et al., 1979; JOLLEY et al., 1982);
- Produtos de corrosão podem provocar reações biológicas adversas no hospedeiro, efeitos locais e sistêmicos (URBAN et al., 2000; KAMACHIMUDALI et al., 2003);
- Produtos de corrosão podem causar dor local e inchaço (PARK et al., 1998);
- Perda óssea periprotético (URBAN et al., 2000);
- Influência de níveis excessivos de íons metálicos (Cr, Co) na indução de tumores (PARK et al., 1998; HALLAB et al., 2000);
- Outros efeitos metabólicos, bacteriológicos, imunológicos ou cancerígenos (JACOBS et al., 1998; JACOBS et al., 2006).

As principais áreas sujeitas à tribocorrosão em uma articulação de quadril estão representadas na Figura 3.20 (DIOMIDIS, 2012).

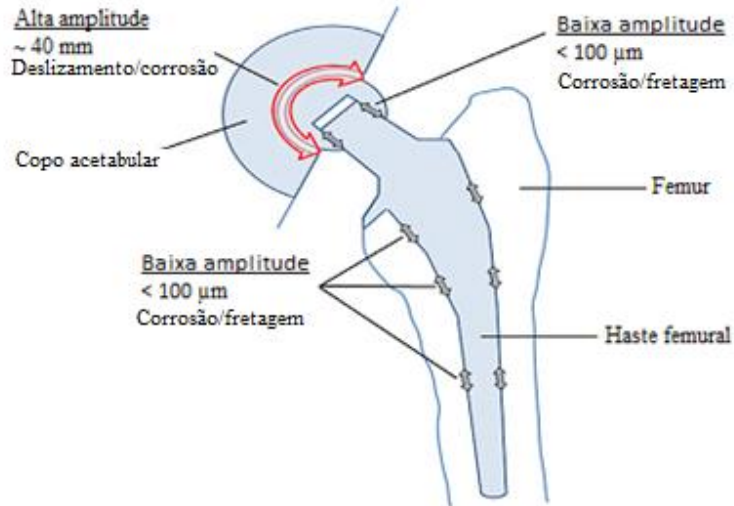


Figura 3.20: Locais sujeitos à tribocorrosão em uma prótese de quadril.
(Adaptado de DIOMIDIS, 2012)

A odontologia é outra área biomédica onde a tribocorrosão possui uma aplicação direta. O próprio processo de mastigação se mostra como um ciclo de tribocorrosão, pois os dentes estão em constante fricção entre si e contra partículas de comida, na presença do meio corrosivo (saliva). Os possíveis focos de tribocorrosão em um implante dentário são mostrados na Figura 3.21 (MATHEW et al., 2009).

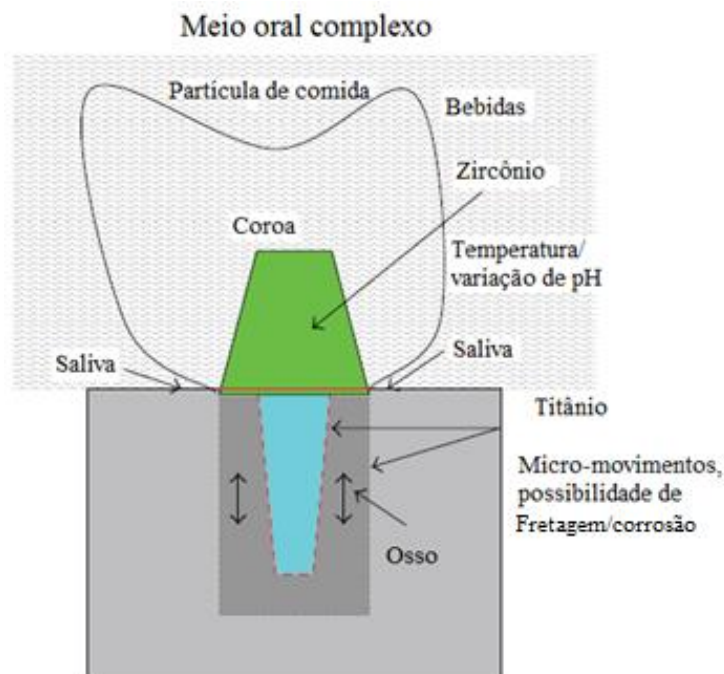


Figura 3.21: Áreas possivelmente afetadas pela tribocorrosão em um implante dentário (linha vermelha pontilhada).
(Adaptado de MATHEW et al., 2009)

Estudos recentes evidenciaram a formação de uma tribocamada na superfície de todos os tipos de articulações metálicas (WIMMER et al., 2010; WIMMER et al., 2003), sendo esta camada dinâmica uma mistura de óxidos metálicos, nanocristais metálicos e matéria orgânica proveniente dos fluidos das articulações. De fato, tais tribocamadas são oriundas das articulações dinâmicas e das reações triboquímicas no sistema. Na Figura 3.22 está representada uma imagem desta tribocamada obtida em análise através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Assim, as pesquisas na área da tribocorrosão podem ajudar a compreender a formação, estrutura e homogeneidade desta tribocamada e apontar medidas a serem tomadas no intuito de melhorar o desempenho de implantes (MATHEW et al., 2009; WIMMER et al., 2003; CELIS et al., 2006). Na Figura 3.23 é apresentado um diagrama esquemático explicando as possíveis influências dos parâmetros químicos e tribológicos na formação da tribocamada.

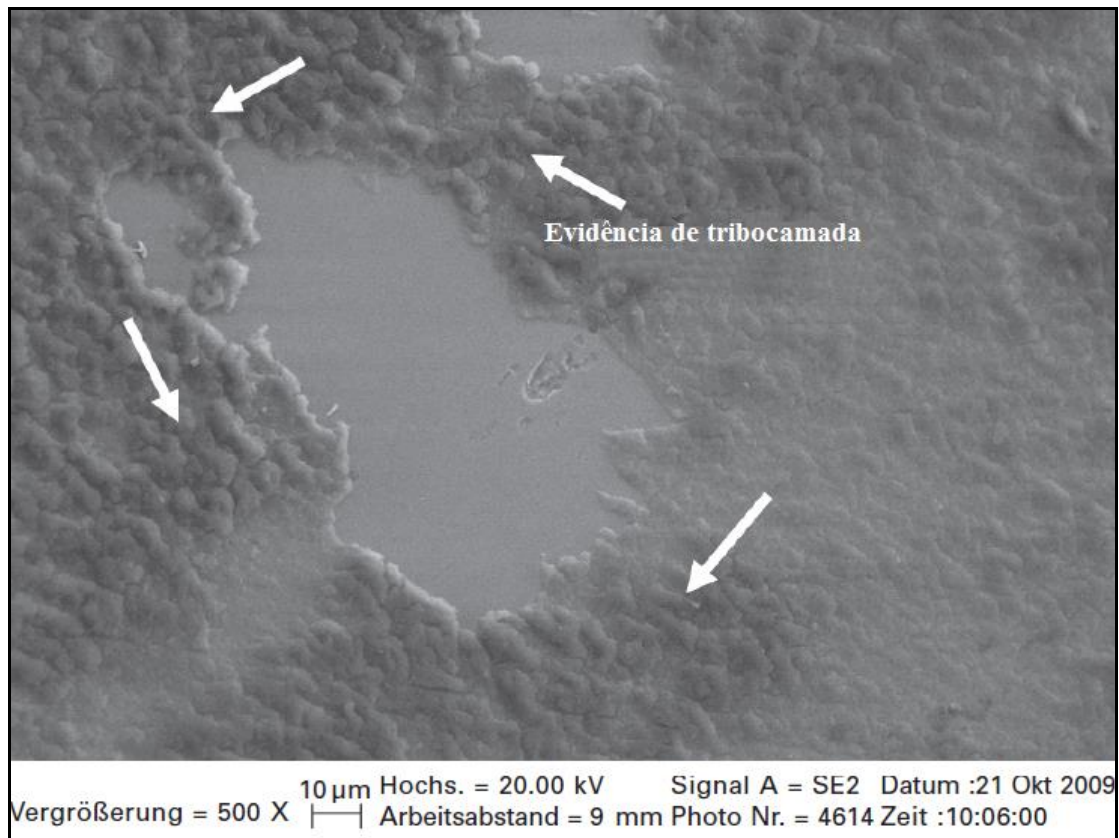


Figura 3.22: Imagens de MEV obtidas a partir de superfícies de implantes removidos. (Adaptado de MATHEW, 2011)

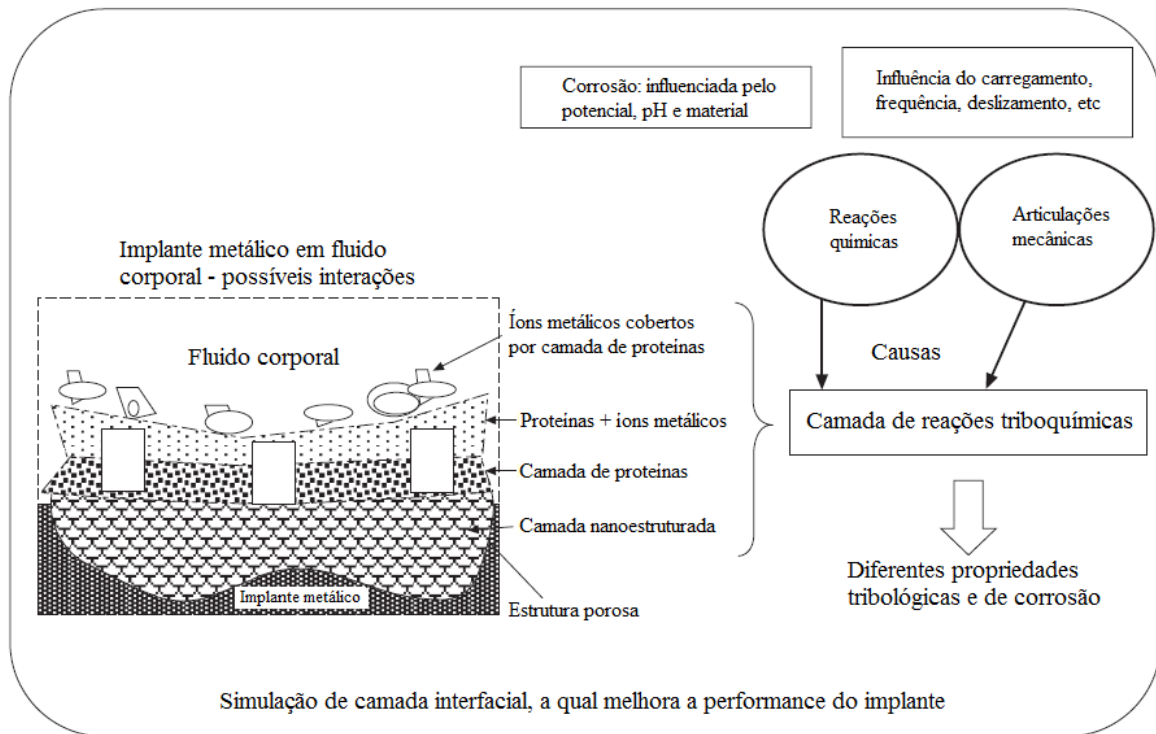


Figura 3.23: Diagrama esquemático da superfície de implantes removidos e possíveis interações e mecanismos de tribocorrosão. (Adaptado de MATHEW, 2011)

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Os materiais estudados foram duas ligas metálicas indicadas para usos biomédicos, a liga de titânio ASTM F67Gr1 e o aço inoxidável ASTM F139. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 estão apresentadas a composição química nominal e as características mecânicas e metalográficas dos materiais em estudo.

Tabela 4.1: Características químicas, mecânicas e metalográficas das amostras de aço inoxidável ASTM F139.

Composição Química (%m/m)			
N= 0,072	C= 0,021	Al= 0,009	V= 0,09
Cu= 0,18	P= 0,016	Mo= 2,81	Ni= 14,7
Ti= 0,004	Nb= 0,017	Mn= 1,85	Cr= 17,48
Si= 0,44	Co= 0,20	S= 0,001	
Propriedades Mecânicas			
Alongamento (%): 13		Tração: 986Mpa	
Escoamento: 917MPa			
Metalografia			
Tamanho de grão: 10			
Estrutura Cristalina: Austenítica			

Tabela 4.2: Características químicas, mecânicas e metalográficas das amostras de titânio ASTM F67Gr1.

Composição Química (%m/m)			
N= 0,002	C= 0,021	H= 0,023	Fe= 0,027
O ₂ =0,044	Ti= saldo		
Propriedades Mecânicas			
Alongamento (%): 42		Tração: 319Mpa	
Escoamento: 205MPa			
Metalografia			
Tamanho de grão: 7			
Estrutura Cristalina: Alpha-Beta			

Os materiais foram fornecidos na forma de chapas com 2,00mm de espessura, laminados a frio e recozidos. Para a realização dos ensaios, foram confeccionadas amostras com as dimensões 13x13mm (testes eletroquímicos) e 20x5mm (testes de tribocorrosão), sendo estas

embutidas a frio para utilização nos testes de tribocorrosão e parcialmente recobertas com cera de abelha e resina colofônia (visando obter uma área exposta de 1cm²) para utilização nas curvas de polarização potenciodinâmica. Exemplos destas amostras podem ser observados nas Figuras 4.1 e 4.2. Antes de serem ensaiadas, as amostras foram lixadas em água até um acabamento de 1200 mesh.



Figura 4.1: Vista de uma amostra utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica.

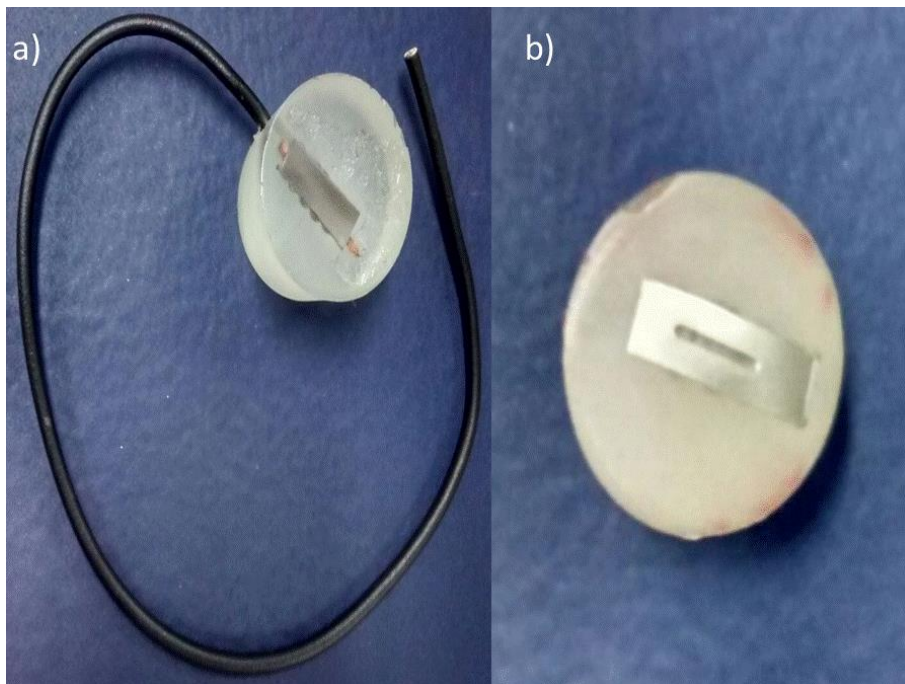


Figura 4.2: Vista de uma amostra utilizada nos ensaios de tribocorrosão (a), exemplo de amostra já ensaiada em regime de tribocorrosão (b).

O eletrólito utilizado foi a solução de Ringer. Na Tabela 4.3 tem-se a composição da solução de Ringer utilizada. Os eletrodos presentes na célula eletroquímica foram o eletrodo de calomelano (eletrodo de referência) e a platina (contra eletrodo).

Tabela 4.3: Composição química da solução de Ringer.

Cada 100ml da solução contém	
Cloreto de sódio – NaCl	0,86g
Cloreto de potássio – KCl	0,03g
Cloreto de cálcio – CaCl ₂ .2H ₂ O	0,033g
Água para injeção q.s.p.	100ml

4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Visando avaliar a resistência à corrosão dos materiais foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, sendo 5 repetições para cada material e a velocidade de varredura adotada para os ensaios igual a 1mV/s. Esses ensaios também permitiram a obtenção de parâmetros eletroquímicos necessários à realização dos ensaios de tribocorrosão.

4.3 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

Visando avaliar o comportamento da liga de titânio frente à tribocorrosão, foi selecionado o teste de desgaste com potencial controlado (técnica potenciostática). A metodologia aplicada na realização dos testes foi extraída de Azzi (2011) e os resultados submetidos a testes de comparação de médias de Tukey (www.portalaction.com.br).

4.3.1 TESTE DE DESGASTE COM POTENCIAL CONTROLADO

Nesse experimento, durante a realização do desgaste, a amostra foi submetida a um potencial situado na zona de passivação do mesmo ($2,3V_{SCE}$). A manutenção desse potencial durante o teste e o acompanhamento da variação da corrente antes, durante e depois do desgaste foram obtidas com o uso de um sistema de três eletrodos ligados ao potenciostato.

Parâmetros experimentais

Quando submetido a um potencial anódico, o material removido devido aos eventos eletroquímicos pode ser estimado pela Lei de Faraday:

$$M = (i_a \times M_a \times t) / (n \times F) \quad (4.1)$$

Onde:

M (kg) = massa de metal oxidada;

t (s) = tempo do ensaio. O tempo adotado foi 1800 segundos;

i_a (A) = corrente anódica medida;

M_a (kg/mole) = massa atômica do material da amostra. Para a liga de titânio o valor adotado foi 0,0048;

F (C/mole) = 96500;

n = número de elétrons de valência envolvidos na reação anódica. O valor adotado para a liga de titânio foi 4.

O experimento e os mecanismos envolvidos na ação combinada da corrosão e do desgaste são apresentados esquematicamente na Figura 4.3.

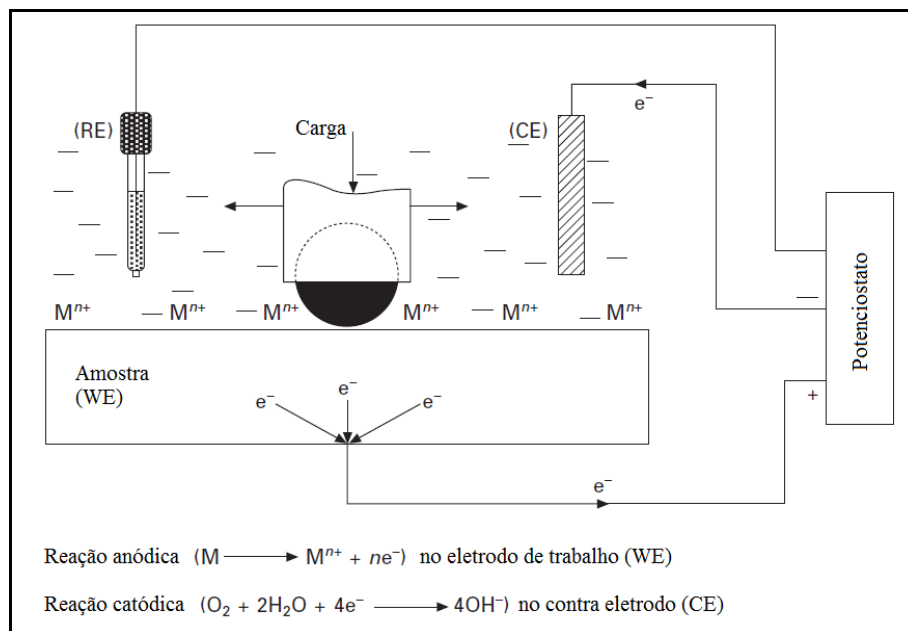


Figura 4.3: Representação esquemática do teste de tribocorrosão sob potencial controlado. (Adaptado de AZZI, 2011)

A área total da amostra exposta ao eletrólito é denotada por A_o (1cm^2), e para a análise dos resultados é possível distinguir duas áreas diferentes: a área da trilha de desgaste, denotada por A_w , e a área que não sofre desgaste mecânico, $A_o - A_w$.

Durante a polarização da amostra, a corrente anódica deve ser continuamente monitorada. Quando a corrente atinge um valor estável i_a , inicia-se o mecanismo de desgaste. A corrente anódica durante o desgaste será denotada por i_w (corrente de desgaste). Foi adotado um tempo

de 5 minutos para se atingir a estabilização da corrente antes de iniciar o desgaste. O monitoramento da corrente durante o ensaio está ilustrado na Figura 4.4.

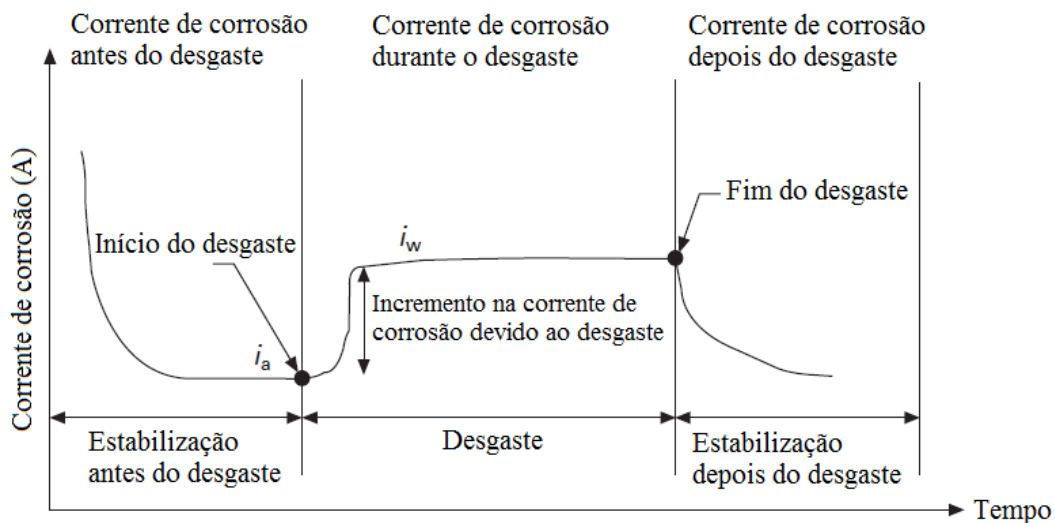


Figura 4.4: Representação teórica do comportamento da corrente durante o ensaio de tribocorrosão sob potencial controlado. (Adaptado de AZZI, 2011)

Protocolo para avaliação da sinergia

O material removido após o ensaio foi calculado por:

$$M_{\text{tot}} = M_m + M_c + S \quad (4.2)$$

Onde:

M_m = perda de material devida ao desgaste mecânico na ausência de corrosão;

M_c = perda de material devida à corrosão na ausência de desgaste mecânico;

S = perda de material devida à sinergia entre o desgaste mecânico e a corrosão.

M_{tot} representa o material removido da trilha de desgaste ao fim do ensaio em regime de tribocorrosão e é obtido através de uma análise da amostra pelo método da perfilometria.

A perda de material devida à corrosão M_c é calculada a partir do uso da seguinte fórmula:

$$M_c = (i_a \times M \times t) / (n \times F) \quad (4.3)$$

Visando obter valores de M_c característicos da área desgastada A_w , os valores de M_c são multiplicados pela razão A_w/A_o . A_w representa a área da trilha de desgaste obtida por perfilometria, após o teste de tribocorrosão.

Para obter o desgaste mecânico puro M_m , foi medida a taxa de desgaste do material na ausência de corrosão. Tal medida foi obtida através da realização de testes de desgaste com os mesmos padrões tribológicos (velocidade, carga e comprimento da trilha), no entanto, tais testes foram efetuados sob a ação de um potencial catódico ($-0,86V_{SCE}$) e o valor de M_m obtido através de análise por perfilômetro da trilha obtida. Para tal teste, a norma ASTM G119 sugere a utilização de um potencial catódico de $-1V$ em relação ao valor de PCA. Porém, a fim de se evitar a fragilização pelo hidrogênio, foi utilizado um valor de $-0,5V$ em relação ao valor do potencial de corrosão.

Após serem determinados M_{tot} , M_m e M_c , foi possível calcular S por um simples balanço da equação (4.2).

O fator sinérgico S , será decomposto em duas parcelas: M_{cm} , que representa o incremento na corrosão devido ao desgaste mecânico e M_{mc} , que representa o incremento no desgaste mecânico devido à corrosão. A equação 4.4 representa a composição do desgaste tribocorrosivo, expressando-se o termo sinérgico S em função de M_{cm} e M_{mc} . Na equação 4.5 tem-se o cálculo do termo M_{cm} .

$$M_{tot} = M_m + M_c + M_{cm} + M_{mc} \quad (4.4)$$

$$M_{cm} = ((i_w - i_a) \times M \times t) / (n \times F) \quad (4.5)$$

Após serem determinados M_{tot} , M_{cm} , M_m e M_c , M_{mc} é calculado por um simples balanço da equação (4.4).

Foram realizadas cinco repetições dos testes de desgaste com potencial controlado em solução de Ringer para cada uma das condições testadas:

- Condição 1 = Velocidade 9,3mm/s, Carga 495g;
- Condição 2 = Velocidade 23,3mm/s, Carga 495g;
- Condição 3 = Velocidade 9,3mm/s, Carga 990g;
- Condição 4 = Velocidade 23,3mm/s, Carga 990g.

4.4 EQUIPAMENTOS

Potenciostato/Galvanostato

O potenciostato utilizado nos testes eletroquímicos e de tribocorrosão foi o Autolab PGSTAT302N. Este aparelho possibilita a realização de ensaios com tensão e corrente máximas iguais a 10V e 2A, respectivamente. O aplicativo dedicado ao sistema é o NOVA 1.8 que serviu como interface para obtenção e processamento dos dados.

Perfilômetro

O perfilômetro utilizado nos testes de tribocorrosão foi o Form Talysurf Series 2 fabricado pela Taylor Hobson. Neste equipamento é possível realizar análises de forma, dimensões e texturas simultaneamente e obter os volumes de material removido das amostras durante os testes de tribocorrosão. Os resultados obtidos via perfilometria foram processados com o auxílio do programa Mountains Map 7 (www.digitalsurf.com).

Sistema experimental para realização dos ensaios de tribocorrosão

O projeto deste sistema consistiu de um dispositivo de desgaste linear bi-direcional (recíproco) e um porta-amostras de nylon, para acondicionamento do eletrólito e fixação da amostra. Desta maneira, ao mergulharmos no eletrólito os eletrodos de referência e o contra eletrodo teremos a formação da célula eletroquímica.

- Célula eletroquímica

A célula eletroquímica projetada é formada por um porta-amostras cilíndrico de nylon, onde foi feito um rebaixo para encaixe da amostra embutida (na amostra estará afixado um fio para conexão com o potenciostato). A célula deverá conter o eletrólito e em seu interior (imersos na solução eletrolítica) foram posicionados o eletrodo de referência, o contra eletrodo e o penetrador. Mantendo-se a amostra e os dois eletrodos conectados ao potenciostato, tem-se a formação da célula eletroquímica e pode-se monitorar a evolução dos parâmetros eletroquímicos enquanto ocorre o processo de desgaste. Na Figura 4.5 está ilustrado esquematicamente o porta-amostras.

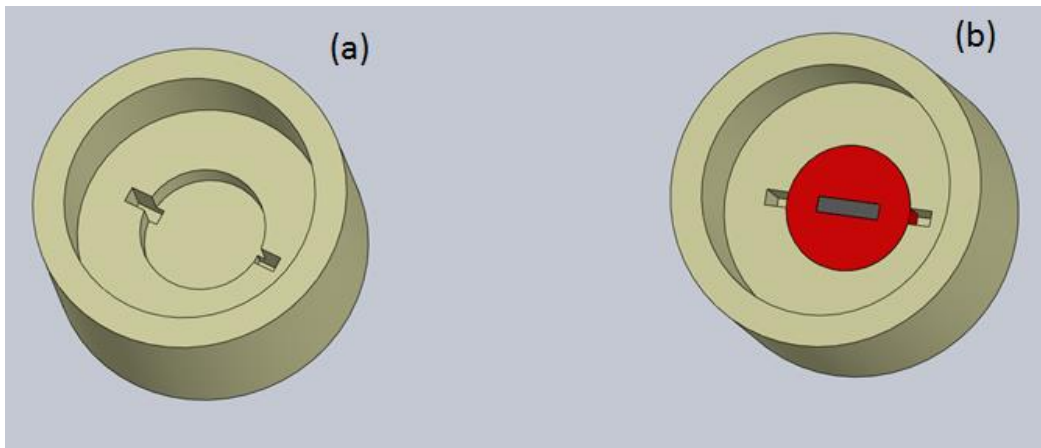


Figura 4.5: Porta-amostras para reações eletroquímicas. (a) antes da introdução da amostra; (b) após introdução da amostra embutida.

- Dispositivo de desgaste: penetrador

Neste dispositivo, o contato tribológico foi realizado através de uma esfera de nitreto de silício (Si_3N_4) de 6mm de diâmetro que fica alojada na extremidade do dispositivo entre a tampa removível e o eixo do penetrador. A representação da ferramenta de desgaste é mostrada na Figura 4.6.

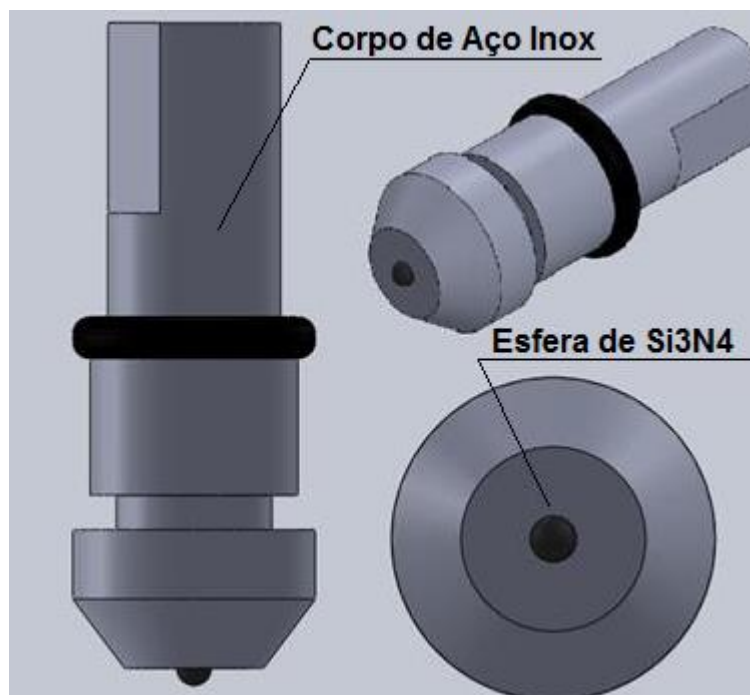


Figura 4.6: Penetrador.

- Dispositivo de desgaste: parte motora

A movimentação do dispositivo de desgaste é gerada a partir de um motor de corrente contínua de 24V. Este motor de movimento giratório aciona um volante e, através de um sistema de biela dupla apoiado em um eixo excêntrico (eixo fixado no lado oposto ao eixo acionado pelo motor), consegue-se gerar a movimentação linear recíproca do eixo contendo o penetrador. O comprimento da trilha de desgaste pode ser regulado em 2, 5, 10, 30 e 50mm através do ajuste do eixo excêntrico que liga o volante à biela, tendo sido usado nesse trabalho um curso de 10mm.

A movimentação linear do eixo de desgaste é baseada em um sistema de guias lineares acionado pela biela dupla. Essas guias lineares permitem uma movimentação onde é possível desprezar a atuação do atrito ($\mu=0,004$).

O eixo de desgaste é suportado por um rolamento linear de esferas, que assim como as guias lineares possui um coeficiente de atrito extremamente baixo, possibilitando o mínimo de perda nas cargas aplicadas. Detalhes do projeto do equipamento de desgaste estão ilustrados nas Figuras 4.7 a 4.12.

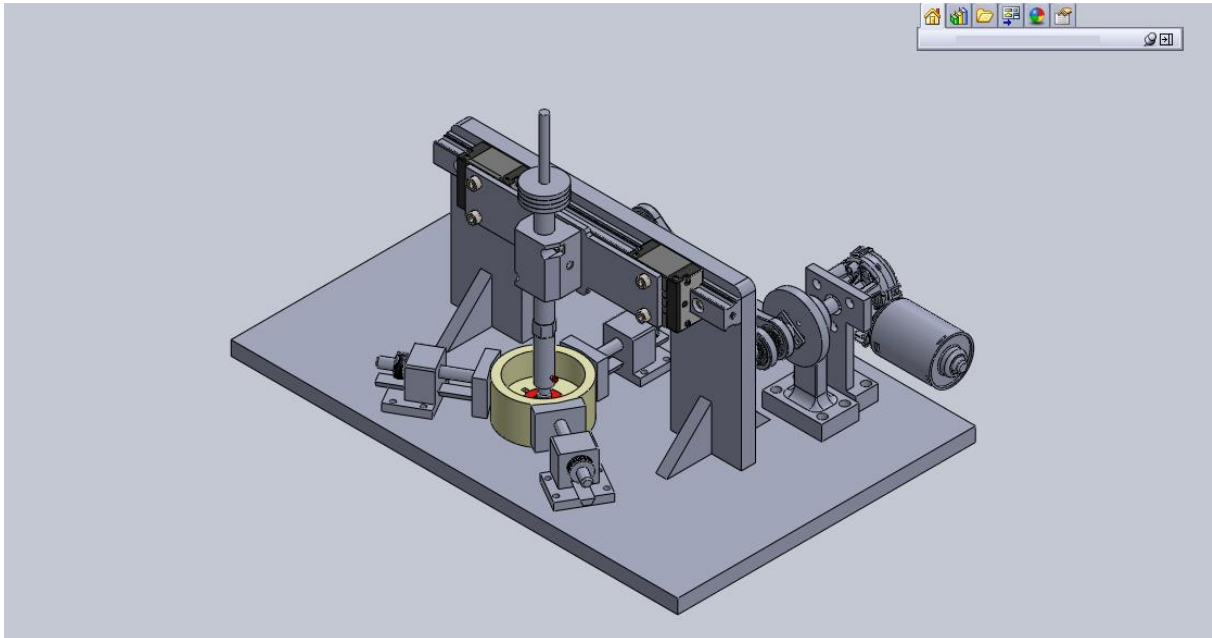


Figura 4.7: Visão geral do dispositivo de desgaste.

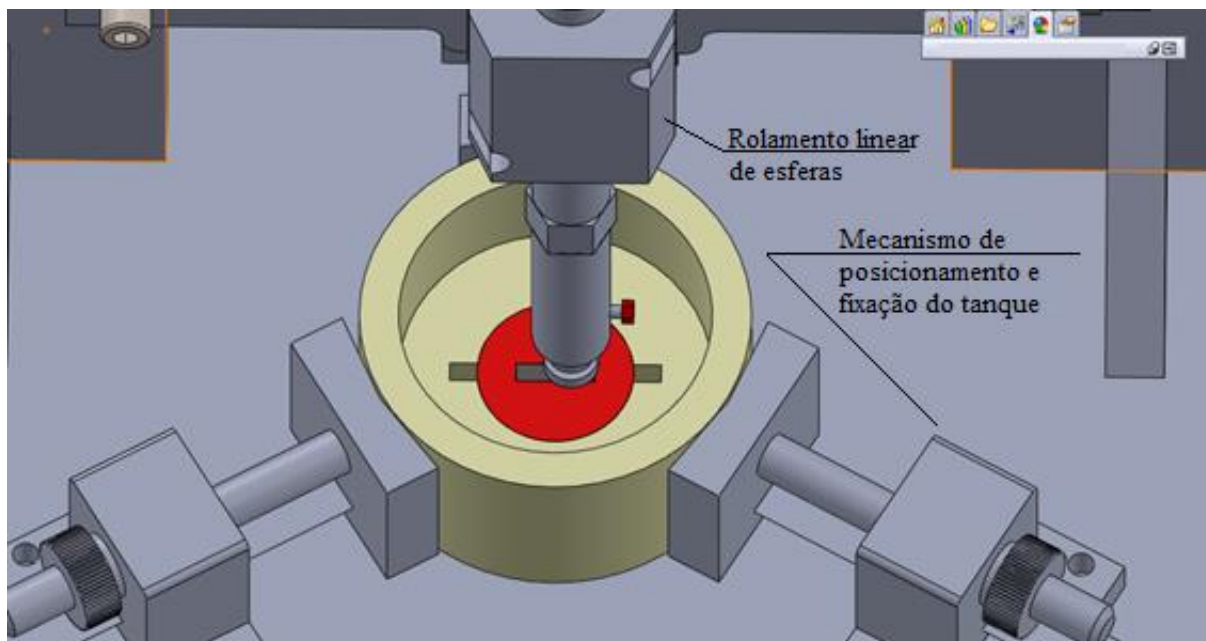


Figura 4.8: Detalhe do sistema tanque de reações/penetrador.

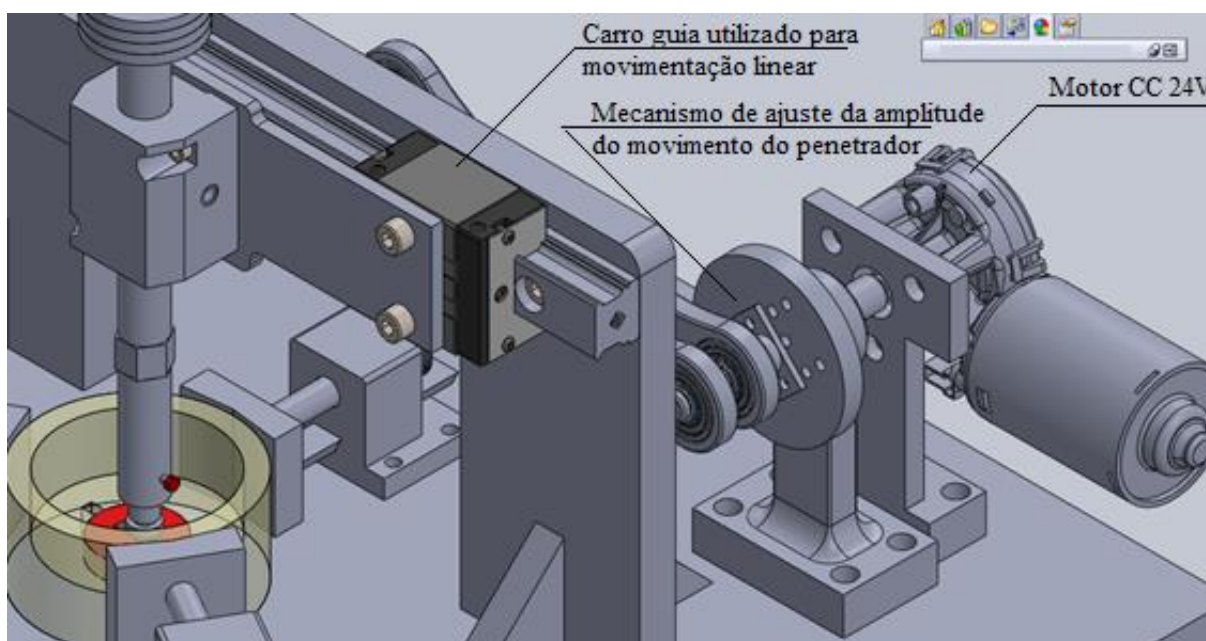


Figura 4.9: Detalhe do mecanismo de ajuste da amplitude do movimento do penetrador.

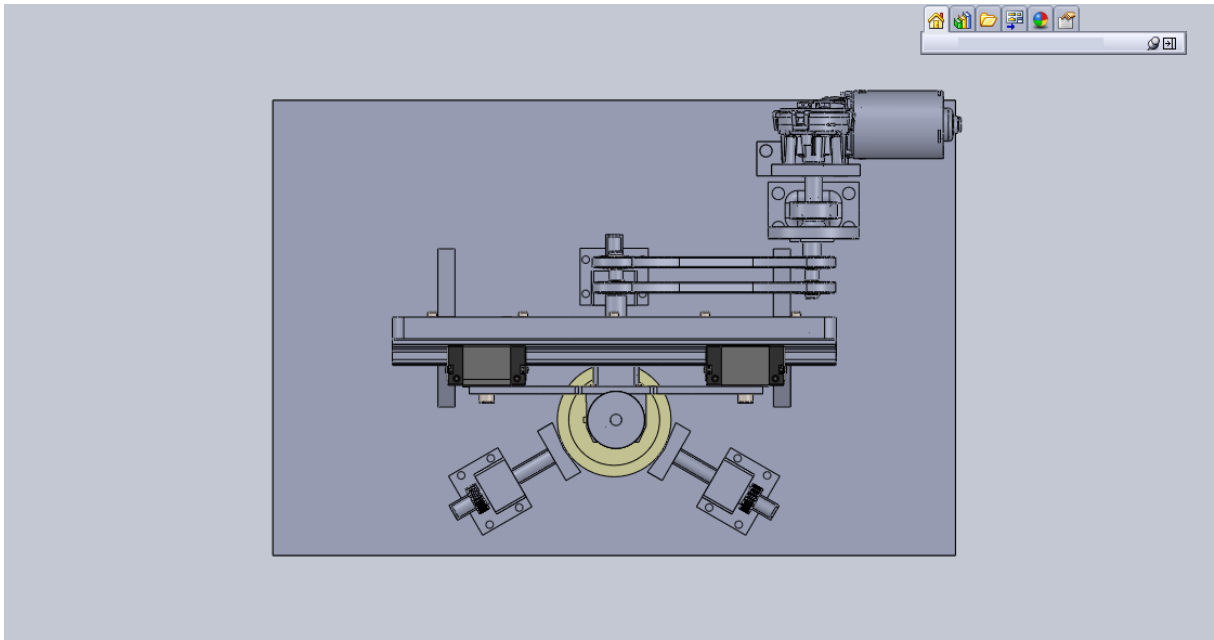


Figura 4.10: Vista superior do dispositivo de desgaste.

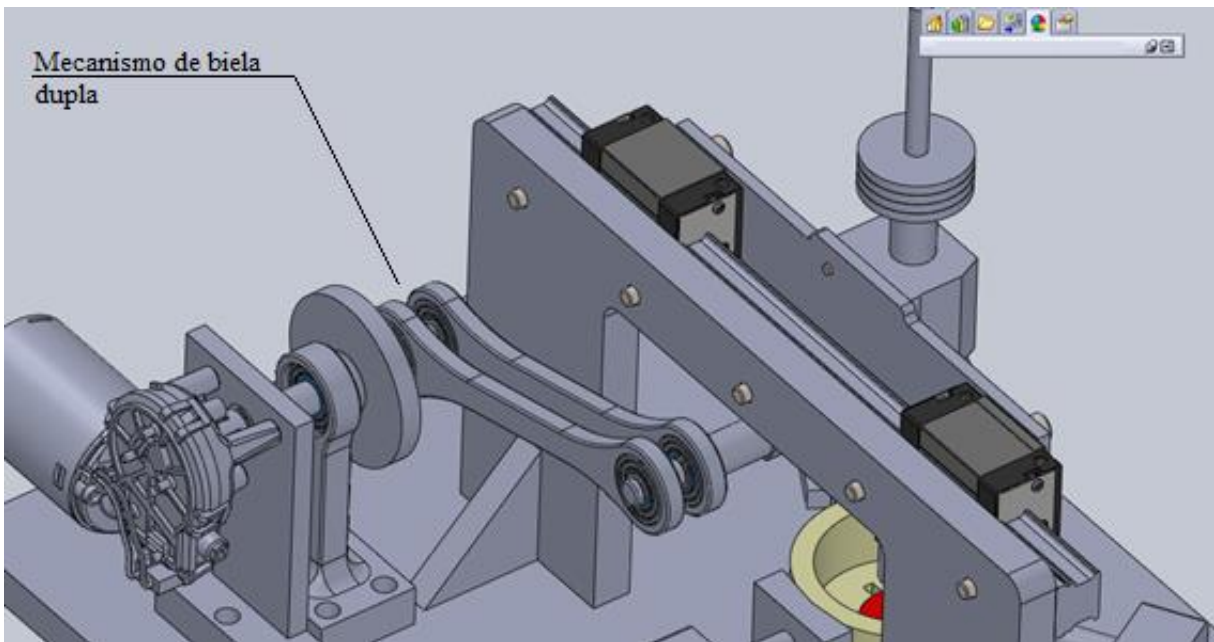


Figura 4.11: Detalhe do mecanismo motor do dispositivo de desgaste.

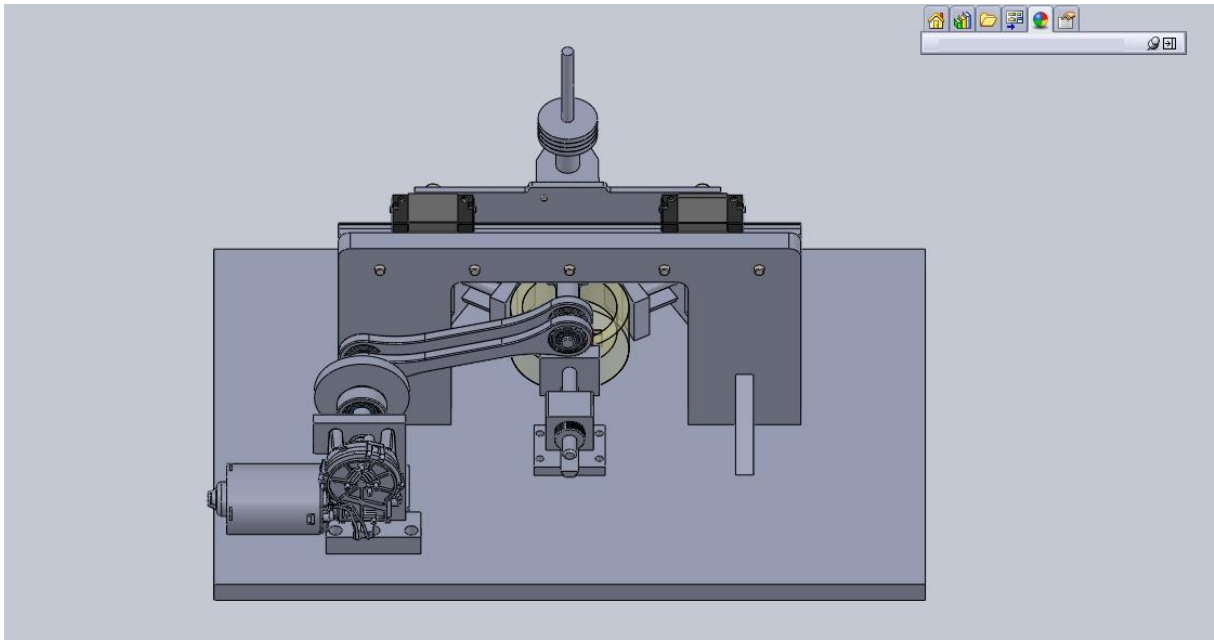


Figura 4.12: Vista posterior do dispositivo.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Nas Figuras 5.1 e 5.2 são apresentadas as curvas de polarização obtidas para ambos os materiais. Já na Figura 5.3 temos a superposição destas curvas, evidenciando as diferenças entre os comportamentos dos materiais analisados.

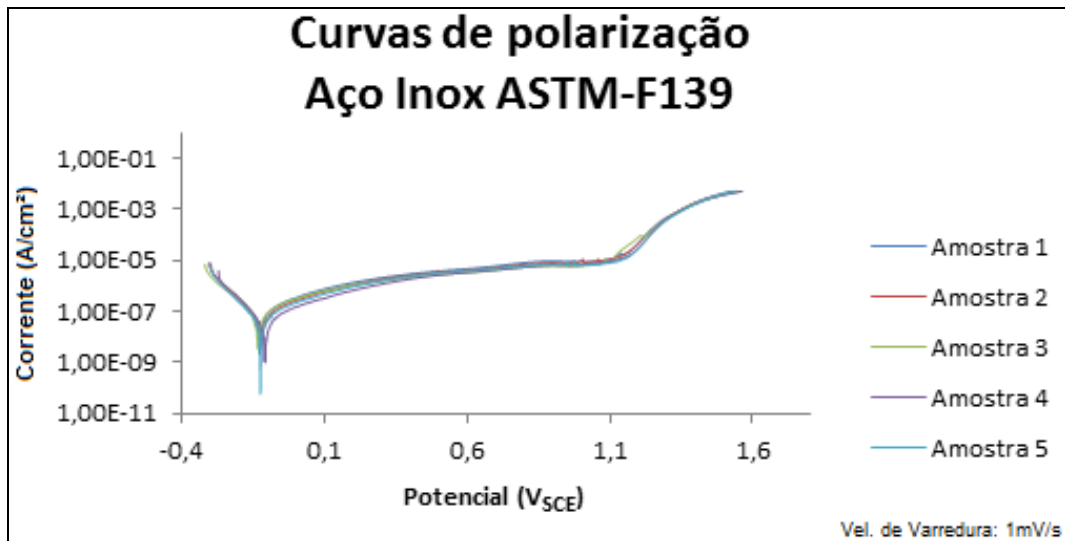


Figura 5.1: Curvas de polarização do aço inoxidável ASTM-F139 em solução de Ringer.

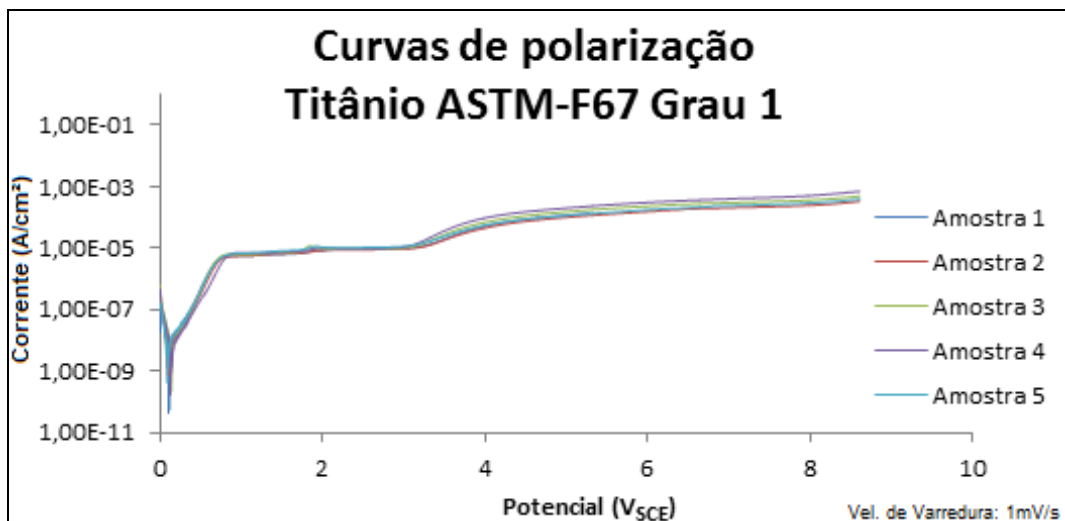


Figura 5.2: Curvas de polarização potenciodinâmica da liga de titânio ASTM-F67Gr1 em solução de Ringer.

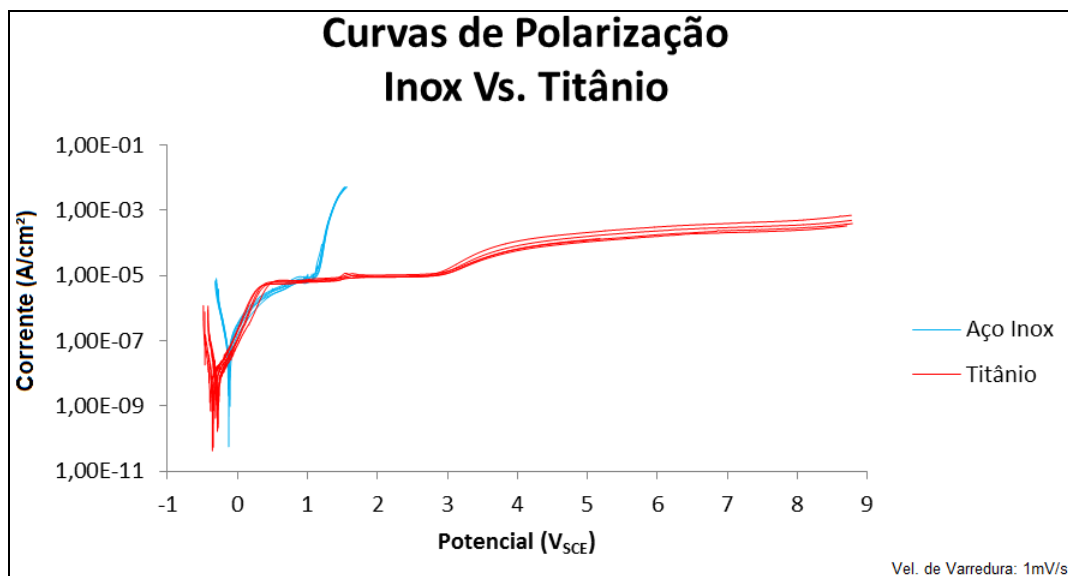


Figura 5.3: Comparativo das curvas de polarização do Aço Inox e do Titânio.

A partir das curvas acima obtivemos os parâmetros eletroquímicos apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica

Parâmetros Eletroquímicos		
Material	E_{corr} (V_{SCE})	E_{pite} (V_{SCE})
Aço Inox ASTM – F139	-0,124 ±0,008	1,127 ±0,034
Titânio ASTM – F67Gr1	-0,368 ±0,082	*

*Não foi observada a formação de pites nas amostras de titânio

As curvas de polarização potenciodinâmica em solução de Ringer e os parâmetros eletroquímicos apresentados na Tabela 5.1 indicaram uma resistência à corrosão muito superior para a liga de titânio ASTM-F67Gr1 quando comparada ao aço inoxidável ASTM-F139. O titânio apresenta um potencial de corrosão menos nobre que o aço inoxidável, sendo ativo quimicamente, mas seu produto de corrosão é protetor. O titânio se passiva mais rapidamente que o aço inoxidável e apresenta um aumento considerável na corrente apenas a partir de 2,896 V_{SCE} e, apesar do aumento na corrente, não foi observada a formação de pites. Esta evidência está de acordo com o observado por (REVIE, 2008), que relata que a formação de pites no titânio em solução 1M NaCl a 25°C ocorre acima de 10V, condição esta não investigada nesse trabalho. Já no aço inoxidável F139 foi constatada a formação de pites iniciando em 1,127V. Os parâmetros obtidos via curvas de polarização (E_{corr} e E_{pite}) além de

permitirem a análise da resistência à corrosão dos materiais em meio fisiológico também foram utilizados para se definir as condições dos testes de tribocorrosão.

5.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

O dispositivo projetado para desgastar mecanicamente as amostras, enquanto as mesmas eram expostas ao meio corrosivo, foi fabricado. O dispositivo foi interligado ao potenciostato e assim foi possível a realização dos ensaios de tribocorrosão. Nas Figuras 5.4 a 5.8 pode-se observar a montagem experimental.

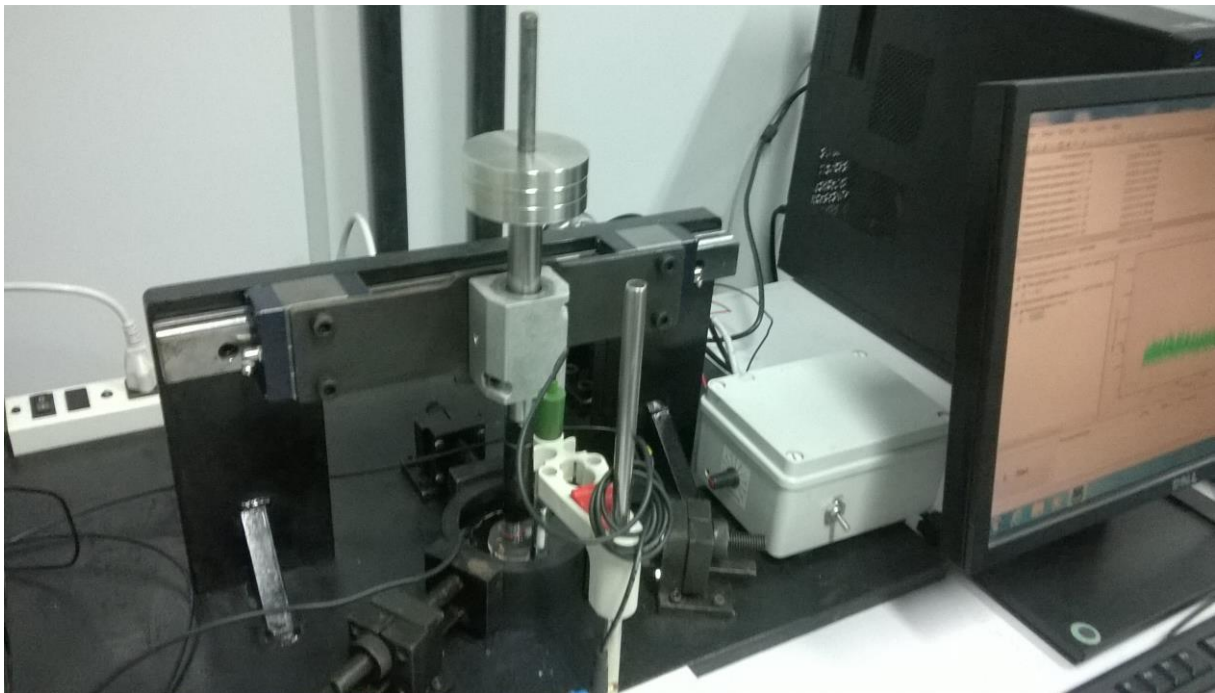


Figura 5.4: Vista geral da montagem experimental utilizada para a realização dos ensaios de tribocorrosão.

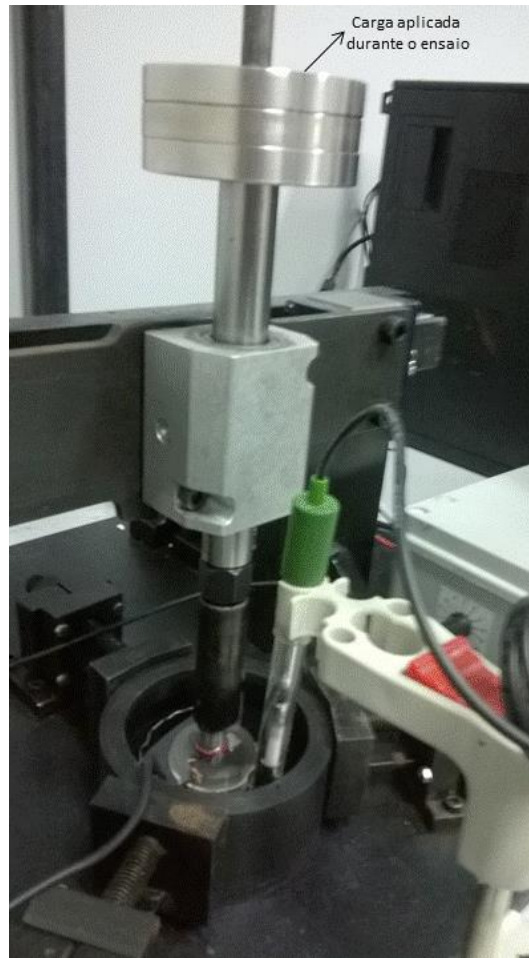


Figura 5.5: Detalhe da montagem experimental para ensaios de tribocorrosão, eixo desgastador e célula eletroquímica.

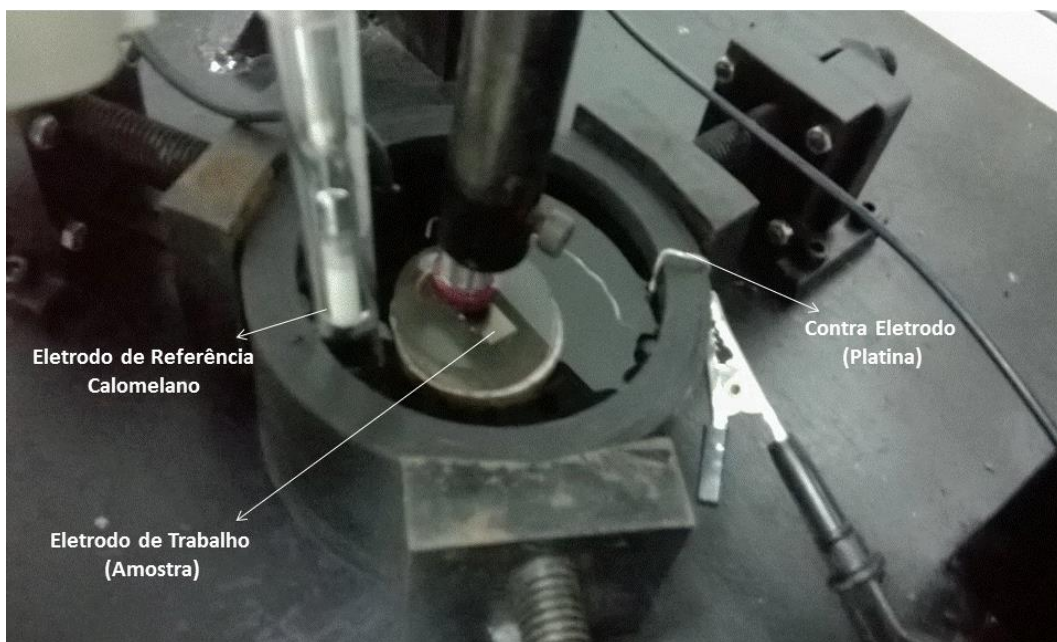


Figura 5.6: Detalhe da célula eletroquímica.



Figura 5.7: Detalhe da caixa de controle do motor utilizado no dispositivo de desgaste. Nessa caixa estão embutidos a fonte de alimentação CC e o sistema de variação de velocidade.



Figura 5.8: Sistema motor do dispositivo de desgaste, explicitando o sistema de bielas duplas e o motor 24V_{CC}.

5.3 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

Os ensaios de tribocorrosão em regime potencioestático foram efetuados apenas para a liga de titânio, pois o aço inoxidável apresentou um comportamento muito instável diante das condições testadas e do tipo de ensaio escolhido, impossibilitando as análises propostas na metodologia deste trabalho. A principal dificuldade relacionada à realização dos ensaios para o aço inoxidável foi a estabilização da corrente anódica e catódica, necessária antes e depois do período onde se executa o desgaste mecânico, visto que para o aço essas eram alcançadas apenas após longos períodos. Ao contrário do inox, na liga de titânio a estabilização da corrente é observada rapidamente após o início da imposição do potencial anódico ou catódico e quase que instantaneamente após o fim do desgaste mecânico. Essa grande diferença de comportamentos inviabilizou a realização de um procedimento padrão a fim de comparar o comportamento dos dois materiais.

5.3.1 CORRENTES ANÓDICA E CATÓDICA DURANTE DESGASTE

Visando avaliar a sinergia do processo de tribocorrosão através da técnica do desgaste com potencial controlado, primeiramente foram realizados os ensaios de desgaste com potenciais anódicos e catódicos em cada uma das quatro condições de teste selecionadas. Pela análise dos gráficos e dados apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10 é possível observar algumas características do processo tribocorrosivo:

- Quanto maior a carga aplicada e a velocidade do movimento do penetrador, maiores são as correntes de corrosão, sendo que as maiores correntes foram observadas na seguinte ordem: condição 4 > condição 2 > condição 3 > condição 1;
- Aumentos na velocidade do penetrador provocaram um grande aumento na amplitude dos valores de corrente de corrosão em torno da média;
- Para a faixa de valores de carga e velocidade testados, a velocidade do penetrador mostrou uma maior capacidade de provocar aumentos na corrente de corrosão;
- As correntes observadas nos testes sob potencial catódico se mostraram muito inferiores àsquelas em condições de tribocorrosão (potencial anódico) e variaram relativamente pouco para as quatro condições testadas, justificando seu uso como variável representativa do desgaste puramente mecânico proposto na metodologia para avaliação da sinergia do desgaste tribocorrosivo adotada nesse trabalho.

As prováveis causas para a grande influência da velocidade no incremento da corrente de corrosão poderiam ser atribuídas ao calor gerado na trilha de desgaste e a agitação do eletrólito, fenômenos associados ao aumento da velocidade do penetrador. A carga aplicada tende a influenciar o aumento da corrente, pois um aumento na força tende a aumentar a penetração do pino, aumentando a área desgastada e automaticamente exposta à corrosão. Com o aumento da carga, também ocorre uma maior geração de partículas de desgaste, aumentando o atrito e consequentemente a geração de calor e o desgaste mecânico.

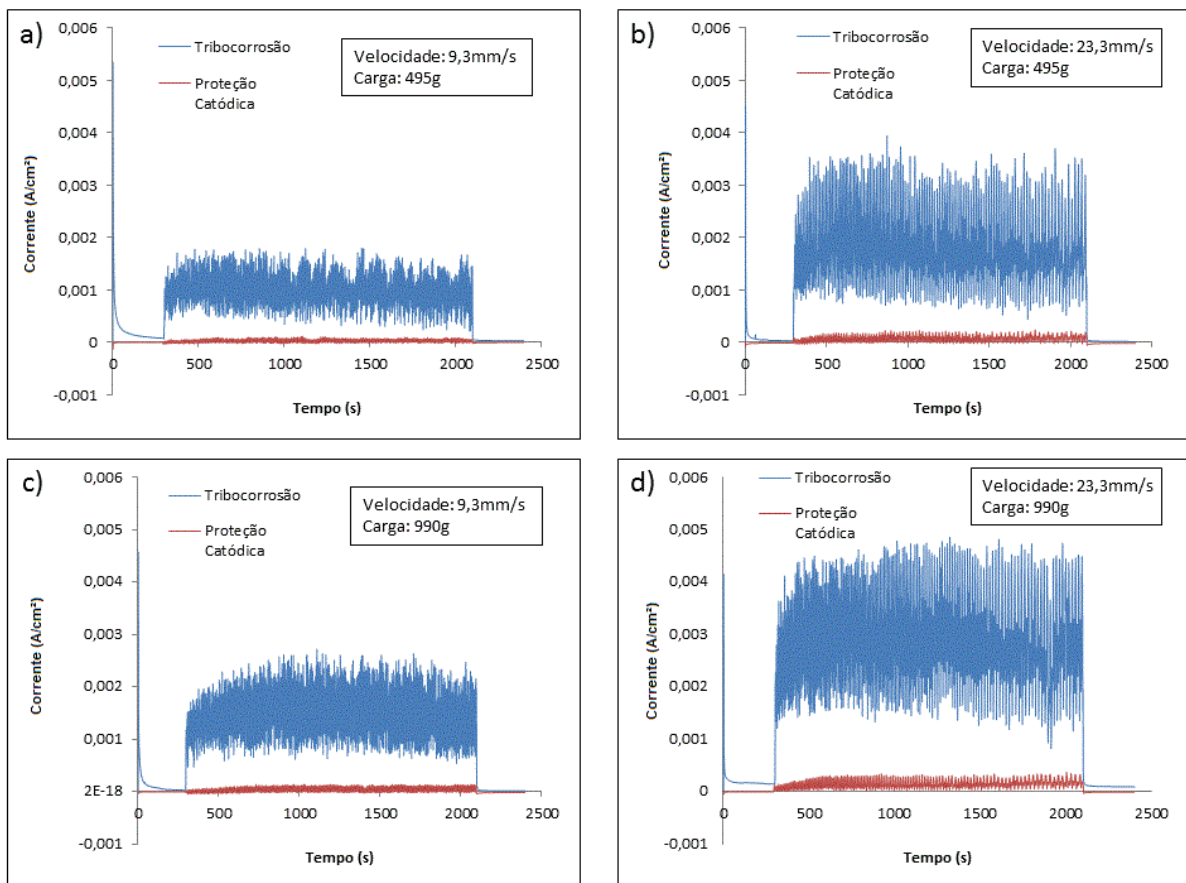


Figura 5.9: Ensaios potenciostáticos em regimes anódico e catódico nas quatro condições testadas: a) Condição 1, b) Condição 2, c) Condição 3 e d) Condição 4.

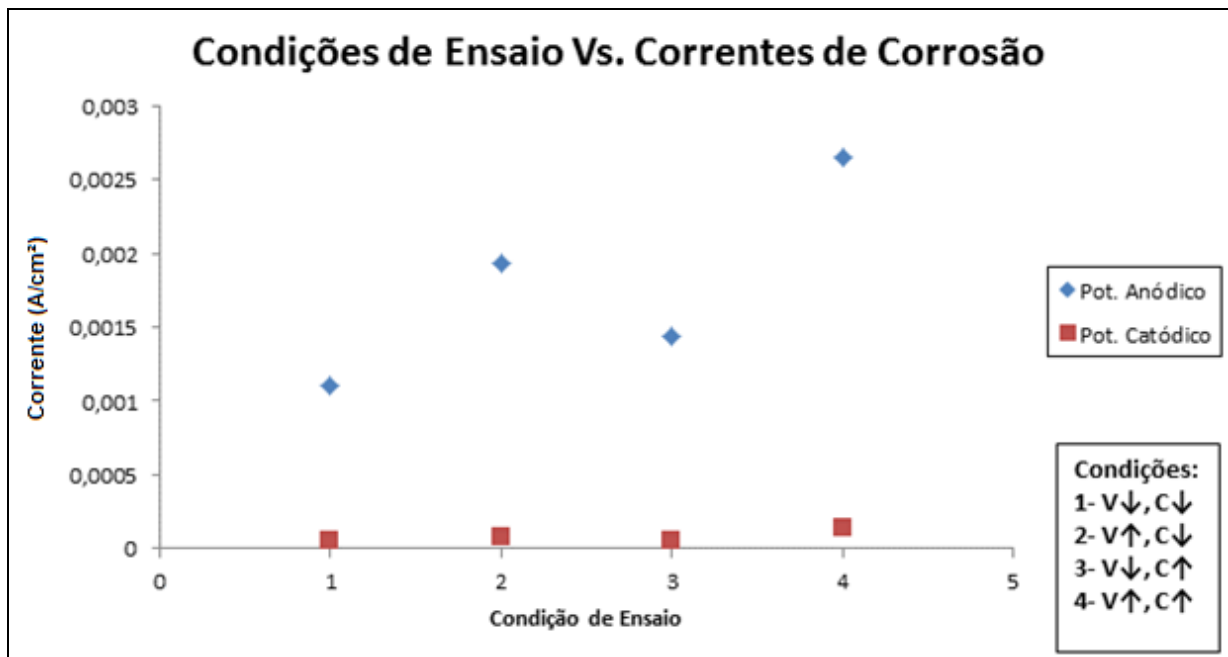


Figura 5.10: Correntes de corrosão em regimes anódico e catódico para as quatro condições testadas.

Na Figura 5.11 encontra-se a análise comparativa das médias dos valores encontrados para as correntes de desgaste em regime anódico (tribocorrosão) efetuada através do teste de Tukey. O teste de Tukey avalia a igualdade entre as médias, sendo um teste de hipóteses. Uma forma de avaliar se existe ou não a igualdade entre as médias é utilizando os intervalos de confiança e o gráfico, se o valor "zero", pertence ao intervalo de confiança não rejeitamos a hipótese de igualdade entre as médias.

Pela análise efetuada com um intervalo de confiança de 90% e considerando as cinco repetições efetuadas para cada condição, não podemos garantir que os valores médios de corrente encontrados para a condição 1 em comparação com a condição 3 sejam realmente diferentes.

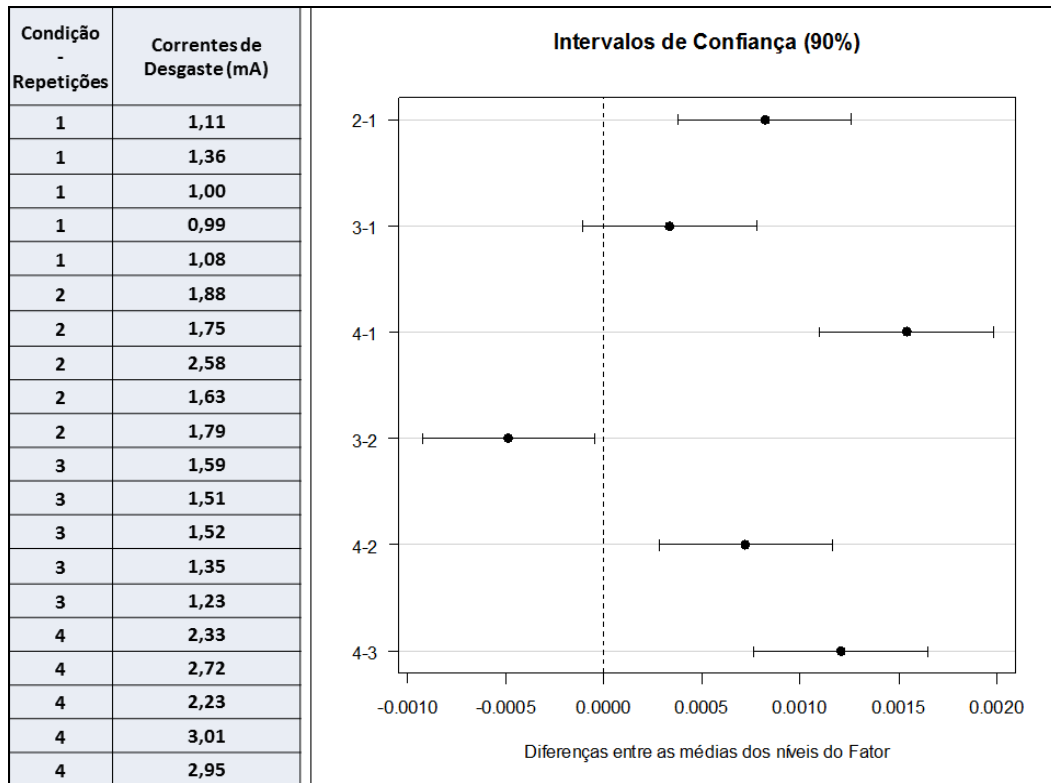


Figura 5.11: Análise das correntes de corrosão pelo teste de Tukey.

5.3.2 VOLUMES DE MATERIAL DESGASTADO

Após as amostras passarem pelo teste de desgaste em potencial controlado, as mesmas foram analisadas no perfilômetro visando a obtenção dos volumes consumidos pelo desgaste. Na Figura 5.12 são apresentados os resultados da análise realizada através do perfilômetro para duas amostras típicas. Pela análise dessa figura, podemos observar um importante problema encontrado na realização dos ensaios de tribocorrosão: a falta de planicidade nas superfícies das amostras. Essa falta de planicidade contribui na geração de um desgaste não homogêneo ao longo da trilha de desgaste e é um ponto a ser melhorado em futuros trabalhos.

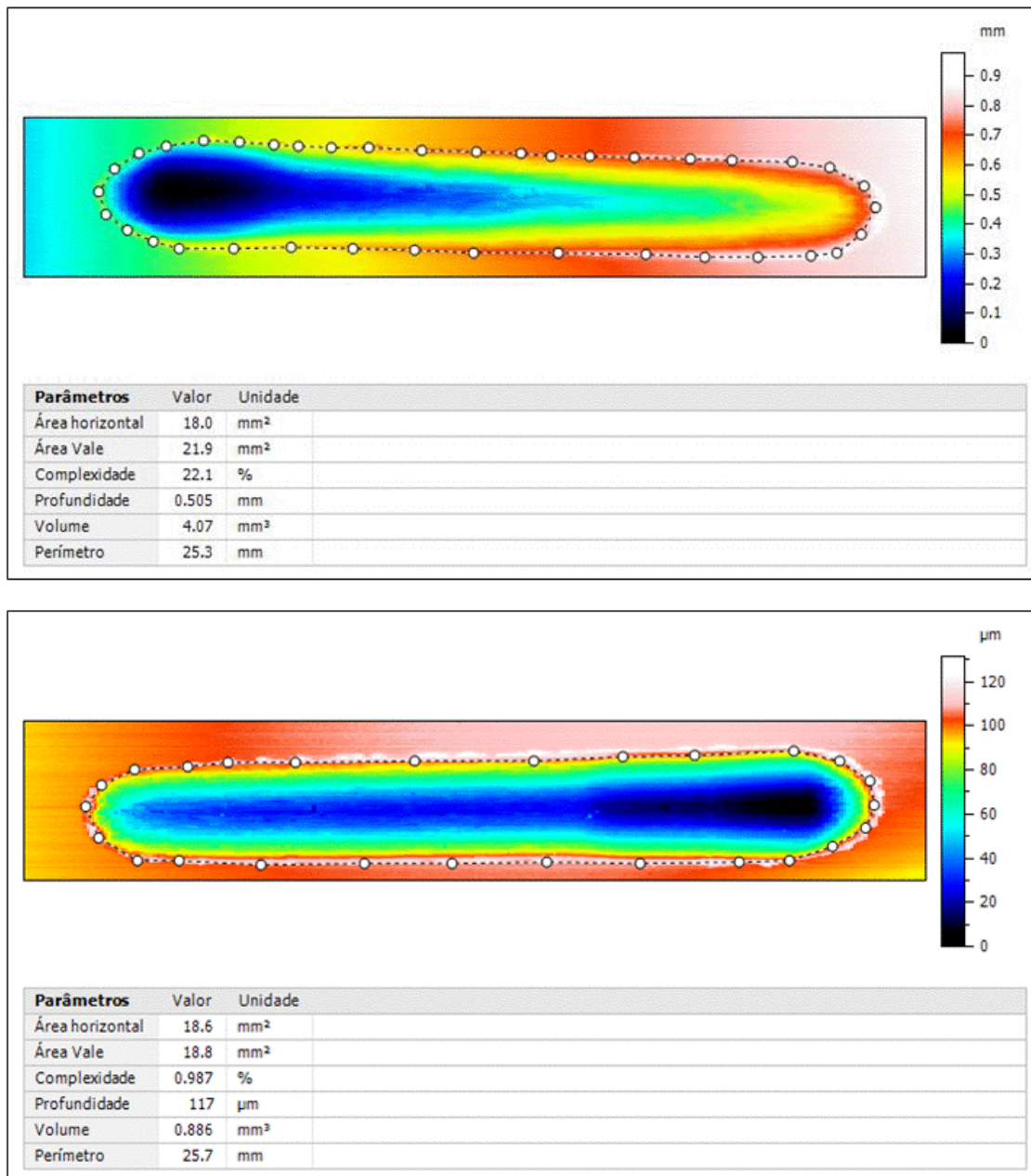


Figura 5.12: Exemplos de análises realizadas no perfilômetro para amostras típicas ensaiadas em regime de tribocorrosão.

Na Figura 5.13 estão dispostos os volumes desgastados médios para cada condição testada, em regime de potencial anódico (tribocorrosão) e de potencial catódico (desgaste puramente mecânico). A análise desses volumes mostra claramente o quanto a corrosão desempenha um papel importante nesse tipo de desgaste, principalmente em condições mais agressivas, como na condição 4 (condição onde se desenvolve a maior corrente de corrosão).

Pelo gráfico da Figura 5.13, nota-se que o desgaste não apresenta variações muito discrepantes entre as quatro condições quando em regime catódico. No regime anódico (tribocorrosão) a variação de desgaste entre as três primeiras condições segue a mesma tendência, no entanto, na condição 4 o desgaste tribocorrosivo é muito superior se comparado com as outras três condições estudadas.

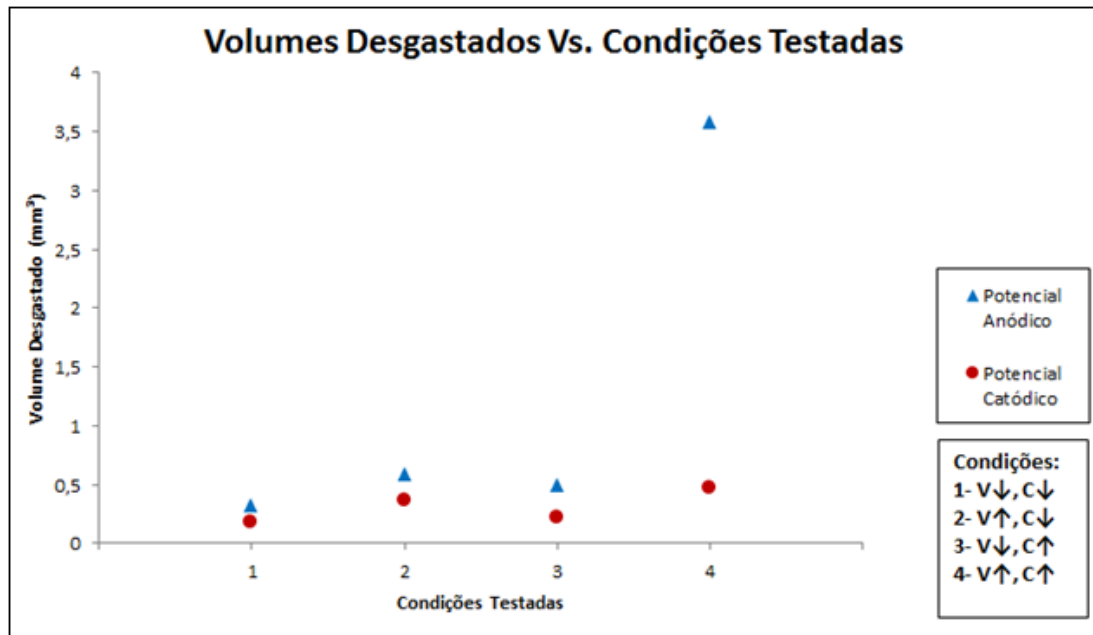


Figura 5.13: Volumes desgastados obtidos por perfilometria após os ensaios em regime anódico e catódico nas quatro condições testadas.

Nas Figuras 5.14 e 5.15, são analisadas as médias de valores encontrados para os desgastes nas quatro condições testadas em regime anódico e catódico. No regime anódico, o teste de Tukey indicou que para os resultados encontrados e as cinco repetições efetuadas, não é possível descartar uma igualdade entre as médias dos volumes desgastados nas condições 1,2 e 3. Já no regime catódico, o teste de Tukey indicou uma incerteza apenas na comparação entre os volumes encontrados nas condições 1 e 3.

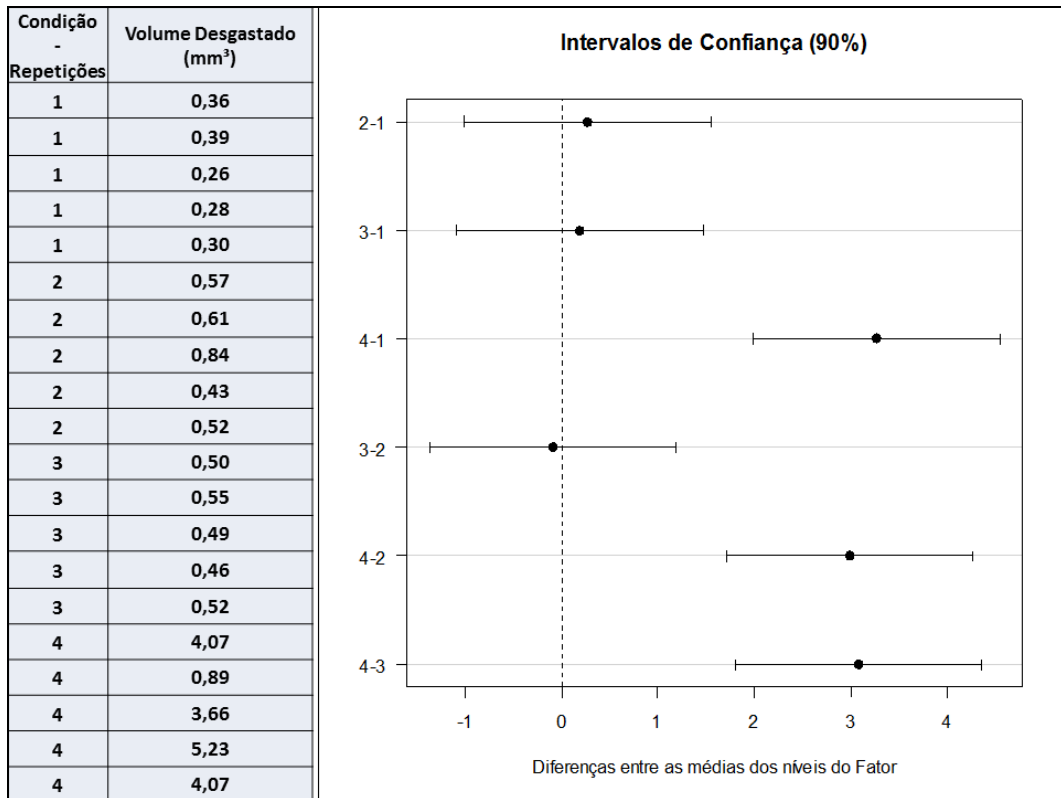


Figura 5.14: Análise pelo teste de Tukey dos volumes desgastados sob potencial anódico.

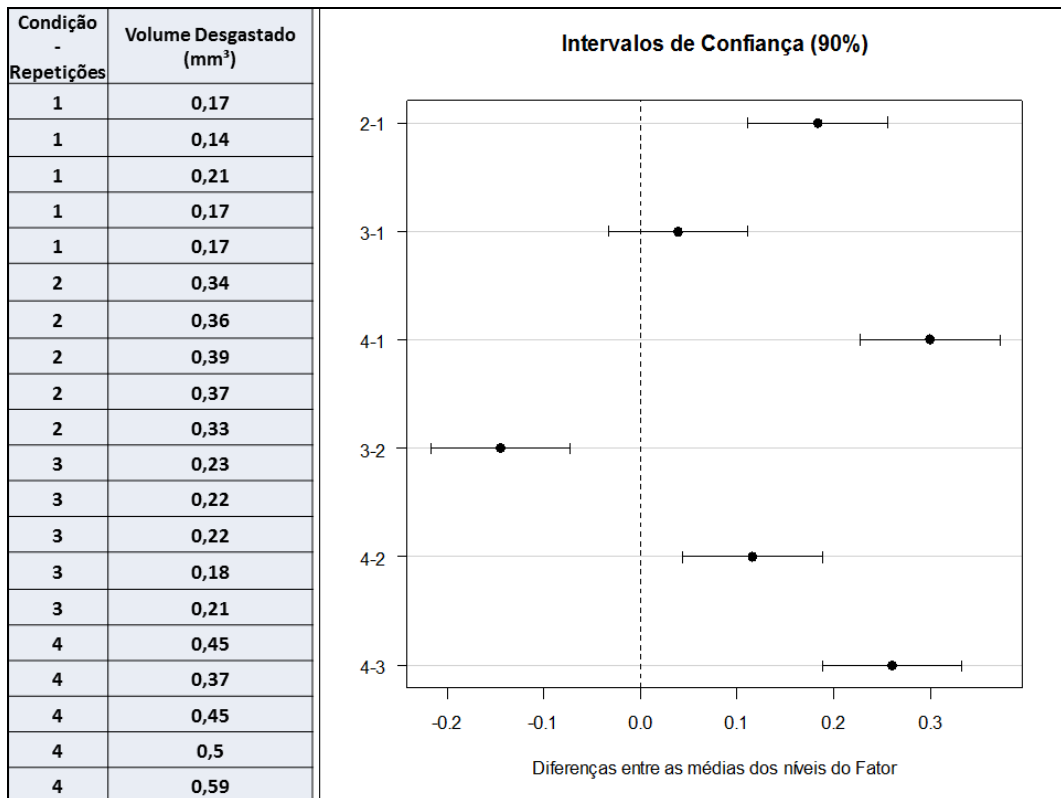


Figura 5.15: Análise pelo teste de Tukey dos volumes desgastados sob potencial catódico.

5.3.3 SINERGIA DO PROCESSO TRIBOCORROSIVO

Utilizando os dados obtidos para as correntes de corrosão e os volumes desgastados, foi possível calcular a sinergia entre o desgaste corrosivo e mecânico que atuou nos sistemas de tribocorrosão em cada uma das condições testadas. A Tabela 5.2 apresenta os valores dos parâmetros obtidos durante os testes de tribocorrosão e perfilometria, que foram utilizados para o cálculo da sinergia.

Tabela 5.2: Resumo dos resultados dos ensaios de tribocorrosão.

Condição	Regime	Velocidade (mm/s)	Carga (g)	Volume Desgastado (mm ³)	Área Desgastada, A _w (cm ²)	Corrente de Desgaste, i _w (mA/cm ²)	Corrente de Passivação, i _a (mA/cm ²)
1	Anódico	9,3	495	0,32±0,06	12,9±0,9	1,11±0,15	0,064±0,020
	Catódico			0,17±0,03	11,4±1,1	0,05±0,04	-
2	Anódico	23,3	495	0,59±0,16	15,4±1,4	1,93±0,38	0,143±0,137
	Catódico			0,36±0,02	15,1±0,6	0,08±0,03	-
3	Anódico	9,3	990	0,50±0,03	14,9±0,8	1,44±0,15	0,093±0,056
	Catódico			0,21±0,02	11,4±1,1	0,06±0,02	-
4	Anódico	23,3	990	3,58±1,62	17,5±1,1	2,65±0,36	0,120±0,075
	Catódico			0,47±0,08	15,3±1,3	0,14±0,03	-

A partir dos valores expressos na Tabela 5.2 e utilizando a metodologia apresentada no capítulo 4, chegamos aos valores apresentados na Tabela 5.3 e na Figura 5.16, estratificando o desgaste tribocorrosivo em três parcelas: desgaste puramente mecânico (M_m), desgaste puramente corrosivo (M_c) e desgaste devido à sinergia entre o desgaste mecânico e corrosivo (S).

Tabela 5.3: Partição das massas do volume desgastado durante os ensaios de tribocorrosão nas quatro condições testadas.

Condição	M _{tot} (kg)	M _m (kg)	M _c (kg)	S (kg)
1	1,46E-06	7,74E-07	1,13E-07	5,69E-07
2	2,68E-06	1,64E-06	1,93E-07	8,53E-07
3	2,28E-06	9,56E-07	1,16E-07	1,20E-06
4	1,63E-05	2,14E-06	1,53E-07	1,40E-05

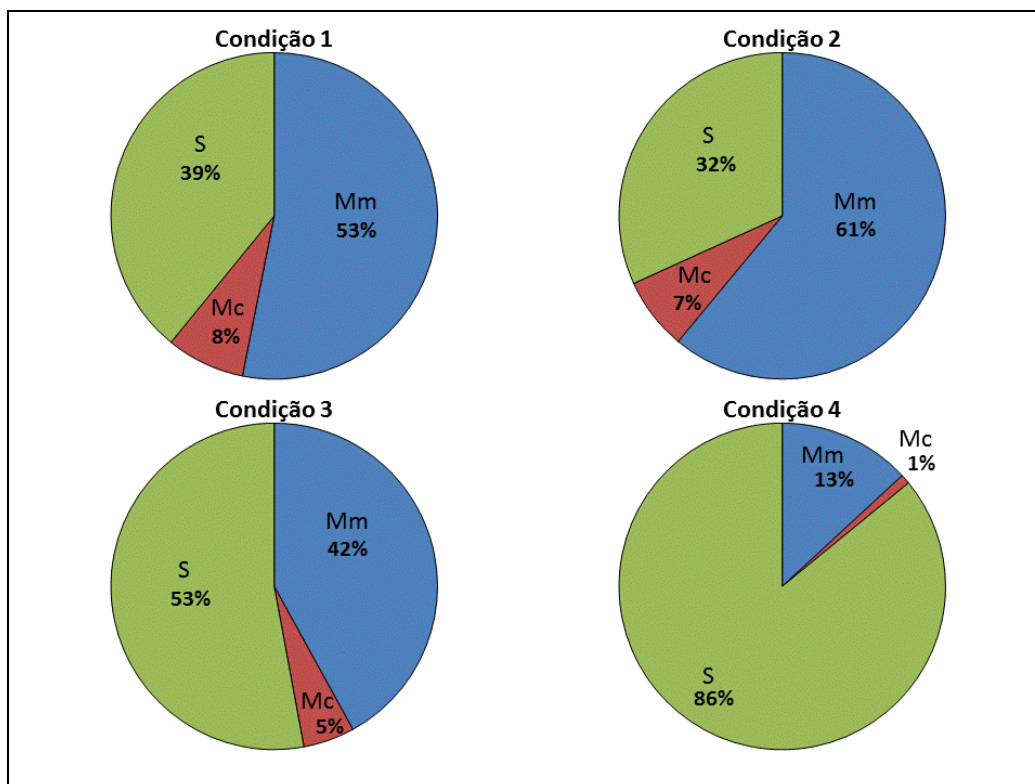


Figura 5.16: Participação dos desgastes mecânico, corrosivo e sinérgico nas quatro condições testadas.

Os resultados evidenciaram a grande importância do desgaste promovido pela sinergia no desgaste tribocorrosivo, variando de 32 a 86% do desgaste total.

Através do cálculo de M_{cm} (incremento na corrosão devido ao desgaste mecânico) e das perdas sinérgicas observadas, chegamos aos valores de M_{mc} para as quatro condições testadas. Na Tabela 5.4 estão expressos os valores obtidos para M_{mc} e M_{cm} .

Tabela 5.4: Valores de S, M_{cm} e M_{mc} nas quatro condições testadas.

Condição	S (kg)	M_{mc} (kg)	M_{cm} (kg)
1	5,69E-07	-1,24E-06	1,81E-06
2	8,53E-07	-1,76E-06	2,61E-06
3	1,20E-06	-9,18E-07	2,12E-06
4	1,40E-05	1,08E-05	3,24E-06

$$*S = M_{mc} + M_{cm}$$

Pela análise dos valores obtidos para M_{mc} , observa-se que nas condições 1, 2 e 3 o seu valor foi negativo. Este fato indica que o desgaste devido ao incremento da corrosão pelo desgaste mecânico (M_{cm}) nestas condições foi menor do que o esperado. Podemos atribuir esse fenômeno provavelmente ao fato de os produtos das reações de corrosão terem funcionado

como lubrificantes sob tais condições. Tais observações, ajudam a explicar o desgaste muito superior apresentado na condição 4, onde esse fenômeno não foi observado.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

- Através da análise das curvas de polarização potenciodinâmica em solução de Ringer realizadas para o aço inox ASTM F139 e para a liga de titânio ASTM F67Gr1, constatou-se uma resistência à corrosão amplamente superior por parte da liga de titânio.
- Os ensaios de tribocorrosão com potencial controlado evidenciaram a grande influência que a velocidade do penetrador e a carga aplicada durante o desgaste exercem na corrente de corrosão estabelecida durante o desgaste tribocorrosivo. De acordo com os resultados obtidos, a velocidade aparentemente exerce uma maior influência no incremento da corrente, provavelmente pela geração de calor na área de contato e pela agitação gerada no eletrólito.
- A análise dos volumes desgastados através da perfilometria revelou que os maiores desgastes em condições de tribocorrosão e desgaste puramente mecânico (proteção catódica) ocorreram nas condições 2 e 4. Eles também mostraram que para as condições 1, 2 e 3 o desgaste em regime de tribocorrosão é maior em relação àquele apresentado em condição de desgaste puramente mecânico em uma proporção de aproximadamente 2 vezes. Já para a condição 4 essa proporção é de aproximadamente 10 vezes.
- A partir do cálculo da participação do desgaste devido à sinergia foi possível confirmar a importância dessa componente no desgaste de materiais submetidos a regimes de tribocorrosão. Nas condições testadas, essa componente se mostrou responsável por 32 a 86% do volume total desgastado.
- O trabalho permitiu verificarmos a viabilidade do dispositivo gerador de desgaste e da montagem experimental na realização de testes de tribocorrosão. Apesar da heterogeneidade das amostras, os ensaios permitiram a realização dos ensaios obtendo resultados com desvios aceitáveis, sendo possível melhorar os procedimentos experimentais e a confecção das amostras em futuros trabalhos.

CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adaptar a conexão de uma célula de carga ao penetrador do dispositivo gerador de desgaste, visando uma melhor análise das variáveis tribológicas durante os estudos.
- No intuito de proporcionar um maior entendimento das variáveis que atuam no processo de tribocorrosão, novos trabalhos podem explorar os efeitos de variações nos potenciais aplicados, a introdução de inibidores de corrosão e variações de temperatura na solução e na região de desgaste.
- Avaliar a morfologia das trilhas de desgaste por técnicas de microscopia ótica e/ou microscopia eletrônica de varredura para um melhor entendimento dos fenômenos associados ao processo tribocorrosivo.
- Utilizar o dispositivo desenvolvido para avaliar a vida em serviço de revestimentos sujeitos a processos tribocorrosivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZZI, M. Tribocorrosion Test Protocols for Sliding Contacts. In: Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings. LANDOLT, D.; MISCHLER, S. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, p. 222-238, 2011.

BERNICK, S.; PAULE, W.; ERTL, D.; NISHIMOTO, S.K.; NIMNI, M.E. Cellular Events Associated with the Induction of Bone by Demineralized Bone. J Orthop Res, v.7, p. 1-11, 1989.

BI, Q.; LIU, W.; MA, J.; YANG, J.; PU, Y.; XUE, Q. Tribocorrosion Behavior of Ni-17.5Si-29.3Cr Alloy in Sulphuric Acid Solution. Tribology International, v. 42, p.1080-1087, 2009.

BOLFARINI, C.; BELINI, F. Resposta ao Of. Circular 11/2011 - UTVIG/NUVIG/ANVISA. CCDM - UFSCar/DEMa, 2011.

BOUTARD, D.; WENGER, F.; PONTIAUX, P.; GALLAND, J. Incidence de Méthodes Expérimentales Diverses sur les Diagrammes d'impédance Electrochimique d'un Alliage fer-31% nickel en Cours de Corrosion. Proceedings of 8th European Corrosion Congress, ISBN 2-88074-228-5, Nice (France), November 1985.

BOZIC, K.J.; KURTZ, S.M.; LAU, E.; ONG, K.; VAIL, T.P.; BERRY, D.J. The epidemiology of revision total hip arthroplasty in the United States. Journal of Bone and Joint Surgery American, v.91(1), p.128-133, 2009.

BUSS GAM; DONATH K.S.; VICENTE M.G. Utilização de Aços Inoxidáveis em Implantes. Boletim Informativo de Tecnovigilância, Brasília, Número Especial, dez 2011.

CALLISTER, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. 5 ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 408.

CAMARGO, Cléber Di-Tano. Estudo Comparativo da Corrosão em Ligas Biomédicas. 2003. 91 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - UNIFEI, 2003.

CAWLEY, J.; METCALF, J.E.P.; JONES, A.H.; BAND, T.J.; SKUPIEN, D.S. A Tribological Study of Cobalt Chromium Molybdenum Alloys used in Metal-on-metal Resurfacing Hip Arthroplasty. *Wear*, v. 255, p. 999-1006, 2003.

CELIS, J.P.; PONTIAUX, P.; WENGER, F. Tribocorrosion of Materials: Interplay Between Chemical, Electrochemical and Mechanical Reactivity of Surfaces. *Wear*, v.261(9), p. 939-946, 2006.

CONTU, F.; ELSENER, B.; BOHNI, H. Corrosion Behaviour of CoCrMo Implant Alloy During Fretting in Bovine Serum. *Corrosion Science*, v. 47, p. 1863–1875, 2004.

CUBAKOVIC, Ivana Aimara. Caracterização Microestrutural, Mecânica e Eletroquímica de Aços Inoxidáveis Austeníticos Utilizados no Acondicionamento de Rejeitos Radioativos de Alto Nível. 2000. 85 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) - IPEN, 2000.

DIOMIDIS, N.; CELIS, J.P.; PONTIAUX, P.; WENGER, F.A Methodology for the Assessment of the Tribocorrosion of Passivating Metallic Materials. *Lubrication Science*, v.21, p.53–67, 2009.

DIOMIDIS, N.; MISCHLER, S.; MORE, N.S.; MANISH, R. Tribo-electrochemical Characterization of Metallic Biomaterials for Total Joint Replacement. *Acta Biomaterialia*, v.8, p.852–859, 2012.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants – A review. *Progress in Materials Science*, v. 54, p. 397-425, 2009.

GENTIL, Vicente. *Corrosão*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

HALLAB, N.J.; JACOBS, J.J.; SKIPOR, A.; BLACK, J.; MIKECZ, K.; GALANTE, J.O. Systemic Metal–Protein Binding Associated with Total Joint Replacement Arthroplasty. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.49(3), p.353–361, 2000.

HALLAB, N.J.; MESSINA, C.; SKIPOR, A.; JACOBS, J.J. Differences in the Fretting Corrosion of Metal–metal and Ceramic–metal Modular Junctions of Total Hip Replacements. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 22, p. 250-259, 2004.

HANAWA, T. Corrosion Measurements of Biomedical Metallic Materials. *Corrosion Engineering*, v. 49, p. 487–499, 2000.

HORST, C. Tribology: A System Approach to the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company. 1978.

JACOBS, J.J.; ANDERSON, G.B.J.; BELL, J.E.; WEINSTEIN, S.L.; DORMANS, J.P.; GNATZ, S.M.; LAVE, N.; PUZOS, E.J.; ST. CLAIR, W.E. United States Bone & Joint Decade: The Burden of Musculoskeletal Disease in the US – Arthritis, Chapter 4, American Academy of Orthopedic Surgeons, 2008.

JACOBS, J.J.; GILBERT, J.L.; URBAN, R.M. Current Concepts Review: Corrosion of Metal Orthopaedic Implants. *Journal of Bone and Joint Surgery American*, v.80(2), p.268–282, 1998.

JACOBS, J.J.; HALLAB, N.J.; URBAN, R.M.; WIMMER, M.A. Wear Particles. *Journal of Bone and Joint Surgery American*, v.88(2), p.99–102, 2006.

JEMMELY, P.; MISCHLER, S.; LANDOLT, D. Electrochemical Modelling of Passivation Phenomena in Tribocorrosion. *Wear*, v.237, p.63–76, 2000.

JIANG, J.; STACK, M.M. Modelling Sliding Wear: From Dry to Wet Environments. *Wear*, v. 261, p. 954–965, 2006.

JOLLEY, M.N.; SALVATI, E.A.; BROWN, G.C. Early Results and Complication of Surface Replacement of the Hip. *Journal of Bone and Joint Surgery American*, v.64(3), p.366–377, 1982.

JONES, D.A. *Principles and Prevention of Corrosion*. Prentice Hall, Upper Saddle River, 1996.

JOST, H.P. *Lubrication (Tribology) Education and Research*. Jost Rep., Department of Education and Science, HMSO, London, p. 4, 1966.

KAMACHIMUDALI, U.; SRIDHAR, T.M.; RAJ, B. Corrosion of Bio-implants. *Sadhana*, v. 28(3–4), p. 601–637, 2003.

KATO, Koji; ADACHI, Koshi. *Wear Mechanisms*. In: *Modern Tribology Handbook*. BHUSHAN, BHARAT. Boca Raton, CRC, 2001, v. 1.

KLEIN, A.N.; FREDEL, M.C.; WENDHAUSEN, P.A.P. *Novos Materiais: Realidade e Tendências de Desenvolvimento*. *Nexus Ciência e Tecnologia*, Florianópolis, v. 1, p. 16-19, 2001.

LANDOLT, D. *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.

LANDOLT, D. Electrochemical and Materials Aspects of Tribocorrosion Systems. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39, p. 3121–3127, 2006.

LANDOLT, D.; STEMP, M.; MISCHLER, S. *Electrochemical Methods in Tribocorrosion: a Critical Appraisal* *Electrochimical Acta*, v.46, p.3913–3929, 2001.

LANDOLT, D.; STEMP, M.; MISCHLER, S. *Electrochemical Methods in Tribocorrosion: a Critical Appraisal* *Electrochimical Acta*, v.46, p.3913–3929, 2001.

LAROSA, Maria Aparecida. Análise da Resistência à Corrosão e ao Desgaste do Aço Inoxidável Austenítico ASTM F138 Tratado por Laser. 2010. 98 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, 2010.

MABILLEAU, G.; KWON, Y.M.; PANDIT, H.; MURRAY, D.W.; SABOKBAR, A. Metal-on-metal Hip Resurfacing Arthroplasty: a Review of Periprosthetic Biological Reactions. *Acta Orthopaedica*, v. 79(6), p. 734-747, 2008.

MCCAFFERTY, E. Introduction to Corrosion Science. 1ªed. Alexandria: Springer, 2009. 575p.

MAGNABOSCO, Rodrigo. Influência da Microestrutura no Comportamento Eletroquímico do Aço Inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). 2001. 181 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - USP, 2001.

MANHABOSCO, Taíse Matte. Tribocorrosão da Liga Ti6Al4V, Liga Nitretada, Ti6Al4V Revestida por Filmes Diamond-LikeCarbon (DLC) e Obtenção Eletroquímica de Filmes DLC. 2009. 125 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – UFRGS, 2009.

MARCUS, P.; OUDAR, J. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. New York: Marcel Dekker, 1995.

MATHEW, M.T.; SRINIVASA PAI, P.; POURZAL, R.; FISHER, A.; WIMMER, M.A. Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status. *Advances in Tribology*, p.1-12, 2009.

MATHEW, M.T.; UTH, T.; HALLAB, N.J.; POURZAL, R.; FISHER, A.; WIMMER, M.A. Construction of a Tribocorrosion Test Apparatus for the Hip Joint: Validation, Test Methodology and Analysis. *Wear*, v. 271, p. 2651-2659, 2011.

MATHEW, M.T.; WIMMER, M.A. Tribocorrosion in Artificial Joints: in vitro Testing and Clinical Implications. In: Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings. LANDOLT, D.; MISCHLER, S. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 13, p.368-400.

MELO, Marcia Cristina Bezerra. Recobrimento Eletroquímico de Liga de Aço 316L à Base de Fosfato de Cálcio. 2011. 50 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Universidade do Vale do Paraíba, 2011.

MISCHLER, S.; DEBAUD, S.; LANDOLT, D. Wear-accelerated Corrosion of Passive Metals in Tribocorrosion Systems. Journal of the Electrochemical Society, v. 145, p. 750–758, 1998.

MISCHLER, S.; PONTIAUX, P. A Round Robin on Combined Electrochemical and Friction Tests on Alumina/Stainless Steel Contacts in Sulphuric Acid. Wear, v. 248, p. 211-225, 2001.

MISCHLER, S. Triboelectrochemical Techniques and Interpretation Methods in Tribocorrosion: A comparative Evaluation. Tribology International, v. 41, p. 573–583, 2008.

MORONI, A.; SAVARINO, L.; CADOSSO, M.; BALDINI, N.; GIANNINI, S. Does Ion Release Differ Between Hip Surfacing and Metal-on-metal THA?. Clinical Orthopaedics and Related Research, v.466(3), p.700–707, 2008.

NEVILLE, A.; YAN, Y.U. Part III Tribocorrosion in Engineering and Medicine. In: Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings. LANDOLT, D.; MISCHLER, S. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 335-367.

OLSSON, C.O.A.; STEMP, M. Modelling the Transient Current from Two Rubbing Electrode Configurations: Insulating Pin on Metal Substrate and Metal Pin on Insulating Substrate. Electrochimical Acta, v.49, p.2145–2154, 2004.

PARK, H.; MCKELLOP, H.; LU, B.; CHAN, F.; CHESA, R. Wear Morphology of Metal-Metal Implants: Hip Simulator Tests Compared with Clinical Retrieval, 1998, ASTM STP 1346 Alternative Bearing Surfaces in Total Joint Replacement.

PELLICCI, P.M.; SALVATI, E.A.; ROBINSON, H.J. Mechanical Failures in Total Hip Replacement Requiring Re-operation. *Journal of Bone and Joint Surgery American*, v.61(1), p.28–36, 1979.

PETERSON, M.B. Classification of Wear Processes. In: *Wear Control Handbook*. PETERSON, M.B.; WINER, W.O. Nova York: ASME, 1980. p. 9-15.

PHULL, B. Evaluating Pitting Corrosion. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. v. 13A, p. 545e548, Materials Park, Ohio, USA: ASM International. 2003.

POKHMURS'KYI, V.I; DOVHUNYK, V.M. Tribocorrosion of Stainless Steels (Review). *Materials Science*, v. 46, n. 1, p. 76–85, Jan–Feb 2010.

PONTHIAUX, P.; WENGER, F.; DREES, D.; CELIS, J.P. Electrochemical Techniques for Studying Tribocorrosion Processes. *Wear*, v.256, p.459-468, 2004.

PONTHIAUX, P.; WENGER, F.; GALLAND, J.; KUBECKA, P.; HYSPECKA, L. Effets Combinés du Frottement et de la Corrosion dans le cas d'un Alliagefer-nickel en Milieu Sulfurique. *Matériauxet Techniques*, v. HS, n. December, p. 11-15, 1999.

PONTHIAUX, Pierre; WENGER, François; CELIS, Jean-Pierre. Tribocorrosion: Material Behavior Under Combined Conditions of Corrosion and Mechanical Loading. In: *Corrosion Resistance*. SHIH, HONG. Croacia: InTech, 2012. p. 81-106.

RADI, P.A.; SANTOS, L.V.; BONETTI, L.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Tribologia, Conceitos e Aplicações. In: ANAIS DO 13º ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA – XIII ENCITA/2007. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Outubro 2007, São José dos Campos, SP, Brasil,p. 01-04.

REVIE, R.W.; UHLIG, H.H. Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering. 4^oed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 490p.

RIGO, E.C.S.; OLIVEIRA, L.C.; SANTOS, L.A.; BOSCH, A.O.; CARRODEGUAS, R.G. Implantes Metálicos Recobertos com Hidroxiapatita. Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, jan/ago 1999.

ROBERGE, P.R. Corrosion Engineering: Principles and Practices. New York, NY,USA: McGraw-Hill. 2008.

RYAN, M.P.; WILLIAMS, D.E.; CHATER, R.J.; HUTTON, B.M.; MCPHAIL, D.S. Why Stainless Steel Corrodes. Nature, v. 415, p. 770-774, fev-2002.

SAGUES, A.A.; MELETIS, E.I. Wear-corrosion Interactions in Liquid Media. Warreandale: TMS. 1991.

SANTOS, Claudia Beatriz dos. Desenvolvimento de um Sistema de Medidas de Tribocorrosão. 2006. 124 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – UFRGS, 2006.

SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. Corrosion: Metal Environment Reactions. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995.

SILVA, Rodrigo César Costa. Tribocorrosão do Aço UNS S32750 em Meio Cloretado: Instrumentação e Resultados Experimentais. 2010. 138 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – UERJ, 2010.

SOUZA, J.C.M.; BARBOSA, S.L.; ARIZA, E.; CELIS, J.P.; ROCHA, L.A. Simultaneous Degradation by Corrosion and Wear of Titanium in Artificial Saliva Containing Fluorides. Wear, v. 292/293, p. 82-88, 2012.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting Corrosion of Metals. Houston: Nace, 1986.

URBAN, R.M.; JACOBS, J.J.; TOMLISON, M.J.; GAYRILOC, J.; BLACK, J.; PEOCH, M. Dissemination of Wear Particles to the Liver, Spleen and Abdominal Lymph Nodes of Patients with Hip and Knee Replacements. *Journal of Bone and Joint Surgery American*, v.82(4), p.457–476, 2000.

VALLET-REGÍ, M. Introduction to the World of Biomaterials. *Anales de Química: International Edition*, v. 93, p. S6-S14, 1991.

VIDELA, H.A.; HERRERA, L.K. Microbiologically Influenced Corrosion: Looking to the Future. *International Microbiology*, v. 8, p. 169-180, 2005.

WIMMER, M.A.; FISHER, A.; BUSHER, R.; SPRECHER, C.M.; HAUERT, R.; JACOBS, J.J. Wear Mechanisms in Metal-on-Metal Bearings: the Importance of Tribochemical Reaction Layers. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 28(4), p. 436–443, 2010.

WIMMER, M.A.; SPRECHER, C.; HAUERT, R.; TAGER, G.; FISHER, A. Tribochemical Reaction on Metal-on-Metal Hip Joint Bearings – a Comparison Between in-vitro and in-vivo Results. *Wear*, v. 255(7–12), p. 1007-1014, 2003.

WOLYNEC, Stephan. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EdUSP, 2003.

YAN, Y.U.; NEVILLE, A.; DOWSON, D.; WILLIAMS, S. Tribocorrosion in Implants- assessing High Carbon and Low Carbon Co-Cr-Mo Alloys by in situ Electrochemical Measurements. *Tribology International*, v. 39, p. 1509–1517, 2006.

ZHANG, J.; WENGER, F.; GALLAND, J. Contrôle de l'état Local de Corrosion de Structures Métalliques de Grandes Dimensions par les Mesures d'impédance Electrochimiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série 2*, v. 304, n. 14, p.797-800, 1987.

<<http://www.hindawi.com/journals/at/2011/837469.fig.001.jpg>>, acessado em fevereiro de 2014.

<<http://www.intechopen.com/source/html/16645/media/image12.png>>, acessado em fevereiro de 2014.

<http://www.uotechnology.edu.iq/appsciences/material/Lecture_material/four_class/Biochemicalpdf>, acessado em fevereiro de 2014.

<<http://ortopediasp.wordpress.com/category/quadril>>, acessado em março de 2014.

<<http://www.medicalexpo.es/prod/sorin/protesis-valvula-aortica-titanio-70922-445826.html>>, acessado em março de 2014.

<<http://www.portalaction.com.br/manual-action/341-teste-de-tukey>>, acessado em março de 2015.

<<http://www.digitalsurf.com/en/formdemo.php>>, acessado em fevereiro de 2015.

PUBLICAÇÕES



Estudo da corrosão de ligas de aço inoxidável e titânio em meio contendo cloretos

DANILO FONTES FERREIRA (REDEMAT - UFOP/CETEC/UEMG) - Minas Gerais - Brasil); Rua Estorninho 56 - CEP30830-530 - Belo Horizonte - MG - Brasil - danilofontesferreira@yahoo.com.br
 VANESSA DE FREITAS CUNHA LINS (DEQ/UFMG - Minas Gerais - Brasil)
 ROSA MARIA RABELO JUNQUEIRA (ISI em Engenharia de Superfícies, Campus CETEC MG; REDEMAT - UFOP/CETEC/UEMG)

RESUMO

O presente trabalho visa comparar o comportamento de duas ligas utilizadas em implantes: aço inoxidável ASTM-F139 e titânio ASTM-F67 Gr1, frente à corrosão. Para realização desta pesquisa foi necessário desenvolver um aparato experimental capaz de impor simultaneamente um desgaste mecânico e corrosivo nas amostras testadas, para avaliação do comportamento tribocorrosivo. O meio corrosivo selecionado para a condução dos testes foi a solução de Ringer. Foram realizadas curvas de polarização potenciodinâmica para ambos os materiais. A partir destas curvas foram obtidos parâmetros eletroquímicos que permitiram a comparação dos dois materiais. Os resultados obtidos comprovaram a maior resistência à corrosão da liga de titânio. Os ensaios de tribocorrosão para a liga de titânio indicaram a influência da velocidade e da carga no fenômeno de tribocorrosão. Os resultados evidenciaram uma maior influência da velocidade no incremento da corrosão durante o desgaste tribocorrosivo, sendo necessários novos estudos a fim de confirmar tais evidências.

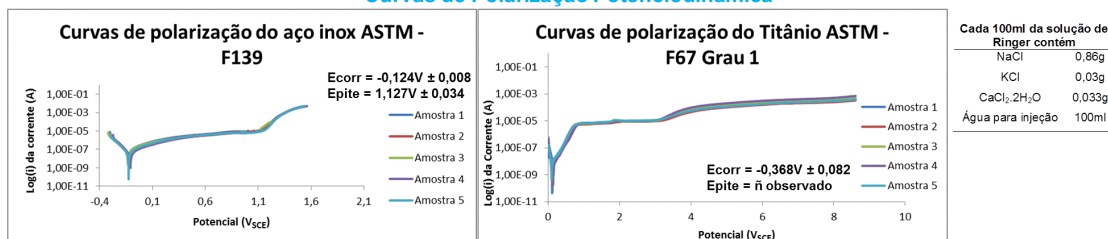
Materiais Estudados

Aço ASTM – F139			
Composição Química (%m/m)			
N = 0,072	C = 0,021	Al = 0,009	V = 0,09
Cu = 0,18	P = 0,018	Mo = 2,81	Ni = 14,7
Ti = 0,004	Nb = 0,017	Mn = 1,85	Cr = 17,48
Si = 0,44	Co = 0,20	S = 0,001	
Propriedades Mecânicas			
Alongamento (%): 13		Tração: 988Mpa	
Escoamento: 917MPa			
Metalografia			
Tamanho de grão: 10			

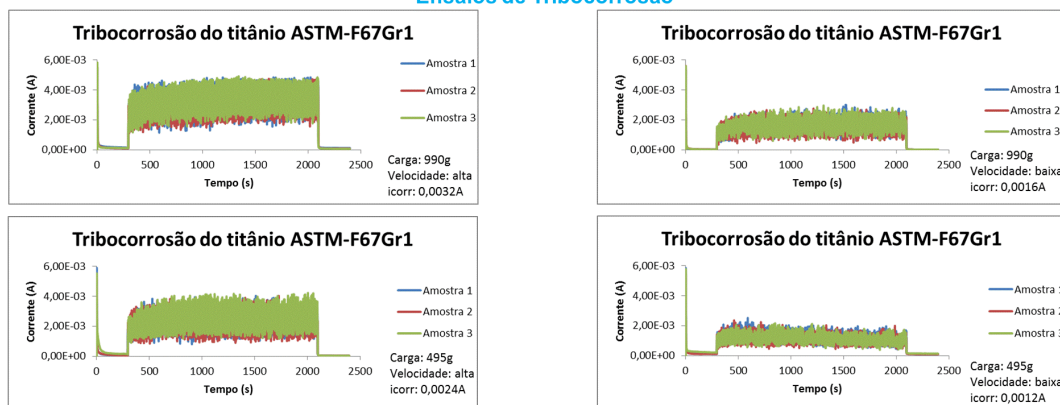
Titânio ASTM - F67Gr1			
Composição Química (%m/m)			
N = 0,002	C = 0,021	H = 0,023	Fe = 0,027
O ₂ = 0,044	Ti = saldo		
Propriedades Mecânicas			
Alongamento (%): 42		Tração: 319Mpa	
Escoamento: 205MPa			
Metalografia			
Tamanho de grão: 7			
Microestrutura: Alpha-Beta			
Alpha Case: free Alpha-Case			

RESULTADOS

Curvas de Polarização Potenciodinâmica



Ensaio de Tribocorrosão



CONCLUSÃO

O desenvolvimento desse trabalho evidenciou que o titânio ASTM-F67Gr1 apresenta uma resistência à corrosão muito superior ao aço inoxidável ASTM-F139, em condições que simulam a corrosão em meio fisiológico (solução de Ringer), fato esse comprovado pela análise das curvas de polarização. A partir dos ensaios de tribocorrosão em regime potencioestático, foi observada a influência da velocidade e da carga no fenômeno de tribocorrosão. Os resultados apresentaram uma maior influência da velocidade no incremento da corrosão durante o desgaste tribocorrosivo. O experimento projetado para a realização dos ensaios de tribocorrosão apresentou em relação às leituras de corrosão um bom desempenho, visto que os ensaios obtiveram um baixo desvio padrão em cada faixa de corrente, necessitando-se de novos trabalhos a fim de atestar sua confiabilidade, não apenas em relação às leituras de corrosão como também em relação as perdas pelo desgaste mecânico.

ESTUDO DA CORROSÃO E TRIBOCORROSÃO DO TITÂNIO ASTM-F67GR1 EM SOLUÇÃO DE RINGER*

Daniilo Fontes Ferreira¹
Vanessa de Freitas Cunha Lins²
Luciano Juliani³
Alexandre Queiroz Bracarense⁴
Rosa Maria Rabelo Junqueira⁵

Resumo

O presente trabalho estudou o comportamento de uma liga de titânio ASTM-F67Gr1 frente à corrosão e à tribocorrosão em meio fisiológico. Para a realização desta pesquisa foi desenvolvido um aparato experimental capaz de impor simultaneamente um desgaste mecânico e corrosivo às amostras testadas, visando avaliar o comportamento tribocorrosivo. O meio corrosivo selecionado foi a solução de Ringer. A partir de curvas de polarização potenciodinâmica foi possível obter os parâmetros eletroquímicos necessários à realização dos ensaios de tribocorrosão bem como comprovar a excelente resistência a corrosão do titânio na solução de Ringer. A partir dos ensaios de tribocorrosão foi constatada a influência da velocidade e da carga aplicada, no fenômeno de tribocorrosão. Os resultados evidenciaram uma maior influência da velocidade no incremento da corrosão e da carga aplicada no incremento da sinergia, durante o desgaste tribocorrosivo.

Palavras-chave: Tribocorrosão; Corrosão; Titânio; Biomateriais.

STUDY OF CORROSION AND TRIBOCORROSION OF ASTM-F67GR1 TITANIUM IN RINGER'S SOLUTION

Abstract

In this work it was studied the behavior of ASTM-F67Gr1 Titanium alloy considering the corrosion and tribocorrosion in a synthetic physiological solution. It was developed an experimental apparatus able to impose simultaneously a mechanical and corrosive wear to the tested samples in order to evaluate their tribocorrosive behavior. The corrosive medium selected was the Ringer's solution. The electrochemical parameters required to perform the tribocorrosion tests were obtained from the potentiodynamic polarization curves. From these curves it was possible to prove the excellent corrosion resistance of titanium in the Ringer solution. The influence of speed and load on tribocorrosion phenomenon was confirmed during the realization of tribocorrosion tests. The results showed a greater influence of the speed on corrosion during tribocorrosive wear and the effect of the applied load on the synergistic factor of tribocorrosive wear..

Keywords: Tribocorrosion; Corrosion; Titanium; Biomaterials.

¹ Engenheiro Metalurgista, mestrando em Engenharia de Materiais, REDEMAT-UFOP/CETEC/UEMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

² Engenheira Química, doutora, professora, Departamento de Engenharia Química, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

³ Engenheiro Mecânico, mestrando em Engenharia Mecânica, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Físico, Phd, professor, Departamento de Engenharia Mecânica, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

⁵ Engenheira Química, doutora, pesquisadora, Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Superfícies, CIT/SF - Campus CETEC/MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. I

1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais desempenham um papel cada vez mais importante na medicina, demandando um constante desenvolvimento de novos materiais e metodologias capazes de atestar a eficiência dos mesmos. No presente trabalho, avaliamos o comportamento de uma liga metálica biocompatível, o titânio ASTM-F67Gr1, frente a dois dos fenômenos que mais comprometem a integridade de implantes, a corrosão e a tribocorrosão.

1.1 O TITÂNIO COMO BIOMATERIAL

O titânio e suas ligas são empregados como materiais biomédicos e ortodônticos devido a uma série de características, entre elas: excelente biocompatibilidade, baixa densidade, boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão. São muito usados na substituição de tecidos duros, sendo empregados em articulações do quadril, articulações do joelho e placas ósseas. São também muito utilizados na odontologia como implantes dentários, coroas, pontes e próteses.

1.2 CORROSÃO EM BIOMATERIAIS

O ambiente corrosivo de fluidos corporais pode geralmente ser simulado por uma solução 0,9%NaCl contendo pequenas quantidades de outros sais inorgânicos. O meio químico do plasma sanguíneo é altamente agressivo para muitos metais e ligas, devido principalmente à presença de uma elevada concentração de íons cloreto e à sua capacidade para induzir a corrosão localizada. Outros íons também podem contribuir para o processo de corrosão, quer como aceleradores ou como inibidores. Além das espécies inorgânicas, os fluidos corporais contêm diferentes tipos de biomoléculas e células, que podem aderir à superfície do biomaterial e afetar as reações superficiais de corrosão [1].

1.3 TRIBOCORROSÃO EM BIOMATERIAIS

A importância da pesquisa sobre tribocorrosão em aplicações biomédicas está relacionada ao seu uso clínico e ao crescimento gradual dos usuários de implantes. Os estudos sobre tribocorrosão na área biomédica se mostram muito relevantes em duas grandes áreas: a ortopedia e a odontologia.

Na ortopedia, o comportamento das próteses de articulações em regime de tribocorrosão é explorado por muitos pesquisadores, visando aperfeiçoar o desempenho desses dispositivos, proporcionando uma melhor qualidade de vida aos pacientes e evitando as dispendiosas cirurgias de revisão.

As principais áreas sujeitas à tribocorrosão em uma articulação de quadril estão representadas na Figura 1.

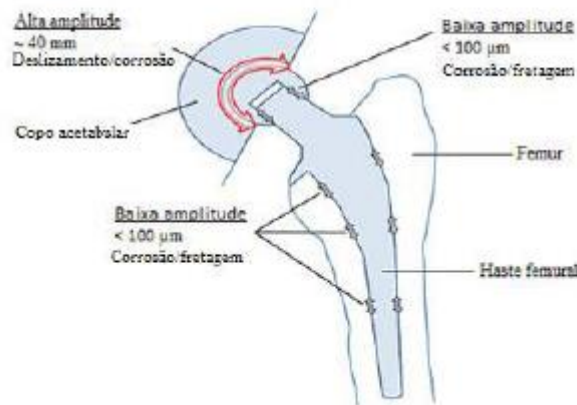


Figura 1. Locais sujeitos à tribocorrosão em uma prótese de quadril. Adaptado de [2].

Na odontologia, o próprio processo de mastigação se mostra como um ciclo de tribocorrosão, pois os dentes estão em constante fricção entre si e contra partículas de alimento na presença de um meio corrosivo, a saliva. Os possíveis focos de tribocorrosão em um implante dentário são mostrados na Figura 2.

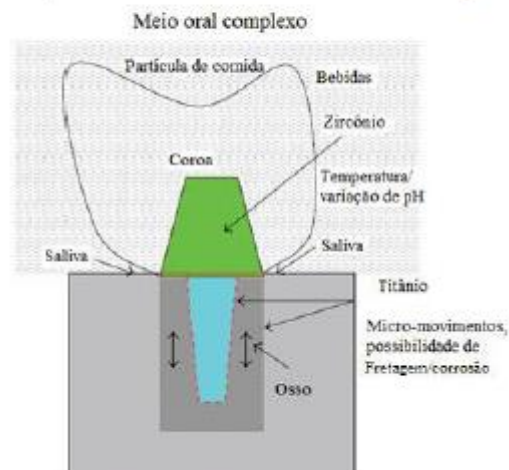


Figura 2. Áreas possivelmente afetadas pela tribocorrosão em um implante dentário (linha vermelha pontilhada). Adaptado de [3].

Estudos recentes evidenciaram a formação de uma tribocamada na superfície de todos os tipos de articulações metálicas [4][5], sendo esta camada dinâmica uma mistura de óxidos metálicos, nanocristais metálicos e matéria orgânica proveniente

dos fluidos das articulações e funcionando como um lubrificante sólido. Uma imagem desta tribocamada pode ser vista na Figura 3.

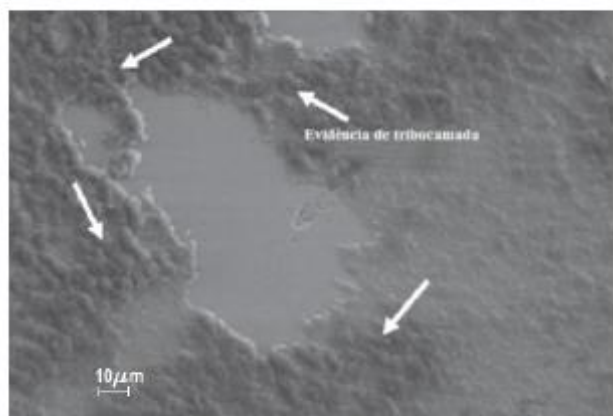


Figura 3. Micrografia eletrônica de varredura de uma superfície de implante com evidência de tribocamada. Adaptado de [6].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

O material estudado foi o titânio metálico ASTM F67 – Grau 1. Na Tabela 1 está apresentada a composição química nominal e as características mecânicas e metalográficas do material em estudo.

Tabela 1. Características químicas, mecânicas e metalográficas do titânio ASTM-F67Gr1.

Composição Química (%m/m)			
N= 0,002	C= 0,021	H= 0,023	Fe= 0,027
O ₂ = 0,044	Ti= saldo		
Propriedades Mecânicas			
Alongamento (%): 42		Tração: 319MPa	
Escoamento: 205MPa			
Metalografia			
Tamanho de grão: 7			
Microestrutura: Alpha-Beta			
Alpha Case: free Alpha-Case			

O titânio foi fornecido na forma de chapa de 2,00mm de espessura, laminado a frio e recozido. Foram confeccionadas amostras com as dimensões 13x13mm (testes eletroquímicos) e 20x5mm (testes de tribocorrosão), sendo estas embutidas a frio para utilização nos testes de tribocorrosão e parcialmente recobertas com cera para realização dos ensaios eletroquímicos. As amostras receberam um acabamento com lixa 1200 *mesh*.

O eletrólito utilizado foi a solução de Ringer e sua composição química está apresentada na Tabela 2. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de

* Contribuição técnica ao 70º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 15º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

três eletrodos, sendo um eletrodo de calomelano como referência, um contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho sendo as chapas de titânio.

Tabela 2. Composição química da solução de Ringer.

Cada 100ml da solução contém	
Cloreto de sódio – NaCl	0,86g
Cloreto de potássio – KCl	0,03g
Cloreto de cálcio – CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,033g
Água para injeção q.s.p.	100ml

2.2 MÉTODOS

O comportamento eletroquímico das amostras foi avaliado a partir de ensaios de polarização potenciodinâmica, em cinco repetições. A velocidade de varredura adotada para os ensaios foi de 1mV/s.

Visando avaliar o efeito da tribocorrosão no titânio foi selecionado o teste de desgaste com potencial controlado [7]. Nesse ensaio, o material é submetido a ensaios de desgaste em potenciais catódicos e anódicos, sob as mesmas condições de desgaste (velocidade, carga e tempo), a fim de diferenciarmos o desgaste tribocorrosivo em três componentes: desgaste mecânico, desgaste corrosivo e desgaste devido à sinergia existente entre o desgaste mecânico e corrosivo, como explicitado na Figura 4. Os ensaios de tribocorrosão também foram realizados com cinco repetições.

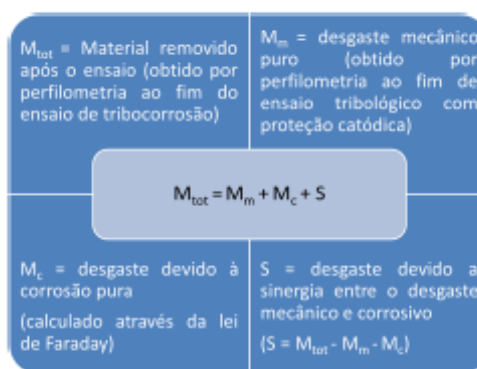


Figura 4. Cálculo da sinergia durante o desgaste tribocorrosivo.

O potenciostato utilizado nos testes eletroquímicos e de tribocorrosão foi o Autolab PGSTAT302N. O aplicativo dedicado ao sistema é o NOVA 1.8, utilizado para obtenção e processamento dos dados.

Para a realização dos testes de tribocorrosão foi projetado um sistema constituído de um dispositivo de desgaste linear bi-direcional (recíproco) e um pequeno tanque de nylon que se destina a armazenar o eletrólito e fixar a amostra (porta-amostras).

* Contribuição técnica ao 70º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 15º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Desta maneira, ao mergulharmos no eletrólito os eletrodos de referência e o contra eletrodo, teremos a formação da célula eletroquímica. A Figura 5 ilustra o porta-amostras.

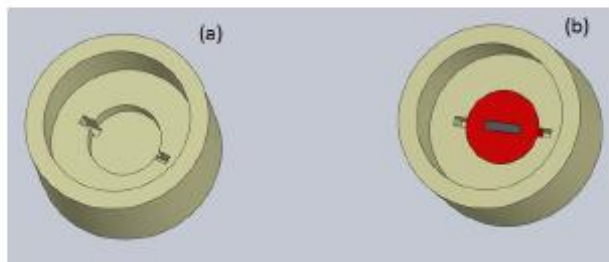


Figura 5. Porta-amostras para reações eletroquímicas. (a) porta-amostras vazio; (b) porta-amostras com amostra inserida para efetuação dos testes.

Neste dispositivo, o contato tribológico é realizado a partir de uma esfera de nitreto de silício (Si_3N_4) de 6mm de diâmetro, gerando uma trilha de desgaste com 10mm de comprimento. Nas Figuras 6 e 7 estão representados detalhes do projeto do equipamento de desgaste.

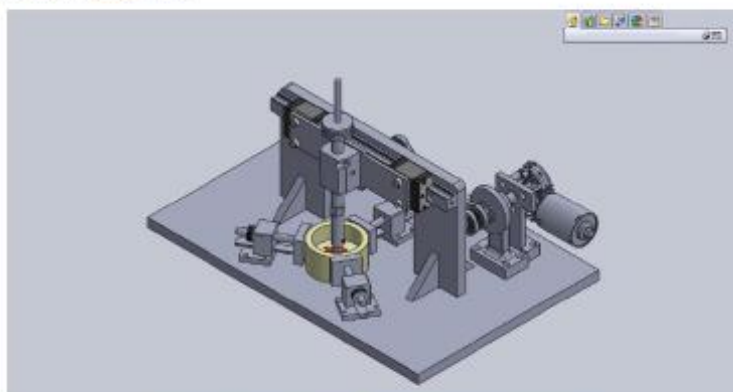


Figura 6. Visão geral do dispositivo de desgaste.

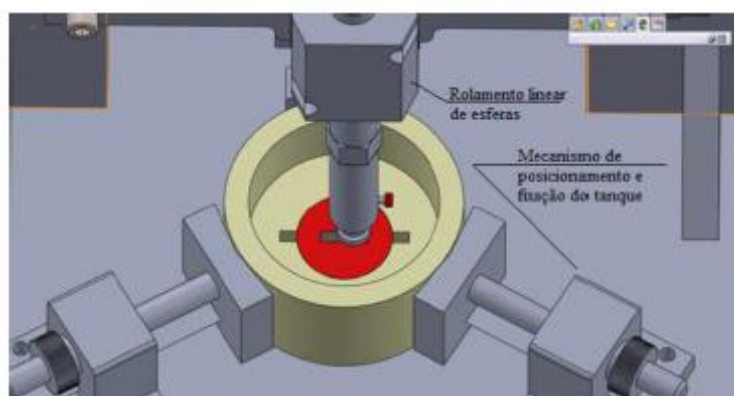


Figura 7. Detalhe do sistema tanque de reações/penetrador.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

As curvas de polarização potenciodinâmica do titânio apresentadas na Figura 8 confirmaram sua excelente resistência à corrosão em meio fisiológico, não sendo observada a formação de pites diante das condições testadas. Através das curvas foi obtido um valor de potencial de corrosão igual a $-0,368 \pm 0,082 V_{SCE}$ e uma faixa de potencial entre $0,344 V_{SCE}$ e $2,932 V_{SCE}$, onde o material se encontra passivado. A partir de $2,932 V_{SCE}$, observa-se um aumento nos valores de corrente, porém tal aumento não foi suficiente para provocar o surgimento de pites, resultado que concorda com o observado em vários outros trabalhos [8][9].

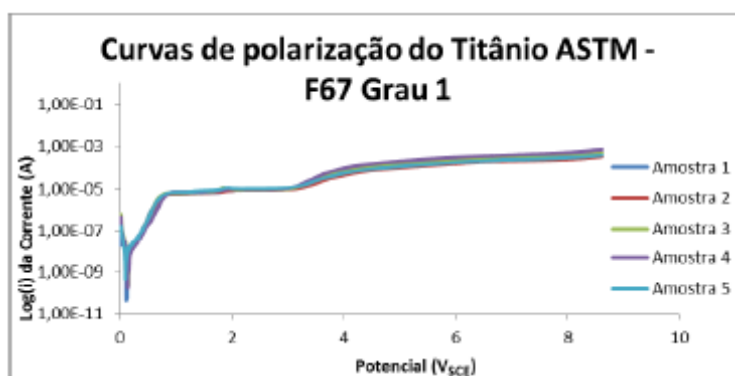


Figura 8. Curvas de polarização potenciodinâmica do titânio.

3.2 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

Na Figura 9 são apresentados alguns gráficos representativos dos testes de desgaste com potencial controlado nas quatro condições testadas. A partir da análise desses gráficos, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores obtidos a partir dos ensaios de desgaste sob potencial controlado.

Condição	Regime	Velocidade (mm/s)	Carga (g)	Volume Desgastado (mm ³)	Área Desgastada, A _w (cm ²)	Corrente de Desgaste, I _w (mA)	Corrente de Passivação, I _p (mA)
1	Anódico	9,3	495	0,32±0,06	12,9±0,9	1,11±0,15	0,064±0,020
	Catódico			0,17±0,03	11,4±1,1	0,05±0,04	-
2	Anódico	23,3	495	0,59±0,16	15,4±1,4	1,93±0,38	0,143±0,137
	Catódico			0,36±0,02	15,1±0,6	0,08±0,03	-
3	Anódico	9,3	990	0,50±0,03	14,9±0,8	1,44±0,15	0,093±0,056
	Catódico			0,21±0,02	11,4±1,1	0,06±0,02	-
4	Anódico	23,3	990	3,58±1,62	17,5±1,1	2,65±0,36	0,120±0,075
	Catódico			0,47±0,08	15,3±1,3	0,14±0,03	-

* Contribuição técnica ao 70º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 15º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABMWeek, realizada de 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

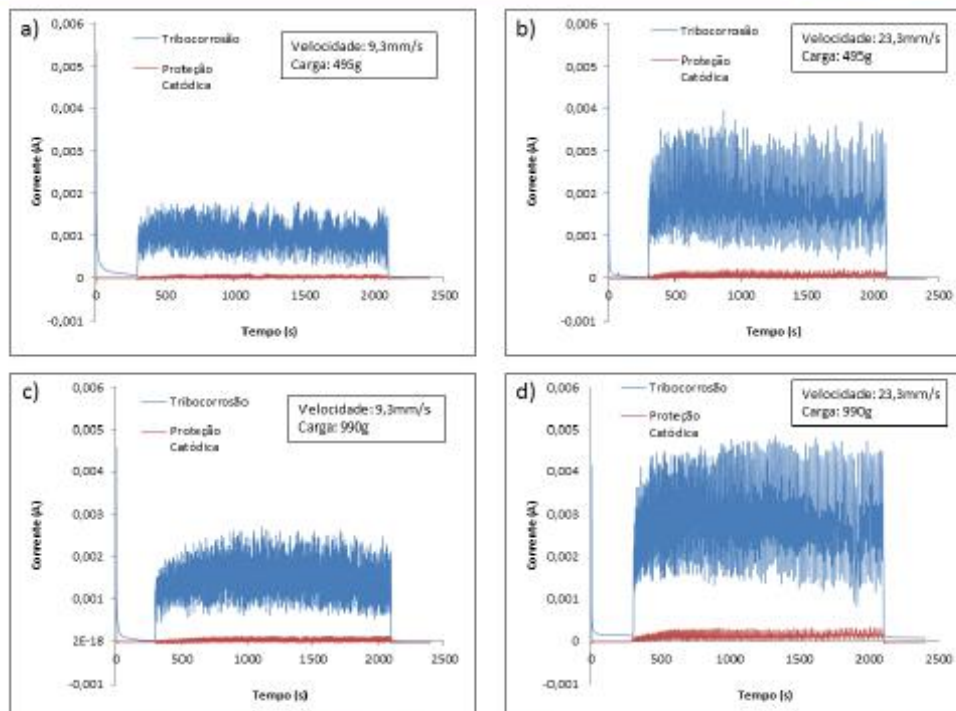


Figura 9. Ensaios potencioestáticos em regime de tribocorrosão e com proteção catódica. Em regime de tribocorrosão o potencial foi de $2,3V_{SCE}$ e para a proteção catódica foi utilizado o potencial de $-0,86V_{SCE}$. a) Condição 1, b) Condição 2, c) Condição 3 e d) Condição 4.

A partir da análise dos parâmetros listados na Tabela 3, observa-se um incremento expressivo no desgaste quando comparados os volumes de material desgastado em regime de tribocorrosão frente aos valores encontrados quando o desgaste ocorre em potencial catódico (desgaste puramente mecânico) [10][11][12]. Também se observa que a corrente de corrosão durante o desgaste aumenta juntamente com o incremento da velocidade do penetrador e da carga aplicada sob o mesmo, apresentando os maiores valores nas condições 4 e 3, respectivamente (condições de maior velocidade) [10][13]. Partindo dos valores da Tabela 3, foram calculadas as diferentes parcelas do desgaste tribocorrosivo e seus resultados encontram-se na Tabela 4 e na Figura 10.

Tabela 4. Valores de material removido durante os testes de tribocorrosão.

Condição	M_{ca} (kg)	M_{cc} (kg)	M_c (kg)	S (kg)
1	1,46E-06	7,74E-07	1,13E-07	5,69E-07
2	2,88E-06	1,84E-06	1,93E-07	8,53E-07
3	2,28E-06	9,56E-07	1,16E-07	1,20E-06
4	1,83E-05	2,14E-06	1,53E-07	1,40E-05

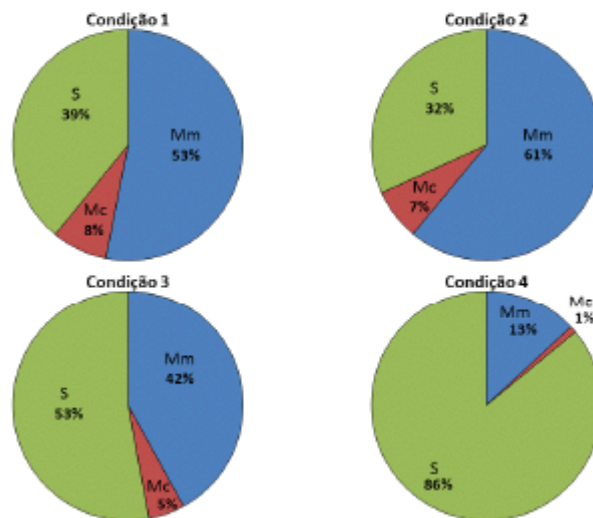


Figura 10. Análises do desgaste tribocorrosivo nas quatro condições testadas.

Pela análise da Tabela 4 e da Figura 10, indica que os maiores desgastes foram encontrados nas condições 4 e 2, respectivamente. Tal resultado evidencia a importância da velocidade de desgaste, já que essas condições foram submetidas às maiores velocidades de desgaste e a condição 2 apresentou um maior desgaste em relação à condição 3, sendo sujeita a uma carga muito menor e uma velocidade muito maior em relação àquelas encontradas na condição 3. Em contrapartida, a sinergia no processo tribocorrosivo parece sofrer maior influência da carga aplicada, visto que para as condições 1 e 2 (carga baixa) a sinergia foi mais baixa e não variou muito, mesmo sofrendo grande variação na velocidade. Já nas condições 3 e 4 a sinergia apresentou valores consideravelmente maiores, principalmente quando sob condições extremas (carga e velocidade altas), onde se mostrou responsável por 86% do desgaste total, comprovando a importância de tal fenômeno na análise do desgaste de materiais sujeitos à corrosão e desgaste mecânico simultâneos [13][14].

4 CONCLUSÃO

O aparato experimental desenvolvido se mostrou totalmente adequado para a execução de ensaios de tribocorrosão. A partir das curvas de polarização potenciodinâmica foi confirmada a excelente resistência à corrosão do titânio em meio fisiológico. Finalmente, com os ensaios de tribocorrosão foi confirmada a importância da sinergia entre a corrosão e o desgaste mecânico na composição do desgaste de materiais em regime de tribocorrosão. Também foi constatada a influência da velocidade de desgaste e da carga aplicada no desenvolvimento do desgaste tribocorrosivo.

AGRADECIMENTOS

A FAPEMIG pela bolsa de mestrado concedida e ao Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Superfícies do CIT – SENAI/MG pela disponibilização da infraestrutura laboratorial e apoio financeiro para realização do trabalho experimental.

* Contribuição técnica ao 70º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 15º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABMWeek, realizada de 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

REFERÊNCIAS

- [1] VIRTANEN, S.; MILOSEV, I.; GOMEZ-BARRENA, E.; TREBS, R.; SALO, J.; KONTTINEN, Y.T. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. *Acta Biomaterialia*, v.4, p.468-476, 2008.
- [2] DIOMIDIS, N.; MISCHLER, S.; MORE, N.S.; MANISH, R. Tribo-electrochemical Characterization of Metallic Biomaterials for Total Joint Replacement. *Acta Biomaterialia*, v.8, p.852-859, 2012.
- [3] MATHEW, M.T.; SRINIVASA PAI, P.; POURZAL, R.; FISHER, A.; WIMMER, M.A. Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status. *Advances in Tribology*, p.1-12, 2009.
- [4] WIMMER, M.A.; FISHER, A.; BUSH, R.; SPRECHER, C.M.; HAUERT, R.; JACOBS, J.J. Wear Mechanisms in Metal-on-Metal Bearings: the Importance of Tribochemical Reaction Layers. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 28(4), p.436-443, 2010.
- [5] WIMMER, M.A.; SPRECHER, C.; HAUERT, R.; TAGER, G.; FISHER, A. Tribochemical Reaction on Metal-on-Metal Hip Joint Bearings-a Comparison Between in-vitro and in-vivo Results. *Wear*, v. 255(7-12), p.1007-1014, 2003.
- [6] MATHEW, M.T.; UTH, T.; HALLAB, N.J.; POURZAL, R.; FISHER, A.; WIMMER, M.A. Construction of a Tribocorrosion Test Apparatus for the Hip Joint: Validation, Test Methodology and Analysis. *Wear*, v. 271, p.2651-2659, 2011.
- [7] AZZI, M. Tribocorrosion Test Protocols for Sliding Contacts. In: *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*. LANDOLT, D.; MISCHLER, S. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, p. 222-238, 2011.
- [8] ISHII, M.; ODA, T.; KANEKO, M. Titanium and Its Alloys As Key Materials for Corrosion Protection Engineering. NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT No. 87 JANUARY 2003.
- [9] WANG, K.; The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering*, A213, p.134-137, 1996.
- [10] MANHABOSCO, Taise Matte. Tribocorrosão da Liga Ti6Al4V, Liga Nitretada, Ti6Al4V Revestida por Filmes Diamond-LikeCarbon (DLC) e Obtenção Eletroquímica de Filmes DLC. 2009. 125 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - UFRGS, 2009.
- [11] GIL, R.A.; MUÑOZ, A.I. Influence of the sliding velocity and the applied potential on the corrosion and wear behavior of HC CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v.4, p.2090-2102, 2011.
- [12] YAN, YU. Corrosion and Tribo-corrosion behavior of metallic orthopaedic implant materials. 2006. 255 folhas. Tese (Doctor of Philosophy) - The University of Leeds School of Mechanical Engineering, 2006.
- [13] JANG, K-I.; NAM, E.; LEE, C-Y.; SEOK, J.; MIN, B-K. Mechanism of synergetic material removal by electrochemomechanical magnetorheological polishing. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, v.70, p.88-92, 2013.
- [14] MATHEW, M.T.; UTH, T.; HALLAB, N.J.; POURZAL, R.; FISCHER, A.; JACOBS, J.J.; WIMMER, M.A. About the Synergism of Wear and Corrosion in Metal-on-Metal (MoM) Joints. Poster No. 2263 • 56th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society.