

POTENCIAL DE PITE DE FILMES FINOS DE Ti, Zr E Ti-30Zr APLICADOS SOBRE O AÇO UNS S30400 POR MAGNETRON SPUTTETING DC NÃO REATIVO¹

Alexander Ruder²
 José Wilmar Calderón Hernández³
 Neusa Alonso-Falleiros⁴
 Federico Sequeda⁵

Resumo

Filmes finos de Ti, Zr e liga Ti-Zr foram depositados sobre a superfície de aço UNS S30400 pela técnica PVD – *DC Magnetron Sputtering Não Reativo*, em atmosfera de argônio, a partir de Ti e Zr puros (99,99%) e de liga Ti-30Zr. Estes materiais foram submetidos a ensaios de polarização potenciodinâmica em soluções fisiológicas (3,5% em massa NaCl e solução de Hank – simulação sanguínea), a 37°C, com o objetivo de se obter os potenciais de pite. Após ensaio de polarização os materiais foram examinados em Microscópio Óptico (MO) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para exame da morfologia de corrosão. Os resultados obtidos indicaram que os filmes finos aplicados sobre o aço UNS S30400 originam superfícies mais resistentes à corrosão por pite em meios fisiológicos.

Palavras-chave: Biomateriais; Filmes finos; Corrosão; Potencial de pite.

PITTING POTENTIAL OF Ti, Zr AND Ti-30Zr ALLOYS THIN FILMS APPLIED ON UNS S30400 BY NO-REACTIVE DC MAGNETRON SPUTTERING

Abstract

Titanium, zirconium and Ti-Zr alloys thin films, have been deposited on UNS S30400 stainless steel substrates by PVD – No Reactive Magnetron Sputtering DC in argon gas work, using a Ti (99,99%), Zr (99,99%) and Ti-30Zr target. Analyzed potentiodynamic curves in two physiological electrochemical solutions (3,5%NaCl y Hank –blood simulated), using electrode saturated of Hg / KCl and temperature of 37°C, obtained potential of corrosion and pitting. Morphological analysis was performed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Optical Microscopy (MO). The results indicate that thin films applied on steel UNS S30400 originated surfaces more resistant to corrosion.

Key words: Biomaterials; Thin films; Corrosion; Pitting potential.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Ph.D - Ingeniería de Materiales. Universidad del Valle, Cali – Colombia.

³ Aluno de Pós-Graduação do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

⁴ Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

⁵ Ph.D - Ciencia de Materiales. Universidad del Valle, Cali – Colombia.

1 INTRODUÇÃO

Quando se deseja modificar a superfície (engenharia de superfícies) de um substrato de aplicação biomédica, devem ser levadas em conta as propriedades físicas do material base, para que o processo PVD – Sputtering seja altamente reproduzível e as propriedades superficiais do recobrimento sejam as desejadas para a aplicação biológica requerida. Propriedades como rugosidade, desgaste, dureza, módulo de elasticidade, resistência à corrosão e biocompatibilidade, são essenciais para a produção de filmes finos como sistemas de proteção de substratos biocompatíveis. Assim, existem vários materiais que atendem tais requisitos de propriedades tribológicas ou mecânicas, de tal forma que integralmente se obtenha resposta positiva entre o material de implante e o tecido que o alojará; alguns dos filmes finos protetores estão entre os metais de transição e suas ligas, tais como: Ti, Zr e Ti-30Zr. O Ti é o metal indicado nestes casos, devido a suas propriedades de resistência mecânica e anticorrosivas, que através da formação de seus compostos com oxigênio na superfície, impedem sua degradação por ambientes químicos e biológicos.⁽¹⁾ Entre os materiais de aplicação biomédica (biomateriais) encontram-se aqueles que utilizam o titânio puro ou em ligas para diversos tipos de implantes, especialmente dentários e correções de quadril.⁽²⁾ Sendo o Ti um metal de transição que apresenta a camada eletrônica d incompleta, podem-se formar diferentes classes de compostos em estado sólido, utilizando-se elementos substitucionais. O Ti é o único metal leve que apresenta dimorfismo: no estado puro, apresenta estrutura hexagonal (fase α); acima de 882°C ocorre uma transformação alotrópica para estrutura cúbica de corpo centrado (fase β);⁽³⁾ o Ti possui forte afinidade com o nitrogênio, formando cerâmicas avançadas [1]; o Ti também forma ligas com metais de seu próprio grupo, como o zircônio (Zr). Há estudos sobre o sinergismo entre Ti e Zr, em aplicações estruturais no setor nuclear e de engenharia química. As propriedades químicas, mecânicas e eletrônicas de ambos os elementos são similares, uma vez que pertencem ao mesmo grupo (IV) e possuem raios atômicos próximos [Ti (1,47Å), Zr (1,62Å)]. O sistema Ti-Zr é uma solução sólida em altas e baixas temperaturas que apresentam as fases β e α respectivamente.⁽⁴⁾ As aplicações de materiais com base em Ti tem tido aceitação nos últimos anos devido a relação existente entre as propriedades: resistência mecânica/densidade. No entanto, os problemas com custos são um desafio para a ciência e engenharia de materiais, que tentam desenvolver novas ligas e tratamentos de superfície, objetivando novas competências e funcionalidades em biomateriais. Atualmente, há muitas ligas a base de Ti, que se aplicam como biomateriais, como a liga Ti-6Al-4V, que é comercialmente utilizada em implantes ortopédicos (placas, parafusos e pregos), no entanto, há especulações sobre os possíveis problemas de longo prazo para a saúde, conforme prevê o pesquisador Hsueh-Chuan Hsu, quando ocorre a liberação de vanádio (V), que é tóxico;⁽⁵⁾ esta liga ainda é uma opção de biomaterial, juntamente com as ligas Ti-6Al-7Nb, já que possuem resistência à corrosão e biocompatibilidade a médio prazo.⁽⁶⁾ Quando o comportamento dos elementos de uma liga é biologicamente aceitável, podemos discernir seu estado de biocompatibilidade; materiais do tipo Ti-13Nb-13Zr, Ti-15Mo-5Zr-3Al e Ti-Nb-Ta-Zr são compostos por elementos não citotóxicos, devido ao fato de não haver a liberação de íons induzida por fenômenos de corrosão no corpo humano.⁽⁶⁾ Para a diminuição de custos, é comum encontrar-se ligas de Ti com alguma concentração de ferro (Fe): Ti-Fe-Cr, Ti-Fe-Mo-Al e Ti-Fe-V-Al, com significativo campo de aplicação médica, como foi estudado por Rajarshi Banerjee Ph.D do *Department of*

Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Columbus – USA,⁽⁷⁾ onde se mostra o ganho em resistência mecânica destas ligas em aplicações ortopédicas. No presente trabalho, avalia-se a resistência à corrosão por pite de superfícies de aço UNS S30400 recobertas com filmes finos de Ti, Zr e liga Ti-30Zr, produzidos por Magnetron Sputtering Não Reativo, que são utilizados como biomateriais, uma vez que tanto o Ti quanto o Zr e suas ligas são biomateriais metálicos bioativos, que formam a camada de apatita na superfície do osso, permitindo o vínculo com o tecido.⁽⁸⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma barra (12,75 mm de diâmetro) de aço UNS S30400 comercial, seccionada em cilindros de 4 mm de espessura, cuja superfície foi polida, utilizando-se papel abrasivo de carbetto de silício de granulometria entre 700 a 2.500, para proporcionar um acabamento superficial tipo espelho. Antes da introdução no reator evaporador PVD – Sputtering, as amostras foram lavadas em banho ultra-sônico com acetona, por 15 minutos, eliminando graxas e pós de contaminação do manuseio. A produção dos recobrimentos de Ti, Zr e Ti-30Zr, foi realizada utilizando-se a técnica de PVD – *Magnetron Sputtering* DC Não Reativo (Sistema Magnetron Sputtering PVD (AJA ATC1500) International). A síntese dos diferentes filmes protetores sobre o substrato de aço UNS S30400, utilizaram Ti e Zr com 99,99% de pureza e uma liga Ti-30Zr. Para todos os recobrimentos depositados, foram fixadas no processo: temperatura de 24°C, voltagem de polarização: -100V, pressão: $5,1 \times 10^{-6}$ mtorr, distância 10cm. Os demais parâmetros de processo para a preparação dos recobrimentos estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de síntese dos materiais dos filmes finos de Ti, Ar e Ti-30Zr

Precursores do filmes finos	Pressão de trabalho (mtorr)	Fluxo de Argônio (s.c.c.m)*	Potência do precursor e filmes finos (W)
Ti (99,99%)	3	10	100
Zr (99,99%)	3	10	90
TiZr (70/30)	3	10	80

*s.c.c.m.: unidade de fluxo

Estes materiais foram submetidos a ensaios de corrosão por pite, através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica, utilizando-se um Potenciostato - Galvanostato Modelo 273A da EG&E Princeton Applied Research. Foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo. A polarização era iniciada após 300 segundos de imersão no eletrólito e a velocidade de varredura do potencial foi de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, iniciando-se com uma polarização catódica de 250 mV, com término ao ser atingida a densidade de corrente de $10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Foram utilizados como eletrólitos a solução 3,5% em massa de NaCl e a solução de Hank (composição química na Tabela 2). Foram levantadas três curvas para cada condição que permitiram o cálculo do valor médio do potencial de pite e potencial de corrosão; o desvio-padrão não foi determinado devido ao baixo número de repetições. Cada amostra só pode ser ensaiada uma vez. Como a confecção de amostras recobertas pelo processo PVD envolve custos relativamente elevados, dispunha-se de apenas três amostras para cada condição, o que originou apenas três repetições dos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Tabela 2 - Composição química da solução de Hank

Substância	Concentração (g.L ⁻¹)
NaCl	8
KCl	0,4
NaHCO ₃	0,35
C ₆ H ₁₂ O ₆	1
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	0,25
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,19
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,06
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,06

Observa-se que os eletrólitos de salmoura (3,5% NaCl) e a simulação do fluido sanguíneo (solução de Hank) são soluções fisiológicas artificiais ricas em cloreto. A solução salina balanceada de Hank é um meio de cultivo padronizado utilizado na investigação biomédica para a conservação celular. Não é tóxica, tem pH balanceado e sua osmolaridade é de 320mOsm.Kg⁻¹. Estes experimentos se realizaram a temperatura corporal humana (37°C), usando-se banho-maria durante o processo. As superfícies antes dos ensaios de polarização foram examinadas através de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6460 series). Após os ensaios de polarização, as morfologias de ataque corrosivo foram examinadas por MO.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Exames em MEV Antes da Polarização Potenciodinâmica

A Figura 1 apresenta o aspecto da superfície do aço UNS S30400 sem recobrimento (Figura 1a), onde se observa a condição obtida com papel abrasivo de SiC (#2500)⁽⁹⁾ e as superfícies com recobrimentos de Ti, Zr e Ti-30Zr, antes dos ensaios de corrosão. Nas Figuras 1b, 1c e 1d observam-se os recobrimentos sintetizados por DC Sputtering Não Reativo, sobre a face da amostra de aço, mostrando o aspecto liso, devido ao método de síntese, no qual se geram materiais do tipo filmes finos, de elevada densidade, induzidos pelo movimento dos átomos adsorvidos, elevando a probabilidade de nucleação, coalescência e crescimento de ilhas, obtendo-se superfícies uniformes.⁽¹⁰⁾ Notam-se, ainda, poucas imperfeições superficiais dispersas nos recobrimentos.

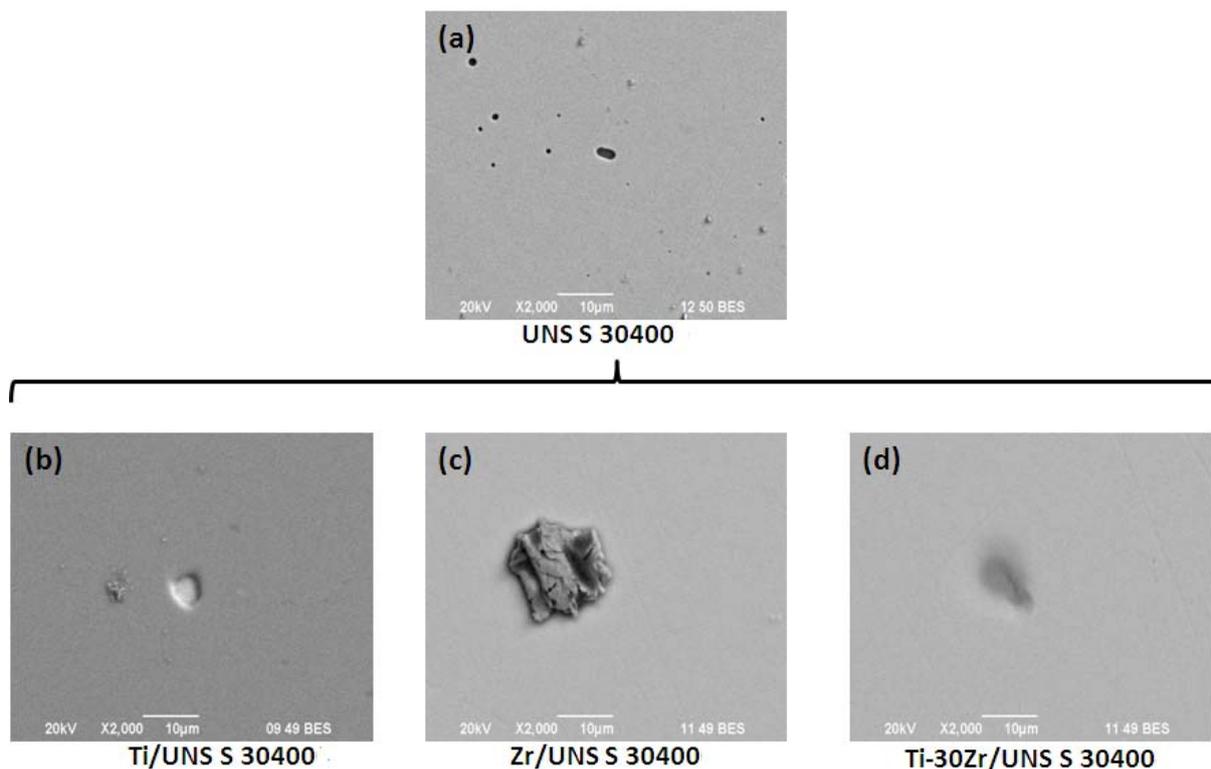


Figura 1 – Imagens de elétrons retroespalhados mostrando a morfologia superficial antes do ensaio eletroquímico (a) Substrato UNS S30400 com acabamento de lixa #2500, (b) revestimento de Ti, (c) revestimento de Zr e (d) revestimento de Ti-30Zr.

3.1.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica e Morfologia de Corrosão

Usando curvas de polarização potenciodinâmica foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}) e o potencial de pite (E_p) dos materiais nos eletrólitos de 3,5%NaCl e solução de Hank. A Figura 2 apresenta o resultado para o aço UNS S30400 sem revestimento, com acabamento obtido por papel abrasivo de SiC (#2500). Nota-se, para os dois eletrólitos, a presença de região passiva, relativamente estável, e a definição do E_p . Em 3,5%NaCl, o valor de E_p foi bem definido, enquanto que em solução de Hank foi observado um primeiro aumento da densidade de corrente e, apenas em potenciais mais elevados, ocorreu o crescimento estável de pite. Estes sistemas também foram discutidos por outros autores.^(11,12) As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas de polarização obtidas para o aço UNS S30400 recoberto por filmes finos de Ti, Zr e Ti-30Zr, em eletrólitos de 3,5%NaCl e solução de Hank, respectivamente.

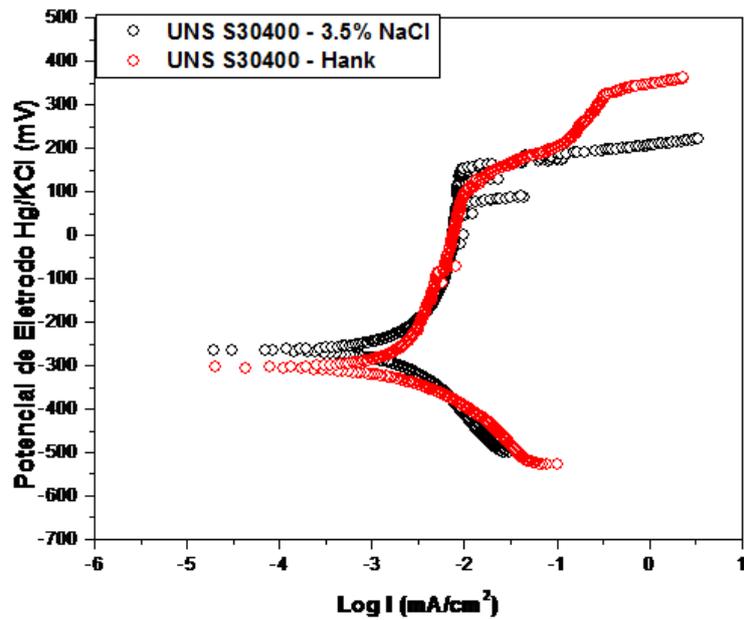


Figura 2 - Curvas de polarização potenciodinâmica do aço UNS S30400 nos eletrólitos de 3,5%NaCl e solução de Hank.

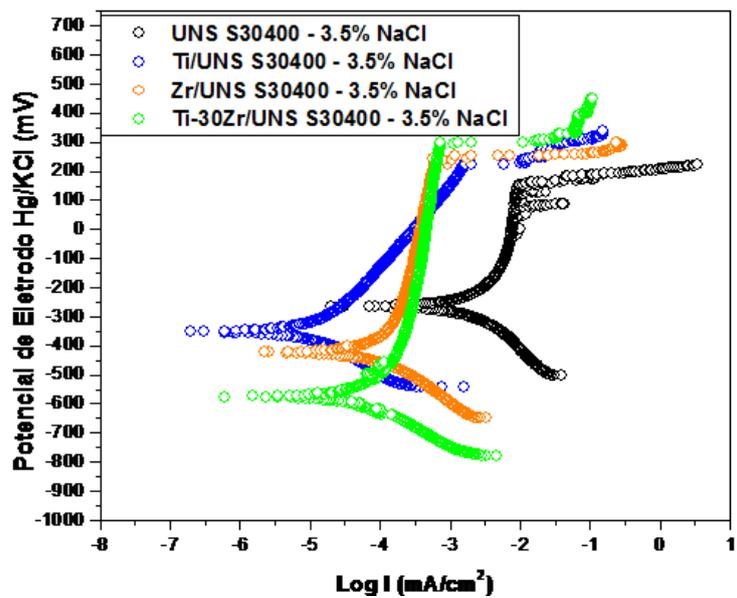


Figura 3 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos recobrimentos de Ti, Zr e Ti-30Zr sintetizados por Magnetron Sputtering sobre substrato de UNS S30400 em 3,5%NaCl.

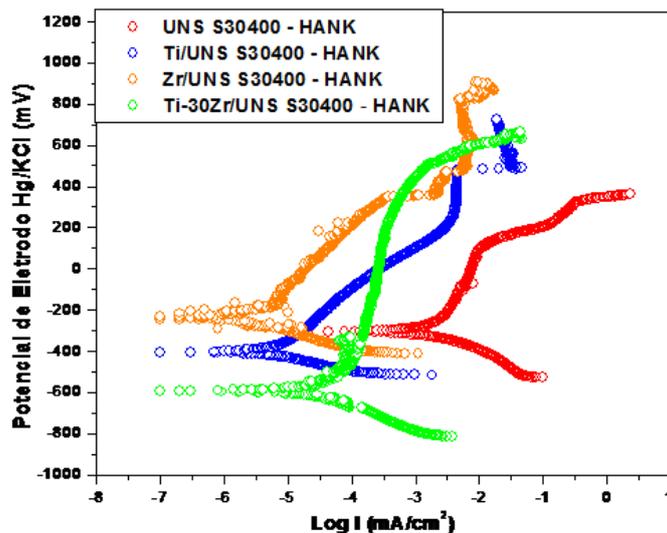


Figura 4 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos recobrimentos de Ti, Zr e Ti-30Zr sintetizados por Magnetron Sputtering sobre substrato de UNS S30400 em solução de Hank.

Em primeiro lugar, as Figuras 3 e 4 mostram que os filmes finos diminuíram a densidade de corrente passiva e aumentaram o E_p em todos os casos, comparativamente ao aço UNS S30400 sem revestimento. Esses resultados estão relacionados com as características das superfícies dos filmes finos, as quais são mais densas e com menos imperfeições, devido ao processo de síntese da *Deposição Física em Fase Vapor Assistida por Plasma (PAPVD)*,⁽¹³⁾ conforme comprovado pelos exames em MEV (Figura 1). Além disso, a homogeneidade dos filmes finos aliada à forte reatividade dos elementos Ti e Zr, no que se refere à formação de óxidos passivadores, dos tipos Ti-O, Zr-O e Ti-Zr-O, aumentaram a resistência à corrosão por pite, verificada através dos elevados valores obtidos para E_p , comparativamente ao aço UNS S30400 sem revestimento, nos dois eletrólitos estudados. Já os valores de E_{corr} , de modo geral, foram mais baixos do que o obtido para o aço sem revestimento; novamente, isto se explica pela reatividade os elementos Ti e Zr: por serem mais reativos do que o sistema Fe-Cr-Ni do aço UNS S30400, os potenciais de corrosão são mais baixos, no entanto, o produto dessa reatividade são películas passivas mais protetoras e resistentes à corrosão por pite. Os valores médios obtidos para E_{corr} e E_p estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores médios de potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_p) para o aço UNS S30400 e recobertos por filmes finos em 3,5%NaCl e solução de Hank

(mV,ECS)	3,5%NaCl				Solução de Hank			
	UNS S30400	Ti	Zr	Ti-30Zr	UNS S30400	Ti	Zr	Ti-30Zr
E_{corr}	-265	-354	-422	-577	-305	-403	-235	-591
E_p	156	255	239	299	132	482	347	465

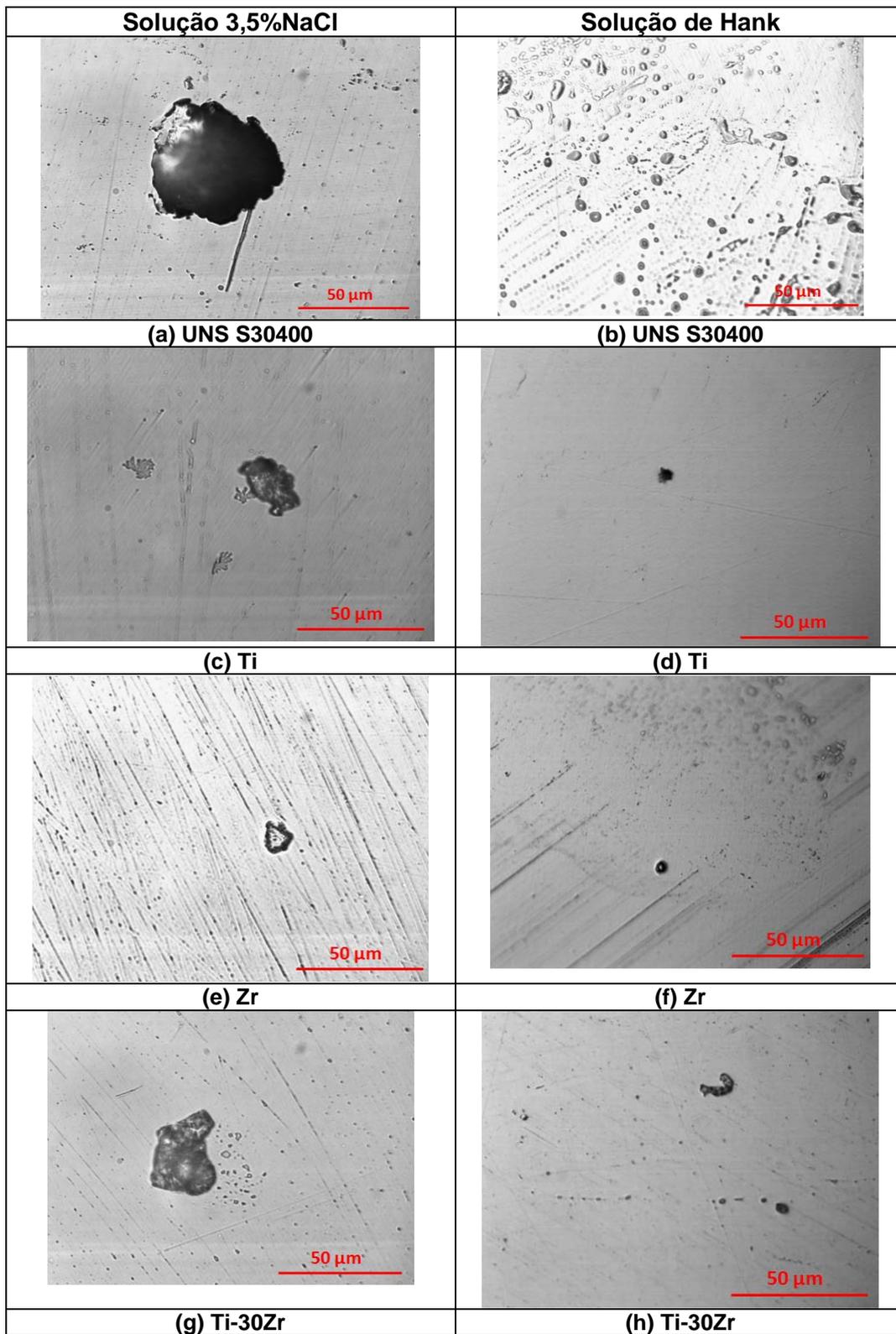


Figura 5 - MO das superfícies do aço UNS S30400 sem e com recobrimentos de filmes finos de Ti, Zr e Ti-30Zr após polarização em 3,5%NaCl e em solução de Hank. Aumento: 500x.

Através da Tabela 3 mostra-se também que o eletrólito de 3,5% NaCl é mais agressivo do que a solução de Hank, a qual apresentou os maiores valores de E_p . Isso se explica pelo menor teor de cloreto da solução de Hank (8 g.L^{-1}); o eletrólito de 3,5% NaCl contém 35 g.L^{-1} . Diferentemente, para o aço UNS S30400 sem



recobrimento, a solução de Hank apresentou menor Ep do que no eletrólito de 3,5% NaCl. Deve-se mencionar aqui que, neste caso, o valor de Ep foi lido para o primeiro aumento da densidade de corrente a partir do trecho passivo. Conforme mencionado anteriormente, examinando-se a figura 4, nota-se que esse sistema apresenta dois potenciais com aumento significativo da densidade de corrente. Resolveu-se adotar o menor potencial para Ep, evitando-se super-dimensionar sua resistência à corrosão.

A Figura 5 apresenta o aspecto das superfícies após polarização potenciodinâmica em 3,5% NaCl e solução de Hank. Nota-se que ocorreram pites nessas superfícies, explicados pela ruptura da película passiva pelos íons agressivos, propagando-se, em alguns casos, até o substrato. O crescimento da corrosão localizada origina pares galvânicos que podem levar à diminuição da aderência dos recobrimentos.⁽¹⁴⁾ Utilizando-se microscopia óptica, pode-se observar claramente a diminuição do tamanho dos pites quando foram aplicados os filmes finos sobre o aço UNS S30400. O tamanho dos pites variou na proporção direta da quantidade de cloreto no eletrólito, ou seja, para 3,5%NaCl os pites foram maiores. Os exames da morfologia de corrosão mostraram que os maiores pites – considerando-se abertura e profundidade – ocorreram para o aço UNS S30400 sem recobrimento em 3,5%NaCl.

4 CONCLUSÕES

Os maiores potenciais de pite foram obtidos para o aço UNS S30400 recobertos com os filmes finos em solução de Hank, comparativamente ao eletrólito de 3,5% NaCl, indicando o efeito deletério do maior teor de cloreto nesse meio. A aplicação de filmes finos de Ti, Zr e Ti-30Zr sobre o aço UNS S30400 aumentou o potencial de pite e diminuiu a densidade de corrente passiva, indicando que tais recobrimentos aumentam a resistência à corrosão por pite em meios fisiológicos.

Agradecimentos

À Colciencias pelo apoio financeiro concedido para a realização do estágio de doutorado de Alexander Ruden, na Universidade de São Paulo - Brasil, no Laboratório de Processos Eletroquímicos – LPE/PMT.

REFERÊNCIAS

- 1 D.M. Devia, J. Restrepo, A. Ruden, J.M. González, F. Sequeda, P.J. Arango. Society of Vacuum Coaters 39. 2009 (32-36).
- 2 Y.F. Zheng, D. Liu, X.L. Liu, L. Li. Applied Surface Science 255. 2008 (512–514).
- 3 Daniel Rodriguez Rius. Rev. Universitat Politècnica de Catalunya. 1999 (4 – 9).
- 4 J.L. Murray, in: J.L. Murray. Rev. Materials Park, OH. 1987 (340 – 350).
- 5 Hsueh-Chuan Hsua, Shih-Ching Wua, Yu-Chih Sung, Wen-Fu Ho. Journal of Alloys and Compounds 488. 2009 (279–283).
- 6 Daisuke Kuroda, Hironori Kawasaki, Akiko Yamamoto, Sachiko Hiromoto, Takao Hanawa. Materials Science and Engineering C 25. 2005 (312 – 320).
- 7 Rajarshi Banerjee, Soumya Nag, John Stechschulte, Hamish L. Fraser. Biomaterials 25. 2004 (3413–3419).
- 8 S. Rao, Y. Okazaki, T. Tateishi, T. Ushida, Y. Ito. Materials Science and Engineering C 4. 1997 (311-314).
- 9 Murcia, A. Ruden, A. Neira, J.M. González, S. Brulh, F. Sequeda. Society of Vacuum Coaters 39. 2009 (44 – 49).



- 10 Cuéllar, F. Sequeda, A. Ruden, J. Restrepo. Rev. El Hombre y la Máquina No. 32. 2008 (132 – 141).
- 11 Chung- Wen Wu. Wear 162. 1993 (950-953).
- 12 Yee-Chin Tang, Shoji Katsuma, Shinji Fujimoto, Sachiko Hiromoto. Acta Biomaterialia 2. 2006 (709–715).
- 13 J.M. González, A. Neira, A. Ruden, F. Sequeda, A. Devia. Society of Vacuum Coaters 38. 2008 (666 – 672).
- 14 M.M. Stack, Y. Purandare, P. Hovsepian. Surface & Coatings Technology 188–189. 2004 (556– 565).