

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

# Avaliação dos Filmes Óxidos Crescidos Anodicamente na Liga Ti-6Al-7Nb, pela Técnica de Impedância Eletroquímica, para Aplicação como Biomaterial

Autor: Kenji Kawakami  
Orientador: Margarita Ballester F. Santos

08/96

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Kenji Kawakami  
E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 30/08/96  
M. Ballester  
ORIENTADOR



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

# **Avaliação dos Filmes Óxidos Crescidos Anodicamente na Liga Ti-6Al-7Nb, pela Técnica de Impedância Eletroquímica, para Aplicação como Biomaterial**

**Autor: Kenji Kawakami**  
**Orientador: Margarita Ballester F. Santos**

**Curso: Engenharia Mecânica**  
**Área de Concentração: Materiais e Processos**

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1996  
S.P. - Brasil

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	K179a
V.	E.
TOMBO BC/	30283
PROC.	281197
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
X	<input type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/05/97
N.º CPD	

CM-00095351-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

K179a Kawakami, Kenji  
Avaliação dos filmes óxidos crescidos anodicamente na liga Ti-6Al-7Nb, pela técnica de impedância eletroquímica, para aplicação como biomaterial / Kenji Kawakami.-- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Margarita Ballester F. Santos.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Espectroscopia de impedância. 2. Implantes artificiais. 3. Ligas de titânio. 4. Metais - Oxidação anódica. 5. Óxidos metálicos. I. Santos, Margarita Ballester F. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

# Avaliação dos Filmes Óxidos Crescidos Anodicamente na Liga Ti-6Al-7Nb, Pela Técnica de Impedância Eletroquímica, para Aplicação como Biomaterial

Autor: **Kenji Kawakami**  
Orientador: **Margarita Ballester F. Santos**

---

**Profa. Dra. Margarita Ballester Ferreira Santos, Presidente Unicamp**

---

**Prof. Dr. Carlos Nelson Elias**  
**Universidade Federal Fluminense**

---

**Prof. Dra. Elisabeti Jorge Pessine**  
**IPEN**

---

**Profa. Dra. Cecília Amélia Carvalho Zaváglio**  
**Unicamp**

---

**Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**  
**Unicamp**

## **Dedicatória**

*Dedico este trabalho a Profa. Margarita Ballester Ferreira Santos, que foi a pessoa mais importante ao longo deste trabalho, com sua paciência, persistência, incentivo e o mais importante a amizade e confiança para que este trabalho pudesse chegar ao seu término.*

## **Agradecimentos**

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

À Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire, pelas sugestões e pela utilização do Lab. de Tratamentos de Superfícies.

À Sra. Claudia C. Aoki, pelos trabalhos de Laboratório e pelos ensaios de Raios-X.

À Sra. Rita Helena Buso Jacon, pelo auxílio na preparação superficial das amostras.

Ao Sr. Laerte Struziatto e ao Sr. José Luiz Lisboa, pelos trabalhos na Oficina Mecânica, como confecção de amostras e da célula eletroquímica.

Ao Prof. Dr. Richard Landers e Sra. Teresinha A. Fazan, pelas Espectroscopias de Elétrons Auger.

Ao Eng. Antônio Carlos Costa, pelos ensaios de Refletância.

À Capes, pela bolsa de estudos.

Ao PADCT, pelo suporte financeiro.

*Aos amigos e companheiros*

*do Departamento de Materiais, agradeço pelo carinho e amizade que pude desfrutar, ao longo destes seis anos em que estivemos juntos, compartilhando angústias e alegrias, sempre confiantes em que esta nossa batalha pela ciência e cultura não sejam em vão e que disto resulte um país tecnologicamente mais competente e que esta tecnologia seja utilizado para encurtar as distâncias sociais*

*Aos meus pais e familiares*

*que foram grandes incentivadores para que não desistisse em meios às dificuldades, sempre dando liberdade de escolha, sabendo compreender e aplaudir a cada etapa, sem cobranças e neste momento em que encerro a última destas etapas, agradeço-lhes, ois valeu o esforço de todos.*

## Abstract

**KAWAKAMI, K.** - *Evaluation of Anodic Oxide Films in Ti-6Al-7Nb Alloy, through Electrochemical Impedance Technique, to be applied as Biomaterial.* - Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, Tese de Doutorado

In this work is developed a procedure for evaluation of oxides films properties. Through Electrochemical Impedance Spectroscopy, by obtaining from Bode diagrams a capacitance and dissipation coefficient. It is proposed a mathematical model for the metal-oxide-electrolyte system description based on an equivalent circuit. The oxide films properties are evaluated by fitting procedure. The technique is applied to Ti-6Al-7Nb anodized alloys, used as a substitute for Ti-6Al-4V alloy, in surgical applications. The results show the possibility of film properties evaluation from direct analysis of Bode diagrams.

### Key Words

Ti-6Al-7Nb, Electrochemical Impedance, Anodization, Implant, Oxide Films.

## Sumário

1 -	Introdução	01
1.1. -	Objetivo	01
1.2-	Técnicas utilizadas	02
2. -	Titânio e suas Ligas	03
2.1 -	Metalurgia	04
2.2 -	Biocompatibilidade	08
2.3. -	Uso como Biomaterial	09
2.4 -	Propriedades Mecânicas	10
2.5. -	Propriedades Eletroquímicas de Ligas de Titânio	13
2.5.1 -	Resistência à Corrosão	13
2.5.2. -	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Ti-6Al-4V	16
2.5.3. -	Natureza do Filme Passivo	18
	Referências Bibliográficas	21
3 -	Estabilização de Metais Reativos por Camadas de Filmes Óxidos	24
3.1 -	Crescimento do Filme por Polarização Anódica	24
3.2.1. -	Metais que Ilustram o Espectro do Desenvolvimento Anódico	25
3.3. -	Características Gerais dos Filmes Óxidos	25
3.4. -	Corrente em Função do Potencial Característico Versus Potencial	26
3.5. -	Formação à Corrente Constante	27

3.6. -	Formação à Potencial Constante	28
3.7. -	Transiente	29
3.8. -	Sobrepotencial e Sobretensão	29
	Referências Bibliográficas	30
4. -	Técnicas de Corrente Alternada	31
4.1. -	Impedância	36
4.1.1. -	Impedância em uma Célula Eletroquímica	36
4.1.2. -	Impedância de uma Reação de Transferência de Elétron	37
4.2. -	Impedância de Warburg	38
4.3 -	Representação Gráfica dos Resultados	43
4.4 -	Medidas de Impedância 'AC'	47
4.5. -	Curvas de Impedância 'AC'	48
4.5.1. -	Curvas Nyquist	49
4.5.2. -	Curvas de Bode	49
4.6. -	Análise de Dados de Impedância 'AC'	51
	Referências Bibliográficas	53
5. -	Técnicas de Análise Superficial	54
5.1. -	Espectroscopia de Elétron Auger (AES)	55
5.1.1. -	Processo de Erosão Iônica	61
5.1.2. -	Perfilamento em Profundidade (Depth Profiling)	62
5.2. -	Refletância	63
5.2.1. -	Refletância Teórica de um Filme Plano Sobre um Substrato Refletor	64
5.3. -	Difração de Raios-X	66
	Referências Bibliográficas	70

6. -	Procedimento Experimental	71
6.1. -	Célula Eletroquímica	71
6.2. -	Amostras	71
6.2.1. -	Preparação da Superfície da Amostra	72
6.3. -	Anodização	73
6.4. -	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	74
6.4.1. -	Vantagens e Limitações	74
6.4.2. -	Ensaio de Impedância Eletroquímica	75
6.5. -	Espectroscopia de Elétrons Auger	77
6.6. -	Análise de Raios-X	77
6.7. -	Ensaio de Refletância Espectral	78
	Referências Bibliográficas	79
7. -	Resultados e Discussões	80
7.1. -	Medidas de Espessura por Refletância	80
7.2. -	Capacitância do Capacitor Ideal	82
7.3. -	Impedância	83
7.4. -	Circuitos Equivalentes	86
7.4.1. -	Aproximações	89
7.5. -	Raios-X	104
7.6. -	Espectroscopia de Elétrons Auger	105
	Referências Bibliográficas	107
8. -	Conclusões	108
8.2. -	Sugestões para Trabalhos Futuros	109
	Bibliografia	110

## Lista de Figuras

Figura	pág.
2.1. - Diagrama de fases do titânio e oxigênio [7].	06
2.2. -Curvas de polarização de ligas de titânio, em 0,23 mol de NaCl, à 37° C [23].	15
2.3. - Curvas de polarização de ligas de titânio, em 2 mol HCl, a 37° C [23].	16
2.4. - Diagrama de Bode do Ti-6Al-4V, anodizado em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (15%), até 22 V, em solução de Hank [26].	17
2.5. - Diagrama de Bode do Ti-6Al-4V, anodizado em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (15%), até 59 V, em solução de Hank [26].	17
2.6. - Processo de formação do filme óxido de titânio [30].	21
3.1. - Corrente x potencial para metais válvula durante polarização	27
4.1. - Diagrama polar da tensão senoidal	33
4.2. - Diagrama polar da tensão e da corrente em fase	34
4.3. - circuito equivalente da impedância	37
4.4. - Diagrama de plano complexo para o circuito RC, em série	42
4.5. - Diagrama de plano complexo para o circuito RC, em paralelo.	42
4.6. - Diagrama de plano complexo para o circuito da figura 4.5, com a adição de $R_U$	43
4.7. -Circuito equivalente para uma reação no eletrodo com uma capacitância dupla camada $C_{DL}$ e a resistência descompensada da solução $R_U$ .	44
4.8. - Curva da impedância no plano complexo para o circuito da figura 4.7.	44
4.9. - Circuito eletrônico equivalente para uma célula eletroquímica simples.	45

4.10. - Circuito eletrônico equivalente para uma reação eletroquímica associada a uma reação química.	46
4.11. - Perfil de impedância para um sistema eletroquímico simples.	49
4.12. - Curva de Bode para um circuito $RC$ em paralelo.	50
4.13. - Curva de Bode para um circuito série-paralelo com três elementos.	50
4.14. - Circuito eletrônico equivalente para uma reação de corrosão, onde $R_{\Omega}$ é a resistência do eletrólito, $R_p$ é a resistência de polarização e $C_{DL}$ é a capacitância da dupla camada.	52
5.1. - Distribuição de energia dos elétrons Auger para uma amostra de prata excitada por um feixe de elétrons primários de 1keV.	55
5.2. - Diagrama dos níveis de energia de um átomo, mostrando a relaxação por emissão de um elétron Auger.	57
5.3. - Esquema da camada que contribui na emissão de elétrons Auger detectáveis, comparando-a com o volume excitado [1].	58
5.4. - Esquema das colisões em cascata de elétrons Auger [1].	61
5.5. - Espectro Auger típico para o titânio [1].	63
5.6. - Reflexão e refração em um filme fino de um metal [2].	64
5.7. - Esquema para produção de raios-X [2].	67
5.8. - a) Estrutura cúbica mostrando uma célula unitária, b) feixe incidente de raios-X sofre difração pela estrutura cristalina (a), c) Diferença de percurso entre as ondas refletidas por dois planos adjacentes e d) Orientação diferente do feixe em relação à estrutura do cristal [2].	68
5.9. - Uma família de planos da estrutura da figura 5.8.a e uma maneira de relacionar o comprimento da aresta $a_0$ ao espaçamento interplanar $d$ [2].	69
6.1. - Célula eletroquímica para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	72
6.2. - Esquema do sistema de ensaio de Impedância.	76
7.1. - Espectro de Refletância do Ti-6Al-7Nb, anodizado a 12 Volts.	81
7.2. - Espessura do óxido versus tensão de anodização da liga Ti-6Al-7Nb.	81
7.3. - Esquema da dupla camada elétrica de Helmholtz.	85
7.4. - Circuito equivalente proposto para o sistema metal/filme/eletrólito.	86
7.5. - Diagrama de Bode, em solução de Hank, da Impedância,	

experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, sem filme.	94
7.6. - Diagrama de Bode, em solução de Hank, do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, sem filme.	94
7.7. - Diagramas de Bode, em solução 0,05 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , da Impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, sem filme.	95
7.8. - Diagramas de Bode, em solução 0,05 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, sem filme.	95
7.9. - Diagrama de Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , da Impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 9V.	96
7.10. - Diagrama de Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 9V.	96
7.11. - Diagrama de Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 16V.	97
7.12. - Diagrama de Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 16V.	97
7.13. - Diagramas Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 25 V.	98
7.14 - Diagramas de Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 25V.	98
7.15. - Diagramas de Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 40V.	99
7.16. - Diagramas de Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 40V.	99
7.17. - Diagramas de Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 50V.	100
7.18. - Diagramas de Bode, em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> do ângulo de fase, experimental e teórico de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 50V.	100
7.19. - Diagramas de Bode, em solução 1,3 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 50V e riscado.	101
7.20. - Diagramas de Bode, em solução 1,3 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> do ângulo de fase, experimental e teórico de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 50V e riscado.	101

7.21. - Digramas de Bode, em solução de Hank, da impedância experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 9V.	102
7.22. - Digramas de Bode, em solução de Hank, do ângulo de fase, experimental e teórica, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 9V.	102
7.23. - Digramas de Bode, em solução de Hank, da Impedância experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 20V.	103
7.24. - Digramas de Bode, em solução de Hank, do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 20V.	103
7.23. - Espectroscopia de Elétrons Auger em Ti-6Al-7Nb, anodizado a 50V.	105

## Lista de Tabelas

Tabela	pág.
2.1 - Uso de ligas de titânio para implantes totais de quadril. (* 1987) [23]	10
2.2 - Propriedades mecânicas de ligas a base de titânio [23]	11
2.3 - Composição química de ligas de titânio para uso em implantes de quadril.	11
2.4 - Propriedades mecânicas de ligas de titânio para uso em implantes de quadril [23].	12
4.1. - Impedância AC para os elementos do circuito.	45
5.1. - Métodos de análise superficial, com suas fontes de excitação e elementos detectados.	54
6.1. - Cores de interferência dos filmes óxido das amostra de Ti-6Al-7Nb.	74
7.1. - Capacitância de capacitores ideais, constituídos de óxidos formados por anodização em amostras de Ti-6Al-7Nb, em função do potencial de anodização e de sua espessura.	82
7.2. - Inclinação da reta dos gráficos de Bode e capacitância onde a fase é mais próxima de 90°, para Ti-6Al-7Nb, anodizado e em solução 0,05N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	85
7.3. - Inclinação da reta dos gráficos de Bode e capacitância onde a fase é mais próxima de 90°, em solução de Hank, para Ti-6Al-7Nb, anodizado.	85
7.4. - Os parâmetros obtidos no ajuste das curvas do Ti-6Al-7Nb, em solução de Hank e 0,05 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	91

# Capítulo 1

## Introdução

O titânio é um metal que vem sendo utilizado largamente como biomaterial há algumas décadas, notadamente na forma de ligas a base de titânio. A liga mais utilizada é a de Ti-6Al-4V. Estudos mostraram que íons de vanádio são encontrados nos tecidos adjacentes ao implante, desta forma existe um grupo de trabalho na Universidade Estadual de Campinas estudando a viabilidade da substituição da liga Ti-6Al-4V pela liga Ti-6Al-7Nb, quanto às suas propriedades de biocompatibilidade, resistência mecânica e de corrosão.

### 1.1 - Objetivo

Este trabalho teve como objetivo estudar as características da liga Ti-6Al-7Nb quanto às propriedades eletroquímicas, em solução de  $H_2SO_4$  (0,05N) e solução de Hank, de seus filmes óxidos formados por anodização, em diversos potenciais.

Desenvolver um procedimento para avaliação de filmes não condutores crescidos sobre metais, através da técnica de Impedância Eletroquímica, com modelamento matemático, baseado num circuito eletrônico equivalente.

## 1.2. - Técnicas utilizadas

Para obtenção do objetivo proposto foi necessária a busca de soluções para a medida da espessura dos filmes, que são muito finos. Após várias tentativas com diversas técnicas foi possível a medida da espessura por ensaios de Refletância Espectral. A caracterização do filme, quanto a sua composição e estrutura foi realizada através de ensaios de Raios-X e de Espectroscopia de Elétrons Auger.

A técnica de Impedância Eletroquímica foi utilizada neste trabalho devido à possibilidade de estudo de filmes protetores, uma vez que as técnicas tradicionais de polarização não são adequadas devido à baixa corrente elétrica desenvolvida através do filme. Nesta técnica a superfície do metal recebeu um sinal de tensão em diversas frequências e a resposta em corrente foi analisada em função da frequência. Os resultados neste trabalho foram apresentados no forma de Diagramas de Bode do Módulo da Impedância pela frequência e da Fase pela frequência.

Apresentou-se um circuito eletrônico equivalente, que teve como objetivo descrever eletronicamente o sistema metal/filme/eletrólito. Através deste circuito eletrônico equivalente obteve-se uma função que foi ajustada pelas curvas do Diagrama de Bode. Utilizando-se os parâmetros obtidos do ajuste fez-se a análise do filme protetor.

## Capítulo 2

### Titânio e Suas Ligas

A excelente relação peso/resistência das ligas de titânio, combinada à sua rigidez e suas propriedades à alta temperatura são fatores importantes que conduziram, a partir da década de 50, a sua ampla utilização na indústria aeroespacial, apesar dos custos elevados de sua obtenção. Nestas aplicações críticas, reprodutibilidade de propriedades e nível muito baixo de defeitos (inclusões, segregações, etc.) são requeridos e, normalmente, o custo de processamento é bem mais elevado [3].

A resistência à corrosão em certos meios corrosivos (ácido sulfúrico e cloro, por exemplo) e suas propriedades a temperaturas sub-zero também são características importantes em diversas aplicações.

De forma geral, titânio 'puro' (sem elementos de liga) com resistência mecânica relativamente baixa, mas de fácil fabricação e processamento, é empregado para aplicações onde a resistência à corrosão é a consideração mais importante na seleção.

Titânio e suas ligas estão encontrando crescentes aplicações na confecção de implantes cirúrgicos, como em articulações artificiais, placas e em implantes odontológicos. A liga Ti-6Al-4V tem sido utilizada especialmente em implantes ortopédicos devido à sua biocompatibilidade e resistência à fadiga. No entanto,

ocasionalmente, íons de titânio têm sido detectados em tecidos adjacentes aos implantes. O problema da presença de íons de titânio nos tecidos das imediações do implante é que este íon pode inibir ou prejudicar a formação do novo osso ou a osseointegração do tecido adjacente ao implante [31].

Técnicas para obtenção de severas modificações superficiais têm sido propostas para minimizar a taxa de liberação de íons em ligas de titânio, incluindo passivação química, implantação de íon e técnicas de anodização. A limitação destes métodos é que a camada protetora (geralmente abaixo de  $2\ \mu\text{m}$ ) não é suficientemente espessa. Como consequência da baixa espessura o implante pode perder a camada ao longo do tempo, particularmente quando é submetido a 'fretting'. Camadas recobertas de óxido de titânio podem ser aplicadas por 'plasma spray' a altas temperaturas, mas existem outros problemas envolvidos com este método. A técnica de 'plasma spray' produz uma camada não uniforme, quando aplicadas em superfícies porosas ou não uniformes [31].

## 2.1. - Metalurgia

O titânio é normalmente obtido a partir do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), através do processo *Kroll*. Neste processo, o óxido é convertido, inicialmente, em  $\text{TiCl}_4$ . Utiliza-se o magnésio, que tem maior afinidade com o cloro que o titânio, para reduzir este cloreto, obtendo-se um produto poroso de titânio ('esponja') e cloreto de magnésio. Este cloreto é decomposto eletroliticamente e o cloro e o magnésio recirculados no processo.

Os pedaços de 'esponja' são compactados, com ou sem adição de elementos de liga, para formar um eletrodo destinado à refusão sob vácuo, controlando a absorção de oxigênio e nitrogênio do ar, que fazem com que as propriedades da liga decaiam.

A temperaturas inferiores a 882°C o titânio tem estrutura hexagonal compacta. Acima desta temperatura ocorre a estrutura alotrópica beta, cúbica de corpo centrado.

O titânio tem grande afinidade pelos elementos hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, todos formadores de soluções sólidas intersticiais. A presença destes elementos tende a aumentar a dureza e a resistência mecânica. Uma vez que o oxigênio é normalmente, o intersticial mais importante, é comum expressar o efeito total destes residuais como 'oxigênio equivalente'. É importante observar que qualquer efeito benéfico do oxigênio nas propriedades do titânio é normalmente perdido acima de 300°C [1].

Estes intersticiais reduzem a tenacidade do titânio e suas ligas, tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas, além disto, a elevada solubilidade do oxigênio causa um problema peculiar no processamento do titânio e suas ligas. Além da oxidação superficial, normalmente esperada, o oxigênio se difunde em uma camada superficial (' $\alpha$ -case') endurecendo-a, por solução sólida. Esta camada deve ser necessariamente removida se as melhores propriedades são desejadas.

Em ligas de titânio, os elementos agem como estabilizadores da fase alfa presente, no Ti puro, abaixo de 882°C ou da fase beta, existente acima desta temperatura.

Assim, elementos como alumínio, oxigênio, carbono e nitrogênio aumentam a temperatura de transição  $\alpha$ - $\beta$  e são portanto estabilizadores da fase  $\alpha$ .

Molibdênio, vanádio, manganês, cobre, cromo, ferro e nióbio são estabilizadores da fase  $\beta$ .

O alumínio é o elemento de liga mais utilizado pelo seu efeito favorável na densidade, elevado endurecimento por solução sólida, entre outros motivos [3]. O

teor máximo de alumínio adicionado é normalmente limitado a cerca de 7%, em função do aparecimento de  $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ ) e fragilização .

Vanádio e molibdênio são os mais freqüentes estabilizadores da fase  $\beta$  empregados. As ligas mais simples são aquelas com microestrutura totalmente  $\alpha$ . O titânio 'puro' tem microestrutura  $\alpha$ .

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

Titânio 'puro' é na verdade uma liga titânio-oxigênio, pela normas, para uso cirúrgico, o oxigênio contido deve ser de no máximo 0,4% (ASTM-F67, ISO-10451), em peso. A figura 2.1 mostra o diagrama de fases do binário titânio/oxigênio. O oxigênio aparece em solução, tendo alta solubilidade, tem estrutura hexagonal compacta  $\alpha$  e provoca endurecimento por elementos em solução sólida no titânio, possibilitando a utilização do titânio em grande variedade de equipamentos devido à excelente resistência à corrosão, boa soldabilidade e fácil fabricação. Do ponto de vista da resistência mecânica, entretanto, é bastante limitado [3].

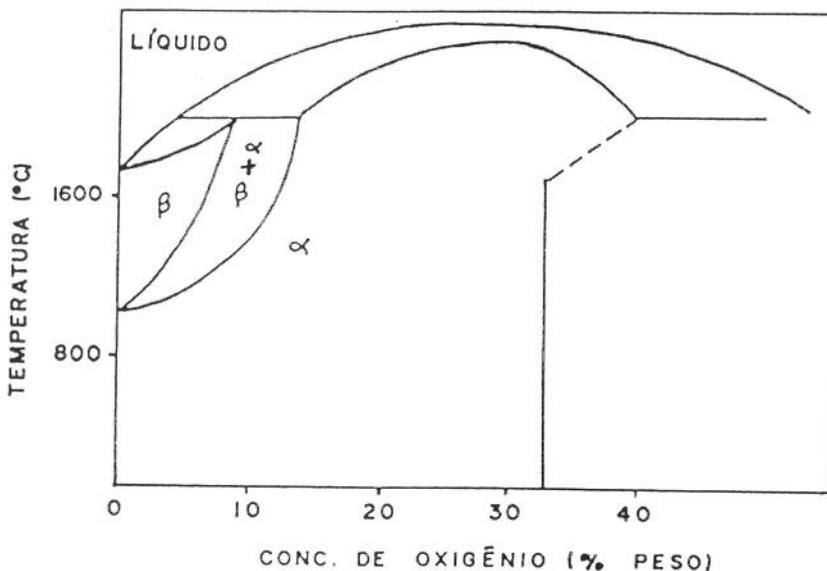


Figura 2.1. - Diagrama de fases do titânio e oxigênio [7].

Melhorias sensíveis na resistência mecânica do titânio são obtidas pela adição de estabilizadores da fase  $\alpha$ , como o alumínio. Adições de estanho produzem mais endurecimento, por solução sólida, sem reduzir significativamente a ductilidade.

Ti-5Al-2,5Sn, é uma composição frequentemente utilizada, respondendo por cerca de 25% do consumo mundial de ligas de titânio [4]. O aumento da resistência à fluência da fase  $\alpha$  é obtida com a adição de Al, Sn e Zr.

Ligas  $\alpha + \beta$ , com pequenas adições de estabilizadores da fase  $\beta$  incluem a mais comum das ligas de titânio, Ti-6Al-4V, cujo consumo representa 65% da produção de ligas de titânio [4].

Além disso, nesta categoria se enquadra a maior parte das ligas comerciais disponíveis. São amplamente aplicadas na indústria aeronáutica e também em implantes ortopédicos.

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

As ligas com pequena quantidade da fase  $\beta$  na microestrutura (tipicamente menos de 2 a 3%  $\beta$ ) têm comportamento semelhante às ligas  $\alpha$ . São utilizadas principalmente quando se deseja resistência à fluência à temperatura elevada.

Ligas  $\beta$  são fáceis de conformar e endurecem por tratamento térmico. São preferidas quando é necessária resistência mecânica elevada à temperaturas relativamente baixas[1, 5].

## 2.2. - Biocompatibilidade

O material implantado não deve colocar em risco o corpo onde foi implantado, não levando o paciente ao desconforto, sensação de dor ou aparecimento de infecções.

Resultados de ensaios com titânio mostraram que o material é bem aceito pelo organismo, nos corpos implantados. O titânio tem sido descrito como fisiologicamente inerte toxicologicamente benigno [7]. Ocasionalmente, no entanto, produtos de corrosão do titânio tem sido encontrado em tecidos adjacentes ao implante [8], não sendo observado abrasão entre o implante e o tecido [9].

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

As taxas de biodegradação das ligas de aço inoxidável, cobalto e titânio são muito baixas em sistemas fisiológicos. Além disso, as influências de produtos de corrosão sobre tecidos podem ser importantes somente após muitos anos da implantação [10].

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

Quanto maior a espessura da camada maior é a agressividade. Estudos feitos em biomateriais mostraram que o titânio tem melhor aceitação pelo organismo em relação aos aços inoxidáveis ou ligas cromo-cobalto [11, 12]. Implantes de titânio colocados dentro de ossos têm se apresentado envolvido por tecidos do osso sem a estrutura fibrosa e sem reações inflamatórias [13], permitindo que o osso cresça

ancorado na superfície do implante, ficando firmemente preso ao osso, descrevendo a situação que é descrita como osseointegração [7].

Alguns estudos mostram que quantidades pequenas de metais como o vanádio podem alterar radicalmente a cinética da atividade enzimática, associadas a células de resposta inflamatória. Estes metais influenciam no mecanismo de atração das células às áreas de implante. O alumínio tem função positiva enquanto o cobalto tem função negativa, ou seja, repele as células [13].

A reação biológica na interface entre o implante e o tecido é altamente dependente do local do implante e de suas propriedades superficiais, uma vez que, por exemplo, em articulações do joelho a interface consiste quase que exclusivamente de osso, enquanto que para implante dentário perimucosal, a interface contém osso, tecido conectivo e tecido epitelial [7].

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

### **2.3. - Uso Como Biomaterial**

Metais puros e ligas de metais podem reagir no corpo e tornarem-se tóxicos ou inertes. Entre os inertes incluem-se metais puros platina, tântalo, nióbio, zircônia e titânio, além de ligas de titânio [27]. Após os bons resultados obtidos com a liga Ti-6Al-4V, estudou-se a liga Ti-Al-Nb-Ta, segundo sua composição química, densidade, estabilidade, resistência à corrosão, estrutura e custo [25].

A primeira aplicação clínica de titânio puro como placa ou parafuso de fixação de ossos fraturados foi em 1951 [24]. *Down Bros.* e *Zimmer G. B.* fabricaram implantes de titânio puro na década de 50. No início da década de 70 estes dois

fabricantes de implantes substituíram o titânio puro pela liga Ti-6Al-4V. Em meados da década de 70 U. S. *Zimmer* introduziu a denominação qualitativa (ASTM F-67) ELI (Extra-Low Interstitial), para a liga Ti-6Al-4V, para fabricação de implantes. No final da década de 70 a liga foi utilizada por *Sulzer Brothers Limited* com aplicação cirúrgica. Em 1980 uma nova liga foi introduzida, a liga Ti-6Al-2.5Fe, na forma fundida e trabalhada, para próteses de quadril e outras aplicações cirúrgicas. A liga Ti-6Al-7Nb, foi utilizada em 1986, em implantes totais de quadril. A tabela 2.1 mostra as aplicações de Ti, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2.5V e Ti-6Al-7Nb em implantes totais de quadril.

'DESIGN'	COPO (FORA/DENTRO)	ESFERA	HASTE	OBSERVAÇÃO
Down	acetábulo natural	Ti	Ti	fratura da haste
Sivash	Ti-6Al-4V/Co-Cr-Mo	CoCrMo	Ti-6Al-4V	poucas informações
Stanmore	acrílico/polietileno	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V	riscos no copo
Sarmiento	acrílico/polietileno	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V	riscos no copo
Stanmore	acrílico/polietileno	CoCrMo	Ti-6Al-4V	bom uso do par
Müller	acrílico/polietileno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-4V	muito bom uso do par
Weber-Stühmer	acrílico/polietileno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-4V	muito bom uso do par
Griss	acrílico/polietileno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-4V	muito bom uso do par
Boutin	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-4V	excelente uso do par
Boutin	Ti-6Al-4V/cerâmico	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-4V	excelente uso do par
Boutin	Ti-6Al-4V/polietileno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-4V	muito bom uso do par
Zweymüller-Endler	polietileno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-4V	muito bom uso do par
Spotomo-Weill	Ti/polietileno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-4V	muito bom uso do par
Parhofer	Ti-6Al-4V/polietileno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-4V	muito bom uso do par
Galante-Harris	Ti/polietileno	CoCrMo	Ti-6Al-4V	em estudo*
Frialit-BMO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-5Al-2,5Fe	em estudo
Zweymüller	Ti/polietileno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cerâmico	Ti-6Al-7Nb	em estudo

Tabela 2.1 - Uso de ligas de titânio para implantes totais de quadril. (\* 1987) [23]

## 2.4. - Propriedades Mecânicas

A adição de 1% de tântalo nas ligas Ti-Al-Nb não trouxe resultado de melhora na trabalhabilidade à quente e nem tampouco em propriedades mecânicas. Na produção industrial de Ti-6Al-7Nb, uma pequena quantidade de tântalo no nióbio é

economicamente aceitável. A tabela 2.2 mostra algumas propriedades mecânicas do Ti-6Al-7Nb, laminado à quente e depois forjado à quente ou não, do Protasul 100, que é laminado à quente e forjado, do Ti-6Al-7Nb-1Ta laminado à quente depois forjado à quente comparado com a liga Ti-6Al-4V grau ELI [23].

Propriedades Mecânicas	Ti-6Al-7Nb lam. à quente	Ti-6Al-7Nb lam. e forj. à quente	Ti-6Al-7Nb-1Ta, lam. e forj. à quente	Protasul-100 lam. e forj. à quente	Ti-6Al-4V Grau ELI lam. à quente
Mód. elast. de Young				100000-110000	
Limite de escoamento	mín. 800	952-986	862-910	900-1000	mín. 795
Limite de resistência	mín. 900	1056-1063	906-969	1000-1100	mín. 860
Alongamento	mín. 10	14-15	11-16	10-15	mín. 10
Redução de área	mín. 25	44-48	44-51	30-45	mín. 25
Limite à fadiga		590-610	580-620	500-600	

Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas de ligas a base de titânio [23]

A tabela 2.3 mostra a composição química de ligas de titânio utilizadas em implantes.

Lig. de Titânio	C	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Fe	Al	V	Nb	Ta	Outros	Ti	Peso%
Ti puro Grau 1	0,10	0,015	0,03	0,18	0,20						base	máx.
Ti puro Grau 2	0,10	0,015	0,03	0,25	0,30						base	máx.
Ti puro Grau 3	0,10	0,015	0,05	0,35	0,30						base	máx.
Ti puro Grau 4	0,10	0,015	0,05	0,50	0,50						base	máx.
Ti-6Al-4V padrão	0,08	0,015	0,05	0,20	0,30	6,75 5,50	4,50 3,50				base	máx. mín.
Ti-6Al-4V Grau ELI	0,08	0,012	0,05	0,13	0,25	6,50 5,50	4,50 3,50				base	máx. mín.
Ti-5Al-2,5 Fe	0,08	0,015	0,05	0,20	3,00 2,00	5,50 4,50				0,40 ,10cada	base	máx. mín.
Ti-6Al-7Nb	0,08	0,009	0,05	0,20	0,25	6,50 5,50		7,50 6,50	0,50		base	máx. mín.

Tabela 2.3 - Composição química de ligas de titânio para uso em implantes de quadril.

A tabela 2.4 mostra algumas propriedades mecânicas das ligas de titânio mais utilizadas em implantes.

LIGAS DE TITÂNIO	LIM. ESCOAM. (MPa)	LIM. DE RESIST. (MPa)	ELONGAÇÃO (%)	REDUÇÃO DE ÁREA (%)
Ti - Grau 1	170	240	24	30
Ti - Grau 2	275	345	20	30
Ti - Grau 3	380	450	18	30
Ti - Grau 4	485	550	15	25
Ti-6Al-4V - padrão	780	860	10	25
Ti-6Al-4V - ELI	795	860	10	25
Ti-5Al-2,5Fe	895	1020	15	35
Ti-6Al-7Nb	800-1000	900-1100	10-15	25-45

Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas de ligas de titânio para uso em implantes de quadril [23].

Os quatro graus do titânio puro variam em particular no oxigênio contido (0,2 a 0,5 %). Todos os graus do titânio puro exibem uma fase única, globular com microestrutura alfa. O Ti grau 1 é utilizado na confecção de arames dúcteis para malhas de fibra. Grau 3 ou 4 de alta resistência (UTS 450-550MPa) é usado em implantes de quadril. No entanto apesar da alta resistência (UTS 550 MPa) do titânio puro, na década de 50 na confecção de componentes femorais (Grau 4/ IMI 160) não foi adequado pois ocasionou falhas por fadiga [25].

O grau padrão da liga Ti-6Al-4V tem oxigênio contido superior (máximo 0,20 %) ao grau ELI (máximo 0,13 %). A pureza maior da liga ELI leva este padrão a ser usado em larga escala na produção de barras laminadas feitos sem utilização de material reciclado. Este fato leva o usuário a ter certeza da qualidade de pureza da liga. As pequenas diferenças na resistência mecânica do grau padrão e no grau ELI são pouco importantes nas aplicações como implante. As duas ligas Ti-6Al-4V têm microestrutura bifásica, alfa-beta. Poucos casos de falhas por fadiga em hastes

femorais de Ti-6Al-4V forjado reportados na literatura [25] são atribuídos à forma do implante e defeito na fabricação.

No Ti-5Al-2,5Fe o elemento de liga vanádio é substituído por ferro, que estabiliza a fase beta. Esta nova liga de titânio exibe também a microestrutura bifásica, alfa-beta. Esta estrutura é responsável pela alta resistência mecânica.

A liga alfa-beta clássica Ti-6Al-4V exibe 9 a 12% de fase beta. Porção de fase beta comparável foi obtida em amostras da liga experimental de Ti-Al-Nb com 6 a 7% de nióbio. O efeito do tântalo na formação da fase beta na liga é somente metade em relação ao nióbio. As amostras sem tântalo têm temperatura de transformação alfa-beta/beta entre 1010° e 1020° C.

## **2.5. - Propriedades Eletroquímicas de Ligas de Titânio**

### **2.5.1. - Resistência à Corrosão**

A corrosão pode ser um sério problema de metais em aplicações como implante. O aço inoxidável é um exemplo de metal que não tem suportado ao teste de tempo, sendo, atualmente, recoberto com ligas cromo-cobalto [7]. O titânio tem se tornado popular porque é um dos metais mais resistentes à corrosão [9, 14, 15]. Apesar do titânio ser altamente reativo o óxido formado na superfície ( $TiO_2$ ) é extremamente estável tendo efeito passivante sobre o metal [16]. As ligas de titânio têm-se mostrado com bastante capacidade para reparação de filmes passivantes rompidos [16]. A dissolução do titânio é complexa e depende grandemente do meio corrosivo. A análise dos íons desprendidos da superfície do implante pode revelar importantes informações sobre a composição do filme superficial.

Análises Auger são comuns para determinações de filmes óxidos[17]. Técnicas eletroquímicas são usualmente utilizadas para estudo da corrosão de metais e ligas [18]. Falhas por corrosão sob tensão fraturante não são conhecidas

para o titânio. O titânio não é susceptível a corrosão por frestas, nem a corrosão por pites [19].

A probabilidade da ocorrência de corrosão sob tensão fraturante é extremamente baixa em ligas Ti-Al-V, desde que se tome cuidados durante a fabricação e a implantação, evitando a presença de áreas com altas tensões residuais provenientes de tratamentos térmicos ou trabalho a frio, cantos vivos e esforços durante a implantação da peça.

Estudos feitos [9] mostram que a liga Ti-6Al-4V na polarização apresenta região passiva, na curva de polarização, sobre toda a faixa de potencial varrida, sendo que esta faixa passiva excede o potencial reversível de solução de oxigênio. O desenvolvimento passivo não é significativamente afetado pelo pH,  $pO_2$ , polimento, esterilização ou adições de aminoácidos. A resistência à corrosão é superior à dos aços inoxidáveis, para a solução biológica de Hank [20].

Testes feitos com a liga Ti-6Al-7Nb mostraram que não há produtos de corrosão tóxicos[28].

As ligas Ti-6Al-6Nb-1Ta e Ti-6Al-7Nb foram testadas em soluções salina (0,23 mol NaCl) e ácida (2 mol HCl) e os resultados mostraram um desenvolvimento semelhante ao do titânio puro e das ligas Ti-5Al-2,5Fe e Ti-6Al-4V. A formação de uma camada passiva protetora muito densa e estável confere alta resistência à corrosão em ambas as soluções [28].

Polarizações potenciodinâmicas foram realizadas nas ligas e as curvas são apresentadas na figura 2.2. A liga Ti-5Al-2,5Fe desvia-se um pouco do desenvolvimento ideal das outras ligas, indicando diferença nas propriedades do filme passivo formado [23].

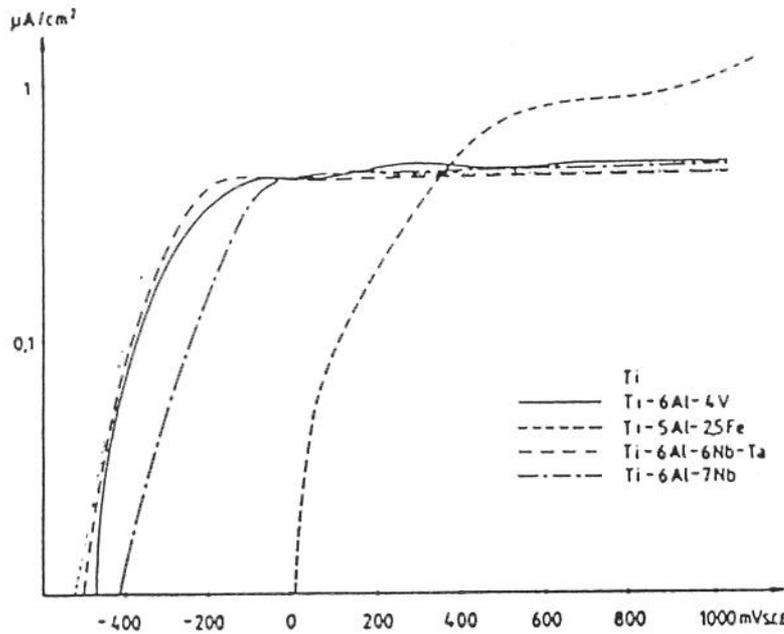


Figura 2.2. -Curvas de polarização de ligas de titânio, em 0,23 mol de NaCl, à 37° C [23].

Para se obter alguma diferença na resistência à corrosão destas ligas de titânio, foram feitas medidas de polarização em ácido clorídrico, sem oxigênio. As curvas da polarização potenciodinâmica para todas as ligas nesta solução são apresentadas na figura 2.3. As ligas podem ser divididas em dois grupos: Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Fe em um grupo e Ti puro, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-6Nb-1Ta num segundo grupo. Estas três últimas ligas exibem uma clássica transição ativo-passiva a  $-500\text{mV}$ , com desenvolvimento passivo acima de  $+3000\text{ mV}$ . Acima deste potencial a condutividade do filme passivo é suficiente para permitir a evolução de oxigênio. A diferença no desenvolvimento da polarização das duas ligas do grupo um sugere que o filme passivo seja menos estável. As diferenças nas propriedades eletroquímicas das ligas acima citadas nas condições descritas não são clinicamente importantes, porém as duas ligas com Nb são iguais ou melhores que as demais ligas [23].

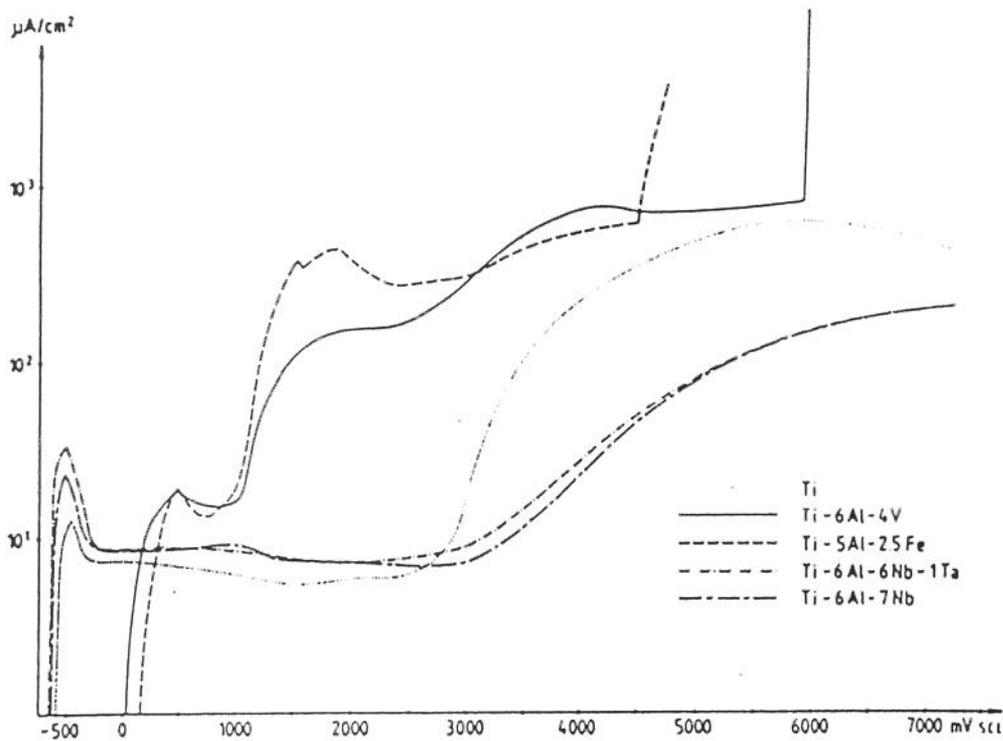


Figura 2.3. - Curvas de polarização de ligas de titânio, em 2 mol HCl, a 37° C [23].

### 2.5.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Ti-6Al-4V

Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica na liga Ti-6Al-4V, anodizadas em potenciais de 22V e 59V, em solução de 15% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e os ensaios de Impedância foram feitos em solução de Hank, que é uma solução que tenta reproduzir as condições biológicas do corpo humano. Os espectros, na forma de diagramas de Bode, estão apresentados nas figuras 2.4. e 2.5. A capacitância dos filmes anódicos e o coeficiente de dissipação foram: capacitância de 0,44 μF e 0.89 de coeficiente de dissipação, para a amostra anodizada em 22 V e 0,16 μF para a capacitância e 0,93 de coeficiente de dissipação, para a amostra anodizada em 59 V [26].

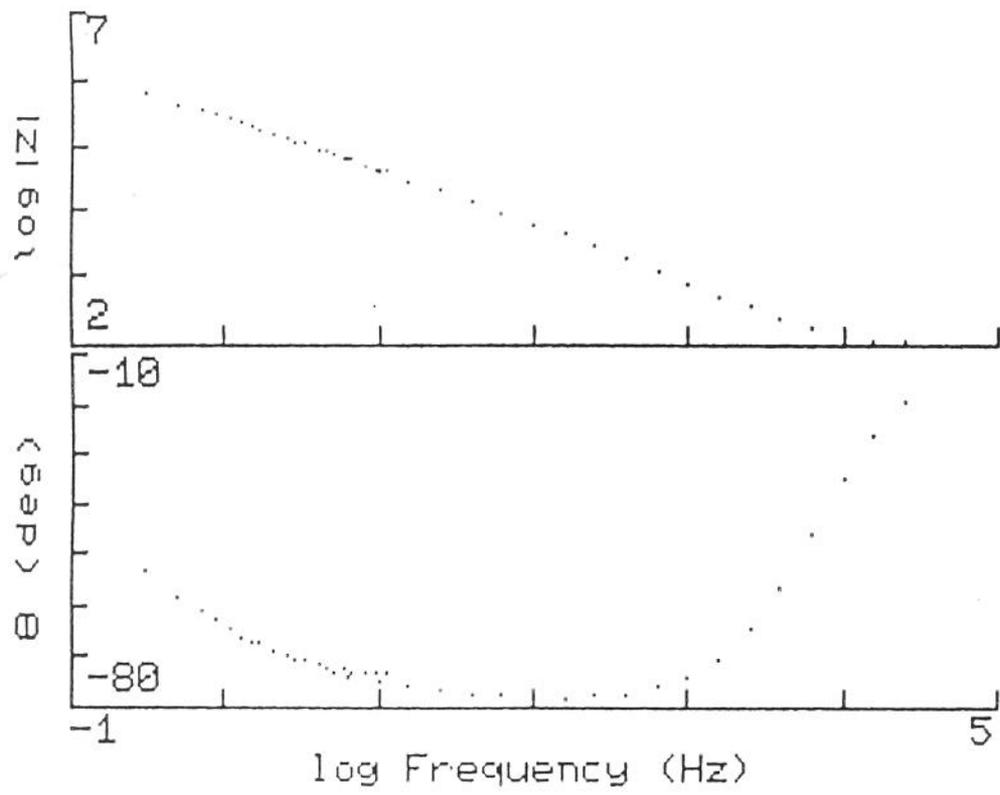


Figura 2.4. - Diagrama de Bode do Ti-6Al-4V, anodizado em  $H_2SO_4$  (15%), até 22 V, em solução de Hank [26].

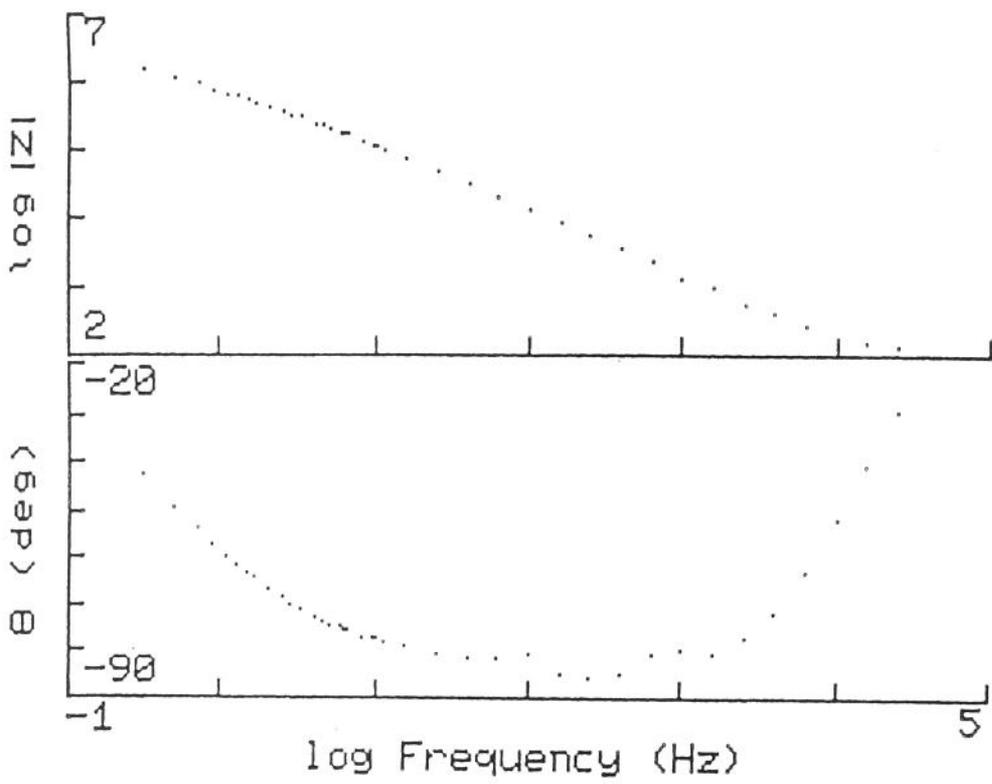


Figura 2.5. - Diagrama de Bode do Ti-6Al-4V, anodizado em  $H_2SO_4$  (15%), até 59 V, em solução de Hank [26].

### 2.5.3. - Natureza do Filme Passivo

A exata composição e estrutura do filme passivo, que recobre o titânio ainda causa controvérsias. Existe o caso não só da oxidação ao ar, mas também dos filmes formados durante a exposição a várias soluções e ainda filmes crescidos anodicamente. O filme natural do titânio (ao ar) pode ter espessura variando de 0,5 a 7,0 nm, dependendo de parâmetros como: a composição da liga, o acabamento superficial, tratamentos térmicos, etc.. Através de técnicas de difração de elétrons investigou-se a composição e a estrutura dos filmes óxidos de titânio, sob várias condições, as conclusões são as seguintes [9]:

a - oxidação ao ar, à temperatura ambiente, produziu monóxido de titânio (TiO), com pequena quantidade de óxido de titânio ( $Ti_3O_5$ );

b - autopassivação (após remoção mecânica do óxido ao ar), em solução 5 de HCl, 5% de  $H_2SO_4$ , 6% de  $HNO_3$ , 1N de NaOH, à temperatura ambiente, por dez dias, produziu um óxido intermediário  $3Ti_2O_3:4TiO_2$ , com orientação preferencial;

c - polarização anódica, em 40% de  $H_2SO_4$ , a potenciais de 0,05 V e 1,0 V, com relação ao eletrodo normal de hidrogênio, por 5 horas, também produziu o óxido intermediário  $3Ti_2O_3:4TiO_2$ ;

d - polarização anódica, em 40% de  $H_2SO_4$ , a grandes sobrepotenciais, como 8V (NHE), produziu dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), com a estrutura do anatásio e uma pequena quantidade de rutilo, este óxido foi também encontrado em amostras oxidadas em soluções em ebulição com 10% de  $CrO_3$ , por dez horas, água régia, por cinco horas e 65% de  $HNO_3$ , por duas horas;

e - oxidação ao ar, com temperaturas entre 875 e 1050° C, produziu cascas de TiO,  $TiO_3$  e rutilo, facilmente destacáveis.

Concluiu-se das considerações acima que o  $TiO_2$  aparece na superfície na presença de condições agressivas de corrosão e para baixa agressividade, formas como  $3Ti_2O_3 \cdot 4TiO_2$  seriam formados, enquanto que em condições menos agressivas ainda  $TiO$  poderia aparecer [11].

A figura 2.6 apresenta um modelo da formação dos filmes óxidos do titânio. Na polarização galvanostática do titânio, em ácido sulfúrico, a densidade de corrente é  $I_t$ , é a somatória de diversas correntes, como mostra a figura 2.2. [30].

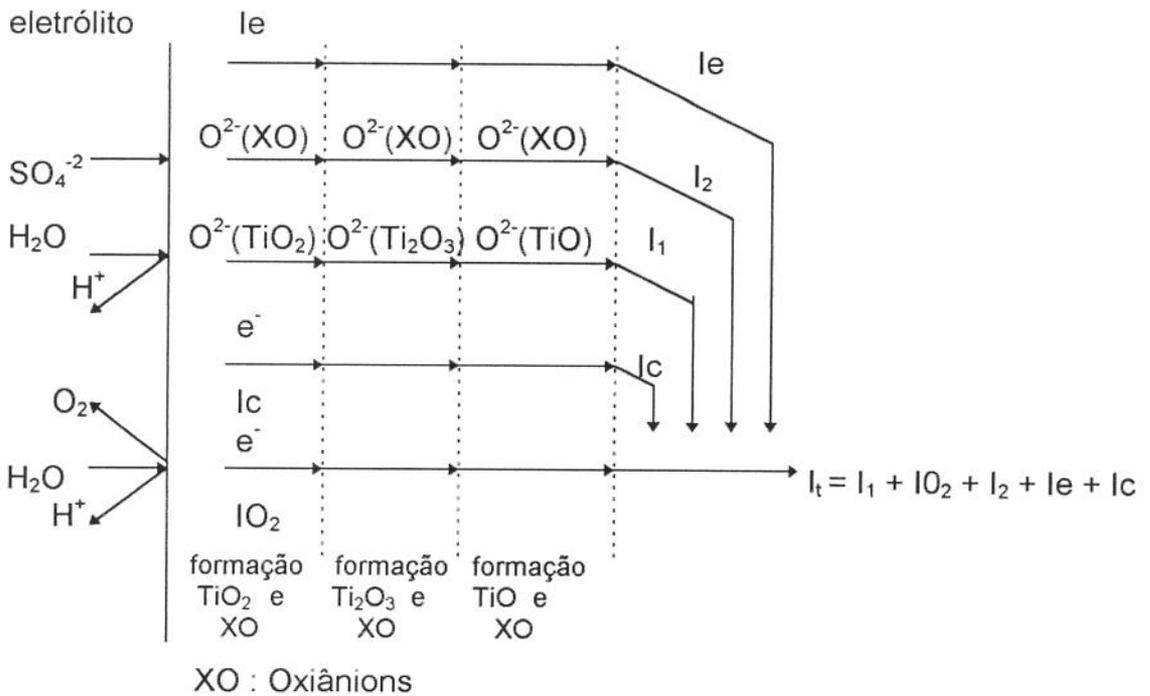


Figura 2.6. - Processo de formação do filme óxido de titânio [30].

Observa-se na formação do filme anódico que a corrente de fuga aumenta com a tensão, de acordo com a equação 2.1

$$I_e = I_0 \exp(\alpha x) = I_0 \exp(\alpha \beta V) \quad \text{eq. 2.1}$$

Onde  $I_0$  é a densidade de corrente de elétrons primários,  $\alpha$  é o coeficiente de impacto de ionização e  $\beta$  é a taxa de crescimento da espessura do óxido para uma

tensão de anodização a corrente constante e é considerada como sendo o inverso do campo de anodização  $E$ .

Observa-se que há uma evolução de oxigênio durante a formação do filme. Uma vez que a corrente de elétrons cresce exponencialmente com a espessura, isto é, a resistência do filme diminui tem-se:

$$i_e = i_0 \exp(\alpha x) \qquad \text{eq. 2.2}$$

Onde  $x$  é a espessura do filme

## Referências Bibliográficas

- [1] Eylon , S. e outros - *Journal of Metals*, Nov. 1984, p.55
- [2] Costa e Silva, A. L. da e Mei, P. R. - in '*Aços e Ligas Especiais*' - 2ª Edição, Sumaré-SP, Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.
- [3] Brick, R. M., Pense, A. W., Gordon, R. B. - '*Structure and Properties of Engineering Materials*, 4ª Ed., McGraw-Hill, Tóquio, 1977.
- [4] Apraiz, J. - in '*Aceros Especiales y otras Aleaciones*' - 5ª ed., Uno, Madrid, 1975.
- [5] Kahles, J. F. e outros, *Journal of Metals*, Abr. 1985
- [6] *Bulletin of Timet* - '*Properties and Processing of Ti-6Al-4V*' - Catálogo do fabricante.
- [7] Van Noort, R. - '*Review - Titanium: the implant material of today*' - *Journal of Materials Science*, vol. 22(1987), p. 3081.
- [8] Meachim, G. and Willians, D. F. - '*Qualitative Interfacial Study Between Bone and Tantalum, Niobium or Commercially Pure Titanium*' - *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 7 (1973), p. 1555.
- [9] Solar, R. J.; Pollack, S. R. and Korostoff, E. - '*Titanium Release from Implants: A proposed. Mechanism*' - in *Corrosion and Degradation of Implants Materials*' ASTM STP 684, p. 161.
- [10] Lemons, J. E.; Niemann, K. M. W. and Weiss, A. B. - '*Biocompatibility Studies on Surgical-Grade Titanium, Cobalt and Iron-Base Alloys*' - *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 7 (1976), p. 549.
- [11] Solar, R. J. - '*Corrosion Resistance of Titanium Surgical Implant Alloys: A Review*' - in *Corrosion and Degradation of Implant Materials*, ASTM STP 684, p. 259.
- [12] Kaminski, E. J.; Shenk, M. W. and Oblesby, R. J. - '*Presence of Adipose Fat as a Criterion of Implant Compatibility*' - *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 11 (1977), p. 871.
- [13] Willians, D. F. - '*Review: Tissue - Biomaterial Interactions*' - *Journal of Materials Science*, vol. 22 (1987), p. 3421.

- [14] **Griffin, C. D.; Buchaman, R. A. and Lemons, J. E.** - '*In Vitro Electrochemical Corrosion Study of Coupled Surgical Implant Materials*'- Journal of Biomedical Materials Research, vol. 17 (1983), p. 489.
- [15] **Lucas, L. C.; Buchaman, R. A. and Lemons, J. E.** - '*Investigations on the Galvanic Corrosion of Multialloy Total Hip Prostheses*' - Journal of Biomedical Materials Research, vol. 15 (1981), p. 731.
- [16] **Covington, L. C. and Schweitzer, P. A.** - in '*Corrosion Protection Hand Book*' - Marcel Dekker, Inc. - New York , 1988, cap. 10.
- [17] **Bruneel, N. and Helsen, J. A.** - '*In Vitro Simulation of Biocompatibility of Ti-Al-V*' Journal of Biomedical Materials Research, vol. 22 (1988), p. 203.
- [18] **Fontana, M. G. and Breene , N. D.** - in '*Corrosion Engeneering*' - McGraw-Hill, New York, (1978) caps. 9 e 10.
- [19] **Levine O. L. and Hulbert, S. F.** - '*Crevice Corrosion in Orthopedic Implant Metals*' - Journal of Biomedical Materials Research, vol. 11 (1977).
- [20] **Kawakami, K.** - Estudo da Corrosão do Ti-6Al-4V, com e sem Depósito de TiO<sub>2</sub>, em Solução de Hank. Através de Técnicas Eletroquímicas - Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992, Tese de Mestrado,
- [21] **Young, L.** , in '*Anodic Oxide Films*', chap. 20 - Academic Press, Inc., Londres, 1961.
- [22] **Macdonald, J. R.** - in '*Impedance Spectroscopy*' - John Wiley & Sons, Inc., New York 1987.
- [23] **Semlitsch, M.** - '*Titanium Alloys for Hip Joint Replacements*' - Clinical Materials, 2 p. 1-13, 1987.
- [24] **Laing, P. G.** - '*Clinical Experience with Prosthetic Materials; Historical Perspectives, Current Problems and Future Directions*' - ASTM-STP 1979;684:199-211.
- [25] **Dobbs, H. S. e Scales, J. T.** - '*Behaviour of Commercially Pure Titanium and Ti-6Al-4V in Orthopedic Implants.*' - ASTM-STP 1983; 796: 173-86.
- [26] **Kawakami, K.; Aoki, C. S. C.; Santos, M. B. F. e Freire, C. M. A.** - '*Anodização da Liga Ti-6Al-4V e sua resistência à Corrosão em Solução de Hank's*' - Anais do 17º Congresso Brasileiro de Corrosão, vol. II, pp. 724.

- [27] **Steinemann, S. G.** - '*Corrosion of Surgical Implants - in Vivo and in Vitro Tests. Evaluation of Biomaterials.*' - John Wiley & Sons, 1980: 1-34.
- [28] **Semlitsch, M. ; Staub, F. e Weber, H.** - '*Titanium - Aluminium - Niobium alloy, Development for Biocompatible, High Strenght Surgical Implants.*' - Biomedizische Technik 1985; 30: 334-339.
- [29] **Simpson, J. D.** - '*The Electrochemical Behavior of Titanium and Titanium alloys with Respect to their Use as Surgical Implants Materials.*' - 5th European Conference on Biomaterials, Paris, 1985.
- [30] **Hwang, B. J.; Hwang, J. R.** - '*Kinetic Model of Anodic Oxidation of Titanium in Sulphuric Acid*' - Journal of Applied Electrochemistry 23 (1993) 1056-1062.
- [31] **Shirkhazadeh, M.** - '*Electrochemical Preparation of Protective Oxide Coatings on Titanium Surgical Alloys*' - Journal of Materials Science, vol. 3 (1992), pág. 322.

## Capítulo 3

# Estabilização de Metais Reativos por Camadas de Filmes Óxidos

Todos os metais, exceto ouro, são instáveis à temperatura ambiente, em contato com oxigênio à pressão parcial atmosférica, e, termodinamicamente, podem tender a formar óxidos. Muitos metais, como alumínio, titânio e tântalo, poderão tender a desprender hidrogênio da água com a produção de um óxido ou sais. Estas reações sempre falham na obtenção de camadas apreciáveis, devido a formação de um filme fino, mas com cobertura homogênea e insolúvel ou lentamente insolúvel, esta camada separa o metal base do meio e o crescimento do filme só se realiza por difusão ou migração através do filme formado, sendo a velocidade geralmente lenta [1].

### 3.1. - Crescimento do Filme por Polarização Anódica

Se o crescimento do filme óxido metálico é feito no anodo da célula eletroquímica, com uma solução que não dissolva o óxido, a corrente aplicada estabelece um campo eletrostático no óxido ou aumenta o campo já existente, e este, em muitos metais, produz crescimento contínuo do filme por causa dos íons metálicos ou oxigênio soltos através do filme. O crescimento do filme óxido anódico é assim, essencialmente um problema de condução iônica em altos campos de força, complicado pela presença de duas interfaces, metal/óxido e óxido/solução,

na qual o processo de transferência deve ocorrer. É possível em vários metais obter medidas corretas e reproduzíveis da condutividade iônica .

Movimentos iônicos através de sólidos são importantes em muitos processos que envolvem a conversão de metais para compostos metálicos ou vice-versa.

### **3.2.1. - Metais que Apresentam o Desenvolvimento Anódico Passivo**

A maior parte das avaliações da formação dos filmes óxidos durante a polarização anódica são feitas para os metais válvula (que possibilitam o crescimento anódico), dos quais o tântalo é um exemplo extremo. Com estes metais um filme óxido está sempre presente. Na platina pode-se observar a produção de uma camada adsorvida de oxigênio e sua transição entre os estados ativo e passivo. No estado ativo os metais dissolvem-se ou formam uma camada de sal ou hidróxido e a valência sempre aumenta quando o metal vai para o estado passivo, onde um óxido é formado diretamente ou o filme de sal ou o hidróxido reduzido é convertido em óxido. Com alguns metais de transição em certas soluções, aumentando o potencial para valores ainda mais positivos, a região transpassiva pode ser atingida, onde o metal no estado de valência mais alto ainda, por exemplo cromo pode se dissolver em cromato [1].

### **3.3. - Características Gerais dos Filmes Óxidos**

Os metais Ta, Nb, Al, Zn, Hf, W, Bi e Sb são os mais típicos membros do grupo dos metais válvula. Alguns desses metais desenvolvem a característica na maioria dos eletrólitos, outros somente em poucos eletrólitos ou dentro de uma faixa limitada de pH's. Outros elementos como Be, Mg, Si, Ge, Sn, Ti e V, são algumas vezes incluídos na classificação e, de fato, a maioria dos metais, sob algumas circunstâncias, formam filmes óxidos, em polarização anódica, com desenvolvimento quase análogo aos do tântalo. A formação do filme é

normalmente limitada pelo potencial de ruptura que ocorre quando uma faixa de espessura é atingida( ou quando um potencial é alcançado, o que resulta quase no mesmo). O potencial de ruptura é caracterizado por uma descarga, evolução de oxigênio e a formação da camada de filme incolor.

Sobre a faixa de potenciais em que a corrente é muito pequena, o óxido age como um dielétrico de um capacitor. A aplicação de uma equação para a placa paralela de capacitor indica que a reciprocidade da capacitância fornece a expectativa da espessura do filme [1].

### **3.4. - Corrente em Função do Potencial Característicos Versus Potencial**

A figura 3.1 mostra o diagrama da corrente versus potencial para um eletrodo de metal válvula, de um filme já formado. A corrente aumenta muito rapidamente para potenciais negativos onde o processo do eletrodo que permite a mudança através da interface é a produção de hidrogênio. O desenvolvimento nesta região catódica depende muito do tempo, método de preparação e a história do filme. A corrente durante a polarização anódica é pequena e a reprodutibilidade é baixa acima da faixa de potenciais que a corrente iônica começa a predominar sobre a corrente de fuga. A corrente iônica então aumenta rapidamente com o potencial. A corrente de fuga anódica geralmente causa evolução de oxigênio, uma vez que o potencial tenha crescido a valores onde este processo torna-se termodinamicamente possível. Na teoria uma corrente iônica flui por todo potencial acima do potencial reversível do eletrodo óxido, mas, na prática é desprezível comparado com a corrente de fuga a baixos campos [1].

Assim que o campo é suficientemente grande para passar uma corrente iônica apreciável, o desenvolvimento torna-se dependente com o tempo, uma vez que a espessura do filme óxido está mudando. A formação do óxido pode ser feita a tensão constante ou a corrente constante

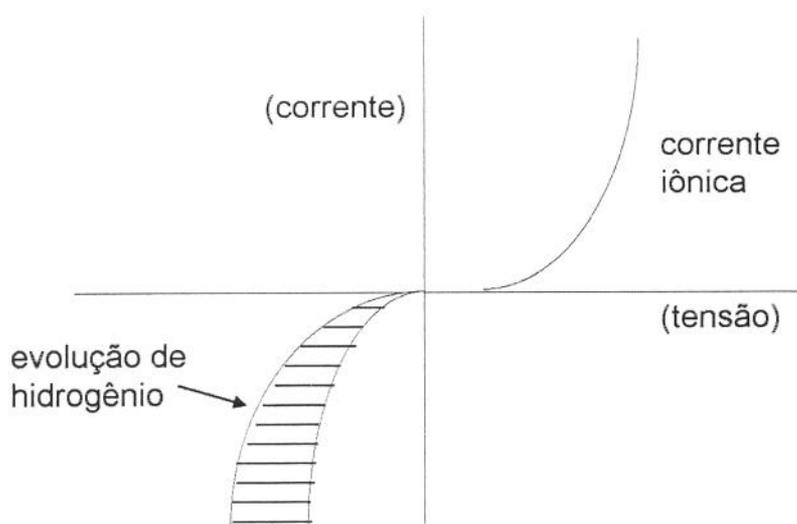


Figura 3.1. - Corrente x potencial para metais válvula durante polarização

### 3.5. - Formação à Corrente Constante

Durante a formação a corrente constante, cada nova camada de óxido de espessura  $dD$  requer um sobrepotencial extra  $dV$  podendo ser adicionado através do filme para manter o campo no óxido e conseqüentemente a corrente. Pode-se chamar de  $dV/dD$  a força de campo diferencial. Se o potencial decai numa parte já existente o filme não muda. Tipicamente  $dV/dD$  não varia com o acréscimo de espessura do óxido à densidade de corrente iônica constante. No entanto, com alguns metais ele decresce e com outros ele cresce.

A relação entre a taxa de potencial e a densidade de corrente é facilmente derivada.. A taxa de acréscimo da espessura é

$$\frac{dD}{dt} = \frac{iM}{zF\rho} \quad \text{eq. 3.1}$$

Onde:  $D$  é a espessura,  $t$  o tempo,  $i$  a densidade de corrente iônica,  $z$  o nº de Faradays necessários para formar o peso molecular do óxido  $M$  e  $\rho$  a densidade.

Se o campo de força diferencial  $Ed$  é constante, a taxa é acrescida do potencial.

$$\frac{dV}{dt} = Ed \frac{dD}{dt} = iE \frac{dM}{zF\rho} \quad \text{eq. 3.2}$$

Na prática, para obter-se uma idéia aproximada da ordem de grandeza de  $dV/dt$ , pode-se observar que  $Ed$  varia lentamente com  $i$  (geralmente abaixo de 10% para uma mudança de 10 vezes em  $i$ ), então  $dV/dt$  é por volta de 3 V/segundo, para  $i \cong 10 \text{ mA/cm}^2$ .

### 3.6. - Formação à Potencial Constante

A potencial constante o crescimento do filme causa o decréscimo contínuo do campo, conseqüentemente o decréscimo da corrente iônica. Como a corrente cai, a taxa de decréscimo do campo também cai, e conseqüentemente a taxa de decréscimo da corrente decai. Os valores de espessura limite depende da consideração do tempo,. A tempo infinito o óxido deve ter espessura definitiva. A corrente total pode ou não ser pequena neste estágio, uma vez que a corrente total é a soma das correntes iônicas e de fuga. A idéia da espessura limite, proporcional à tensão aplicada é expressa por **ångstrons/volts**, para o filme totalmente formado, corresponde a um enganoso conceito de um sobrepotencial a que uma apreciável corrente começa a fluir nas reações de evolução de hidrogênio ou oxigênio. Os valores de **Ångstrons/Volts** encontrados na literatura são utilizadas, se suas limitações forem conhecidas.

### **3.7. - Transiente**

Se a corrente aplicada externa é substancialmente acrescida o campo no óxido aumenta rapidamente como no capacitor. Este causa uma corrente interna ao óxido que aumentará até o estado estacionário, onde as correntes interna e externa são iguais. Porém, em geral, o estabelecimento de um campo de estado estacionário não é demorado somente pelo processo capacitor-carga. Com tântalo e diversos outros metais, o campo que vai direto a um máximo no acréscimo de corrente, e a um mínimo no decréscimo de corrente. Uma vez que a mudança na espessura é pequena durante este processo, o potencial do eletrodo também vai direto para um mínimo ou máximo. Se a tensão aplicada é subitamente alterada, a corrente iônica aumenta ou diminui descontinuamente, e então muda em alguma direção em uma lenta aproximação para seu estado estacionário para um aumento um novo campo mais alto ou mais baixo. A reação fundamental para este desenvolvimento é acreditado ser que a corrente aumenta com um aumento no campo, não somente por causa da concentração do aumento da mobilidade dos ions, mas também o ajustamento desta concentração a valores correspondentes para o aumento do campo ser lento.

### **3.8. - Sobrepotencial e Sobretensão**

O processo de crescimento é essencialmente uma questão de condução iônica direta no óxido, então é desejável expressar esse crescimento em termos de algumas medidas do campo de força num óxido. Nesta tentativa dificuldades ocorrem devido à natureza eletroquímica do sistema. Estas dificuldades são análogas, em certos aspectos, àqueles bem conhecidos problemas de determinação da diferença de potencial absoluto entre eletrodo/solução.

A importância do sobrepotencial óxido é que este é uma medida da força que leva ao crescimento do óxido. Se a reação é, de fato, controlado pela diferença de

potencial através da interface metal/solução, então o sobrepotencial zero não deve levar ao crescimento do filme.

O óxido de tântalo e de metais reativos similares não são removidos por redução ou polarização catódica. Isto é, provavelmente por que deve ser requerido algumas ordens de grandeza do campo de força para reverter o processo de formação do filme como para fazer os ions moverem-se durante a formação do filme e a fácil fluência da corrente eletrônica durante a polarização catódica faz com que altos campos sejam difíceis de serem alcançados. Com o tântalo não existe qualquer equivalência da dissolução por redução que ocorre com o filme passivo no ferro, que é diferentemente dissolvido muito lentamente. No entanto o perigo para o metal ocorre devido fragilização por hidrogênio e o filme formado preparadas em certos casos podem ser removidos em escamas [1].

### **Referências Bibliográficas**

[1] **Young, L.** - in "*Anodic Oxide Films*" - Academic Press Inc., 1961.

## Capítulo 4

### Técnicas de Corrente Alternada

As técnicas de impedância AC têm tido aplicação crescente em estudo de corrosão, devido à obtenção de dados sobre o mecanismo e devido à possibilidade do monitoramento da corrosão, que podem ser automatizadas. Análises em desenvolvimentos de materiais fornecem dados que podem ser relacionadas com diversas variáveis complexas: de transporte de massa, taxas de reações químicas, inclusive corrosão e propriedades dielétricas, para defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutância de sólidos.

Uma grande vantagem das técnicas de Impedância AC é a aplicação de pequenos sinais que não perturbam as propriedades do eletrodo a ser medido. Outra vantagem é a de possibilidade do estudo de reações de corrosão e medidas de taxas de corrosão em meios com baixa condutividade, onde métodos de corrente contínua (DC) não são eficazes. Finalmente, também é possível obter-se a resistência de polarização, assim como a capacitância da dupla camada.

Informações sobre aspectos teóricos e práticos e análises de dados de impedância AC são encontrados na literatura de estudos eletroquímicos básicos [6, 8], na determinação de parâmetros de baterias, propriedades de revestimentos orgânicos, avaliação do fenômeno de dissolução e passivação e estudos de eletrodeposição.

Métodos que empregam a excitação de uma célula eletroquímica por um sinal senoidal, com respectiva análise da corrente produzida, foram primeiramente empregadas como meio de medir as constantes de taxas de reações de rápida transferência de elétrons. Em qualquer medição de reações rápidas, por qualquer técnica, a informação tem de ser obtida em curtos tempos, pois de outro modo a difusão mais que a cinética torna-se o processo a determinar a taxa. Instrumentações modernas permitem que se possa medir a corrente alternada mais prontamente que as pontes manualmente balanceadas, permitindo então registros contínuos de parâmetros de corrente alternada, sob condições dinâmicas, mais que em equilíbrio em tensão cíclica ou experimentos polarográficos. Do outro lado da escala tempo as técnicas de corrente alternada são agora importantes em estudos de corrosão, onde a resposta rápida é menos importante que a análise completa daquilo que é um processo complicado envolvendo reações de superfície e soluções [1].

O conceito de fasor da corrente alternada senoidal descreve tensões e correntes como vetores rotacionais e são representados no plano complexo. Neste caso a tensão é apresentada como:

$$E = \Delta E \text{ sen } \omega t \quad \text{eq. 4.1}$$

Onde:

$\omega$  = frequência angular (  $2\pi f$ , fem Hz)

$E$  = valor instantâneo

$\Delta E$  = amplitude máxima

O valor é visto como uma projeção no eixo zero no diagrama polar, onde o fasor  $E$  é o vetor rotacional representando a tensão senoidal.

A relação entre a tensão e a corrente em um circuito, na maioria dos casos a frequência é a mesma e estão defasados (adiantado ou atrasado um em relação ao outro). A corrente pode ser representada como:

$$i = \Delta i \text{ sen } (\omega t + \phi) \tag{eq. 4.2}$$

Onde

$\phi$  = defasagem entre  $i$  e  $E$ .

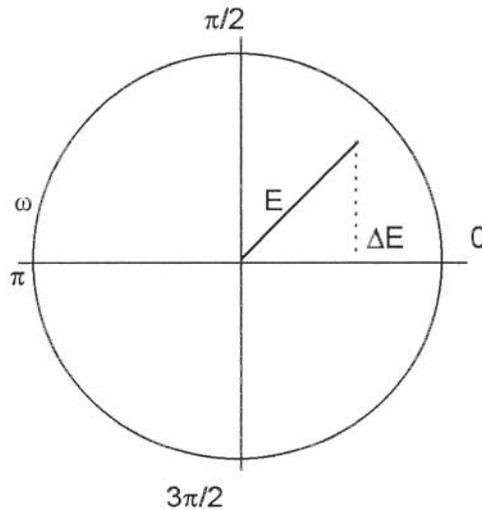


Figura 4.1. - Diagrama polar da tensão senoidal

A análise vetorial promove um método conveniente de caracterizar uma forma de onda AC. Ela permite a descrição da onda em termos de sua amplitude e de suas características de fase. O vetor da onda de corrente pode ser graficamente descrito de vários modos, por exemplo, em termos de coordenadas  $X$  e  $Y$ , em termos do ângulo de fase e da magnitude  $I$  ou em termos das coordenadas  $I'$  (real) e  $I''$  (imaginário).

A forma de descrição do vetor da corrente mais conveniente é a apresentação em termos das coordenadas real e imaginário. A convenção para se expressar quantidades neste sistema de coordenadas é multiplicar a coordenada  $I''$  por  $\sqrt{-1}$ , simbolizado por  $'j'$ , ou mais comumente por  $'j'$ .

Usando esta convenção, qualquer vetor de corrente AC pode ser definido como a soma de seus componentes real e imaginário:

$$I_{TOTAL} = I' + I''j, \quad j = \sqrt{-1} \quad \text{eq. 4.3}$$

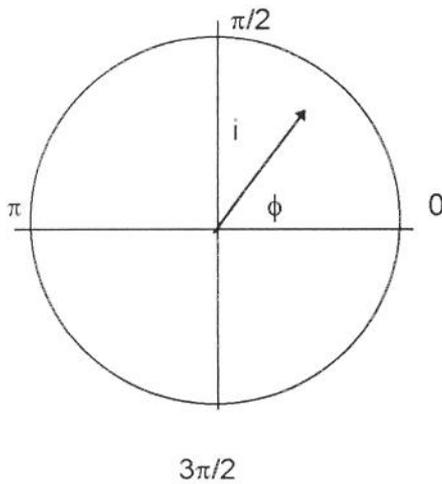


Figura 4.2. - Diagrama polar da tensão e da corrente em fase

Para um capacitor a carga  $q$  está em função da capacitância  $C$  e do potencial  $E$ :

$$q = C E \quad \text{eq. 4.4}$$

Diferenciando-se para obter-se a corrente teremos:

$$i = \frac{dq}{dt} = C \frac{dE}{dt} \quad \text{eq. 4.5}$$

Então como:

$$i = \omega C \Delta E \cos \omega t \quad \text{eq. 4.6}$$

Sendo a reatância capacitiva:

$$\frac{1}{\omega \cdot C} = X_c \quad \text{eq. 4.7}$$

Teremos:

$$i = \frac{\Delta E}{X_c} \text{sen} \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{eq. 4.8}$$

Como o ângulo de fase é positivo dizemos que a corrente está adiantada em relação à tensão.

A notação complexa torna-se útil, onde as magnitudes no eixo das ordenadas são multiplicadas por  $j = \sqrt{-1}$ . As correntes e tensões são consideradas como fasores ou vetores rotacionais. Onde o fasor  $E$  fica:

$$E = E \text{sen } \omega t \quad \text{eq. 4.9}$$

Para um resistor e um capacitor em série, a soma das tensões através de cada elemento deve ser somada ao total de  $E$ , tendo assim em notação fasor:

$$E = E_r + E_c = i(R - jX_c) \quad \text{eq. 4.10}$$

$$E = i Z \quad \text{eq. 4.11}$$

Onde

$$Z = R - jX_c \text{ é chamada de Impedância.} \quad \text{eq. 4.12}$$

## 4.1 - Impedância

Os termos resistência e impedância significam ambos uma obstrução à passagem da corrente ou fluxo de elétrons. Quando lidamos com corrente contínua somente os resistores promovem este efeito, entretanto, no caso de corrente alternada, elementos de circuito, tais como capacitores e indutores podem também influenciar no fluxo de elétrons. Estes elementos podem afetar não somente a magnitude de uma corrente alternada em forma de onda, mas também suas características dependentes do tempo ou suas fases.

As curvas típicas de sinal de onda de tensão ( $E$ ) aplicado através de um dado circuito e da corrente AC em forma de onda resultante ( $I$ ) diferem-se não somente em amplitude, mas também em fase. No caso de um circuito puramente resistivo as duas ondas aparecem em fase, diferindo somente na amplitude.

### 4.1.1 - Impedância em uma Célula Eletroquímica

A faixa de frequência do sinal de excitação deve ser de pelo menos 6 a 7 décadas de frequência, indo de  $10^{-2}$  a  $10^5$  hertz.

A amplitude permitida varia com o sistema e com a frequência, mas como regra geral uma amplitude pico a pico de 10 mV não deveria ser excedida, para garantir uma aproximação linear, devido à falta de linearidade dos sistemas eletroquímicos e as teorias de corrente alternada se aplicam para sistemas lineares.

#### 4.1.2 - Impedância de uma Reação de Transferência de Elétrons

Um dos mais simples sistemas eletroquímicos de análise é aquele de rápida reação em equilíbrio, potencial de circuito aberto  $E_e$ , isto é, com nenhum fluxo de corrente.

Consideremos a reação:



Onde ambos, reagente e produto, são solúveis. No sentido de avaliar a resposta AC do sistema, dois tipos de informações são necessárias. Primeiramente a densidade de corrente de troca,  $i_o$ . Este parâmetro é geralmente o que se deseja medir neste tipo de experimento. Em segundo lugar, as taxas de difusão das espécies  $O$  e  $R$  no eletrodo de trabalho como uma função do tempo. Quando o primeiro sinal AC é gerado, uma camada da difusão dependente do tempo é criada. Como nenhuma corrente flui, um estado estacionário é atingido em poucos ciclos. Assumindo-se que a impedância pode ser expressa como uma combinação de um resistor e um capacitor em série teremos o circuito da figura 4.3.

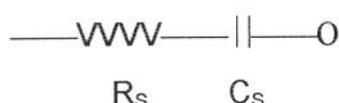


Figura 4.3. - circuito equivalente da impedância

Deduz-se que:

$$R_S = R_{CT} + \sigma / \omega^{1/2} \quad \text{eq. 4.14}$$

$$C_S = 1 / \sigma \omega^{1/2} \quad \text{eq. 4.15}$$

$R_{CT}$  é chamado de resistência de transferência de carga e  $C_S$  é a pseudo-capacitância. Assume-se, então, que próximo ao potencial reversível a relação entre corrente e potencial é linear mais que logarítmica, o que é verdade para um sinal de excitação menor que 5 mV em qualquer lado do potencial reversível. Então, para um campo de difusão plano, temos:

$$R_{CT} = \frac{RT}{nF i_0} \quad \text{eq. 4.16}$$

E

$$\sigma = \frac{RT}{2^{1/2} n^2 F^2 A D^{1/2}} \left[ \frac{1}{c_o^\infty} + \frac{1}{c_R^\infty} \right] \quad \text{eq. 4.17}$$

Onde  $A$  é a área do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão para amostras em soluções e  $c_o^\infty$  e  $c_R^\infty$  são as concentrações totais.  $R_{CT}$  é função da corrente de troca  $i_0$ , enquanto que  $\sigma$  tem a ver com os parâmetros de difusão do sistema.

#### 4.2. - Impedância de Warburg

A taxa de uma reação eletroquímica pode ser fortemente influenciada pela difusão de um ou mais reagentes na superfície do eletrodo. Este é, freqüentemente, o caso quando espécies em solução, antes da reação, devem difundir através de um filme superficial no eletrodo. Esta situação pode existir quando a superfície do eletrodo é coberta com produtos da reação, componentes da solução adsorvidos ou um 'coating' preparado. Quando os efeitos da difusão

dominam completamente a reação eletroquímica, tem-se a impedância de *Warburg*. Para uma reação eletroquímica de difusão controlada a corrente está 45° defasada com a excitação de potencial. Isto significa que os componentes real e imaginário do vetor impedância são iguais em todas as frequências. Do ponto de vista de um circuito equivalente o processo de difusão parece estar entre um resistor e um capacitor. O valor de  $|Z|$  para um sistema de difusão controlada varia com a frequência em  $\omega^{1/2}$ .

Reescrevendo a equação 4.15 teremos:

$$\frac{1}{\omega C} = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad \text{eq. 4.18}$$

Da equação 1.14 teremos:

$$R_s = \frac{1}{\omega C_s} = R_{CT} = \frac{RT}{nFi_0} \quad \text{eq. 4.19}$$

Observando-se que a impedância é:

$$Z = R_s + 1/(j\omega C_s) = R_{CT} + \sigma/(\omega^{1/2}) + \sigma/(j\omega^{1/2}) \quad \text{eq. 4.20}$$

Esta é a soma dos dois termos, um componente resistivo simples que é pequeno quando  $i_0$  é grande e uma reatância que pode ser considerada como uma resistência dependente da frequência. Esta reatância especial é chamada Impedância *Warburg*  $Z_w$ . Se  $R_{CT}$  aproxima-se de zero, então a impedância total é  $Z_w$ , cuja magnitude é:

$$|Z_w| = [(\sigma/\omega^{1/2})^2 + (\sigma/\omega^{1/2})^2]^{1/2} \quad \text{eq. 4.21}$$

Como as partes real e complexa de  $Z_w$  são iguais, ela é caracterizada por um ângulo de fase a 45°, independente da frequência.

O tamanho relativo de  $R_{CT}$  e  $Z_W$ , a qualquer frequência dada é uma medida do balanço entre o controle de difusão e cinético. Se  $i_o$  é muito grande,  $R_{CT} \rightarrow 0$  e será tão pequena para ser medida que somente a impedância *Warburg* será observada. Por outro lado, uma reação eletroquímica muito lenta terá um grande valor de  $R_{CT}$ , o que será o termo dominante.

Todo eletrodo exibe uma capacitância,  $C_{DL}$ , chamada capacitância da dupla camada, freqüentemente independente de qualquer reação faradaica, que contribui com a pseudo capacitância para a impedância total. Se houver qualquer resistência da solução  $R_v$  entre o ponto onde o potencial é medido e o eletrodo de trabalho, esta também aparecerá como uma parte da impedância total medida.

O efeito de  $C_{DL}$  e  $R_v$  pode ser explicado se seus valores forem conhecidos. Eles podem às vezes ser determinados separadamente, o que torna bastante complicado o experimento e a análise [2].

Considerando um circuito simples, tal como uma resistência e uma capacitância dispostas em série, com uma impedância  $Z = R + 1/j\omega C$ , pode ser visto que a parte real de  $Z$  é simplesmente  $R$  e a parte imaginária é  $1/\omega C$ , num diagrama  $Z''$  por  $Z'$  para este circuito é apresentado na figura 4.4, observa-se uma série de pontos em diferentes valores de  $\omega$ , o valor de  $Z$  aproximando-se de zero em frequências infinitas. Outras combinações de circuitos possíveis estão apresentadas nas figuras 4.5 e 4.6. Na figura 4.5 um diagrama representado um circuito em paralelo, resultando em um semicírculo. Em baixas frequências a impedância é puramente resistiva, por que a reatância de  $C$  é muito grande. Na figura 4.6 temos a adição ao circuito anterior de uma resistência em série que representa a resistência descompensada da solução. O efeito desta adição é o de transladar o círculo ao redor do eixo  $Z'$ .

A partir dos modelos apresentados é possível construir um modelo real de uma célula eletroquímica simples, identificando-se  $C$  como a capacitância da dupla camada, que sempre estará em paralelo com a impedância da reação. Portanto  $R$ ,

pode ser resolvido dentro da resistência de transferência de carga em série com a impedância *Warburg*, como pode ser visto na figura 4.7 .Numa análise desta configuração teremos dois casos limites:

$$Z' = R_U + R_{CT} + \sigma\omega^{-1/2} \quad \text{eq. 4.22}$$

$$Z'' = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_{DL} \quad \text{eq. 4.23}$$

Da qual:

$$Z'' = Z' - R_U - R_{CT} + 2\sigma^2 C_{DL} \quad \text{eq. 4.24}$$

Esta é a equação de uma linha reta de inclinação unitária e intercessão no eixo real  $Z'$  igual a  $R_U + R_{CT} - 2\sigma^2 C_{DL}$ .

Em altas frequências, onde a impedância *Warburg* é desprezível em relação a  $R_{CT}$ , os dois componentes são:

$$Z' = R_U + \frac{R_{CT}}{1 + \omega^2 R_{CT}^2 C_{DL}^2} \quad \text{eq. 4.25}$$

E

$$Z'' = \frac{C_{DL} R_{CT}^2 \omega}{1 + \omega^2 R_{CT}^2 C_{DL}^2} \quad \text{eq. 4.26}$$

Eliminando-se  $\omega$  temos:

$$(Z' - R_U - \frac{R_{CT}}{2})^2 + (Z'')^2 = (\frac{R_{CT}}{2})^2 \quad \text{eq. 4.27}$$

Que é a equação de um círculo centrado em  $Z' = R_U + R_{CT}/2$ , com um raio d igual a  $R_{CT}/2$ .

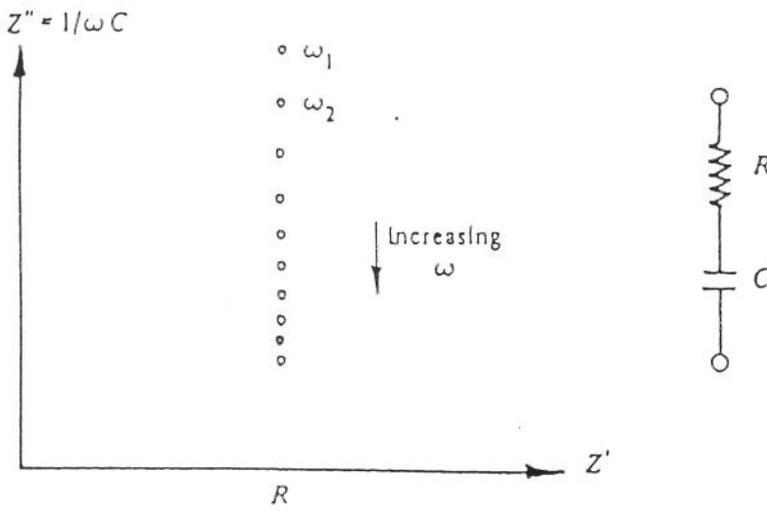


Figura 4.4. - Diagrama de plano complexo para o circuito RC, em série

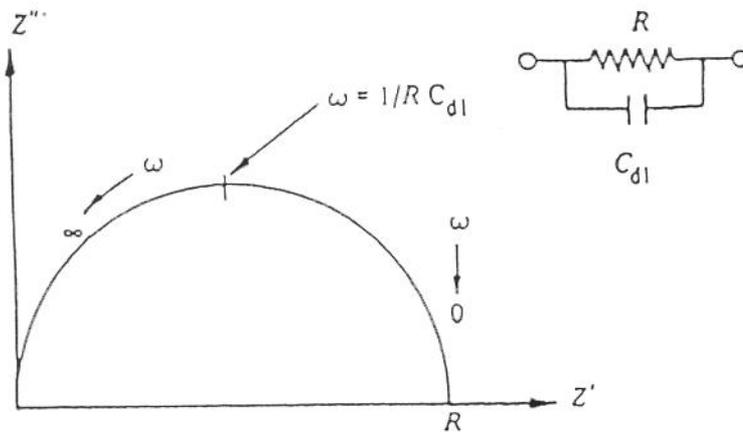


Figura 4.5. - Diagrama de plano complexo para o circuito RC, em paralelo.

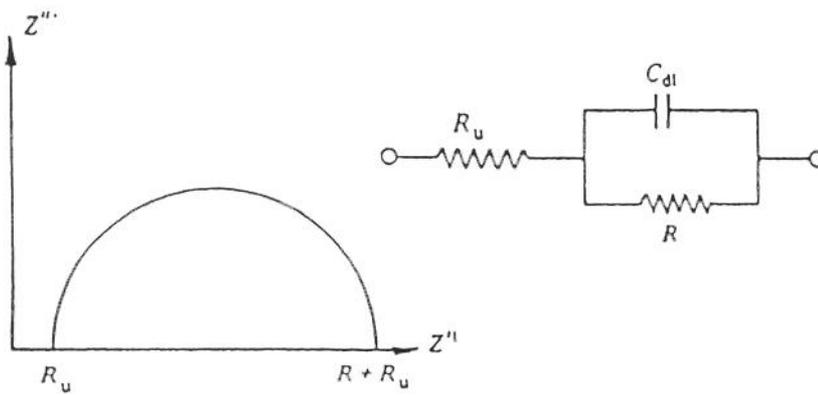


Figura 4.6. - Diagrama de plano complexo para o circuito da figura 4.5, com a adição de  $R_u$

### 4.3. - Representação Gráfica dos Resultados

Uma curva Nyquist (de  $Z'$  versus  $Z''$ ) tem a forma apresentada na figura 4.8. Nesta curva tanto a região cineticamente controlada (semicircular) quanto a controlada por difusão (linear, inclinação unitária) são mostradas [3].

Após esta teoria rudimentar podemos agora olhar as expressões para impedância AC de alguns circuitos elétricos simples. A tabela 4.1 mostra que a impedância de um resistor não tem componente imaginário. O desvio de fase é  $0^\circ$ , ou seja a corrente está em fase com a tensão. A impedância AC de um capacitor, por outro lado, não tem componente real e tem componente imaginário, que é

função da capacitância e da frequência. Expressões similares podem ser derivadas para outros elementos de circuito e a impedância para qualquer combinação de elementos de circuito pode ser definida por uma combinação linear das expressões elementares. Por exemplo, a rede resistor-capacitor, em paralelo, tem uma expressão que contém ambos os componentes real e imaginário, como visto na tabela 4.1.

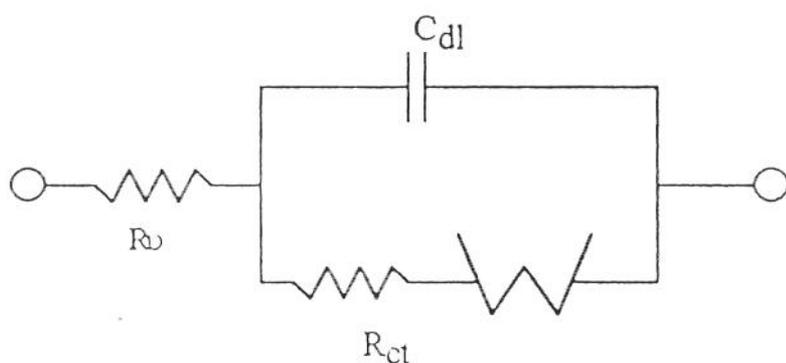


Figura 4.7. -Circuito equivalente para uma reação no eletrodo com uma capacitância dupla camada  $C_{DL}$  e a resistência descompensada da solução  $R_u$ .

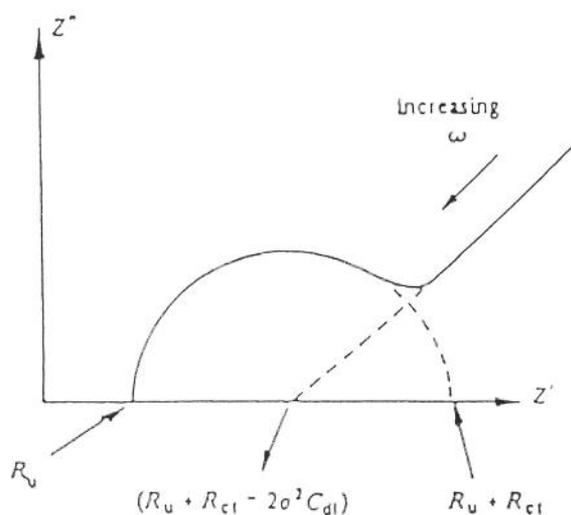


Figura 4.8. - Curva da impedância no plano complexo para o circuito da figura 4.7.

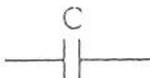
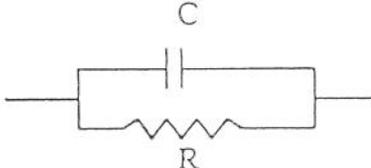
ELEMENTO DO CIRCUITO	EQUAÇÃO DA IMPEDÂNCIA AC
	$Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$ $\omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Tabela 4.1. - Impedância AC para os elementos do circuito.

Sistemas eletroquímicos podem ser examinados com relação aos seus circuitos elétricos equivalentes. Um sistema simples poderia ser representado pelo circuito mostrado na figura 4.9.

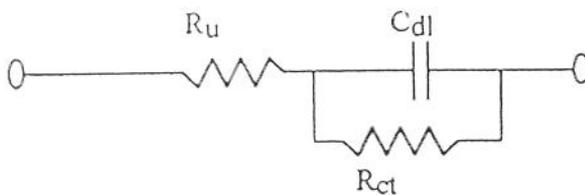


Figura 4.9. - Circuito eletrônico equivalente para uma célula eletroquímica simples.

$R_{\omega}$  é a resistência não compensada entre o eletrodo de trabalho e o de referência.  $R_p$  é a resistência de polarização na interface solução/eletrodo.  $C_{DL}$  é a capacitância da dupla camada nesta interface. O conhecimento de  $R_p$  permite o cálculo das taxas de reações eletroquímicas [5].

O circuito da figura 4.10 é análogo para uma reação eletroquímica combinada com uma reação química. Aqui,  $R_{CR}$  e  $C_{RC}$  representam, respectivamente, os efeitos resistivo e capacitivo da reação química. A caixa contendo  $R_{\omega}$  e  $C_{\omega}$  é realmente uma simplificação do circuito representando a impedância *Warburg*, que leva em conta limitações de transferência de massa devido ao processo de difusão adjacente ao eletrodo [6]. Por convenção, os modelos que explicam processos eletroquímicos de difusão controlada, geralmente empregam um elemento para resistência de transferência de carga,  $R_T$ , mais do que uma resistência de polarização,  $R_p$ .

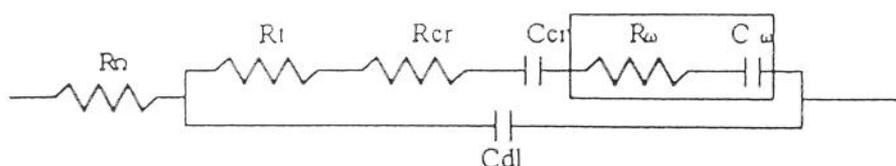


Figura 4.10. - Circuito eletrônico equivalente para uma reação eletroquímica associada a uma reação química.

O objetivo de um experimento de impedância AC pode ser o de determinar os valores de vários elementos no circuito equivalente ou, simplesmente, confirmar que um dado sistema eletroquímico preenche um modelo particular de um circuito equivalente. Isto é feito experimentalmente estudando-se a resposta do sistema eletroquímico a uma excitação AC sobre uma larga faixa de frequências. A excitação pode ser aplicada como uma tensão ou corrente AC. A resposta medida será respectivamente, uma corrente ou tensão AC, respectivamente, onde a impedância do sistema pode ser calculada. Uma descrição plena do comportamento do sistema eletroquímico requer ambos os componentes, real e imaginário da impedância em um número de frequências sobre a faixa desejada.

isto pode ser calculado a partir dos componentes em quadratura e 'em fase' com as ondas de excitação e resposta.

A maioria dos sistemas eletroquímicos podem ser caracterizados por dados de impedância sobre uma faixa de  $10^{-3}$  a  $10^4$  Hz.

#### 4.4. - - Medidas de Impedância AC

A aplicação de medidas de impedância AC no estudo de sistemas eletroquímicos pode trazer uma série de informações cinéticas e os mecanismos de tais sistemas.

Em várias áreas de estudo do fenômeno eletroquímico o método de impedância oferece algumas vantagens distintas com relação às técnicas DC:

1 - As técnicas de impedância AC usam amplitudes de excitação muito pequenas, geralmente na faixa de 5 a 10 mV pico a pico. Amplitudes de excitação desta magnitude causam somente perturbações mínimas no sistema de teste, reduzindo erros causados pela técnica de medição;

2 - Desde que os experimentos de impedância AC possam produzir dados sobre a capacitância do eletrodo e a cinética de transferência de cargas, a técnica oferece valiosas informações;

3 - Devido ao método não envolver varredura de potencial as medidas podem ser feitas em soluções de baixa condutividade, onde as técnicas DC estão sujeitas a sérios erros de controle do potencial.

O método de impedância AC pode ser usado para determinar a resistência de uma célula eletroquímica. No entanto, para se realizar as medidas de impedância

são necessárias técnicas sofisticadas para interpretar os dados e extrair resultados significativos.

É possível representar uma célula eletroquímica através de um modelo puramente eletrônico, por exemplo, a interface de um eletrodo durante uma reação eletroquímica é análoga a um circuito eletrônico consistindo de um arranjo de resistores e capacitores. Nesta representação baseia-se a utilidade das técnicas de impedância AC, partindo-se do fato de que ela permite caracterizar o sistema eletroquímico em termos de seu circuito equivalente.

#### 4.5. - Curvas de Impedância AC

Uma vez que o experimento é completado, os dados básicos em cada frequência medida consistem de:

1. Componente real de tensão ( $E'$ );
2. Componente imaginário da tensão ( $E''$ );
3. Componente real da corrente ( $I'$ );
4. Componente imaginário da corrente ( $I''$ ).

Destes dados é possível observar a mudança de fase da resposta,  $\theta$ , a impedância real,  $Z'$  e a impedância total  $|Z|$  para cada frequência aplicada.

Uma variedade de formatos existe para plotar tais dados, cada um oferecendo vantagens específicas para revelar características de um determinado sistema de testes.

### 4.5.1. - Curvas Nyquist

A curva Nyquist é uma técnica popular para avaliar dados de impedância AC. Este formato é também conhecido como diagrama plano de impedância complexa. O componente imaginário da impedância ( $Z''$ ) é plotado versus o componente real ( $Z'$ ) para cada frequência de excitação. A figura 4.11 mostra um perfil típico da impedância para um sistema eletroquímico simples.

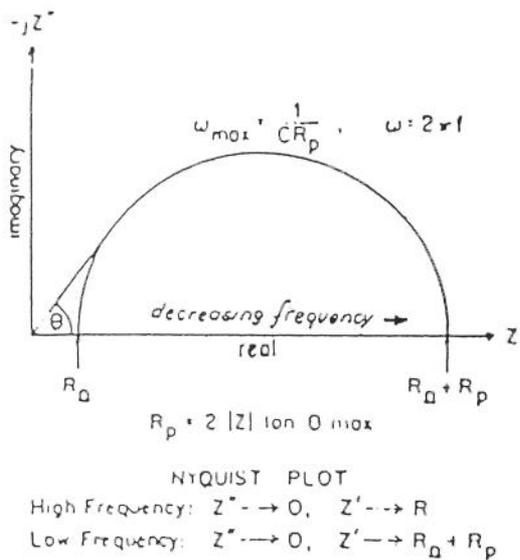


Figura 4.11. - Perfil de impedância para um sistema eletroquímico simples.

### 4.5.2. - Curvas de Bode

Segundo Cahan [4], as *curvas de Bode* constituem um meio bastante claro de se apresentar dados de impedância. São duas curvas, uma onde é plotado o logaritmo do módulo da impedância, ( $\log |Z|$ ), e a outra onde é plotado o ângulo de fase  $\phi$ , ambas com abcissa comum  $\log$  da frequência. Nesta curva, a resistência pura é representada por uma linha horizontal e uma constante  $\phi$  igual a  $-90^\circ$ . A impedância *Warburg* é uma linha reta de inclinação  $-1/2$  e  $\phi$  igual a  $-45^\circ$ .

As *curvas de Bode* para alguns circuitos equivalentes simples são mostradas nas figuras 4.12. e 4.13. Em diagramas de Bode teóricos as curvas de  $\log |Z|$  são

frequentemente aproximadas para linhas retas, omitindo as transições curvas. Tem sido afirmado que as curvas de fase são mais sensíveis que as de  $\log |Z|$ .

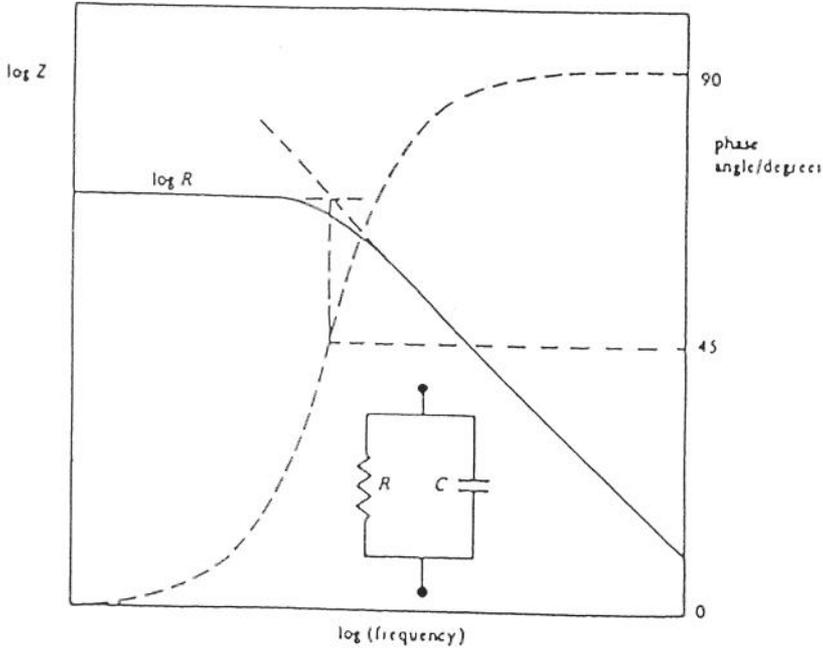


Figura 4.12. - Curva de Bode para um circuito RC em paralelo.

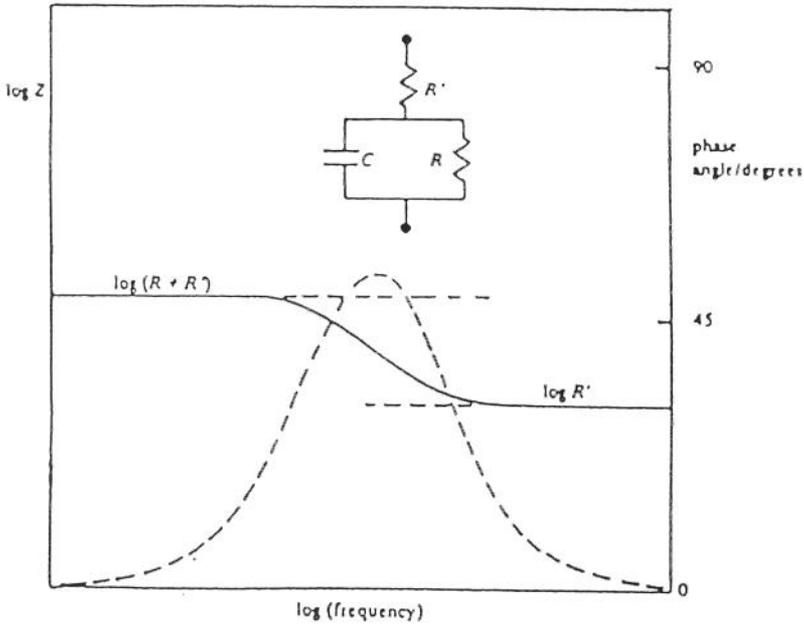


Figura 4.13. - Curva de Bode para um circuito série-paralelo com três elementos.

As transições entre valores assintóticos acentuam aquelas regiões de frequência onde as reações ôhmica e capacitiva têm valores comparáveis, mas com nenhum completamente dominante, de forma que seu traslado para o plano complexo são curvas de seção semicircular.

As frequências não são indicadas explicitamente num gráfico  $Z' \times Z''$ , plano complexo e seus pontos individuais têm de ser designados com os valores medidos da frequência. Isto pode ser difícil de se fazer devido ao amontoamento de pontos na curva. Além do mais, uma mudança no valor, por exemplo da capacitância, ainda mantém o aspecto total de um semicírculo, sendo a mudança a aparente somente na posição diferente de uma dada frequência na curva. No diagrama de Bode, uma curva separada pode ser plotada, que é exibida no eixo da frequência. Deve-se observar que, embora o tipo de curva plotada será, até certo ponto, uma consequência do ensaio, a representação de Bode está mais em conformidade com sistemas que tenham várias constantes de tempo e onde uma ou mais destas constantes está mudando, por exemplo com o potencial do eletrodo.

Devido ao plano complexo de impedância ter eixos lineares, mais de um diagrama será normalmente necessário se as constantes de tempo estiverem muito separadas enquanto, por outro lado, partes do diagrama estarão muito próximas.

#### 4.6. - Análise de Dados de Impedância AC

Para a discussão que se segue assume-se que as reações eletroquímicas que determinam o desenvolvimento da corrosão são de natureza muito simples e podem ser representadas por um circuito equivalente, como mostra a figura 4.14. Este circuito consiste em uma resistência,  $R_{\Omega}$ , que inclui a resistência do eletrólito, o filme superficial, etc. A resistência de Polarização,  $R_p$ , está em paralelo com a capacitância,  $C$ , que representa, em casos simples, a capacitância da dupla camada,  $C_{DL}$ . A impedância  $Z$  é dada por:

$$Z = Z' + jZ'' = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C} = \quad \text{eq. 4.28}$$

$$= R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} - \frac{j\omega C R_p^2}{1 + j\omega^2 C^2 R_p^2} \quad \text{eq. 4.29}$$

Onde

$$j = \sqrt{-1}$$

$$\omega \bar{Z} = 2\pi f$$

$$Z' = R_s$$

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_s}$$

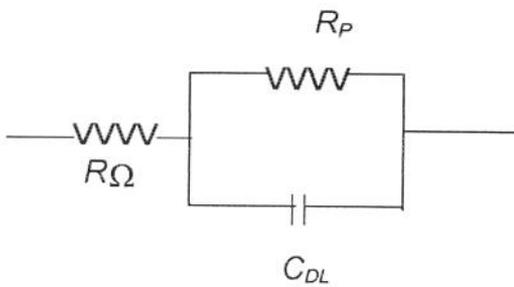


Figura 4.14. - Circuito eletrônico equivalente para uma reação de corrosão, onde  $R_{\Omega}$  é a resistência do eletrólito,  $R_p$  é a resistência de polarização e  $C_{DL}$  é a capacitância da dupla camada.

## Referências Bibliográficas

- [1] **Bard, A. J. and Faulkner, L. R.** - in *Electrochemical Methods - Fundamental and Applications*, Willey, N.Y., 1980.
- [2] **Sluyters-Rehbach, M. and Sluyters, J. H.** - in *Electroanalytical Chemistry*, ( A. J. Bard ed.), vol. 4, chap. 1, Marecel Dekker, 1980.
- [3] **Sluyters, J. H. and Oomen, J. J. C.** - *Rec. Trav. Chim.*, 1960, p. 1101.
- [4] **Cahan, B. D. and Chen, C. T.** - *Journal of Electrochemica Society*, 129 (1982), p. 700.
- [5] **Malmstadt, H. V.; Enke, C. G. and Toren Jr., E. C.** - in *'Eletronics for Scientists'*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1982.
- [6] **Macdonald, M. M.** - in *Transient Techniques in Eletrochemistry*, Plenum Press, New York, 1987.
- [7] **Lausmaa, J.; Kasemo, B.; Rolander, U.; Bjursten, L. M.; Ericson, L. E.; Rosander, L. and Thonsem, P.** - *'Preparation Surface Spectroscopic and Eletron Microscopic Characterization of Titanium Implant Materials.'* - in Ratner B D (ed): *Surface Characterization of Biomaterials*, New York, Elsevier, 1988, 161-174.
- [8] **deWit, H. J. and Crevecoeur, C.** - *Journal of Electrochemical Society* - vol. 126, 1979, p. 779.

## Capítulo 5

### Técnicas de Análise Superficial

Muitas técnicas utilizam-se do espalhamento de elétron, fótons e íons para o estudo de muitas propriedades, como: estrutura atômica, estrutura eletrônica, composição e estados químicos, dos átomos da superfície de um sólido. A tabela 5.1 mostra alguns métodos de análise, com suas fontes de excitação e elementos detectados.

EXC. PRIMÁRIA	EMIÇÃO DETECTADA			
	LUZ	RAIOS-X	ELÉTRONS	ÍONS
LUZ	IR, UV, PL, EL		UPS	
RAIOS-X		XRD	XPS	
ELÉTRONS			SEM, TEM, AES, SIMS	
ÍONS				SIMS, ISS, RBS

Tabela 5.1. - Métodos de análise superficial, com suas fontes de excitação e elementos detectados.

## 5.1. - Espectroscopia de Elétrons Auger (AES)

A técnica de Espectroscopia de Elétrons Auger vem se mostrando como a técnica mais utilizada para obtenção da composição da superfície de sólidos. A alta sensibilidade para análise química numa região de 5 a 10 ângstrons abaixo da superfície, a grande velocidade de aquisição de dados e a capacidade de se detectar todos os elementos com massa atômica superior à do *He* são as principais vantagens desta técnica. Um espectro Auger proporciona informações quantitativas e em muitos casos informações sobre as ligações químicas.

O mecanismo envolvido na técnica Auger é a ionização de níveis profundos, geralmente por meio de um feixe de elétrons incidente com energias de 1 a 10 keV, seguido da transição Auger e da ejeção dos elétrons Auger no vácuo, onde é detectado por um espectrômetro de elétrons. Os picos Auger são evidentes numa distribuição de energia, mas se torna mais pronunciados por diferenciação eletrônica, que remove o sinal de fundo (*'background'*), que consiste principalmente em elétrons primários retroespalhados e elétrons Auger espalhados inelasticamente. A figura 5.1 mostra um espectro Auger característico.

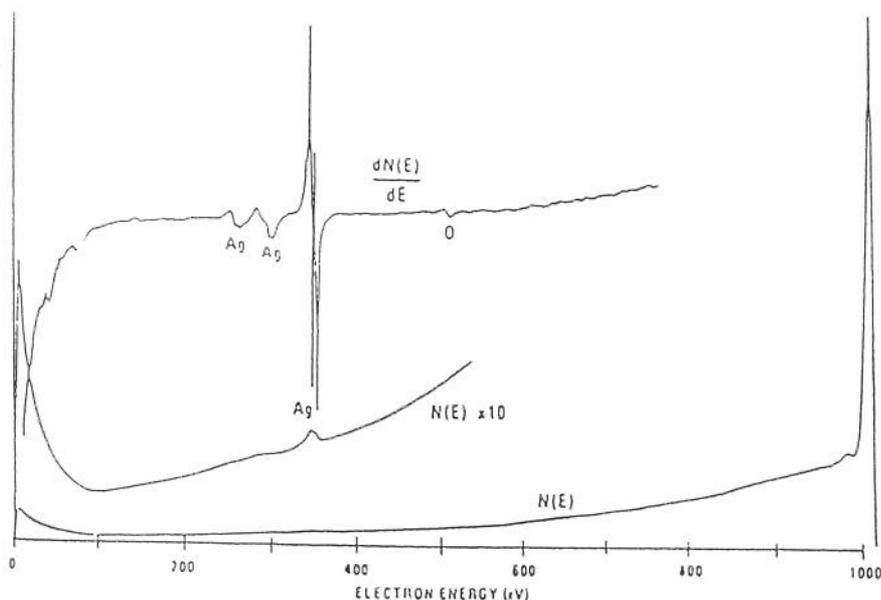


Figura 5.1. - Distribuição de energia dos elétrons Auger para uma amostra de prata excitada por um feixe de elétrons primários de 1keV.

O processo Auger pode ser compreendido considerando-se o processo de ionização de um átomo isolado sob bombardeamento de elétrons. Quando um elétron com energia primária suficiente,  $E_P$ , ioniza um nível mais profundo, a vacância é imediatamente preenchida por um outro elétron exemplificando pela transição  $L_1 \rightarrow K$  na figura 5.2. A energia ( $E_K - E_{L1}$ ) desta transição pode ser emitida na forma de raios-X ou ser transferida para um outro elétron, localizado, por exemplo, num nível  $L_2$ , que é ejetado do átomo como um elétron Auger. A energia deste elétron é aproximadamente igual a :

$$E = E_K - E_{L1} - E_{L2} - \phi_A \quad \text{eq. 5.1}$$

Onde  $\phi_A$  é a função trabalho do material que é feito o analisador. Este processo de ejeção descrito recebe a denominação de Transição Auger  $KL_1L_2$ . Muitas destas transições podem ocorrer com várias probabilidades de transição:  $KL_1L_1$ ,  $KL_1L_2$ ,  $M_2M_4M_4$ , etc.. As energias dos elétrons Auger são características de cada material e independem da energia do feixe incidente.

Num processo Auger pelo menos dois estados de energia entre elétrons são envolvidos, conseqüentemente, átomos de  $H$  e  $He$  não podem gerar elétrons Auger. Da mesma forma átomos de  $Li$  por possuírem apenas um elétron no nível mais externo não podem gerar elétrons Auger, porem num sólido os elétrons de valência são compartilhados e transições Auger do tipo  $KVV$  ocorrem, isto é, envolvendo os elétrons de valência do sólido.

A emissão de elétrons Auger e a emissão de raios-X competem entre si no processo de relaxação do átomo excitado, mas sob as condições normalmente usadas em AES, isto é, considerando que os picos Auger são gerados por elétrons com energias de ligação menores que 2,5 keV, a probabilidade de uma emissão de Raios-X é quase desprezível.

Quando um feixe de elétrons primários atinge a superfície de um sólido penetra com espalhamento elástico e inelástico e eventualmente repousa à uma

profundidade de 1 a  $2\mu\text{m}$ , como mostra a figura 5.3. Os átomos capazes de gerar um evento Auger são então produzidos numa região relativamente espessa dentro do sólido, mas apenas os átomos mais próximos da superfície fornecem os elétrons Auger, que podem ser detectados.

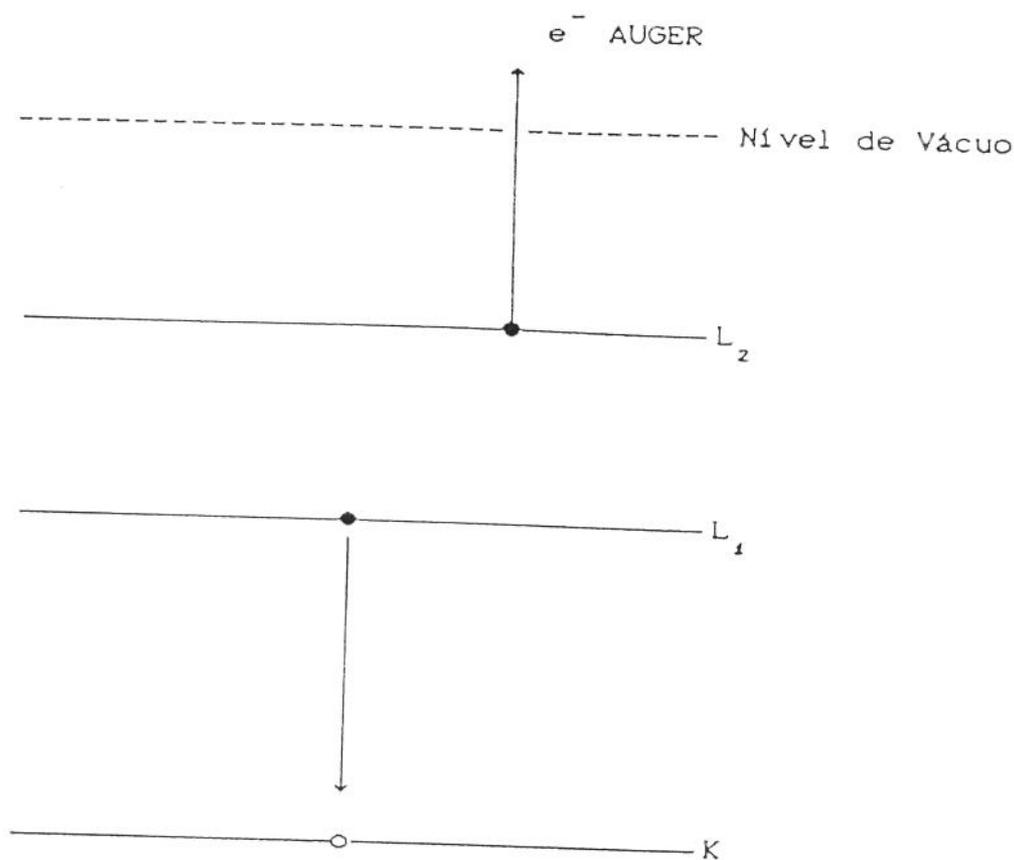


Figura 5.2. - Diagrama dos níveis de energia de um átomo, mostrando a relaxação por emissão de um elétron Auger.

A alta sensibilidade superficial do AES é atribuída ao caminho livre médio (ou profundidade de escape) limitado dos elétrons na faixa de energia de 20 a 2500 eV.

A profundidade de escape,  $\lambda$ , dos elétrons Auger é, geralmente, determinada empiricamente pela deposição de camadas atômica-mente uniformes sobre substratos metálicos, enquanto se monitora a diminuição da intensidade dos picos Auger do substrato.

Estes picos decaem exponencialmente com a espessura da camada de cobertura, o que significa:

$$I = A \exp(-d/\lambda) \quad \text{eq. 5.2}$$

Onde:  $I$  é a intensidade do pico Auger e  $d$  é a profundidade em que ocorre a emissão.

A profundidade característica de onde os elétrons Auger podem ser emitidos é  $\lambda \cos \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de emissão em relação a normal à superfície.

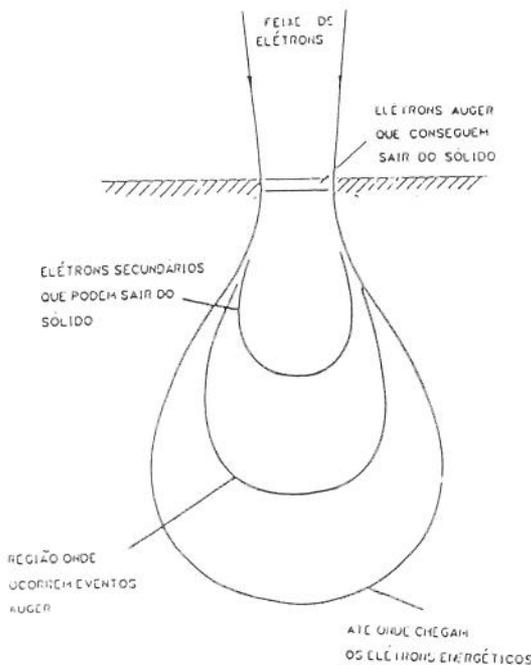


Figura 5.3. - Esquema da camada que contribui na emissão de elétrons Auger detectáveis, comparando-a com o volume excitado [1].

Os elétrons Auger emitidos por um elemento A e detectados por um espectrômetro de elétrons produzirão uma corrente de elétrons Auger,  $I_{A(WXY)}$ , que pode ser escrita na forma:

$$I_{A(WXY)} = \gamma_{A(WXY)} \int_{\Omega} \int_{E_W}^{E_P} \int_0^{\infty} I(E,Z) \sigma_A(E,E_W) N_A e^{-Z/\lambda(E)} d\Omega dE dz \quad \text{eq. 5.3}$$

Onde:

- $I$  = densidade do fluxo de excitação
- $\sigma_A$  = seção de choque de excitação
- $N_A$  = densidade populacional do elemento A na superfície
- $\gamma_{A(WXY)}$  = probabilidade de relaxação por emissão Auger
- $e^{-Z/\lambda(E)}$  = probabilidade do elétron Auger escapar do sólido

A distribuição do elemento A foi considerada homogênea na superfície da amostra (plano XY).

Supondo-se a homogeneidade também na direção Z e separando-se a densidade do fluxo de excitação em duas componentes obtém-se:

$$I(E,Z) = I_P + I_R(E,Z) \quad \text{eq. 5.4}$$

Onde  $I_R$  é o fluxo excitador formado pelos elétrons primários retroespalhados, pode-se simplificar a equação para a intensidade  $I_{A(WXY)}$  da equação 5.3 e obtendo-se:

$$I_{A(WXY)} = I_P T(E_A) N_A \gamma_{A(WXY)} \sigma_A(E_P, E_W) I(E,Z) \lambda \cos \theta (1 + R_B) \quad \text{eq. 5.5}$$

Onde  $T$  é a transmissibilidade do analisador e  $R_B$  é o fator de retroespalhamento ('backscattering'), que depende da matriz M, onde os átomos A estão alojados e do ângulo de incidência dos elétrons em relação à normal.. A

equação 5.5 mostra que é possível relacionar a intensidade do pico Auger de um elemento com a sua concentração na superfície analisada.

Na manipulação dos dados para uma análise quantitativa é necessário relacionar a corrente Auger de um elemento à densidade populacional deste elemento na superfície analisada. Para obter esta relação ou parte-se da equação 5.5 e mede-se todos os parâmetros, ou utiliza-se amostras-padrão ou se usa fatores de sensibilidade para os elementos contidos num material homogêneo.

Na prática, o acúmulo de incertezas envolvidas no cálculo da equação 5.5 mostra-se não atraente.

Partindo-se para a utilização de amostras-padrão, a razão entre a densidade  $N_A$  e a densidade  $N_{AS}$  (eq. 5.5) conhecida, será dada por:

$$\frac{N_A}{N_{AS}} = \frac{I_A}{I_{AS}} \left( \frac{\lambda_S}{\lambda_{AS}} \right) \left[ \frac{(1 + R_S)}{(1 + R_{BS})} \right] \quad \text{eq. 5.6}$$

Este método apresenta a vantagem de não requerer o conhecimento dos valores de  $\gamma_A$  e  $\sigma_A$ , quando as amostras padrão são similares àquelas de estudo. Neste caso, também é necessário que as análises seja feitas nas mesmas condições. Quando não existe similaridade deve-se levar em conta a seção de choque e o retroespalhamento

Escrevendo-se a equação 5.6 de outra forma obtém-se:

$$\frac{N_A}{N_{AS}} = F_{AB} \frac{I_A}{I_{AS}} \quad \text{eq. 5.7}$$

Onde  $F$  é o fator de matriz de elétrons Auger.  $F_{AB}$  depende dos fatores de retroespalhamento  $R_B$ , da profundidade de escape dos elétrons Auger e das massas atômicas dos elementos envolvidos.

### 5.1.1. - Processo de Erosão Iônica

Quando um íon energético incide num sólido podem ocorrer dois fenômenos: o retroespalhamento por um átomo da superfície (pouco provável) ou penetrar no sólido e transferir sua energia para a rede atômica, através de uma série de colisões. A erosão iônica ocorre quando os átomos atingidos, que estão próximos ou na superfície adquirem energia suficiente para escapar do sólido. Os átomos arrancados partem da superfície, no estado neutro, excitado ou ionizado. A profundidade de escape das partículas espalhadas pode ser maior que 20 ângstrons e depende fortemente das características das colisões em cascata, produzidas pelo íon incidente, conforme esquema da figura 5.4.

As características da colisão são regidas por muitos parâmetros, principalmente pela energia do íon primário, sua massa atômica e o ângulo de incidência. Controlando-se alguns destes parâmetros pode-se minimizar o número de colisões, a taxa de erosão e evitar efeitos como a mixagem, produzida pela série de colisões em cascata e a erosão preferencial. Estes efeitos contribuem para a perda de resolução com a profundidade, quando erosão iônica é associada a AES para obtenção de perfis composicionais.

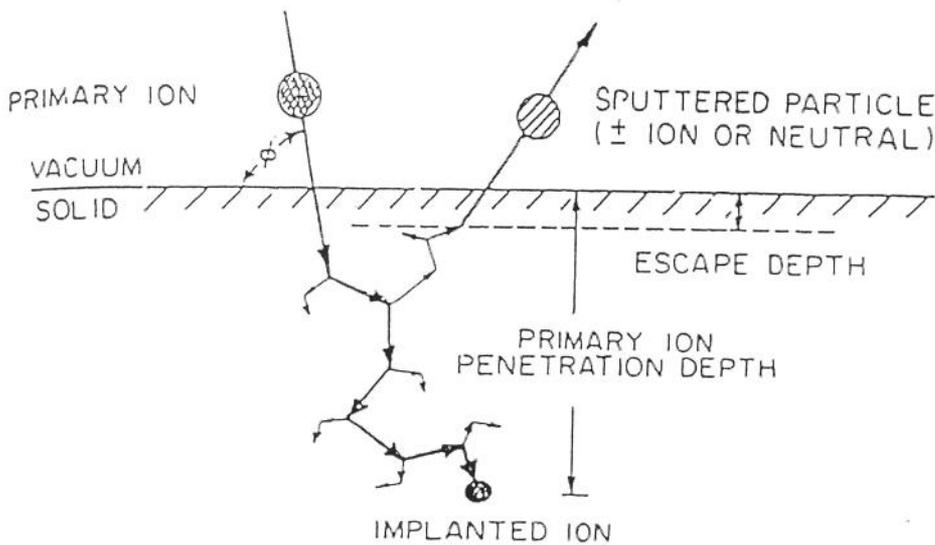


Figura 5.4. - Esquema das colisões em cascata de elétrons Auger [1].

### 5.1.2. - Perfilamento em Profundidade (Depth Profiling)

O objetivo de uma análise quantitativa em relação à profundidade é obter a concentração local do elemento  $i$  em função da profundidade na amostra,  $C_i = f(z)$ . Entretanto, a informação direta obtida de um experimento de perfilamento é a intensidade de um sinal  $I_i$  (corrente de elétrons em Auger e XPS ou corrente de íons em SIMS e ISS) versus o tempo de erosão  $t$ , portanto:  $I_i = f(t)$ .

A combinação da sensibilidade superficial inerente à técnica AES com erosão iônica pode ser utilizada para verificar a variação das concentrações dos elementos com a profundidade em filmes finos. O feixe de íons forma uma cratera que é muito larga em comparação com o diâmetro do feixe de elétrons primários. O perfilamento consiste em se analisar, intermitentemente com o bombardeamento de íons, a comparação no fundo da cratera. A partir de cada espectro  $dN(E)=d(E)$  obtido em diferentes pontos dentro da amostra, mede-se a intensidade pico a pico correspondente aos elementos que se deseja estudar. Com estes dados juntamente com o tempo de erosão correspondente à cada ponto e os fatores de sensibilidade para os elementos envolvidos obtêm-se o gráfico composição versus tempo de erosão. Este gráfico possibilita a visualização do comportamento dos elementos com a profundidade na transição entre camadas de diferentes composições em uma amostra [1].

A figura 5.5 mostra um típico espectro Auger do titânio. O espectro pode ser lido de maneira similar ao de um espectro XPS. Os picos marcados como Ti, O, C, P e Na mostram que estes elementos estão presentes na superfície e a altura dos picos estão relacionadas com a concentração destes elementos. Neste espectro, em particular, vemos que a anodização foi feita em  $H_3PO_4$ , o que explica a presença de fósforo na superfície.

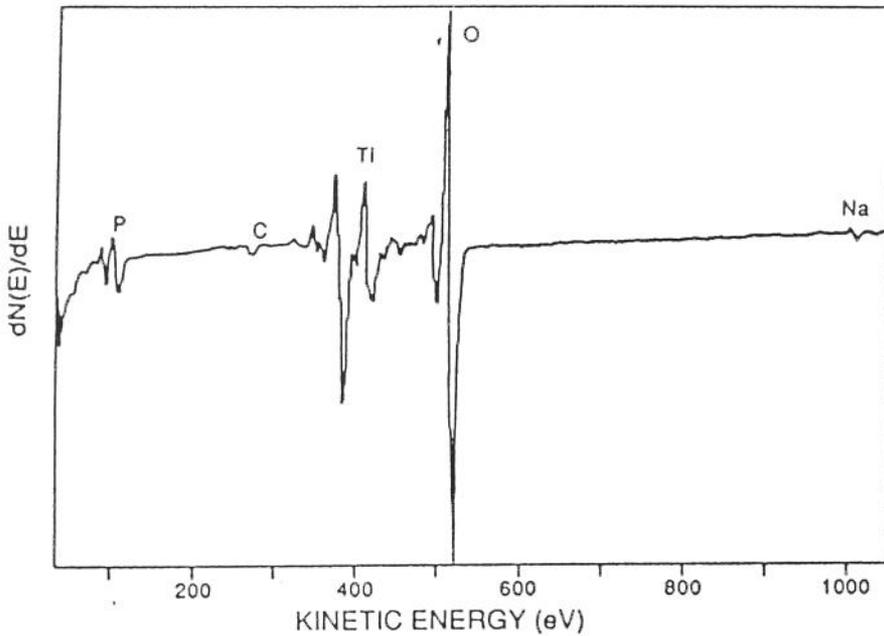


Figura 5.5. - Espectro Auger típico para o titânio [1].

## 5.2. - Refletância

A luz é uma onda eletromagnética que se propaga em linha reta através dos meios transparentes. Quando uma onda de luz atinge uma superfície de separação com outro meio transparente com índice de refração diferente ocorre a refração de parte desta onda desviando sua trajetória, outra parte reflete e não atravessa esta interface.

A figura 5.6 mostra três estágios da refração de várias frentes de onda em uma interface plana entre o ar e o vidro. O ângulo de refração é dado pela *Lei de Snell* (equação 5.8).

$$n_1 \text{ sen } \theta_1 = n_2 \text{ sen } \theta_2 \quad \text{Eq. 5.8}$$

Onde  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração dos meios de onde a luz vem e onde a luz penetra, respectivamente,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos de incidência e refração.

Quando uma onda penetra em um filme fino transparente a onda refratada irá refletir-se na superfície do substrato e voltar para o meio de origem. A figura 5.6 mostra um filme fino e transparente de espessura  $L$  e índice de refração  $n_2$ , iluminado por raios de luz de comprimento de onda  $\lambda$  emitidos por uma fonte distante. A luz  $i$ , que incide no ponto  $a$  da superfície anterior do filme é, parcialmente, refletida e, parcialmente refratada,. O raio refletido  $r_1$ , em  $a$  e o raio refratado  $r_2$ , em  $c$  devem estar em fase para produzirem um máximo de interferência. Se os raios  $r_1$  e  $r_2$  estiverem com fases opostas produzirão um mínimo de interferência.

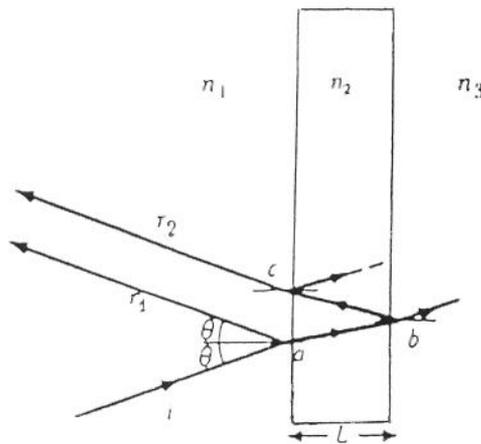


Figura 5.6. - Reflexão e refração em um filme fino de um metal [2].

### 5.2.1. - Refletância Teórica de um Filme Plano Sobre um Substrato Refletor

Considerando-se um sistema com três fases: a fase 1 sendo o ar, a fase 2 o filme e a fase 3 o substrato, a refletância desse sistema é a razão de intensidade da onda eletromagnética refletida e incidente sobre o sistema e pode ser obtida

através do módulo quadrado do *coeficiente de Fresnel*, que é definido como a razão das amplitudes complexas dos vetores campo elétrico das ondas eletromagnéticas refletidas e incidentes sobre o sistema.

Pode-se escrever as três fases como:

$$n_{1j} = n_1 \quad \text{eq. 5.9}$$

$$n_{2j} = n_2 - ik_2 \quad \text{eq. 5.10}$$

$$n_{3j} = n_3 - ik_3 \quad \text{eq. 5.11}$$

Onde  $n_{1j}$ ,  $n_{2j}$  e  $n_{3j}$  são os índices de refração complexos,  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são os índices de refração, respectivamente, das fases 1, 2 e 3 e  $k_2$ ,  $k_3$  os coeficientes de extinção.

$$r_{123} = r_{123//} = r_{123\perp} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\beta}} \quad \text{eq. 5.12}$$

Onde:

$$r_{11} = r_{23//} = r_{23\perp} = \frac{n_{1j} - n_{2j}}{n_{1j} + n_{2j}} = \frac{n_1 - n_2 + ik_2}{n_1 + n_2 - ik_2} \quad \text{eq. 5.13}$$

$$r_{23} = r_{23//} = r_{23\perp} = \frac{n_{2j} - n_{3j}}{n_{2j} + n_{3j}} = \frac{(n_2 - n_3) - i(k_2 - k_3)}{(n_2 + n_3) - i(k_2 + k_3)} \quad \text{eq. 5.14}$$

São os *coeficientes de Fresnel* na interface 1/2 e 2/3, respectivamente, pois neste caso de incidência normal  $r_{12} = r_{12//} = r_{12\perp}$  e  $r_{23} = r_{23//} = r_{23\perp}$ .

$$\beta = \frac{2\pi \cdot n_2 \cdot jd}{\lambda} \quad \text{eq. 5.15}$$

É a mudança de fase ocorrida quando o feixe de luz atravessa o filme de espessura  $d$ . Há também uma mudança de fase na interface 1/2 e 2/3:

$$\delta_{12} = \text{arc tg} \left[ \frac{\text{Im}(r_{12j})}{\text{Re}(r_{23j})} \right] \quad \text{eq. 5.16}$$

$$\delta_{23} = \text{arc tg} \left[ \frac{\text{Im}(r_{23j})}{\text{Re}(r_{23j})} \right] \quad \text{eq. 5.17}$$

A partir das equações 5.13 e 5.14 obtém-se a refletância devido às fases 1/2 e as fases 2/3, respectivamente:

$$R_{12} = |r_{23}|^2 = \frac{|r_{13//}|^2 + |r_{12\perp}|^2}{2} = \frac{(n_2 - n_3)^2 + k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2} \quad \text{eq. 5.18}$$

$$R_{23} = |r_{23}|^2 = \frac{|r_{23//}|^2 + |r_{23\perp}|^2}{2} = \frac{(n_2 - n_3)^2 + (k_2 - k_3)^2}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} \quad \text{eq. 5.19}$$

Assim a refletância para um sistema de três fases é dado por [3]:

$$R_{123} = |r_{123}|^2 = \frac{|r_{123//}|^2 + |r_{123\perp}|^2}{2} \quad \text{eq. 5.20}$$

$$R_{123} = \frac{R_{12} + R_{23} e^{4\text{Im}(\beta)} + 2R_{12}^{1/2} R_{23}^{1/2} e^{2\text{Im}(\beta)} \cos[\delta_{12} - \delta_{23} + 2\text{Re}(\beta)]}{1 + R_{12} R_{23} e^{4\text{Im}(\beta)} \cos[\delta_{12} + \delta_{23} - 2\text{Re}(\beta)]} \quad \text{eq. 5.21}$$

### 5.3. - Difração de Raios-X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda são da ordem de 1 ângstrons. A figura 5.7 mostra como os raios-X podem ser

produzidos, quando os elétrons emitidos por um filamento aquecido  $F$  são acelerados por uma diferença de potencial  $V$  e se chocam contra um alvo metálico  $T$ . Uma rede de difração ótica não pode ser usada para separar comprimentos de onda tão pequenos tais como os dos raios-X. A rede cristalina pode ser considerada uma rede de difração tridimensional, para raios-X. Quando um feixe de raios-X entra num cristal os raios são espalhados, isto é, desviados em todas as direções pela estrutura cristalina. Em algumas direções as ondas sofrem interferência destrutiva, resultando em mínimos de intensidade; em outras direções a interferência é construtiva, resultando em máximos de intensidade. Este processo de espalhamento e interferência é uma forma de difração, embora seja diferente da difração da luz [2].

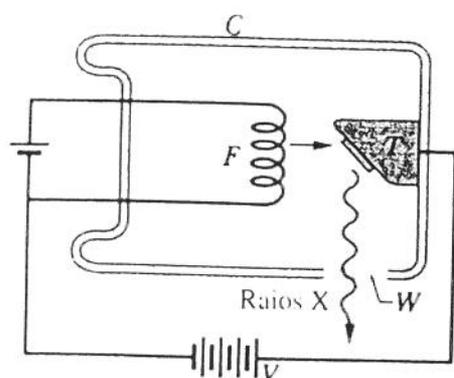


Figura 5.7. - Esquema para produção de raios-X [2].

Embora o processo de difração de raios-X por um cristal seja complicado, os máximos de intensidade aparecem em certas direções que podem ser identificadas com as direções que tomariam os raios-X incidentes se fossem refletidos, embora

não o sendo, por uma família de planos refletoras paralelos (planos cristalinos) que passam pelos átomos do cristal.

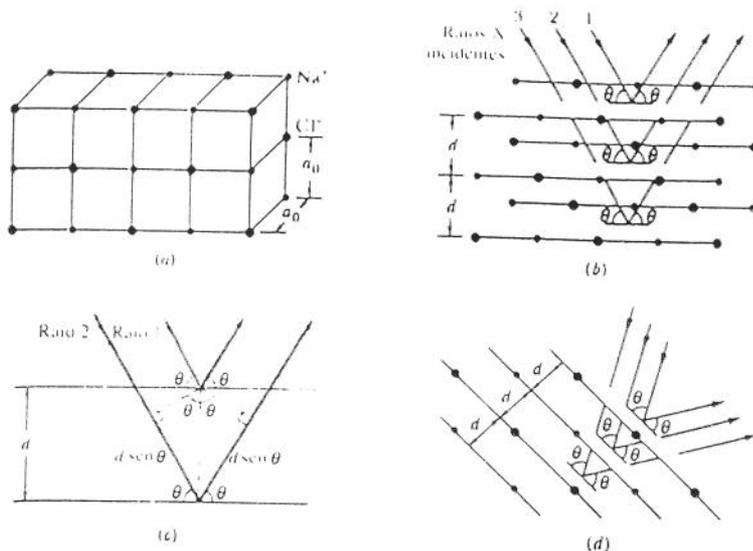


Figura 5.8. - a) Estrutura cúbica mostrando uma célula unitária, b) feixe incidente de raios-X sofre difração pela estrutura cristalina (a), c) Diferença de percurso entre as ondas refletidas por dois planos adjacentes e d) Orientação diferente do feixe em relação à estrutura do cristal [2].

A figura 5.8.a mostra a seção de um cristal cúbico. A figura 5.8.b mostra três planos com espaçamento interplanar  $d$ . Os raios 1, 2 e 3 se refletem, respectivamente, no primeiro, segundo e terceiro plano. Em cada reflexão, o ângulo de incidência e o de reflexão estão representados por  $\theta$ . Esses ângulos são medidos em relação à superfície do plano refletor e não em relação à normal do plano. na figura 5.8.a, o espaçamento interplanar é igual à aresta da célula unitária ( $a_0$ ). A figura 5.8.c mostra uma vista lateral das reflexões num par de planos adjacentes. As ondas dos raios 1 e 2 chegam em fase ao cristal. depois da reflexão, elas estão em fase novamente, que são os raios refletidos nos planos que proporcionam máximos de intensidade na difração dos raios-X pelo cristal. A fase relativa entre as ondas 1 e 2 é determinada pela diferença de percurso. Para que os raios estejam em fase, a diferença de percurso deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda  $\lambda$  dos raios-X.

Pela figura 5.8.c pode-se ver que a diferença de percurso é  $2d \sin \theta$ . Este resultado é válido para qualquer par de planos adjacentes. Pela *Lei de Bragg* (equação 5.22) , o ângulo de incidência ou de reflexão é o ângulo de *Bragg*. Independente do ângulo com que os raios-X entram no cristal, há sempre uma família de planos que, hipoteticamente, pode refleti-los, podendo-se aplicar a *Lei de Bragg*.

$$2d \sin \theta = m \lambda, \quad \text{para } m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{eq. 5.22}$$

Conhecendo-se o comprimento de onda  $\lambda$  dos raios-X produzidos e o ângulo onde aparecem os pontos de máximos dos raios-X refletidos pode-se determinar os diversos parâmetros de rede  $d$ , que caracterizam o material.

Para os planos da figura 5.9 pode-se mostrar que o espaçamento interplanar  $d$  está relacionado com a dimensão  $a_0$  da célula unitária, segundo a equação 5.23:

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{5}} \quad \text{eq. 5.23}$$

Essa relação sugere como pode ser encontrada a dimensão da célula unitária, uma vez que o espaçamento interplanar é medido por meio da difração dos raios X.

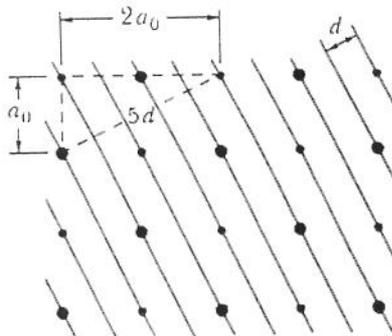


Figura 5.9. - Uma família de planos da estrutura da figura 5.8.a e uma maneira de relacionar o comprimento da aresta  $a_0$  ao espaçamento interplanar  $d$  [2].

## Referências Bibliográficas

- [1] **Morais, Jonder** - *'Emprego de Espectroscopia de Elétrons Auger na Otimização do Crescimento de Estruturas Semicondutoras em MOCVD'* - Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Unicamp, 1991.
- [2] **Halliday, David; Resnick, Robert e Walker, Jearl** - *in 'Fundamentos de Física 4'* - 4ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1993.
- [3] **Pedroso, Carmen B.** - *'Alumínio Anodizado Colorido - Alguns Aspectos Fundamentais'* - Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Unicamp, 1987.

## **Capítulo 6**

### **Procedimento Experimental**

#### **6.1. - Célula Eletroquímica**

A célula eletroquímica de três eletrodos foi confeccionada em vidro e teflon. A parte de vidro foi feita na vidraria do Instituto de Física da Unicamp e a de teflon na oficina mecânica do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

A célula consiste em um copo de vidro, com capacidade para cerca de 400ml de eletrólito, possuindo duas saídas para o eletrodo de referência e para o contra eletrodo e uma parte de teflon que veda o copo e tem um orifício circular livre de 1 cm<sup>2</sup> de área onde o eletrodo de trabalho fica exposto ao eletrólito, sendo que o contato elétrico é feito através de um suporte de cobre que pressiona a amostra contra o teflon. Estas duas partes são fixadas através de um suporte de ferro, como mostra a figura 6.1.

#### **6.2. - Amostras**

Os corpos de prova foram confeccionados em Ti-6Al-7Nb comercial, na forma de discos com 25 mm de diâmetro e cerca de 5 mm de espessura. As amostras foram retiradas de uma barra laminada e as secções de área em que houve

exposição na direção transversal em relação à da direção de laminação. As amostras foram usinadas na Oficina Mecânica do Dema, da Faculdade de Engenharia Mecânica.

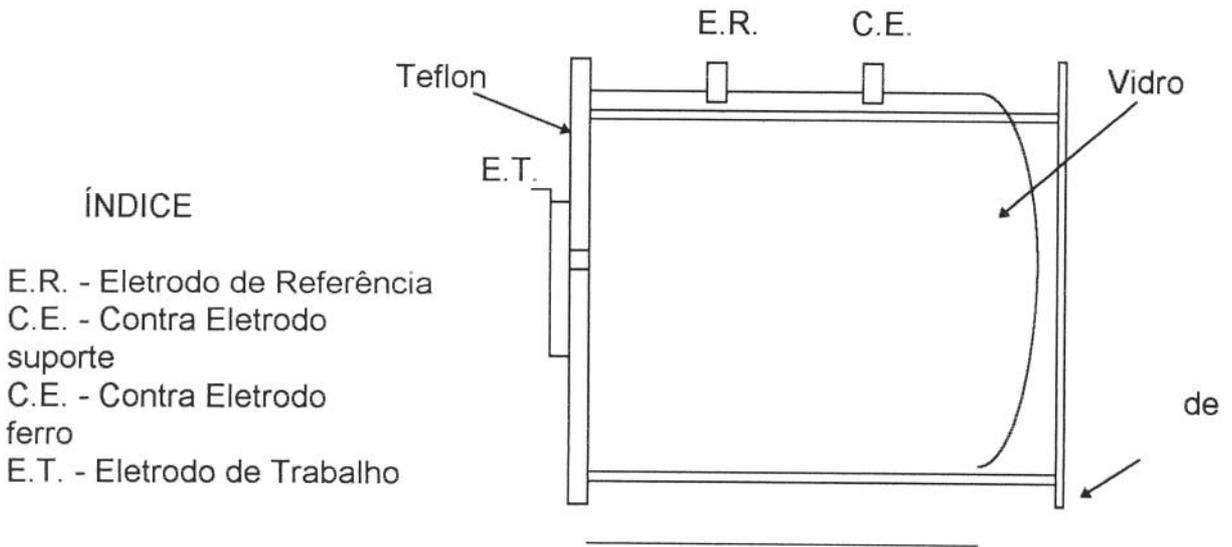


Figura 6.1. - Célula eletroquímica para ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

### 6.2.1. - Preparação da Superfície da Amostra

A superfície dos corpos de prova foi preparada para anodização segundo a seguinte seqüência:

- 1 - Polimento mecânico em politriz com lixas d'água com malhas de 400, 600 e 1200
- 2 - Polimento mecânico em politriz com pano de tecido com alumina  $6\mu\text{m}$ .

3 - Polimento mecânico em politriz com pano de borracha com óxido de cromo(20%) mais alumina 1  $\mu$ m.

Nos intervalos entre cada item anterior foi efetuada a decapagem em ultrassom em acetona, por 2 minutos.

### 6.3. - Anodização

A anodização é um processo eletroquímico para obtenção de filmes óxidos metálicos sobre um substrato metálico. A amostra é colocada em uma solução ácida e ligada ao polo positivo de uma fonte de corrente contínua, anodo. Como catodo, polo negativo, é utilizado, em geral, material resistente ao eletrólito. A qualidade do filme óxido depende do eletrólito e a espessura é, basicamente, função da tensão aplicada, pois sendo o filme um dielétrico, para a corrente ser mantida, o potencial deve crescer. A espessura é limitada pela ruptura do filme quando o valor da tensão atinge o '*breakdown*'.

A espessura do filme óxido, formado durante a anodização, é função do valor da tensão em que a esta anodização é realizada. Uma evidência disto, no caso do titânio, é a que para cada valor de tensão observa-se uma cor de interferência diferente no óxido obtido. O dióxido de titânio é transparente e em virtude da refração da luz para cada espessura obtém-se uma cor característica.

As anodizações foram feitas com o auxílio de uma fonte Tectrol, modelo TC 320-001, utilizando-se um eletrodo de platina como catodo, fixando-se a corrente e monitorando-se a variação da tensão, através de um multímetro em paralelo com a saída da fonte desde valores menores até os valores desejados. Quando a variação da tensão tornava-se muito lenta aumentava-se o valor da corrente fixa, variando-se sempre de maneira lenta para evitar a formação não homogênea do filme.

As amostras foram anodizadas em solução de  $H_2SO_4$  (155%0,1N). As tensões aplicadas foram: 9V, 12V, 18V, 22V, 27V, 30V, 40V e 60V. Para estas tensões obteve-se as cores apresentadas na tabela 5.1.

AMOSTRA	TENSÃO (V)	COR
01	09	amarelo escuro
02	12	amarelo escuro
03	18	bronze
04	22	roxo
05	27	azul claro
06	30	azul escuro
07	40	azul claro
08	60	azul claro

Tabela 6.1. - Cores de interferência dos filmes óxido das amostra de Ti-6Al-7Nb.

## 6.4. - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

### 6.4.1. - Vantagens e Limitações

A espectroscopia de impedância vem se tornando uma ferramenta muito importante na análise e desenvolvimento de materiais, porque envolve medidas elétricas que podem ser automatizadas e que podem ser relacionadas com diversas variáveis complexas: de transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão e propriedades dielétricas, para defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutância de sólidos.

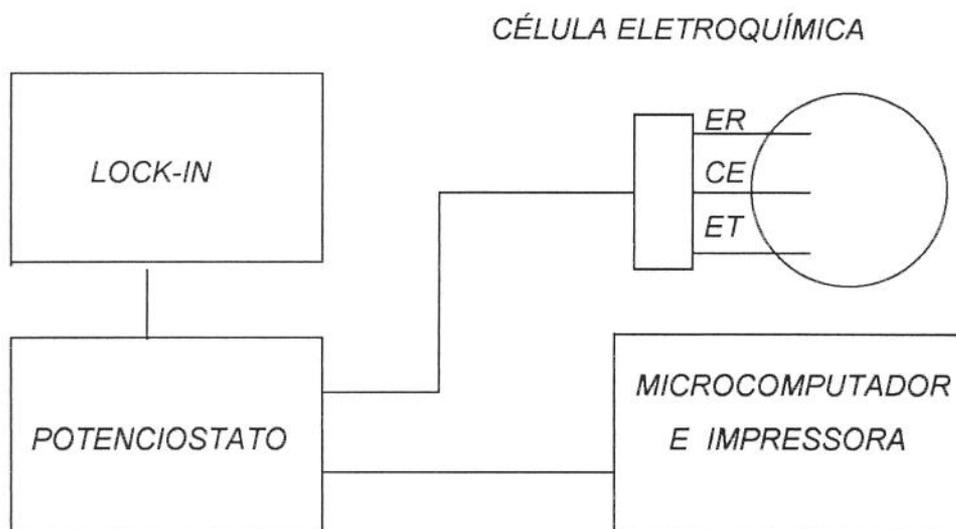
As maiores dificuldades nestas técnicas estão: na montagem dos circuitos eletrônicos que representam os sistemas eletroquímicos e seus modelamentos matemáticos e na interpretação dos resultados.

#### 6.4.2. - Ensaios de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância foram realizados em um potenciostato da PAR, *Princeton Applied Research*, modelo 273 A, com auxílio de um *Lock-in Amplifier* da PAR, modelo 5210. Foi utilizado para os ensaios o *Electrochemical Impedance Software*, modelo 398.

As faixas de frequência variaram de  $10^{-2}$  a  $10^4$ . Para frequências na faixa de  $10^4$  a 1 Hz foi utilizado o *Lock-in*, que gera um sinal único (*single sine*), para analisar a resposta deste sinal e na faixa de frequências menores utilizou-se o próprio potenciostato, com sinais multifrequenciais simultâneos (*multi sine*). O eletrodo de referência utilizado foi o de Calomelano Saturado e o contra-eletrodo de Platina. A amplitude adotada foi de 10 mV pico a pico e o potencial fixado em 1V. Os dados obtidos foram apresentados na forma de curvas de Bode ( $\log Z \times \log f$  e ângulo de defasagem  $\times \log f$ ). A figura 6.2 apresenta um esquema do sistema utilizado para realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os ensaios foram realizados em solução de 0,05 N de  $H_2SO_4$  e em solução de Hank.



*ER*: Eletrodo de Referência

*CE*: Contra Eletrodo

*ET*: Eletrodo de Trabalho

Figura 6.2. - Esquema do sistema de ensaio de Impedância.

Foram calculadas as capacitâncias em freqüências onde os filmes têm a fase mais próxima de 90°, nos diagramas de Bode da fase pelo log da freqüência. Os valores de impedância foram extraídos dos dados dos plotados nos diagramas em suas respectivas freqüências.

Sabendo-se que, para um capacitor não ideal:

$$|Z| = \left( \frac{1}{(2\pi f)^{\gamma} C} \right)^{\gamma} \quad \text{eq. 6.1}$$

Rearranjando-se a equação 6.1, teremos:

$$C_{EXP}^{\gamma} = \frac{1}{(2\pi f)^{\gamma} |Z|} \quad \text{eq. 6.2}$$

O mesmo cálculo foi realizado nos diagramas de Bode do Ti-6Al-4V que foram obtidos em trabalho anterior [1], para efeito de comparação com os resultados do Ti-6Al-7Nb.

Uma amostra de Ti-6Al-7Nb, anodizada até 50V foi propositadamente riscada para retirar o filme de óxido de uma pequena área e foi feito o ensaio de impedância para se analisar a influência de defeitos nos filmes.

### **6.5. - Espectroscopia de Elétrons Auger**

As análises foram feitas no Departamento de Física Aplicada, do Instituto de Física da Unicamp em um sistema *Varian*, comercial, com analisador cilíndrico espelhado '*single-pass*' (CMA), operando no modo primeiro-derivativo. Um canhão de elétrons coaxial foi a fonte excitadora com um feixe de energia de 3000 eV, uma intensidade de 1,5  $\mu\text{A}$  e diâmetro por volta de 50  $\mu\text{m}$ .

O espectro Auger foi obtido utilizando-se um amplificador *lock-in*, com modulação de 5V. A atmosfera adotada na câmara, durante o experimento, foi de argônio com uma pressão de  $5 \times 10^{-5}$  Torr. As análises foram feitas com energia do feixe iônico de 1000 eV. O ângulo entre o feixe iônico e a normal à superfície foi de 50°.

### **6.6. - Análise de Raios-X**

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, em equipamento Rigaku, Modelo Geigerflex. A tensão utilizada foi de 30 KV e a corrente de 30 mA. Foram feitos ensaios em amostras anodizadas recozidas até a temperatura de 800° C, com atmosfera controlada e também em amostras anodizadas sem recozimento.

## 6.7. - Ensaio de Refletância Espectral.

Os ensaios de Refletância foram realizados no Laboratório de Espectrofotometria, do Instituto de Física da Unicamp. O equipamento utilizado foi o Espectro-fotômetro  $\lambda$ -9-Perkin-Elmer.

Esses ensaios foram realizados para se determinar a espessura dos filmes de TiO<sub>2</sub>, comparando-se as curvas experimentais com as curvas teóricas (equação 5.21), para diversos valores da espessura dos filmes.

Para os cálculos com a equação 5.21, o valor da constante dielétrica do metal base (titânio), em função da frequência, na região entre 2000 Å ≤ λ ≤ 12000 Å foi extraída do *Handbook of Chemistry and Physics* [2] e a constante dielétrica do rutilo (TiO<sub>2</sub>), em função da frequência na região do visível do *Handbook of Optical Constant of Solids* [3].

Considerando-se um capacitor de placas paralelas de área A, com um material de constante dielétrica  $\epsilon$ , sua capacitância será dada por:

$$C_{IDEAL} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \gamma A}{d_{ox}} \quad \text{eq. 6.3}$$

Onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo e vale  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m,  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa que vale 135, para a faixa de frequência em estudo e  $\gamma$ , que é a rugosidade da superfície da amostra, adotado como 1, para as amostras, uma vez que foram polidas até alumina (1 μm) + óxido de cromo. A área em exposição das amostras foi de 1,0 cm<sup>2</sup> e a espessura dos filmes óxidos foi obtida experimentalmente por refletância.

Este valor é o valor da capacitância de um capacitor ideal e será usado para comparação com o valor obtido dos ensaios de impedância.

## Referências Bibliográficas

- [1] **Kawakami, K.** - Estudo da Corrosão do Ti-6Al-4V, com e sem Depósito de TiO<sub>2</sub>, em Solução de Hank, Através de Técnicas Eletroquímicas - Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992, Dissertação de Mestrado,
- [2] **Handbook of Chemistry and Physics** - Editor - Robert C. Weast - Boca Raton CRC. - 70<sup>a</sup> ed., 1989.
- [3] **Handbook of Optical Constant of Solids** - Orlando Academic Press, 1985.

## Capítulo 7

### Resultados e Discussões

#### 7.1. - Medidas de Espessura por Refletância Espectral

As curvas de refletância espectral das amostras de TiAlNb, anodizadas apresentam pontos de máximo e mínimo, previstos na expressão 5.21, que relaciona a refletância com o comprimento de onda da radiação refletida. Nesta fórmula, observa-se que os valores dos comprimentos de onda, onde ocorrem os pontos de máximos e mínimos, dependem da espessura do filme. Assim, através do ajuste das curvas teórica e experimental, nas regiões em torno dos pontos de máximo e mínimo, determinou-se o valor da espessura dos filmes óxidos crescidos anodicamente.

A figura 7.1 apresenta a refletância espectral de uma amostra anodizada a 50 volts. As curvas para amostras anodizadas em outros potenciais comportamento análogo.

Os valores de espessura apresentados no gráfico da figura 7.2, mostram uma dependência linear com o potencial de anodização.

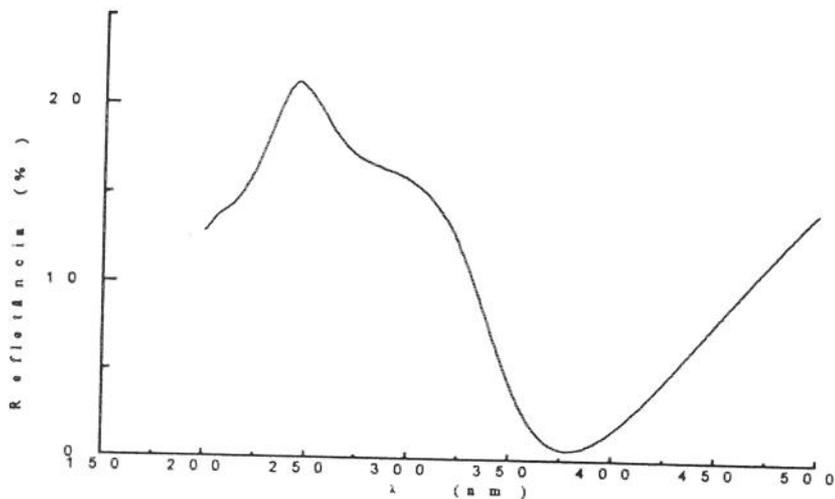


Figura 7.1. - Espectro de Refletância do Ti-6Al-7Nb, anodizado a 12 Volts.

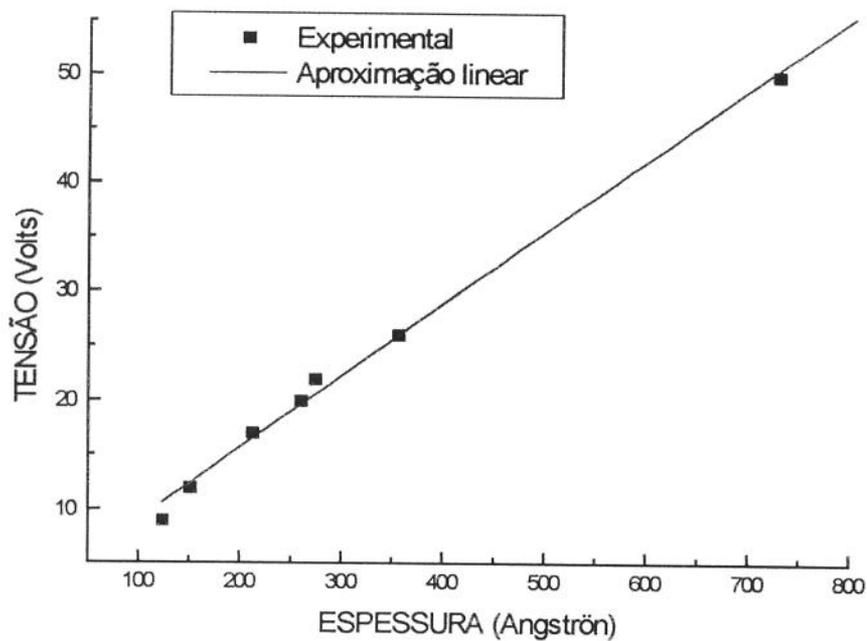


Figura 7.2 - Espessura do óxido versus tensão de anodização da liga Ti-6Al-7Nb.

A espessura aumenta com a tensão de anodização de acordo com a literatura [6].

## 7.2. - Capacitância do Capacitor Ideal

Os resultados obtidos dos cálculos da capacitância do capacitor ideal em função da espessura do material dielétrico (equação 6.3.) estão apresentados na tabela 7.1. Para este cálculo utilizou-se as constantes ópticas do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) encontradas na literatura [1,2]. É importante observar a diminuição da capacitância com o aumento da espessura do dielétrico, para uma dada área do capacitor.

Potencial de anodização (V)	Espessura da amostra (Å)	Capacitância ( $\mu\text{F}$ )
09	124	9,63
12	151	7,91
22	274	4,36
27	356	3,36
30	430	2,78
40	485	2,46
60	900	1,33

Tabela 7.1. - Capacitância de capacitores ideais, constituídos de óxidos formados por anodização em amostras de Ti-6Al-7Nb, em função do potencial de anodização e de sua espessura.

### 7.3. - Impedância

Os resultados dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram apresentados na forma de gráficos de Bode onde a fase e o logaritmo da impedância são plotados contra o logaritmo da frequência. Nas figura 7.5 a 7.20 são apresentados os diagramas de Bode do logaritmo da impedância e da fase, feitos em solução 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e em solução de Hank, respectivamente, para amostras de Ti-6Al-7Nb, sem filme ou anodizadas em diversas tensões,

Do gráfico da figura 7.5 observa-se uma faixa de frequência onde a curva aproxima-se de uma reta, o sistema metal + óxido + interface óxido/solução é considerado um capacitor, no circuito equivalente. A inclinação desta reta possibilita uma análise da idealidade do capacitor associado ao sistema. Quanto mais próxima de -1 mais próximo de um capacitor ideal.

O sistema metal/óxido/eletrólito não é um capacitor ideal devido às diferenças físicas com um capacitor de estado sólido, onde um dielétrico é colocado entre duas placas metálicas e no nosso sistema existe um óxido entre um metal e um eletrólito. Este mesmo sistema desenvolve também correntes eletrônicas e iônicas através do óxido, o que não ocorre com em capacitor de estado sólido.

Pode-se observar também, nos diagramas de fase, a existência ou não de dois pontos máximo, o que é associado, num circuito equivalente a dois capacitores não ideais.

O gráfico da figura 7.6 mostra o quanto o filme é bem formado; quanto mais próximo de 90° mais perfeito o filme e também mostra a faixa onde a resposta do sistema permaneceu constante próximo de 90°.

Em baixas tensões de anodização (abaixo de 30V) a espessura do filme é muito pequena (por volta de 100 Å) então pode-se supor que a corrente eletrônica

(de fuga) através do filme tem maior influência que a corrente de íons através do filme.

A tabela 7.2 apresenta os resultados dos ensaios de impedância, em solução 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a tabela 7.3 os resultados de impedância, em solução de Hank.

Nas tabelas 7.2 e 7.3,  $C_{EXP}$  é a capacitância experimental numa frequência onde no diagrama de Bode a fase apresenta valores mais próximos de 90°, calculadas a partir da equação 6.2. e  $\gamma$  é a inclinação da reta do diagrama de Bode do Módulo da Impedância.

Observar que o valor da capacitância calculado desta forma não é compatível com o valor apresentado na tabela 7.1, principalmente para filmes mais finos, isto é, obtidos à tensões menores. Pode ocorrer que nestes casos a influência da dupla camada de *Helmholtz* [3] torna-se maior, uma vez que:

$$\frac{1}{C_{EXP}} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_H} \quad \text{eq. 7.1}$$

Onde  $C_{EXP}$  é a capacitância calculada através da equação 7.3,  $C_{OX}$  é a capacitância do óxido e  $C_H$  é a capacitância de *Helmholtz*, que existe devido à existência, próximo do metal base, no eletrólito, de íons  $M^{z+}$  dissolvidos, aumentando a separação das cargas elétricas, o metal tem cargas negativas e o eletrólito tem cargas positivas estas cargas se adsorvem na superfície do metal base dificultando a passagem de cargas elétricas entre o metal e o eletrólito. A Figura 7.3 mostra um esquema da dupla camada elétrica. Estes planos de cargas positivas e negativas adsorvidas na superfície do metal são chamados de plano ou dupla camada elétrica de *Helmholtz* [3].

Tensão (V)	$\gamma$	$C_{EXP} (\mu F)$
sem filme	- 0,89	8,70
9	- 0,84	1,67
12	- 0,90	0,68
16	-0,92	1,04
25	- 0,95	3,00
30	- 0,95	2,40
40	- 0,91	1,80
50	-0,94	1,80
60	- 0,94	1,84

Tabela 7.2. - Inclinação da reta dos gráficos de Bode e capacitância onde a fase é mais próxima de 90°, para Ti-6Al-7Nb, anodizado e em solução 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tensão (V)	Observação	$\gamma$	$C_{EXP} (\mu F)$
sem filme	Hank	- 0,88	12,90
20	Hank	- 0,89	0,42
60	Hank	- 0,88	0,26

Tabela 7.3. - Inclinação da reta dos gráficos de Bode e capacitância onde a fase é mais próxima de 90°, em solução de Hank, para Ti-6Al-7Nb, anodizado.

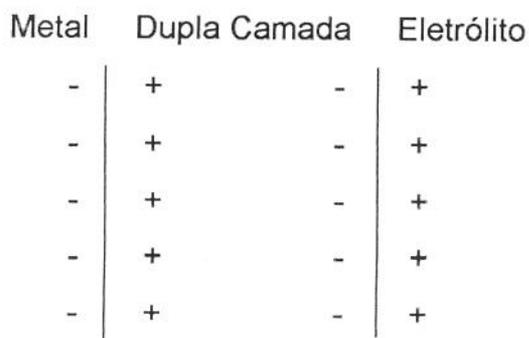


Figura 7.3. - Esquema da dupla camada elétrica de Helmholtz.

#### 7.4. - Circuitos Equivalentes

O sistema metal/óxido/eletrólito pode ser representado por um circuito equivalente composto por elementos eletrônicos, que auxilia na interpretação do sistema. Deste circuito obtém-se uma função matemática, que é ajustada pelos Diagramas de Bode.

O filme anódico de  $\text{TiO}_2$  foi considerado não poroso [5] e não há dissolução do filme na solução, onde foram feitas as medidas de impedância, nem em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e nem na solução de Hank.

Pode-se considerar que há uma movimentação de elétrons, de íons de Ti e de íons  $\text{OH}^-$  através do filme óxido [4].

A aproximação das curvas obtidas por um circuito equivalente pode ser feita de maneira precisa e simples utilizando-se um número grande de elementos, porém a cada elemento acrescentado ao circuito aumenta também a dificuldade na interpretação dos parâmetros no modelamento matemático. O circuito equivalente proposto neste trabalho, para o sistema metal/filme/eletrólito, está apresentado na figura 7.4. Na confecção do circuito equivalente procurou-se simplificar ao máximo.

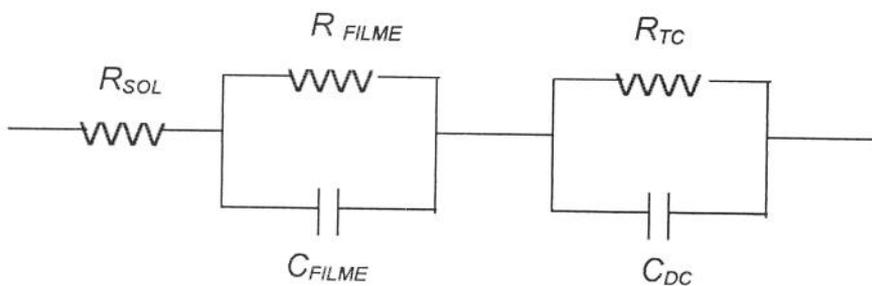


Figura 7.4. - Circuito equivalente proposto para o sistema metal/filme/eletrólito.

Onde  $C_{DC}$  é a capacitância da dupla camada e  $R_{TC}$  é a resistência de troca de carga.

Considerando um capacitor não ideal definimos a impedância como:

$$Z = \frac{k}{ix^\alpha} \quad (i = \sqrt{-1}) \quad \text{eq. 7.2}$$

Onde  $x$  é a frequência e:

$$k = \frac{1}{C(2\pi)^\alpha} \quad \text{eq. 7.3}$$

ou

$$C = \frac{1}{k(2\pi)^\alpha} \quad \text{eq. 7.4}$$

E  $\alpha$  é o coeficiente de dissipação.

Do circuito equivalente obteve-se o valor de  $Z$  para fazer-se o ajuste experimental.

$$(Z_{FILME})^{-1} = (R_1)^{-1} + (-\frac{ik_1}{x^{\alpha_1}})^{-1} \quad \text{R e C estão em paralelo} \quad \text{eq. 7.5}$$

Onde  $R_1 = R_{FILME}$

$$(Z_{TROCA DE CARGA})^{-1} = (R_2)^{-1} + (-\frac{ik_2}{x^{\alpha_2}})^{-1} \quad \text{R e C estão em paralelo} \quad \text{eq. 7.6}$$

Onde

$$R_2 = R_{TC},$$

$$k_2 = \frac{1}{C_{CD}(2\pi)^{\alpha}}$$

$\alpha_1$  e  $\alpha_2$  = constantes de fase dos capacitores

A capacitância da dupla camada, por volta de 20  $\mu\text{F}$  [4], em geral, é maior que a capacitância do filme e a resistência de troca de carga é maior que a resistência do filme.

$$Z_{TOTAL} = Z_{SOLUÇÃO} + Z_{FILME} + Z_{TROCA DE CARGA} \quad \text{eq. 7.7}$$

Pelos diagramas de Bode do módulo da Impedância obtidos podem-se considerar  $\alpha_1$  aproximadamente igual a  $\alpha_2$ , pois não é possível diferenciá-los. Isto facilita a interpretação dos resultados, quanto maior o número de variáveis maior a dificuldade em interpretar fisicamente as variáveis presentes. Já nos diagramas de Bode da Fase, que são mais sensíveis pode-se observar que  $\alpha_1$  é ligeiramente diferente de  $\alpha_2$  em vários casos.

$$Z_{FILME} = \frac{R_1 k_1 (k_1 - i R_1 x^{\alpha_1})}{k_1^2 + R_1^2 x^{2\alpha_1}} \quad \text{eq. 7.8}$$

$$Z_{TC} = \frac{R_2 k_2 (k_2 - i R_2 x^{\alpha_2})}{k_2^2 + R_2^2 x^{2\alpha_2}} \quad \text{eq. 7.9}$$

$$Z_{TOTAL} = R_{SOL.} + \frac{R_1 k_1 (k_1 - i R_1 x^{\alpha_1})}{k_1^2 + R_1^2 x^{2\alpha_1}} + \frac{R_2 k_2 (k_2 - i R_2 x^{\alpha_2})}{k_2^2 + R_2^2 x^{2\alpha_2}} \quad \text{eq. 7.10}$$

$$\text{Parte real de } Z_{TOTAL} = R_{SOL.} + \frac{R_1 k_1^2}{k_1^2 + R_1^2 x^{2\alpha_1}} + \frac{R_2 k_2^2}{k_2^2 + R_2^2 x^{2\alpha_2}} \quad \text{eq. 7.11}$$

$$\text{- Parte imaginária de } Z_{TOTAL} = \frac{R_1^2 k_1 x^{\alpha_1}}{k_1^2 + R_1^2 x^{2\alpha_1}} + \frac{R_2^2 k_2 x^{\alpha_2}}{k_2^2 + R_2^2 x^{2\alpha_2}} \quad \text{eq. 7.12}$$

$$|Z| = \sqrt{(\text{parte.real})^2 + (\text{parte.imaginária})^2} \quad \text{eq. 7.13}$$

$$(-\theta) = 57,3^\circ \text{ arc tg} \left[ \frac{\text{parte.imaginária}}{\text{parte.real}} \right] - \delta \quad \text{eq. 7.14}$$

57,3° é a constante para conversão de radianos para graus e  $\delta$  é uma constante que está relacionada à constante de fase  $\alpha$  através da relação:

$$\delta = 90^\circ (1 - \alpha)$$

#### 7.4.1. - Aproximações

Para altas frequências ( $\geq 10$  Hertz), como  $R_2$  é muito alto ( $\approx 10^6 \Omega$ ), teremos:

$$\text{Parte Real} = R_{SOL} + \frac{R_1 k_1^2}{k_1^2 + R_1^2 x^{2\alpha_1}} \quad \text{eq. 7.15}$$

$$\text{- Parte Imaginária} = \frac{R_1^2 k_1 x^{\alpha_1}}{k_1^2 + R_1^2 x^{2\alpha_1}} + \frac{k_2}{x^{\alpha_2}} \quad \text{eq. 7.16}$$

Supondo-se  $R_1^2 x^{2\alpha} \gg k_1^2$  e  $\alpha_1 = \alpha_2$

$$\text{Parte Real} = R_{SOL} + \frac{k^1}{x^{2\alpha}} \quad \text{eq. 7.17}$$

$$\text{Onde } k^1 = \frac{k_1^2}{R_1}$$

$$\text{- Parte Imaginária} = \frac{k^{11}}{x^\alpha} \quad \text{eq. 7.18}$$

$$\text{Onde } k^{11} = k_1 + k_2$$

Para baixas frequências ( $f \leq 1$  Hertz), despreza-se a  $R_{\text{SOL}}$ , mas ainda  $R_2^2 x^2 \gg k_2^2$ , porém  $R_1^2 x^{2\alpha}$  não será  $\gg k_1^2$ , portanto:

$$\text{Parte Real} = \frac{R_1 k_1^2}{k_1^2 + R_1^2 x^{2\alpha}} = \frac{k_2^2}{R_2 x^{2\alpha 2}} \quad \text{eq. 7.19}$$

$$\text{- Parte Imaginária} = \frac{k_1}{\frac{k_1^2}{R_1^2 x^\alpha} + x^\alpha} + \frac{k_2}{x^\alpha} \quad \text{eq. 7.20}$$

Os ajustes das curvas foram feitos com o auxílio do programa *Microcal Origin*. Os resultados estão apresentados nas figuras de 7.5 a 7.20, juntamente com as curvas experimentais.

Os parâmetros obtidos no ajuste das curvas com as equações obtidas dos circuitos eletrônicos equivalentes estão apresentados na tabela 7.4, onde:  $k_1 = \frac{1}{(2\pi)^{\alpha 1} C_1}$  e  $k_2 = \frac{1}{(2\pi)^{\alpha 2} C_2}$ ,  $R_1$  é a resistência do filme e  $R_2$  é a resistência da troca de carga.

Observa-se na tabela 7.4 que para baixas tensões de anodização temos apenas  $k_1$ , pois o filme é muito fino. Quando tensão de anodização aumenta, a espessura aumenta proporcionalmente e aparecem  $k_1$  e  $k_2$ . Seria de se esperar que a resistência aumentasse com o aumento da espessura, porém observou-se, na faixa de potencial estudado, após um crescimento inicial, uma diminuição, atingindo um valor mínimo em 25V, o que pode ser devido à competição entre a

corrente eletrônica e a corrente iônica. A partir deste potencial observa-se que a resistência volta a crescer.

U Anod. (V)	Solução	$k_1$ ( $F^{-1}$ )	$C_1$ ( $\mu F$ )	$k_2$ ( $F^{-1}$ )	$R_1$ (Ohm)
9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$4,9 \cdot 10^4$	3,9		$2,0 \cdot 10^6$
16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3,8 \cdot 10^4$	5,0	$1,0 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^5$
25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^4$	12,0	$1,3 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^5$
40	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$4,05 \cdot 10^4$	4,72		$2,38 \cdot 10^6$
50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3,4 \cdot 10^4$	5,62	$1,2 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^6$
sem filme	Hank	$4,6 \cdot 10^3$	41,6		$6,5 \cdot 10^5$
9	Hank	$5,1 \cdot 10^4$	3,75		$1,3 \cdot 10^5$
20	Hank	$4,0 \cdot 10^3$	47,8	$1,0 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^2$
50 riscada	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^4$	6,0	$9,0 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^6$
50 riscada	1,3N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3,7 \cdot 10^4$	5,17		$2,0 \cdot 10^6$

Tabela 7.4. - Os parâmetros obtidos no ajuste das curvas do Ti-6Al-7Nb, em solução de Hank e 0,05 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Quando a espectroscopia de impedância eletroquímica é realizada em solução de Hank também se observa uma menor resistência do filme formado a 20 V, em comparação com o formado a 9 V. As baixas resistências encontradas para os filmes em solução de Hank podem ser devido à ação de íons de cloro presentes na solução ou ao procedimento experimental, que consiste na aplicação de um potencial de 1 V, procedimento que é análogo ao realizado para solução de ácido sulfúrico.

Para filmes finos a corrente eletrônica é mais significativa e quando a espessura aumenta diminui a corrente eletrônica e a resistência depende mais da

corrente iônica. Quanto maior a espessura do filme maior deve ser a resistência do filme.

Na amostra sem filme formado por anodização, para uma mesma frequência a impedância é maior em  $H_2SO_4$ , porque nesta solução há a tendência de formação do filme óxido e não em solução de Hank.

Não é possível ajustar a expressão teórica aos dados experimentais, em  $H_2SO_4$ , porque a superfície se altera durante o experimento, com a formação do filme. A constante  $C_1$ , que neste caso, está relacionada à capacitância da Dupla Camada apresenta o valor de  $41,6 \mu F$  e a Resistência de Troca de Carga tem valor  $6,5 \cdot 10^5$ . Os valores são compatíveis com os apresentados na literatura, para reações de Troca de Carga.

Para filmes em  $H_2SO_4$  observa-se na tabela 7.2 o quanto os valores de  $C_{EXP}$  não segue uma tendência definida com o aumento do potencial, sendo necessária a utilização de um circuito equivalente para modelamento matemático do sistema, visando o relacionamento dos dados experimentais com as propriedades do sistema.

Em  $H_2SO_4$ , analisando-se o valor de  $R_1$ , observa-se que na faixa de 9 a 25V ela decresce com o potencial de anodização e cresce nos potenciais de 40 a 50V. Isto provavelmente está relacionado à competição entre a corrente eletrônica e iônica no interior do filme. O comportamento de  $C_1$  corrobora esta interpretação

A constante  $k_2$ , relacionada à dupla camada elétrica, quando o metal está revestido, apresenta o mesmo valor nos 3 casos determinados, somente na amostra anodizada a 20V, mas neste caso houve problemas com o filme formado.

Uma amostra anodizada até 50V foi riscada propositadamente para realização das medidas de impedância em 2 soluções de  $H_2SO_4$ , com diferentes soluções. Verificou-se que a resistência do filme é menor que a de uma amostra intacta, enquanto que o valor de  $C_1$  é aproximadamente o mesmo.

Na solução de Hank foram analisados apenas 2 casos, onde verificou-se que em 9V o valor de  $C_1$  é aproximadamente igual ao valor obtido em  $H_2SO_4$ , mostrando que esta constante está relacionada a propriedade dielétrica do filme.

A resistência do filme é menor na solução de Hank, provavelmente devido à ação dos íons  $Cl^-$  na solução. No caso do metal anodizado até 20V, observa-se uma resistência muito pequena do filme, e um valor de  $C_1$  próximo ao seu valor quando não há filme sobre o metal. Isto significa que, neste caso, o filme pode ter sido atacado durante o processo de medida e também pela ação dos íons de cloro.

Comparando-se os valores da capacitância calculada para um capacitor ideal com  $TiO_2$  como dielétrico (tabela 7.1) com os valores de  $C_1$  obtidos pelo modelamento matemático, supondo capacitores não ideais, verifica-se que o comportamento do sistema Metal + Óxido + Solução é melhor descrito pelo modelamento proposto.

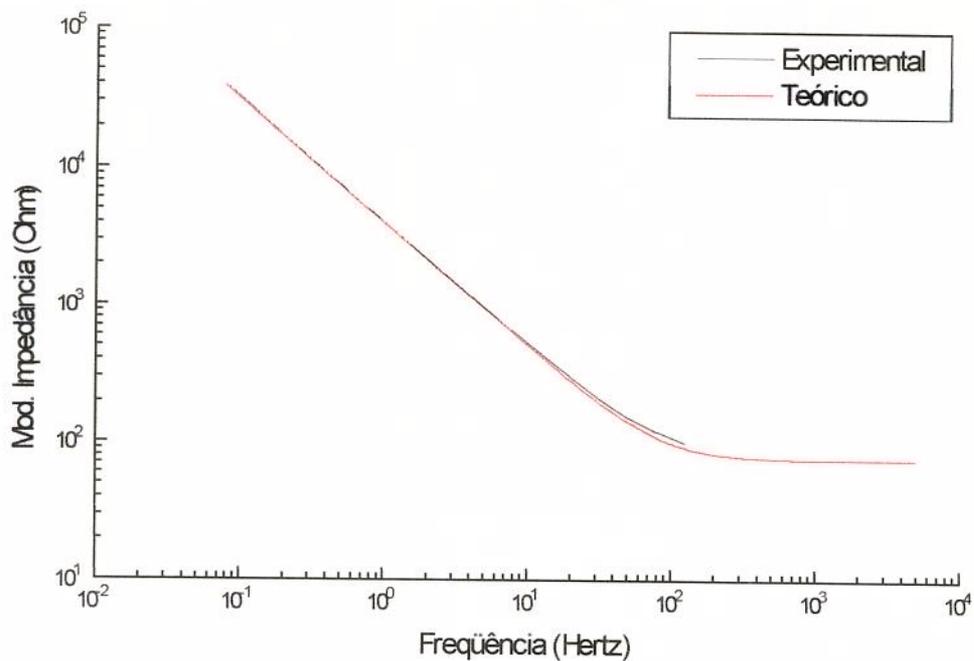


Figura 7.5. - Diagrama de Bode, em solução de Hank, da Impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, sem filme.

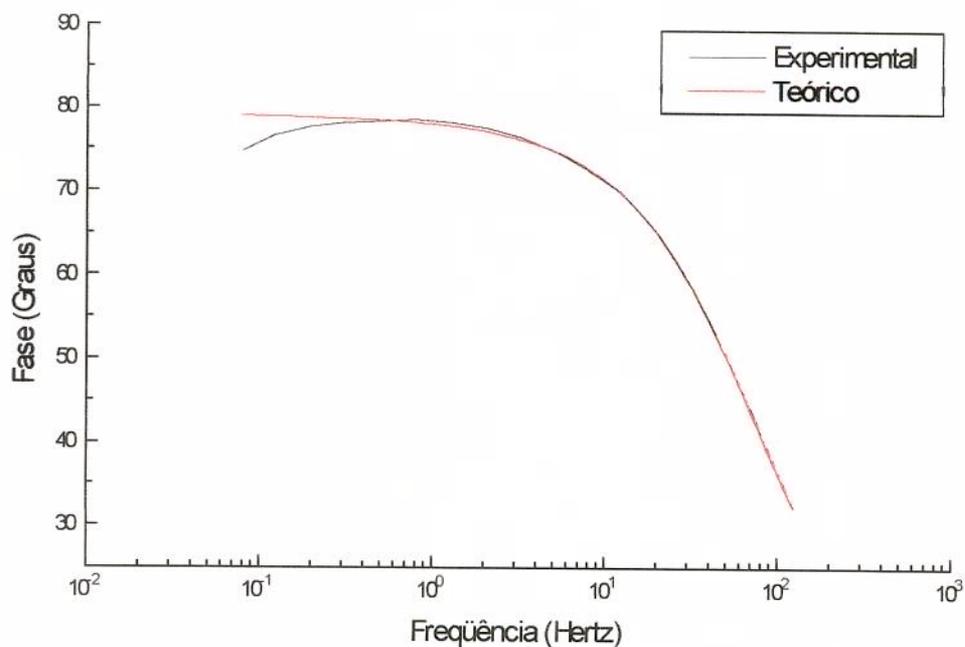


Figura 7.6. - Diagrama de Bode, em solução de Hank, do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, sem filme.

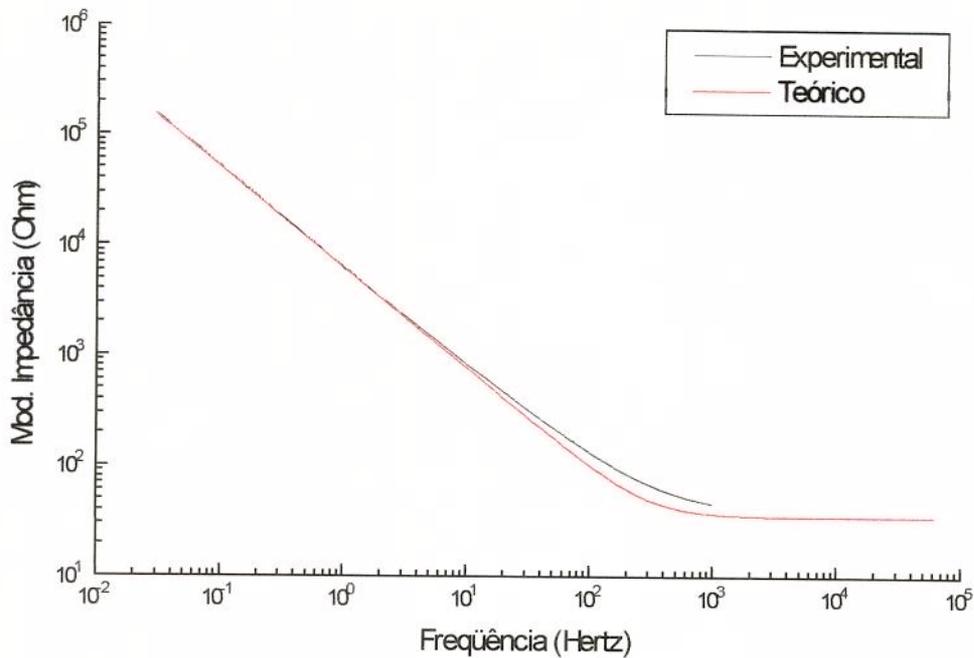


Figura 7.7. - Diagramas de Bode, em solução 0,05  $H_2SO_4$ , da Impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, sem filme.

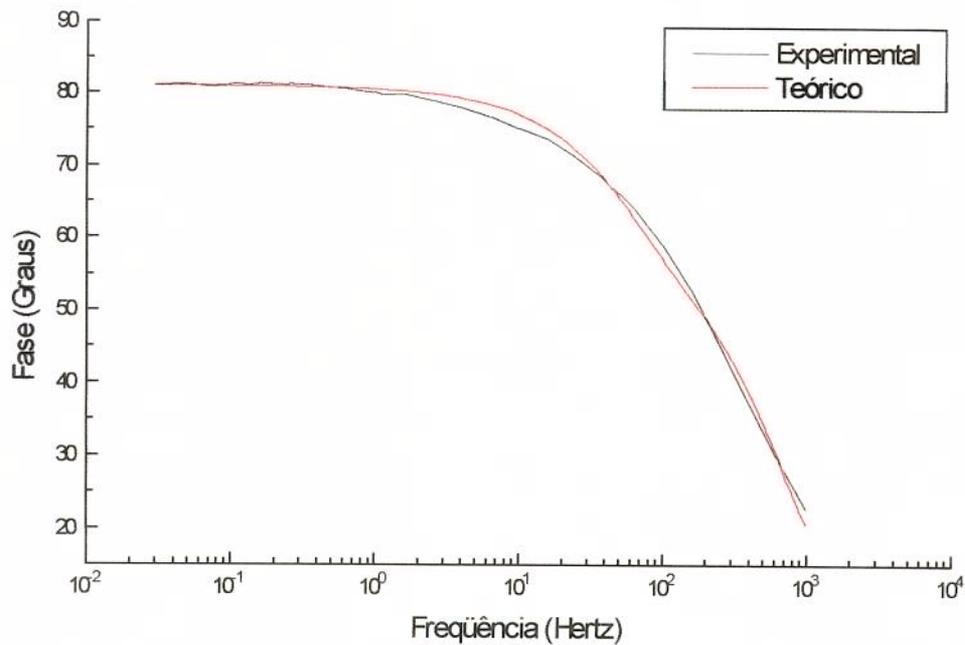


Figura 7.8. - Diagramas de Bode, em solução 0,05  $H_2SO_4$ , do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, sem filme.

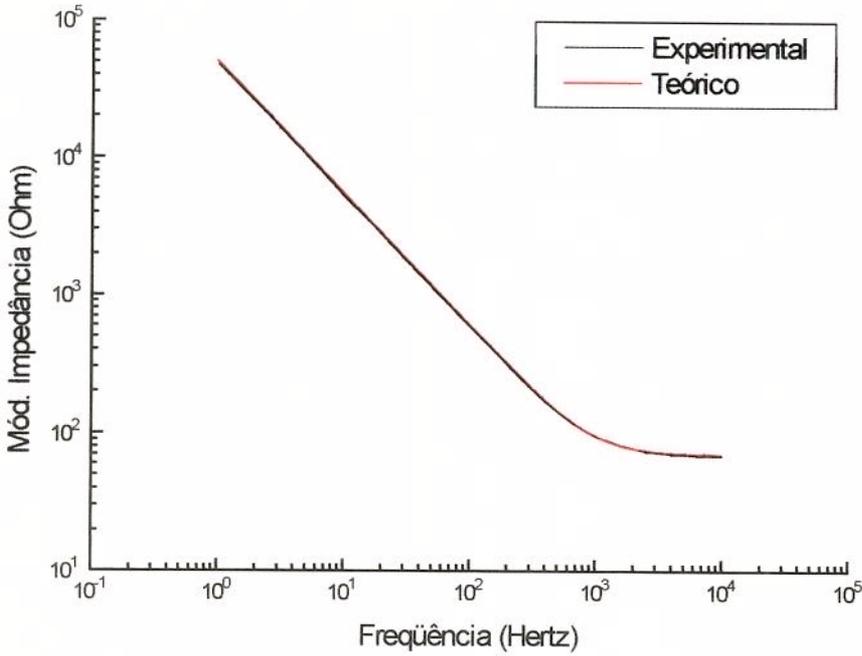


Figura 7.9. - Diagrama de Bode, em solução 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, da Impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 9V.

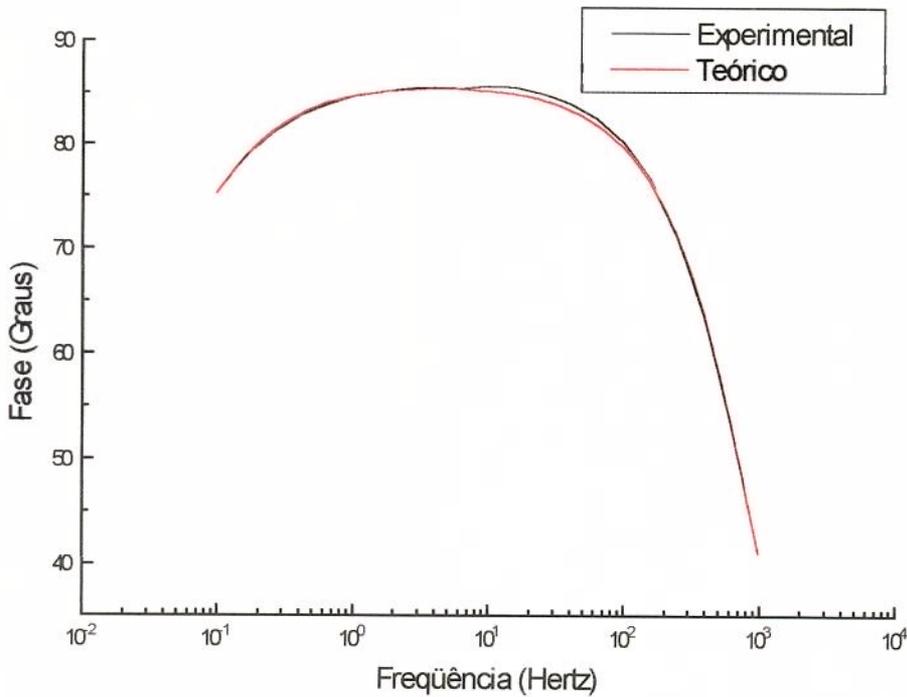


Figura 7.10. - Diagrama de Bode, em solução 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 9V.

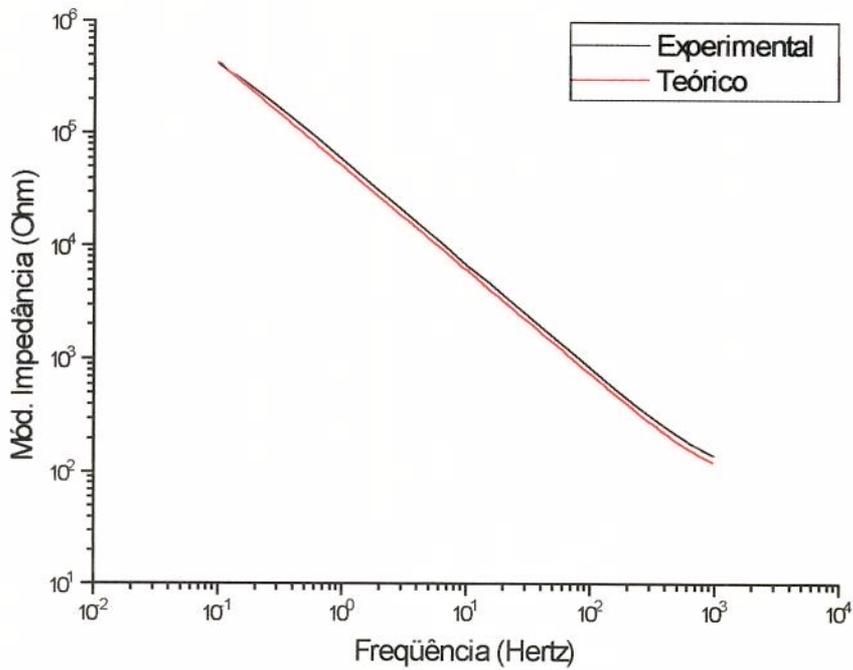


Figura 7.11. - Diagrama de Bode, em solução 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 16V.

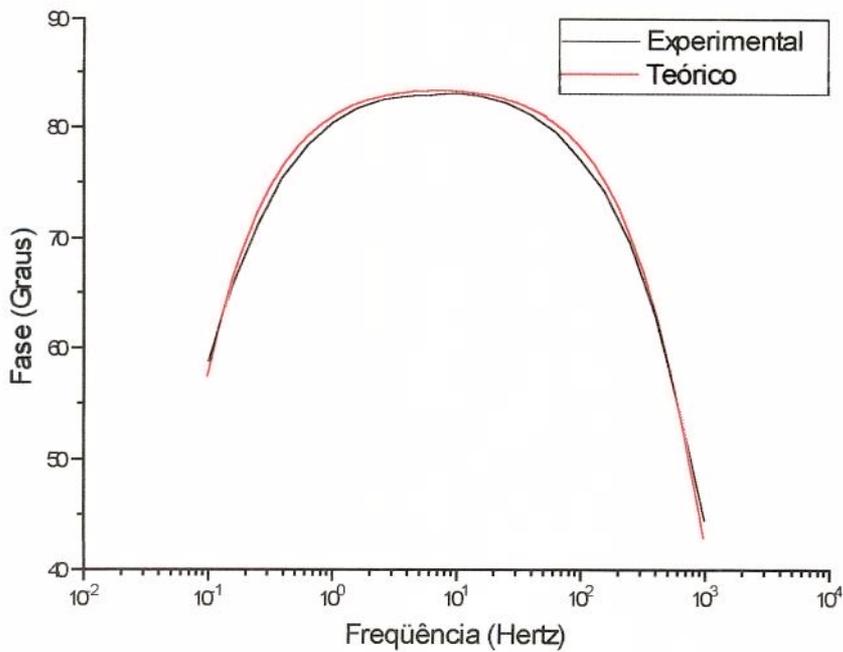


Figura 7.12. - Diagrama de Bode, em solução 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 16V.

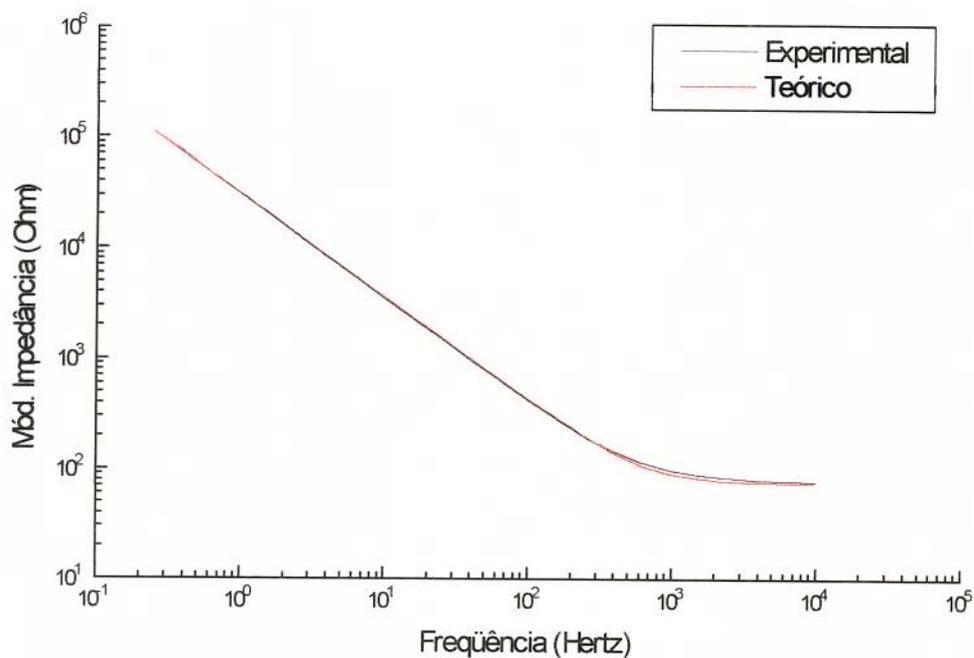


Figura 7.13. - Diagramas Bode, em solução 0,05N  $H_2SO_4$ , da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 25 V.

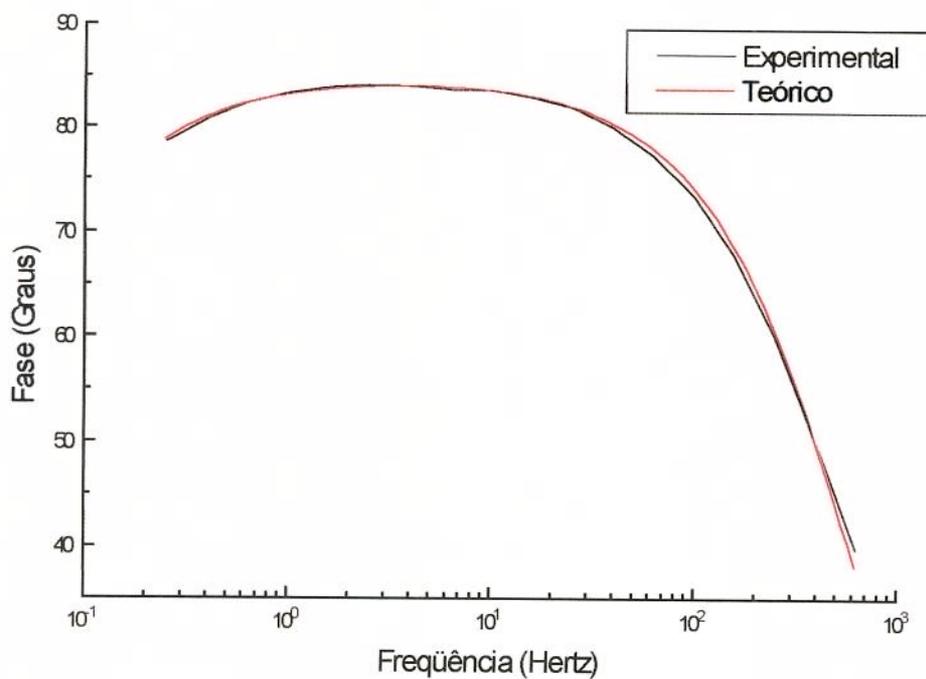


Figura 7.14 - Diagramas de Bode, em solução 0,05N  $H_2SO_4$ , do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 25V.

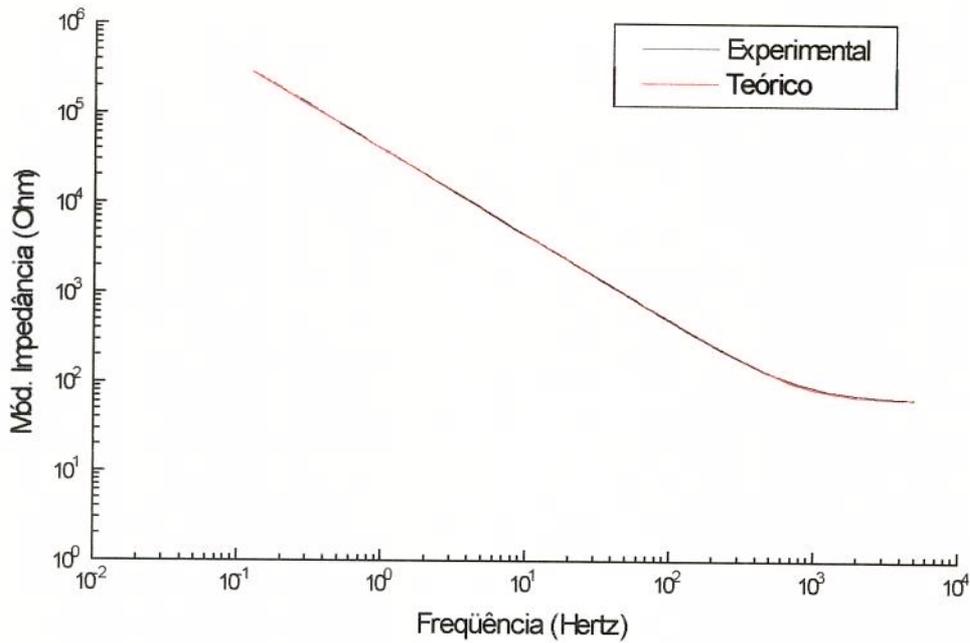


Figura 7.15. - Digramas de Bode, em solução 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 40V.

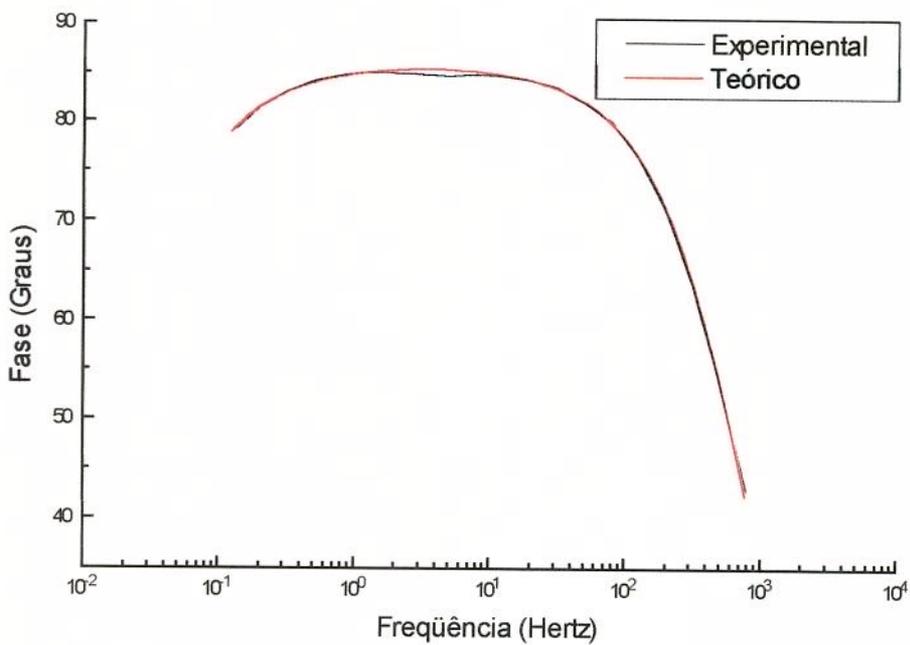


Figura 7.16. - Digramas de Bode, em solução 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 40V.

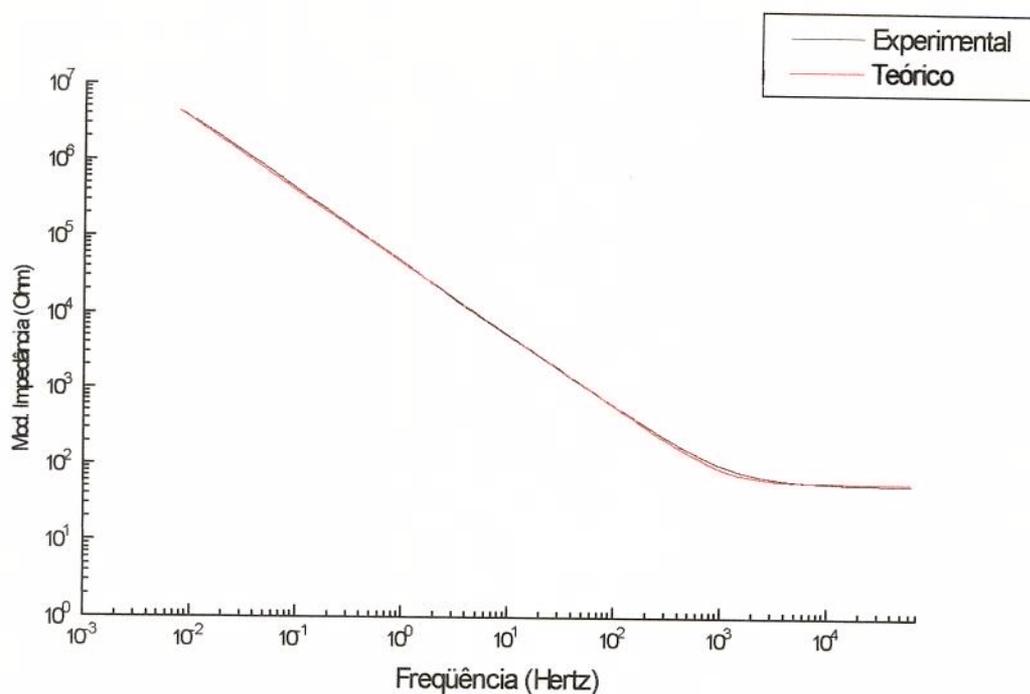


Figura 7.17. - Digramas de Bode, em solução 0,05N  $H_2SO_4$ , da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 50V.

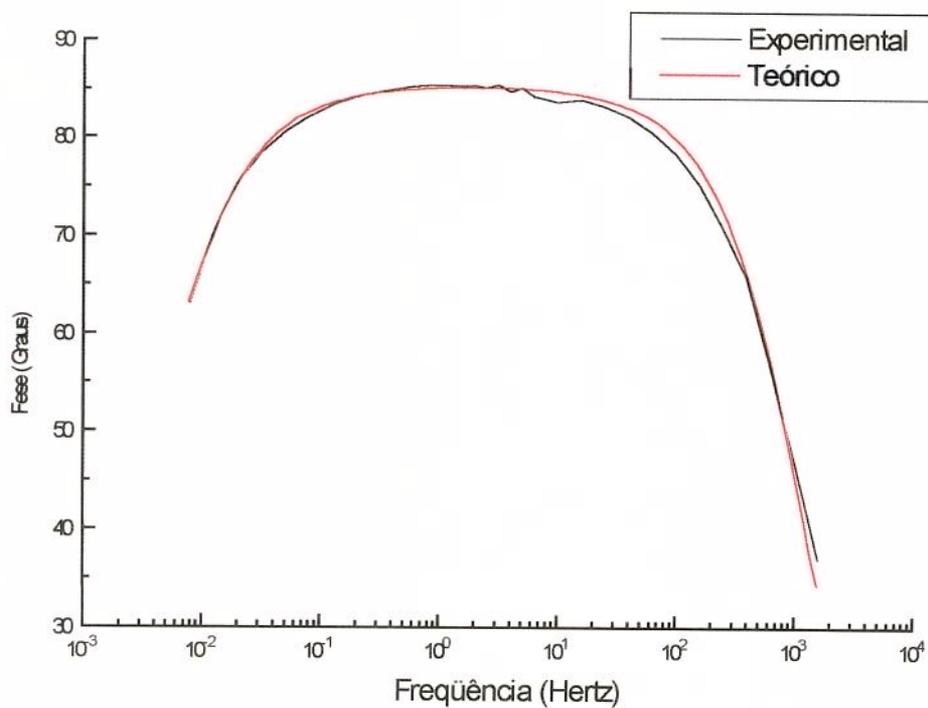


Figura 7.18. - Digramas de Bode, em solução 0,05N  $H_2SO_4$  do ângulo de fase, experimental e teórico de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 50V.

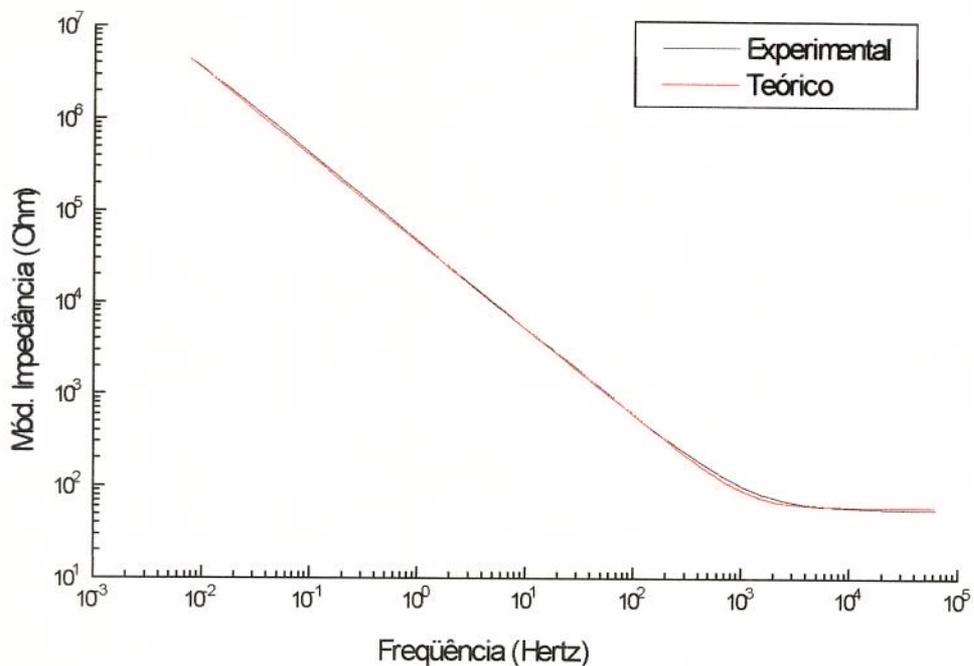


Figura 7.19. - Digramas de Bode, em solução 1,3 N  $H_2SO_4$ , da impedância, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 50V e riscado.

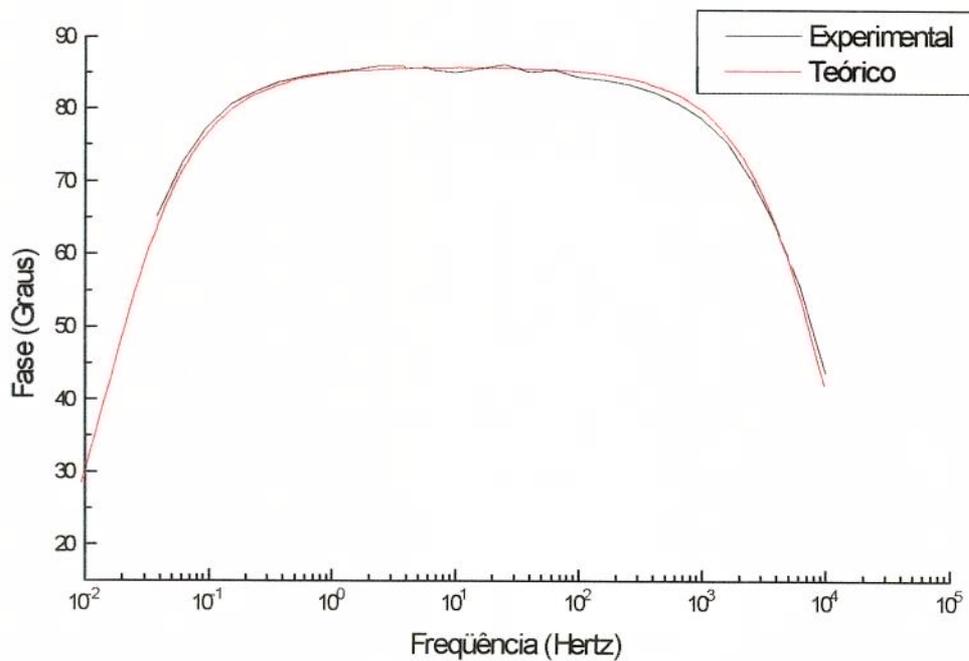


Figura 7.20. - Digramas de Bode, em solução 1,3 N  $H_2SO_4$  do ângulo de fase, experimental e teórico de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 50V e riscado.

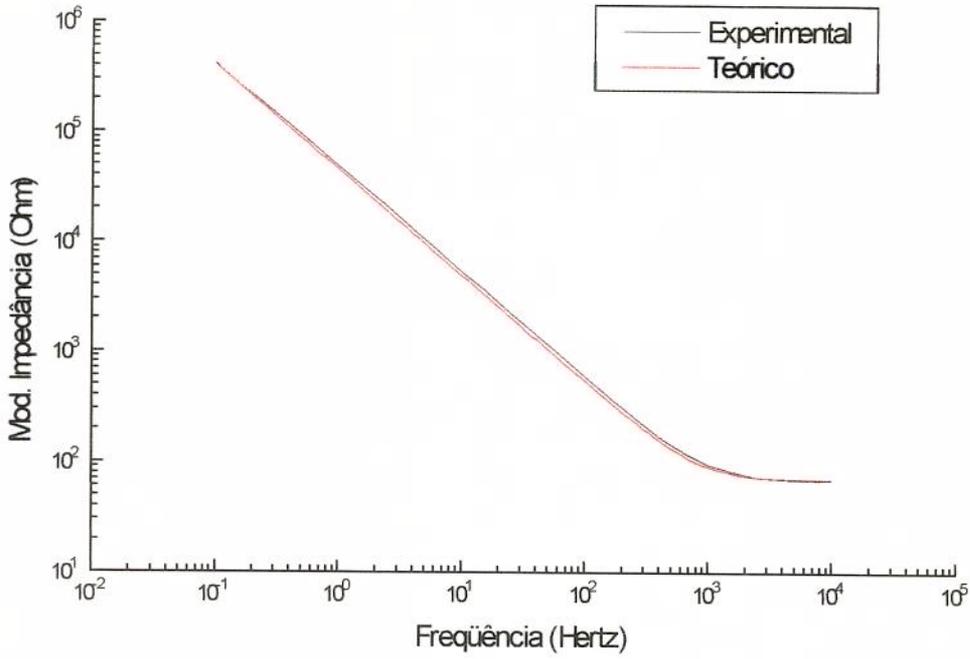


Figura 7.21. - Digramas de Bode, em solução de Hank, da impedância experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 9V.

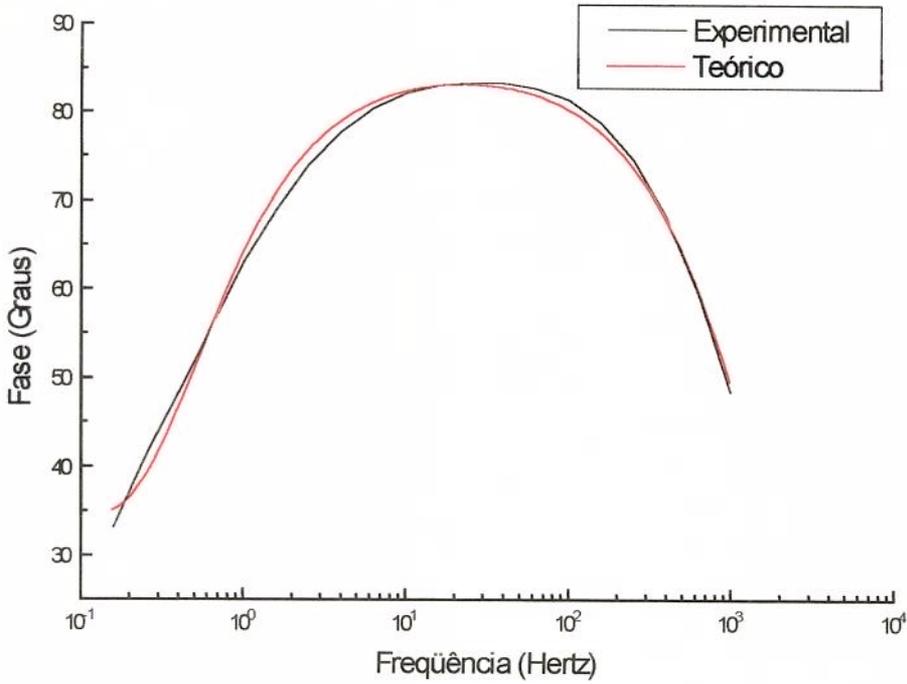


Figura 7.22. - Digramas de Bode, em solução de Hank, do ângulo de fase, experimental e teórica, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 9V.

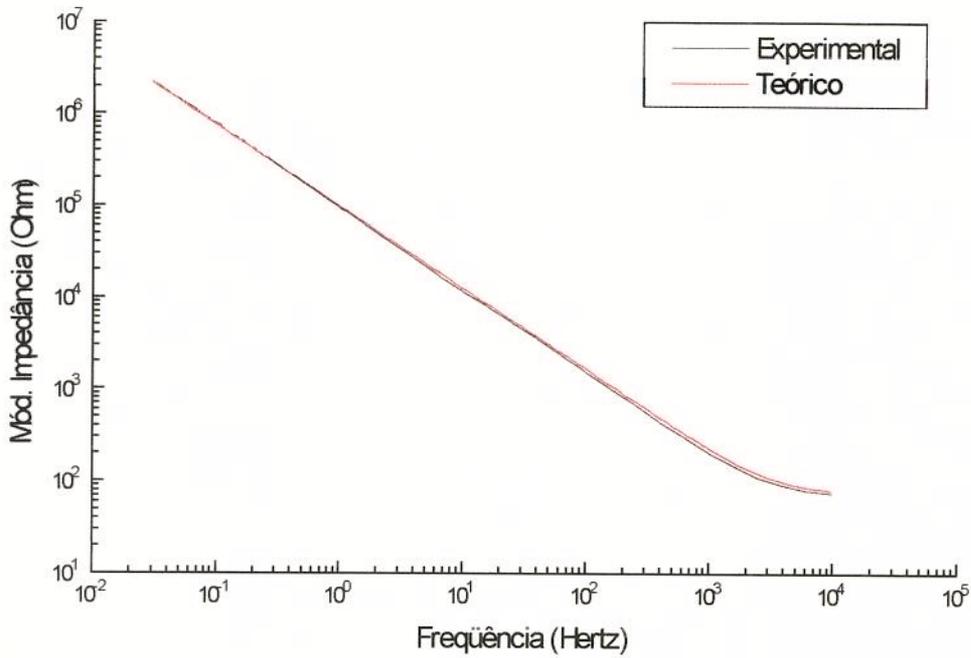


Figura 7.23. - Digramas de Bode, em solução de Hank, da Impedância experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 20V.

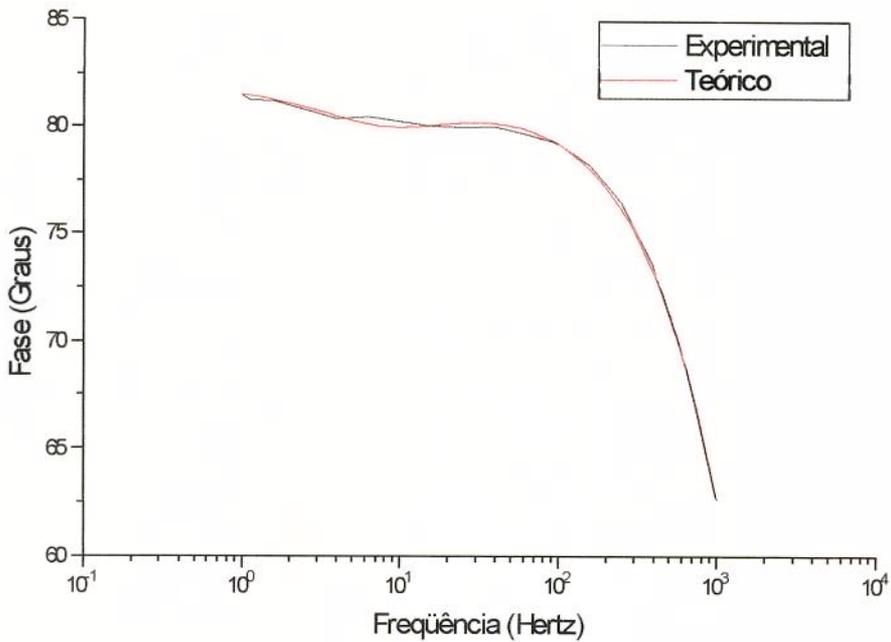


Figura 7.24. - Digramas de Bode, em solução de Hank, do ângulo de fase, experimental e teórico, de Ti-6Al-7Nb, anodizado até 20V.

Nas figuras 7.5, 7.9 e 7.11 pode-se observar que para tensões de anodização menores tem-se apenas um ponto de máximo na curva do Diagrama de Bode da fase, enquanto que para tensões maiores observam-se dois pontos de máximo, figuras 7.15, 7.19 e 7.21. Cada ponto de máximo pode ser associado a um capacitor, no circuito equivalente. Este fato não pode ser observado nos diagramas de Bode da Impedância.

Os diagramas de Bode da Impedância mostraram que o capacitor não é ideal, devido à inclinação da reta ser diferente de -1.

A curva de impedância do filme de Ti-6Al-4V, formado à 22 V, apresentou uma faixa menor de ângulo constante (aproximadamente 2 décadas), em comparação com os filmes crescidos sobre o Ti-6Al-7Nb (3 décadas). Isto indica uma resistência menor do filme crescido sobre a liga Ti-6Al-4V. Para poder-se afirmar que este fato esteja relacionado com a composição das ligas seria necessário um número maior de ensaios.

## 7.5. - Raios-X

Pelos espectros obtidos pode-se observar que a estrutura do óxido formado por anodização é amorfa ou tem grãos muito pequenos, pois não apareceram no diagrama. Quando a amostra é recozida o óxido cristaliza-se e pode-se então observar picos de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) na região cristalina. Sabe-se que ocorre mudança de fase no metal em temperaturas até 800° C, que foi a temperatura atingida durante o recozimento, por isso alguns novos picos surgiram no diagrama da amostra recozida.

A distância interplanar obtida foi de 3,256 ângström.

## 7.6. - Espectroscopia de Elétrons Auger

A figura 7.20 mostra a espectroscopia obtida nos ensaios de elétrons Auger. Observa-se as curvas de oxigênio, titânio alumínio e nióbio. O gráfico apresenta a concentração atômica dos elementos em função do tempo de exposição. O tempo de exposição é função direta da profundidade onde a análise está ocorrendo.

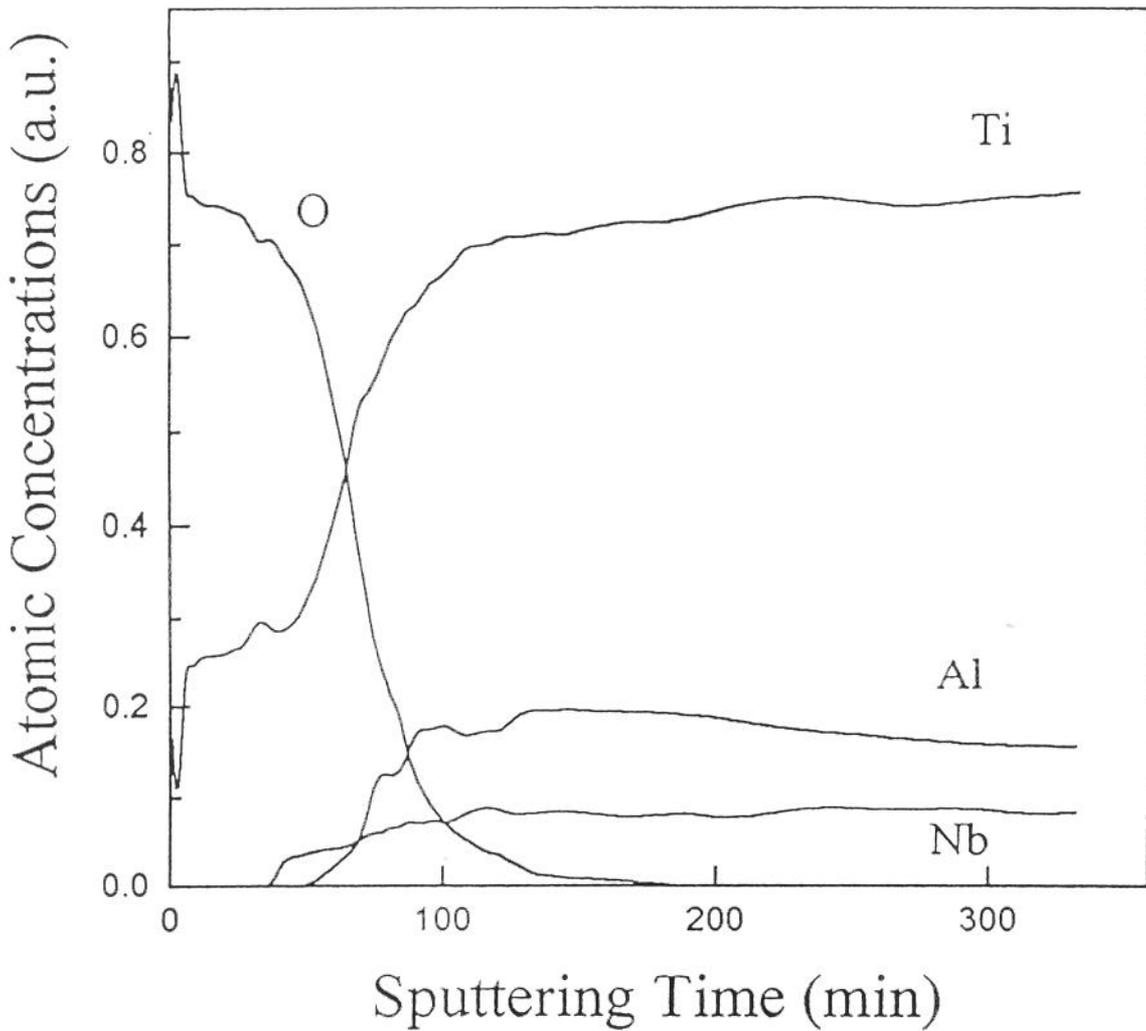


Figura 7.23. - Espectroscopia de Elétrons Auger em Ti-6Al-7Nb, anodizado a 50V.

Próximo à superfície verificou-se uma proporção maior de oxigênio em relação ao titânio e nenhum sinal de alumínio e nióbio. Quando o tempo aproximou-se de 50 minutos a concentração de oxigênio começou a diminuir e o titânio a aumentar e apareceram sinais de alumínio e nióbio. Pode-se dizer que neste momento a análise atingiu a superfície do metal e o final do óxido. Pouco acima de 100 minutos praticamente já não se observou mais de sinais de oxigênio e obteve-se uma certa estabilidade nas proporções dos sinais titânio, alumínio e nióbio.

## Referências Bibliográficas

- [1] **Handbook of Chemistry and Physics** - Editor - Robert C. Weast - Boca Raton  
CRC. - 70<sup>a</sup> ed., 1989.
- [2] **Handbook of Optical Constant of Solids** - Orlando Academic Press, 1985.
- [3] **West, J. M.** - in "*Electrodeposition and Corrosion Processes*" - D. Van  
Nostrand Company Limited, Londres, 1965.
- [4] **Hwang, B. J.; Hwang, J. R.** - *Kinetic Model of Anodic Oxidation of Titanium in  
Sulphuric Acid* - Journal of Applied Electrochemistry 23 (1993) 1056-1062
- [5] **Young, L.** - in *Anodic Oxide Films* - Academic Press Inc., Londres, 1961

## Capítulo 8

### 8.1. - Conclusões

- 1 - A Espectroscopia de Elétrons Auger mostrou que o processo de anodização não provoca deslocamento de íons de nióbio através do filme.
- 2 - A espessura de filmes óxidos finos foi possível ser medida através de ensaios de Refletância Espectral.
- 3 - O modelamento matemático proposto possibilitou encontrar uma função ajustável aos dados experimentais, com um número mínimo de parâmetros.
- 4 - A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizada em solução de  $H_2SO_4$  (0,05N) proporcionou uma avaliação das propriedades de resistência à corrosão, neste meio, e, em particular possibilitou a determinação de defeitos ou falhas no filme anódico.
- 5 - A resistência do filme apresentou valor mínimo, na faixa estudada, quando o filme é formado até 25 V.
- 6 - A faixa de frequências com ângulo máximo, próximo a  $90^\circ$ , foi maior para a liga Ti-6Al-7Nb em relação à liga Ti-6Al-4V.
- 7 - A capacitância do filme é maior para a liga Ti-6Al-7Nb, comparada com a liga Ti-6Al-4V, em solução de Hank.

8 - A vantagem da utilização do ajuste de curva é a obtenção de mais informações sobre o sistema meta/óxido/eletrólito, como a capacitância da troca de carga,  $C_2$  e a resistência do filme  $R_f$ .

9 - É possível fazer-se ensaios em peças acabadas para análise do filme óxido anodizado, desde que a solução não seja muito agressiva ao filme.

## **8.2. - Sugestões para Trabalhos Futuros**

Como sugestão para trabalhos futuros poderão ser feitos ensaios mais detalhados, para determinação dos motivos da resistência menor da liga Ti-6Al-4V, em comparação com a liga Ti-6Al-7Nb.

Sugere-se também um estudo mais detalhado na faixa de potenciais onde o filme tem resistência mínima, verificando porque ocorre esta mudança de comportamento, através do estudo da cinética de crescimento do filme. Pode-se também estudar os efeitos de íons de cloro sobre estes filmes anódicos.

Outra sugestão é a de estudo da biocompatibilidade da liga anodizada.

## BIBLIOGRAFIA

- Apraiz, J.** - in '*Aceros Especiales y otras Aleaciones*' - 5ª ed., Uno, Madrid, 1975.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R.** - in *Electrochemical Methods - Fundamental and Applications*, Willey, N.Y., 1980.
- Brick, R. M., Pense, A. W., Gordon, R. B.** - '*Structure and Properties of Engineering Materials*, 4ª Ed., McGraw-Hill, Tóquio, 1977.
- Bruneel, N. and Helsen, J. A.** - '*In Vitro Simulation of Biocompatibility of Ti-Al-V*' - Journal of Biomedical Materials Research, vol. 22 (1988), p. 203.
- Bulletin of Timet** - '*Properties and Processing of Ti-6Al-4V*' - Catálogo do fabricante.
- Cahan, B. D. and Chen, C. T.** - *Journal of Electrochemical Society*, 129 (1982), p. 700.
- Costa e Silva, A. L. da e Mei, P. R.** - in '*Aços e Ligas Especiais*' - 2ª Edição, Sumaré-SP, Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.
- Covington, L. C. and Schweitzer, P. A.** - in '*Corrosion Protection Hand Book*' - Marcel Dekker, Inc. - New York , 1988, cap. 10.
- deWit, H. J. and Crevecoeur, C.** - *Journal of Electrochemical Society* - vol. 126, 1979, p. 779.
- Dobbs, H. S. e Scales, J. T.** - '*Behaviour of Commercially Pure Titanium and Ti-6Al-4V in Orthopedic Implants.*' - ASTM-STP 1983; 796: 173-86.
- Eylon , S. e outros** - *Journal of Metals*, Nov. 1984, p.55
- Fontana, M. G. and Breene , N. D.** - in '*Corrosion Engeneering*' - McGraw-Hill, New York, (1978) caps. 9 e 10.
- Griffin, C. D.; Buchaman, R. A. and Lemons, J. E.** - '*In Vitro Electrochemical Corrosion Study of Coupled Surgical Implant Materials*'- Journal of Biomedical Materials Research, vol. 17 (1983), p. 489.
- Halliday, David; Resnick, Robert e Walker, Jearl** - in '*Fundamentos de Física 4*' - 4ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1993.

- Handbook of Chemistry and Physics** - Editor - Robert C. Weast - Boca Raton. CRC. - 70<sup>a</sup> ed., 1989.
- Handbook of Optical Constant of Solids** - Orlando Academic Press, 1985.
- Kahles, J. F. e outros**, Journal of Metals, Abr. 1985
- Kaminski, E. J.; Shenk, M. W. and Oblesby, R. J.** - '*Presence of Adipose Fat as a Criterion of Implant Compatibility*' - Journal of Biomedical Materials Research, vol. 11 (1977), p. 871.
- Kawakami, K.** - Estudo da Corrosão do Ti-6Al-4V, com e sem Depósito de TiO<sub>2</sub>, em Solução de Hank. Através de Técnicas Eletroquímicas - Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992, Tese de Mestrado,
- Kawakami, K.; Aoki, C. S. C.; Santos, M. B. F. e Freire, C. M. A.** - '*Anodização da Liga Ti-6Al-4V e sua resistência à Corrosão em Solução de Hank's*' - Anais do 17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Corrosão, vol. II, pp. 724.
- Laing, P. G.** - '*Clinical Experience with Prosthetic Materials; Historical Perspectives, Current Problems and Future Directions*' - ASTM-STP 1979;684:199-211.
- Lausmaa, J.; Kasemo, B.; Rolander, U.; Bjursten, L. M.; Ericson, L. E.; Rosander, L. and Thonsem, P.** - '*Preparation Surface Spectroscopic and Eletron Microscopic Characterization of Titanium Implant Materials.*' - in Ratner B D (ed): Surface Characterization of Biomaterials, New York, Elsevier, 1988, 161 - 174.
- Lemons, J. E.; Niemann, K. M. W. and Weiss, A. B.** - '*Biocompatibility Studies on Surgical-Grade Titanium, Cobalt and Iron-Base Alloys*' - Journal of Biomedical Materials Research, vol. 7 (1976), p. 549.
- Levine O. L. and Hulbert, S. F.** - '*Crevice Corrosion in Orthopedic Implant Metals*' - Journal of Biomedical Materials Research, vol. 11 (1977).
- Lucas, L. C.; Buchaman, R. A. and Lemons, J. E.** - '*Investigations on the Galvanic Corrosion of Multialloy Total Hip Prostheses*' - Journal of Biomedical Materials Research, vol. 15 (1981), p. 731.
- Macdonald, M. M.** - in *Transient Techniques in Eletrochemistry*, Plenum Press, New York, 1987.

- Macdonald, J. R.** - in *'Impedance Spectroscopy'* - John Wiley & Sons, Inc., New York 1987.
- Malmstadt, H. V.; Enke, C. G. and Toren Jr., E. C.** - in *'Eletronics for Scientists'*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1982.
- Meachim, G. and Willians, D. F.** - *'Qualitative Interfacial Study Between Bone and Tantalum, Niobium or Commercially Pure Titanium'* - Journal of Biomedical Materials Research, vol. 7 (1973), p. 1555.
- Morais, Jonder** - *'Emprego de Espectroscopia de Elétrons Auger na Otimização do Crescimento de Estruturas Semicondutoras em MOCVD'* - Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Unicamp, 1991.
- Pedroso, Carmen B.** - *'Alumínio Anodizado Colorido - Alguns Aspectos Fundamentais'* - Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Unicamp, 1987.
- Semlitsch, M.** - *'Titanium Alloys for Hip Joint Replacements'* - Clinical Materials, 2 p. 1-13, 1987.
- Semlitsch, M.; Staub, F. e Weber, H.** - *'Titanium - Aluminium - Niobium alloy, Development for Biocompatible, High Strenght Surgical Implants.'* - Biomedizische Technik 1985; 30: 334-339.
- [Shirkhanzadeh, M.** - *'Electrochemical Preparation of Protective Oxide Coatings on Titanium Surgical Alloys'* - Journal of Materials Science, vol. 3 (1992), pág. 322.
- Simpson, J. D.** - *'The Electrochemical Behavior of Titanium and Titanium alloys with Respect to their Use as Surgical Implants Materials.'* - 5th European Conference on Biomaterials, Paris, 1985.
- Sluyters-Rehbach, M. and Sluyters, J. H.** - in *Electroanalytical Chemistry*, (A. J. Bard ed.), vol. 4, chap. 1, Marecel Dekker, 1980.
- Sluyters, J. H. and Oomen, J. J. C.** - *Rec. Trav. Chim.*, 1960, p. 1101.
- Solar, R. J.** - *'Corrosion Resistance of Titanium Surgical Implant Alloys: A Review'* - Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM STP 684, p. 259.
- Solar, R. J.; Pollack, S. R. and Korostoff, E.** - *'Titanium Release from Implants: A Proposed. Mechanism'* - in *Corrosion and Degradation of Implants Materials'* ASTM STP 684, p. 161.

- Steinemann, S. G.** - '*Corrosion of Surgical Implants - in Vivo and in Vitro Tests. Evaluation of Biomaterials.*' - John Wiley & Sons, 1980: 1-34.
- Van Noort, R.** - '*Review - Titanium: the implant material of today*' - Journal of Materials Science, vol. 22(1987), p. 3081.
- West, J. M.** - in "*Electrodeposition and Corrosion Processes*" - D. Van Nostrand Company Limited, Londres, 1965.
- Willians, D. F.** - '*Review: Tissue - Biomaterial Interacions*' - Journal of Materials Science, vol. 22 (1987), p. 3421.
- Young, L.** , in '*Anodic Oxide Films*', chap. 20 - Academic Press Inc., Londres, 1961.