

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

**Estudo do Processo de Anodização por
Voltagem Modulada do Titânio e da Liga
Ti-6Al-7Nb**

Autor: **Maria Eliziane Pires de Souza**
Orientador: **Profa. Dra. Célia Marina A. Freire**
Co-orientador: **Profa. Dra. Margarita Ballester**

06/2002

Campinas – SP – Brasil
2002

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

**Estudo do Processo de Anodização por
Voltagem Modulada do Titânio e da Liga
Ti-6Al-7Nb**

Autor: **Maria Eliziane Pires de Souza**

Orientador: **Célia Marina de Alvarenga Freire**

Co-orientador: **Margarita Ballester**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2002
S.P. – Brasil

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Estudo do Processo de Anodização por
Voltagem Modulada do Titânio e da Liga
Ti-6Al-7Nb**

Autor: **Maria Eliziane Pires de Souza**

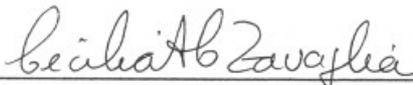
Orientador: **Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**

Co-orientador: **Profa. Dra. Margarita Ballester**



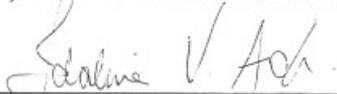
Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire , Presidente

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Profa. Dra. Cecília Amélia C. Zavaglia

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki

Instituição: Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Química

Campinas, 20 de fevereiro de 2002

UNIDADE	BE
Nº CHAMADA	UNICAMP
	So89a
V	EX
TOMBO BC/	69538
PROC.	16.123.06
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	1,00
DATA	09/01/06

So89a - id 384059

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

So89a Souza, Maria Eliziane Pires de
Avaliação de revestimentos híbridos organo-inorgânicos e de resinas polissiloxanas aplicadas sobre aço galvanizado e sobre camadas de Zn-Fe / Maria Eliziane Pires de Souza.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Silicones. 2. Compostos organossilício. 3. Sílica gel. 4. Polímero de silício. 5. Desgaste mecânico. 6. Corrosão e anticorrosivos. 7. Aço - Corrosão. 8. Ligas de zinco. 9. Aço galvanizado. I. Freire, Célia Marina de Alvarenga. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Organic-inorganic hybrid coatings and polysiloxanes resins for corrosion protection of galvanized steel and electroplated ZnFe steel

Palavras-chave em Inglês: Silicone resin, Organic-inorganic hybrids, Zinc alloy coating, Sliding

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Inês Valeria Pagotto Yoshida, Isolda Costa, Zehbour Panossian e Maria Clara Filippini Ierardi

Data da defesa: 23/02/2006

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais, minha avó, minhas irmãs, meu irmão e meus sobrinhos.

Agradecimentos

Em mais esta etapa que conluo na minha vida, não posso deixar de agradecer a Deus, que todos os dias me dá a certeza de que não estou aqui só de passagem. Agradeço muito aos meus pais e familiares que sempre me incentivaram a seguir os meus ideais.

Às minhas professoras Célia Marina Alvarenga Freire e Margarita Ballester o meu muito obrigada. A confiança de vocês em meu trabalho, a atenção e os ensinamentos, foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, Ricardo, Adna, meninas da A5, galera do laboratório e aos tantos outros que não estão aqui citados mas estão no meu coração. Muito obrigada pela amizade, carinho, compreensão e ajuda.

À Rita Helena B. Jacon, Ricardo Risso Chaves, técnicos do departamento e ao Prof. Richard Landers pela colaboração durante o desenvolvimento da minha dissertação..

À Capes e ao FAEP Unicamp pelo apoio financeiro .

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas imagens de microscopias utilizadas no trabalho.

*Quando se traça um ideal, pode-se vislumbrar
o que se pretende, mas é preciso evitar o impossível.
Aristóteles*

Resumo

Souza, Maria Eliziane Pires , Estudo do Processo de Anodização por Voltagem Modulada do Titânio e da Liga Ti-6Al-7Nb, Campinas,,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 180 p. Dissertação (Mestrado)

Titânio e suas ligas, devido a uma alta resistência mecânica e à corrosão, são materiais que possuem importantes aplicações em vários campos, como em implantes dentários e ortopédicos. A alta resistência à corrosão destes materiais é proporcionada por um filme óxido que se forma na superfície do metal. A oxidação anódica é tratamentos de superfície que pode ser utilizado para a obtenção deste filme. Dependendo das condições eletroquímicas de formação do óxido anódico, o filme pode possuir uma estrutura compacta ou porosa. A característica da superfície deste filme definirá seu comportamento frente a diferentes condições. Neste trabalho, titânio e sua liga Ti-6Al-7Nb foram anodizados por voltagem modulada, em solução de HF, na intenção de se obter um filme poroso. Procedimentos de decapagem e selagem também foram realizados a fim de se verificar a influência sobre o filme anódico. Os filmes assim obtidos foram estudados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, em solução de NaCl 8% e 0,8%. Os espectros resultantes dos ensaios de impedância foram modulados utilizando dois modelos de circuitos equivalentes. Foi concluído que as características eletroquímicas do filme óxido formado são dependentes do potencial e das condições nas quais foi submetido. A solução eletroquímica na qual o filme foi estudado também influencia no comportamento deste. Os circuitos equivalentes são excelentes meios de se modelar o comportamento de filme anódico.

Palavras Chave: Filme óxido, Anodização, Impedância Eletroquímica, Titânio

Abstract

Souza, Maria Eliziane Pires de Souza, *Application of anodizing by modulate voltage at Titanium and it alloy Ti-6Al-7Nb*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1993. 180 p. Dissertação (Mestrado)

Titanium and its alloys, due to their high mechanical and corrosion resistance they are utilized in many applications, such as biomedical and dental . The corrosion resistance exhibited by titanium and its alloys is due to an oxide film formed on its surface. Anodic oxidation is a commonly developed surface treatment use to produce this oxide film. Depending on the electrochemical forming conditions, the anodic oxide film may exhibit a compact or porous structure. The behavior of this film will be determined by its surface characteristics. In the present analyzed case, titanium and its alloy Ti-6Al-7Nb were anodized in hydrofluoric acid solutions, in order to obtain a porous film, with modulate voltage. Two final anodizing potentials were used and procedure of etching and sealing were made in order to examine their influences upon the anodic film. The impedance measurements were made in NaCl 8% and 0,8% solutions. The resulting diagrams were modeled based on equivalent circuits. Two circuits were used: one considering a compact film and the other a dual oxide film model with a porous outer layer and a inner barrier oxide layer. It was concluded that anodic oxide film electrochemical characteristics are dependent on forming potential. The modulated voltage used produced a porous oxide layer, which electrochemical characteristics were determined by Electrochemical Impedance Spectroscopy associated to equivalent circuit representation of anodic film/solution interface.

Key-words: Anodic film, Anodizing, Titanium, Electrochemical Impedance.

Índice

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	v
Nomenclatura	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
3 Procedimento Experimental	23
4- Resultados e Discussão	29
5- Conclusão	68
Revisão bibliográfica	70

Lista de Figuras

Figura 2.1.1: Diagramas de fase ligas de titânio	5
Figura 2.5.1: Representação esquemática do diagrama de Nyquist	19
Figura 2.5.2: Exemplo de representação dos diagramas de Bode Fase e Bode Z	19
Figura 2.5.3: Circuitos utilizados para os ajuste dos resultados de EIS	21
Figura 3.2.1: Representação esquemática da modelagem do potencial	24
Figura 4.2.1: Resultados obtidos dos ensaios de EIS realizados para escolha do melhores parâmetros de anodização	31
Figura 4.2.2: Gráficos referentes ao cálculo das inclinações para escolha do melhores parâmetros de anodização	32
Figura 4.3.1: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 1	33
Figura 4.3.2: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 2	34
Figura 4.3.3: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 1d	34
Figura 4.3.4: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 2d	35
Figura 4.3.5: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 2ds	35
Figura 4.3.6: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostras da liga apenas anodizadas	36
Figura 4.3.7: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostras da liga com decapagem e anodizadas.....	37

Figura 4.3.8: Imagem por microscopia eletrônica de alta resolução para amostras da liga com decapagem, anodizada até 10V e selagem	37
Figura 4.4.1: Diagramas de Bode para as amostras anodizadas até os potenciais de 5V (1) e 10V (2) com os respectivos ajustes	37
Figura 4.4.2: Diagramas Bode Fase (a) e Bode $ Z $ (b) referentes aos resultados obtidos antes e após a imersão por uma semana em NaCl 8%.	38
Figura 4.4.3: Diagrama de Bode $ Z $ e Fase para amostras com decapagem antes da anodização	39
Figura 4.4.4: Diagramas Bode Fase e Bode $ Z $ para amostras com selagem (a) e com selagem e imersão por uma semana em NaCl 8%	40
Figura 4.4.5: Resultados de impedância para as amostras anodizadas	42
Figura 4.4.6: Resultados dos ensaios de impedância para as amostras de titânio com decapagem (a) e selagem (b)	43
Figura 4.4.7: Resultados dos ensaios de impedância para as amostras anodizadas e imersas durante 1 semana em NaCl 0,8%	43
Figura 4.4.8: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb anodizadas até os potenciais de 5V (L1) e 10V (L2) com os respectivos ajustes	45
Figura 4.4.9: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb com decapagem e anodizadas até os potenciais de 5V (L1d) e 10V (L2d) com os respectivos ajustes	46
Figura 4.4.10: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb com decapagem, anodização e selagem com os respectivos ajustes	47
Figura 4.4.11: Amostras Ti-6Al-7Nb com imersão 1 semana em NaCl 8%	48
Figura 4.4.12: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb anodizadas até os potenciais de 5V (L3) e 10V (L4) com os respectivos ajuste	50
Figura 4.4.13: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb anodizadas até os potenciais de 5V (L3) e 10V (L4) e imersa por 1 semana em NaCl 0,8% com os respectivos ajustes	50
Figura 4.4.14: Diagramas de Bode para amostras de Ti-6Al-7Nb	51
Figura 4.4.15: Diagramas dos valores dos elementos resistivos obtidos dos ajustes para as amostras de titânio	52
Figura 4.4.16: Diagramas dos valores dos elementos resistivos obtidos dos ajustes para as amostras da liga	53

Figura 4.4.17: Diagramas representativos da variação das resistências em função dos potenciais de anodização e das amostras	55
Figura 4.4.18: Diagramas representativos da variação das capacitâncias em função dos potenciais de anodização para amostras do titânio	55
Figura 4.4.19: Diagramas representativos da variação das resistências em função dos potenciais de anodização e das amostras para a liga	56
Figura 4.4.20: Diagramas representativos da variação das capacitâncias em função dos potenciais de anodização para as amostras da liga	57
Figura 4.4.21: Diagramas representativos da comparação entre as amostras de titânio e da liga Ti-6Al-7Nb anodizadas até potencial de 10V	58
Figura 4.4.22: Resultados EIS para amostras anodizadas com corrente contínua	59
Figura 4.4.23: Comparação entre as amostras anodizadas a corrente contínua e voltagem modulada	60
Figura 4.5.1: Resultados de espessura para as amostras de titânio puro e da liga	62
Figura 4.6.1: Espectros de alta resolução para Ti2p	63
Figura 4.6.2: Representação da proporção entre os picos do óxido (Ti^{+2}) e Ti metálico (Ti^0) para a amostra de Titânio anodizada até 5V	64

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Cores de interferência obtidas para anodização de Ti-6Al-4V	13
Tabela 2.2: condições de operação para a anodização convencional de titânio	13
Tabela 3.1: Amostras analisadas com os respectivos parâmetros	24
Tabela 3.2: Amostras de titânio utilizadas nos ensaios de impedância em solução de NaCl 8%	26
Tabela 3.3: Amostras de titânio utilizadas nos ensaios de impedância em solução de NaCl 0.8%	26
Tabela 4.1: Valores dos elementos para circuito I das amostras de Titânio em NaCl 8%.	41
Tabela 4.2: Valores dos elementos do circuito II para as amostras de Titânio em NaCl 8%.	41
Tabela 4.3: Valores dos elementos do circuito II para as amostras de Titânio em NaCl 0,8%	44
Tabela 4.4: Valores dos elementos do circuito II para as amostras da Liga em NaCl 8%	48
Tabela 4.5: Valores dos elementos do circuito III para a Liga em NaCl 8%	48
Tabela 4.6: Valores dos elementos do circuito II para Liga em NaCl 0.8%	51
Tabela 4.7: Valores dos elementos do circuito II para as amostras obtidas corrente contínua	59

Nomenclatura

Letras Latinas

A - área da amostra	[m ²]
C – capacitância	[F]
d – espessura da camada de óxido	[nm]
D – densidade atômica	[mol/m ³]
f – frequência	[Hz]
Q_b – capacitância da camada barreira	[F]
Q_f – capacitância do filme óxido	[F]
Q_{pr} – capacitância da camada porosa	[F]
R_b – resistência da camada barreira	[Ω]
R_f – resistência do filme óxido	[Ω]
R_{pr} – resistência da camada porosa	[Ω]
T_v – taxa de varredura	[mV/s]
T_q - tempo de queda	[s]
V_f – potencial final de anodização	[V]
W – impedância de Warburg	[1/Ω]

.....

Letras Gregas

α - fase da liga

β - fase da liga

ϵ - constante dielétrica do óxido

ϵ_0 – permissividade do espaço livre [F/m]

θ - ângulo de obtenção do raio-X [$^\circ$]

ω - frequência angular [rad]

.....

Siglas

CPE – Elemento de fase constante

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

MET – Microscópio Eletrônico de Varredura

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X

Capítulo 1

Introdução

A utilização do titânio em diferentes ramos da indústria é um fato bem conhecido. Suas propriedades, como leveza e resistência à corrosão têm levado pesquisadores a cada dia buscar mais aplicações para este metal. A sua utilização como biomaterial tem se ampliada e hoje é um dos materiais, juntamente com algumas de suas ligas, mais utilizados como implantes dentários e ortopédicos.

Para a utilização de um material como um implante cirúrgico é necessário que este seja biocompatível, ou seja, o material implantado não deve prejudicar o organismo no qual foi inserido. Com relação a esta biocompatibilidade, o titânio e algumas de suas ligas têm se mostrado bastante relevantes. No caso das ligas de titânio, a liga Ti-6Al-Nb foi desenvolvida para substituir a liga Ti-6Al-4V, pois estudos têm mostrado que o vanádio é tóxico, apresentando efeitos desfavoráveis ao tecido sujeito ao implante, (Laing in Long, 1998). A boa compatibilidade destes materiais com o meio que foi implantado, geralmente é atribuída a passivação do titânio, ou seja, a formação de um filme óxido passivo sobre a superfície do metal, filme este que é inerte em meio biológico, (Park, 1980) .

A superfície do material que vai ser usado como implante tem sido muito estudada, pois se acredita que a relação osso-implante está ligada as características desta superfície. Uma característica muito importante é a rugosidade da superfície. Um implante com uma superfície rugosa ou porosa promoveria uma melhor junção na interface osso-implante, que é muito importante para uma fixação do implante a longo prazo, (Bronzino, 1995).

No caso do titânio e de suas ligas, diferentes métodos podem ser utilizados para a obtenção desta superfície rugosa ou porosa. Dentre estes métodos está a anodização. A anodização é uma técnica muito considerada, pois melhora a superfície deste metal em termos de corrosão ambiental ou por desgaste, promove uma melhor aderência para pintura além de ser utilizada para o desenvolvimento de produtos como capacitores .

A relação entre a condição de anodização na qual o filme foi produzido, a estrutura e composição deste filme e o comportamento deste frente a corrosão em diferentes meios, é objeto de estudo e controvérsia entre vários autores.

A obtenção de um óxido poroso sobre a superfície do titânio, através da anodização, pode ser conseguida utilizando eletrólitos que seriam agressivos ao metal. Esta agressividade promoveria um ataque ao substrato e o filme cresceria de maneira irregular, facilitando a formação de poros.

O objetivo deste trabalho é a produção e caracterização de filmes anódicos porosos sobre titânio e a liga Ti-6Al-7Nb. Para tanto é utilizado um processo eletrolítico com voltagem modulada, numa solução contendo HF.

Os filmes são caracterizados em sua estrutura morfológica através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Microscopia Eletrônica de Varredura. Comparações entre filmes produzidos por corrente contínua no substrato de titânio também são realizadas.

Capítulo 2

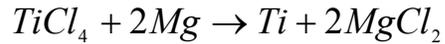
Revisão Bibliográfica

2.1 - Titânio e suas ligas

2.1.1- Algumas características importantes

O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre. É um metal de transição leve, sua densidade é aproximadamente 60% da densidade do aço, que possui excelente resistência à corrosão além de rigidez e importantes propriedades sob altas temperaturas. Estes fatores fazem com que titânio e suas ligas sejam utilizados em variados seguimentos da indústria, como na indústria química e petroquímica; também são utilizados em ambientes marinhos e na indústria aeroespacial, além se serem aplicados como biomateriais em implantes cirúrgicos. Apesar desta grande aplicação, o custo para sua obtenção é muito elevado devido aos complexos processos de redução e purificação que envolve a sua produção, (Betner, 1985).

O titânio é obtido normalmente a partir do rutilo (TiO_2) através do processo Kroll. Neste processo o óxido é inicialmente convertido em $TiCl_4$. O cloreto é então reduzido com magnésio, obtendo-se um produto poroso de titânio (esponja) e cloreto de magnésio. Este produto esponjoso é convertido em titânio metálico através de várias operações de fusão, (Betner,1985). As reações envolvidas neste processo são apresentadas abaixo:



Titânio possui inúmeras características que o distingue de outros metais leves e que fazem da sua metalurgia um processo complexo e interessante. À temperatura de 882,5°C titânio sofre transformação alotrópica, de estrutura hexagonal compacta (α), a baixas temperaturas, para cúbica de corpo centrado (β). Esta fase permanece até o ponto de fusão. Com esta transformação, tem-se a perspectiva de se obter ligas com microestrutura α , β ou α/β e, analogamente aos aços, a possibilidade de se usar tratamento térmico para prolongar a faixa de fases que se pode formar, (Polmear, 1995).

O titânio e suas ligas possuem grande afinidade pelos elementos H_2, C_2, N_2 e O_2 , todos formadores de sólidos intersticiais. A reação com estes elementos pode acontecer em temperaturas bem abaixo dos respectivos pontos de fusão. A presença destes elementos tende a aumentar a dureza e a resistência mecânica do material. O titânio pode formar com outros elementos soluções sólidas e compostos com "banda" metálica, covalente ou iônica, (Polmear, 1995).

A utilização do titânio e suas ligas na confecção de implantes cirúrgicos (como articulações artificiais, placas e implantes odontológicos), em substituição ao aço inoxidável tem sido uma constante devido à sua biocompatibilidade e sua alta resistência à corrosão. Além disso, titânio e suas ligas possuem excelentes propriedades mecânicas, apresentam alta resistência à corrosão com formação de produtos de corrosão inertes. Outra característica importante desses materiais é a de apresentarem módulo de elasticidade mais próximo ao módulo de elasticidade do osso permitindo que o osso cresça livremente ancorado à superfície do implante, ou seja, permite a osseointegração, (Rosa, 1997).

Titânio “puro” é na verdade uma liga titânio-oxigênio e pelas normas ASTM-F67 e ISO-10451, para uso cirúrgico, o oxigênio contido deve ser no máximo de 0,4%. Em ligas de titânio alguns elementos como alumínio, oxigênio e carbono agem como estabilizadores da fase alfa

presente no titânio puro abaixo de 882°C. Acima desta temperatura tem-se a presença da fase beta, que é estabilizada por elementos como nióbio, vanádio e ferro. Apesar de sua excelente resistência à corrosão, as propriedades mecânicas como resistência à tração, à compressão e à fadiga não são consideradas ideais para aplicação como implantes, como por exemplo do fêmur. Com o intuito de melhorar estas propriedades alguns elementos são adicionados ao titânio formando assim as ligas de titânio.

De acordo com a microestrutura as ligas de titânio podem ser classificadas em α , $\alpha + \beta$ e β . Os diagramas de fases para as ligas de titânio são complexos e muitas vezes inviáveis. No entanto, seções ricas em titânio de sistemas pseudobinários possibilitam classificá-las em três tipos simples, figura 2.1. Elementos que dissolvem preferencialmente na fase α aumentam este campo, deste modo, elevam a transição α/β , Fig. 2.1.1a. Poucos elementos têm este comportamento, sendo que alumínio e oxigênio são os mais importantes. Elementos que enfraquecem a transição α/β e estabilizam a fase β podem ser classificados em dois grupos: um que forma sistema binário do tipo β -isomorfo, figura 2.1.1b e outro que favorece a formação β -eutetóide, figura 2.1.1c, (Polmear, 1995).

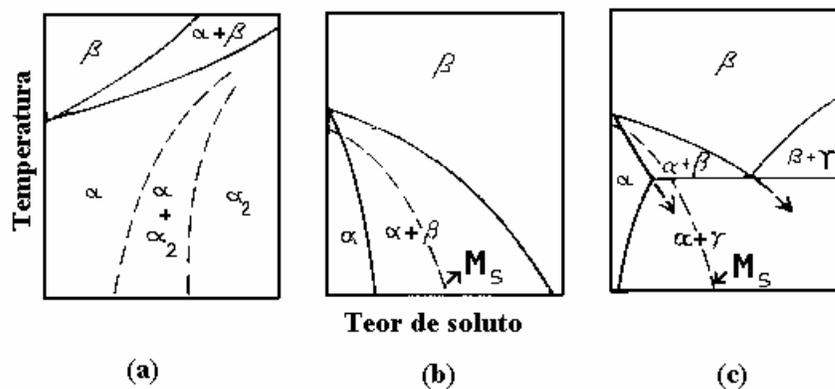


Figura 2.1.1- Diagramas de fase ligas de titânio (Polmear, 1995)

As ligas α possuem estrutura hexagonal compacta, fazendo com que este tipo de liga não apresente transição dúctil-frágil, sendo apropriadas em aplicações criogênicas. Entre suas propriedades podem ser citadas: boa resistência mecânica, tenacidade, resistência à fluência e soldabilidade, (Collings,1984). As ligas $\alpha + \beta$ apresentam-se como uma mistura de fases coexistindo em equilíbrio à temperatura ambiente. A estabilidade de α e β à temperatura

ambiente, para uma mesma composição química, permite obter uma variedade muito grande de microestrutura através de tratamento térmico. A quantidade de elementos na liga e o tratamento térmico promovem a variedade de propriedades que estas ligas apresentam. Um exemplo significativo desta liga é a liga Ti-6Al-4V que possui diferentes aplicações como na indústria aeroespacial, em vasos de pressão, turbina de aeronave, implantes cirúrgicos, entre outras. A estabilização da fase β pode ser alcançada com a adição de solutos de metais de transição à liga. Estas ligas são propensas a fratura por apresentarem transição dúctil-frágil e por serem ligas com estrutura cristalina ccc, sendo impróprias para aplicações em baixas temperaturas, (Donachie,1988).

A liga Ti-6Al-7Nb foi desenvolvida com o intuito de substituir a liga Ti-6Al-4V. Devido a passivação, os elementos ligantes do titânio, alumínio e vanádio formam um filme óxido contendo TiO_2 , Al_2O_3 e VO_2 na superfície metálica. O óxido de vanádio, ao contrário dos outros dois, possui instabilidade termodinâmica passando para o organismo, desta forma ele é considerado tóxico ao corpo humano. Assim a idéia era desenvolver uma liga que apresentasse propriedades iguais à liga Ti-6Al-4V, mas que possuísse características biocompatíveis. O nióbio, que é um elemento de transição, exerce o mesmo papel do vanádio, estabilizar a fase β , porém este apresenta a vantagem de ser inerte ao corpo humano, (Oliveira, 1995).

2.1.2 – Propriedades do titânio e suas ligas

Resistência à corrosão

De uma maneira geral, o titânio possui boa resistência a ácidos oxidantes como ácido nítrico e ácido crômico, mas possui resistência limitada a ácidos redutores. A presença de agentes oxidantes que induzem a passividade deste metal, melhora a resistência nesses meios redutores. O titânio é atacado pelo ácido fluorídrico, mesmo em pequenas quantidades, também não é recomendado para uso em ácido nítrico fumegante. O titânio não é susceptível à corrosão por frestas nem à corrosão por pites. Falhas sob tensão fraturante também não são observadas, (Donachie, 1988).

A corrosão pode ser um sério problema em metais utilizados em implantes. Nesta área o titânio tem se tornado popular pois é um dos metais mais resistentes além de ser biocompatível (Van Noort, 1987). Esta resistência é fornecida pelo filme passivo formado espontaneamente ou preparado por técnicas especiais sobre a superfície do metal. Esta estabilidade e as propriedades eletroquímicas são dependentes da composição, estrutura e espessura do filme. Estes filmes são relatados como sendo compostos de TiO_2 , porém a estrutura e a exata composição destes filmes são ainda objetos de divergência entre alguns autores.

A probabilidade de ocorrência de corrosão sob tensão fraturante é extremamente baixa na liga Ti-6Al-4V, desde que se tome cuidado 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.

Titânio e suas ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb foram estudadas por Oliveira, (Oliveira, 1995) que avaliou a resistência à corrosão destes materiais em solução de NaCl 3,5%. Os resultados obtidos mostraram que ambas as ligas possuem resistência superior ao titânio puro, dados obtidos pelos valores das correntes de passivação, que no caso do titânio é muito superior. A liga Ti-6Al-4Nb apresentou resistência à corrosão superior a liga Ti-6Al-4V. Resultado semelhante para a liga Ti-6Al-7Nb foi obtido por Kawakami, (Kawakami, 1996). Em seu trabalho o autor avaliou filme anódico crescido sobre a liga Ti-6Al-7Nb, pela técnica de impedância em solução de Hanks. O autor observou que a capacitância do filme crescido no Ti-6Al-7Nb é maior quando comparado ao filme crescido no Ti-6Al-4V e a resistência à corrosão também se mostrou maior.

Características do filme passivo

O filme passivo que recobre a superfície do titânio e suas ligas pode ser obtido não só da oxidação ao ar, como também pode ser formado durante a exposição a várias soluções e ainda pode ser crescido através da anodização. A exata composição e a estrutura desse filme passivo ainda é objeto de divergência entre os autores.

A relação entre as condições eletroquímicas do crescimento anódico do filme e a estrutura do filme de titânio anodizado ainda não é claramente entendida, especialmente no que diz respeito ao nível de cristalinidade no interior do filme.

Poeulleau et al. (Poeulleau, 1997) utilizando técnicas de análises de superfície (Difração de raios-x, Espectroscopia Fotoelétrica, Microscopia de Força Atômica), em filmes crescidos através de anodização em H_2SO_4 0,5M, concluíram que todos os filmes estudados mostraram uma composição amorfa de TiO_2 na camada externa e TiO_x (TiO , Ti_2O_3 , TiO_2) na camada intermediária. Estes autores propuseram um procedimento de estabilização (selagem), que consistia na imersão da amostra anodizada por 15 minutos em água em ebulição e um envelhecimento do filme anódico, onde a amostra ficava imersa por 1 semana em H_2SO_4 0,5M. Estes procedimentos, segundo os autores, promovem algumas modificações na camada de óxido. A estabilização levou a um aumento na espessura da camada externa de TiO_2 diminuindo, por outro lado, a espessura da camada intermediária. O envelhecimento por sua vez, diminui a espessura da camada externa, sendo que este efeito não é tão drástico nos óxidos que foram estabilizados.

Shibata e Zhu (Shibata, 1995) encontraram resultados semelhantes para filmes crescidos a potencial constante em H_2SO_4 1N. Estes autores observaram que em potenciais abaixo de 7V ocorria a formação de um filme anódico cristalino, associado com a formação de forças compressivas dentro do filme.

Zwilling et al. (Zwilling, 1999) utilizando Ti puro e sua liga Ti-6Al-4V, observaram que os filmes crescidos anodicamente em ácido crômico sem a presença de ácido fluorídrico apresentavam-se de forma compacta. Já para as amostras que foram anodizadas em presença de ácido fluorídrico, o filme formado era poroso e parcialmente cristalino apresentando TiO_2 com estrutura rutilo em sua superfície. Para a liga, o filme apresentou ser composto de $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, com uma pequena presença de vanádio.

Kawakami (Kawakami, 1996) estudou os filmes óxidos crescidos anodicamente na liga Ti-6Al-7Nb, concluindo que o processo de anodização não provoca o deslocamento de íons de

Nióbio através do filme. Porém, poucos são os trabalhos encontrados na literatura envolvendo formação de filmes passivos na liga Ti-6Al-7Nb.

Óxidos formados sobre a superfície do titânio, através de diferentes tratamentos (polimento, decapagem, oxidação térmica e anodização), foram estudados por Birch e Burleigh (Birch, 2000). Os autores concluíram que as amostras que foram polidas, decapadas e anodizadas até baixa voltagem (2V), apresentaram um óxido amorfo, com espessura de entre 1,5 e 2,3nm. Já nas amostras que sofreram oxidação térmica, os autores encontraram uma camada de óxido de TiO_2 com estrutura de rutilo e espessura aproximadamente de 4,6nm. Os autores concluíram que o aumento na temperatura de oxidação apresenta um progressivo abaixamento na densidade de corrente passiva e um aumento no potencial de corrosão, o que resulta em um filme mais protetor.

2.2- Aplicação como biomaterial

Um material para ser utilizado como implante cirúrgico, não deve reagir com o organismo no qual foi implantado. Ele deve ser biocompatível. Esta biocompatibilidade pode ser definida como a habilidade de um material ter um desempenho satisfatório, quando em contato com o organismo vivo, com resposta apropriada do tecido hospedeiro, numa dada aplicação, (Williams, 1987). Ou seja, o material e os produtos de degradação devem ser tolerados pelo tecido envoltório e não devem influenciar negativamente o organismo no qual foi implantado. O material deve ser fisiologicamente inerte. Neste sentido, titânio e suas ligas vêm apresentando um grande desempenho, (Van Noort, 1987).

A resposta do corpo ao implante varia amplamente de acordo com o local onde foi implantado e com o tipo de implante; o grau do trauma durante a implantação e todas as variáveis associadas com a cura da ferida. Por outro lado, a composição química e as estruturas micro e macro do implante induzem a diferentes respostas do corpo. Pode-se dizer que o grau de resposta do tecido varia de acordo com a natureza química e física do implante. Metais puros provocam severas reações do tecido, que podem estar relacionadas com a grande energia livre que existe nos metais, energia que é diminuída por oxidação ou corrosão destes metais. Na verdade, a baixa

reação dos tecidos exibida para implantes de titânio e alumínio, resulta da aderente camada de óxido que se forma sobre estes materiais. Esta camada resiste à difusão de íons do metal e O₂ pela interface do implante. Esta camada de óxido faz com que tais metais possam ser considerados como materiais cerâmicos, que são inertes, (Park, 1980).

A interação do implante com o ambiente biológico, a formação de material estranho na interface tecido/implante e o sucesso ou falha do implante estão fortemente ligados às propriedades da superfície do implante, (Ratner in Sittig, 1999).

Titânio e suas ligas têm mostrado excelente resistência à corrosão por fluidos corpóreos, superior aos aços inoxidáveis. Junto a este fator estão: sua alta resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e tolerância do tecido a este material. Tornando viável a sua aplicação em próteses ortopédicas e dentárias. Um fator de particular importância é o fato do titânio ser um dos poucos materiais que não induzem a formação de uma barreira de tecido fibroso quando em contato com o osso sadio. Isto é desejável pois, permite que o osso cresça próximo à superfície do implante e promova um melhor encaixe implante/osso.

Alguns aspectos da superfície do titânio e suas ligas como: composição e estrutura do filme óxido, topografia da superfície e resistência à corrosão têm sido estudados e avaliados em termos de influência no corpo que foi implantado. Para estes estudos, diferentes pré-tratamentos são realizados na superfície do material e suas propriedades são avaliadas por diferentes técnicas. Polimento, decapagem, oxidação térmica, anodização são alguns dos pré-tratamentos utilizados nos dias de hoje. A utilização destes procedimentos, tem como objetivo a obtenção de um filme sobre a superfície do material a ser implantado que possua uma estrutura e topografia que permitam uma melhor aderência do implante ao osso ou tecido onde foi implantado; além disso, o filme formado deve ser resistente ao meio fisiológico e não liberar para o organismo substâncias tóxicas a este, (Bronzino, 1995). Uma superfície porosa promove uma fixação biológica a longo prazo, o osso, por ser orgânico, pode crescer dentro dos poros presentes na superfície do implante, promovendo uma trava mecânica com o implante, (Hampel, 1996).

Utilizando diferentes pré-tratamentos sobre a superfície de Ti puro, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-

4V, Sittig et. al. (Sittig, 1999) observou as diferenças entre os óxidos obtidos nestas superfícies. Estes autores observaram que a passivação, neste caso feita com ácido nítrico, não tem efeito significativo sobre a rugosidade da superfície. Já a decapagem em uma mistura das soluções de ácido nítrico e fluorídrico promove, no caso das ligas, um desenvolvimento da topografia dependente da microestrutura da liga e da taxa de dissolução das fases metalúrgicas. Os filmes óxidos das ligas, que cresceram naturalmente em temperatura ambiente, apresentaram, segundo os autores, elementos de liga na forma oxidada.

Na tentativa de obter um filme poroso através da anodização, Dunn e Raghavan (Dunn, 1992), mostraram que a espessura e morfologia da camada de óxido crescida sobre Ti puro a liga Ti-6Al-4V pode ser controlada pela variação no tempo de anodização e voltagem. Para tempos curtos de anodização, menores que 30 minutos, o óxido se apresenta uniforme; já para tempos mais longos esta uniformidade desaparece e um óxido com estrutura colunar é observado na superfície anodizada. Diferenças entre a morfologia do Ti puro e da liga foram observadas somente para anodizações por tempos muito longos (>15 horas). Neste caso, as formas colunares na superfície da liga desaparecem o que não acontece no Ti puro, onde a maioria das colunas permanece intacta, resultando em uma ocorrência mais dispersa de poros.

Em termos porosidade adequada para aplicação em implantes, acredita-se geralmente que o tamanho de poro adequado para que ocorra o crescimento do osso dentro dos poros está entre 300 e 400 μ m, (Dunn, 1992). Para o crescimento de uma camada porosa alguns autores utilizam ácido fluorídrico, ou como solução de decapagem (Sittig, 1999) ou como complemento da solução eletrolítica, (Wightman, 1988, Zwillig, 1999). A utilização de ácido fluorídrico como solução eletrolítica não é muito aplicada, uma vez que por ser muito forte este ácido tem a tendência a dissolver o filme produzido, (Sibert, 1963).

2.3- Anodização

A anodização é um processo eletroquímico para a 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".

O crescimento de filmes óxido-anódicos pode ser feito por dois métodos diferentes: galvanostático, que consiste na aplicação de uma corrente constante dentro da célula eletroquímica; e potenciostático, neste método, um potencial constante é aplicado diretamente no anodo. Uma combinação destes dois procedimentos também pode ser aplicada, sendo que inicialmente uma corrente constante é aplicada na célula até que o potencial do anodo atinja um valor fixado. Então, este potencial é mantido por um determinado período de tempo, (Delplancke, 1994).

Através do uso de modeladores de função, tanto a corrente, quanto a voltagem podem ser modeladas, desta forma o tempo e o valor de potencial ou corrente e a taxa com que estes evoluem são facilmente trabalhadas, de maneira a se melhorar a taxa de formação do filme óxido. Outros equipamentos que vem sendo utilizado neste sentido são os retificadores que operam com pulso de corrente. Este processo é conhecido como anodização por corrente pulsada. Com esta técnica é possível aplicar valores de densidade de corrente muito elevados, sem haver o perigo de queima ou outros efeitos negativos ao revestimento. Estudos envolvendo a utilização desta técnica para anodização de alumínio e suas ligas vêm mostrando algumas vantagens como a economia de reagentes, baixo impacto ambiental, filme anódico com boa aderência ao substrato, maior resistência à corrosão e à abrasão, pois a camada é mais uniforme e menos porosa e economia do tempo de processo, além de possibilitar a anodização de peças com geometria complicada, (Narasimhan, 1989). A utilização desta técnica para a anodização de titânio e suas ligas não foi encontrada na literatura pesquisada.

A espessura do filme óxido, formado durante a anodização, é função do valor da tensão na qual foi realizada a anodização. No caso do titânio, para cada valor de tensão observa-se uma cor de interferência diferente na superfície onde foi formado o óxido. O dióxido de titânio é transparente e em virtude da refração da luz, para cada espessura obtém-se uma cor característica.

Esta propriedade é observada com clareza no trabalho de Sharma, (Sharma, 1992). Em seu trabalho o autor realizou a anodização sob voltagem constante da liga Ti-6Al-4V em ácido sulfúrico com diferentes voltagens, obtendo para cada voltagem utilizada uma coloração diferente para o filme óxido. Outros parâmetros foram estudados pelo autor e a suas respectivas influências sobre o filme anódico foram avaliadas. Segundo o autor, o aumento no valor da concentração do eletrólito, para mesmos valores de temperatura e voltagem, aumenta a densidade de corrente de anodização e isto ocorreria devido à maior condutividade dos eletrólitos concentrados. A tabela 2.1 apresenta algumas colorações obtidas na anodização de Ti-6Al-4V para diferentes valores de voltagem.

Tabela 2.1: Cores de interferência obtidas para anodização de Ti-6Al-4V, (Sharma, 1992).

Voltagem (V)	Cor do filme óxido
6	Marrom claro
10	Marrom-ouro
15	Azul púrpura
30	Azul claro
40	Verde claro
60	Rosa

A anodização em meio ácido é a mais encontrada na literatura. A tabela 2.2 apresenta alguns resultados obtidos para alguns meios nos quais se pode realizar a anodização convencional bem como as cores obtidas para cada meio.

A anodização de titânio e suas ligas tem a função de proteção contra corrosão galvânica quando estes estão em contato com outros metais, através da redução ou minimização da diferença de potencial entre eles. Proteção contra corrosão atmosférica, anodização também protege contra o desgaste em juntas móveis. Se a superfície anódica for porosa, melhora a lubrificação pois passa a ser uma base para retenção de lubrificantes. A anodização também pode ser utilizada como uma ferramenta para decoração dos objetos, uma vez que em diferentes condições de anodização, diferentes cores são obtidas na superfície anodizada.

Tabela 2.2: condições de operação para a anodização convencional de titânio

	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄	NaOH
Composição (g/l)	150 -180	100/800	50
Temperatura (°C)	18 - 24	20	5
Densidade de corrente (A/dm ²)	0,2 – 0,4	3,0 – 5,0	5,0
Voltagem	20 – 25	30 - 110	35 – 40
Cor obtida	Azul para violeta	Azul para cinza opaco	Cinza

Titânio e suas ligas podem ser anodizados tanto em soluções ácidas quanto alcalinas. Sibert (Sibert, 1963), estudou a anodização do titânio em diferentes soluções (ácidas, básicas e salinas), utilizando corrente constante. O autor observou que todos os filmes produzidos possuíam um caráter capacitivo e a resistência do filme era uma função direta da voltagem aplicada. Menores valores de corrente produziram máximos valores de resistência para o filme. De uma maneira geral o autor concluiu que os filmes que foram formados em eletrólitos que possuíam baixa solubilidade eram finos, translúcidos, com características elétrica e capacitivas pobres. Os eletrólitos que agiam como solvente produziram filmes mais espessos, com características capacitivas mais acentuadas e estrutura porosa.

2.4- Técnicas para análise de superfície

Várias técnicas são utilizadas para o estudo da superfície dos materiais. As maiorias destas técnicas utilizam-se do espalhamento de elétrons, fótons e íons para o estudo de muitas propriedades, tais como, estrutura atômica e eletrônica, composição química dos átomos presentes na superfície. Algumas destas técnicas também permitem a visualização da superfície, o que torna possível a identificação de porosidade ou falhas na superfície. Dentre elas podemos citar Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) e a Espectroscopia fotoelétrica de raios-x (XPS).

Neste trabalho foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura, que será brevemente apresentada abaixo.

2.4.1- Microscopia eletrônica

Normalmente, o microscópio ótico é o primeiro instrumento usado na observação e caracterização da microestrutura dos materiais. Entretanto, para satisfazer as exigências de estudos mais sofisticados de caracterização de materiais que necessitam obter informações mais detalhadas, este instrumento é suplantado por outros de resolução espacial superior e/ou de maior profundidade de foco: o microscópio eletrônico de varredura (SEM) e o microscópio eletrônico de transmissão (TEM).

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) fornece imagens com grande aumento da superfície de um material, sendo estas imagens similares ao que poderia ser visto pelo olho humano, se ele fosse capaz de ver com grandes ampliações. Este aspecto ajuda a simplificar a interpretação de imagens. Em adição a informações topográficas, o SEM fornece detalhes da composição química de regiões próximas à superfície da amostra. A resolução do SEM atinge 3 a 4 nm e ele pode operar na faixa de aumento facilmente ajustável de cerca de 10 a 20.000 vezes. Devido ao seu preço razoável e a grande quantidade de informações que podem ser obtidas rapidamente, o SEM é preferido em muitos casos, (Reimer, 1985).

A fim de visualizarem a nanoporosidade obtida em filmes crescidos anodicamente sobre a superfície de titânio e da liga Ti-6Al-4V, Zwillling et. al. (Zwillling, 1999) utilizaram microscópio eletrônico de alta resolução. Os autores puderam identificar pelas micrografias a presença das fases α e β e a diferença entre os diâmetros dos poros crescidos nestas fases. Sittig et. al. (Sittig, 1999), por sua vez, utilizaram o MEV para avaliar além da microestrutura a topografia da superfície do titânio e da ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V após diferentes tratamentos de superfície.

2.4.2- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Esta técnica de análise de superfície é utilizada para se obter a composição química de diferentes superfícies. Nesta técnica raios-X, fóton, com uma energia conhecida, $h\nu$, incide sobre a superfície da amostra expelindo elétrons desta amostra. Estes elétrons expelidos possuem uma energia cinética que pode ser obtida pela equação 1.

$$E_{\eta} = h\nu - \beta E_{\eta} - \phi \quad (1)$$

Onde βE_{η} é a banda de energia do elétron, ou energia de ligação, ϕ é uma função trabalho do espectrômetro de elétrons que analisa a amostra. A energia cinética é medida pelo espectrômetro de elétrons e assim o valor da energia de ligação do elétron é obtido. Cada elemento tem um conjunto único de energia de ligação dos elétrons, o que permite a identificação do elemento, (Brundle, 1974).

As espessuras de camadas superficiais de óxidos e contaminações podem ser estimadas através da medida de intensidade. Para este tipo de análise, a presença de camadas planas e paralelas deve ser assumida. A intensidade (I) dos picos representativos do óxido e do estado metálico pode ser expresso pelas equações 2 e 3, (Olefjord, 1993).

$$I^{OX} = \alpha D^{OX} Y \lambda^{OX} \sin \theta \{1 - \exp[-d^{OX} / (\lambda^{OX} \sin \theta)]\} \exp[-d^c / \lambda^c \sin \theta] \quad (2)$$

$$I^M = \alpha D^M Y \lambda^M \sin \theta \{1 - \exp[-d^{OX} / (\lambda^{OX} \sin \theta)]\} \exp[-d^c / \lambda^c \sin \theta] \quad (3)$$

onde d^{OX} e d^c são as espessuras das camadas de óxido e contaminação respectivamente, α é variável do instrumento, D é a densidade atômica, Y é um fator do fotoelétron que é determinado experimentalmente, λ é o comprimento da atenuação e θ é o ângulo de obtenção do fotoelétrón.

Olefjord e Hansson, (Olefjord, 1993), utilizaram destas equações para a obtenção da espessura de óxidos de titânio presentes em implantes dentários comerciais. Os autores assumiram que $\lambda^{OX} = \lambda^M$, assim a espessura da camada de óxido pôde ser obtida pela equação 4.

$$d^{OX} = \lambda^{OX} \sin \theta \ln(1 + (D^M I^{OX} / D^{OX} I^M)) \quad (4)$$

Para o cálculo das espessuras, os parâmetros utilizados pelos autores foram: $\lambda = 1.7\text{nm}$, $D^M(\text{Ti}) = 0.094\text{mol/cm}^3$ e $D^{OX} = 0.053\text{mol/cm}^3$. As espessuras obtidas ficaram entre 2-5nm para os diferentes materiais de implantes analisados.

Em seu trabalho, Pan et al. (Pan, 1994) utilizaram o XPS para caracterizar óxidos que foram formados sobre titânio em solução salina (PBS). Os autores encontraram nos espectros a presença de picos representativos do Ti e do O proveniente da oxidação do titânio. O espectro de alta resolução para $Ti2p_{3/2}$ revelou que o titânio poderia estar presente essencialmente como Ti (IV) com banda de energia de 485.5eV. Devido a incertezas na decomposição destes espectros, os autores consideraram que o óxido presente seria o TiO_2 . Os autores também calcularam valores de espessura do óxido através desta técnica, obtendo valores entre 5.8-6.3nm para as diferentes amostras.

2.5 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que pode ser utilizada para avaliar a resistência à corrosão de filmes ou revestimentos em um meio eletrolítico. Ela consiste em uma aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência sobre a interface a ser estudada e como resposta, a mudança de fase e amplitude, ou a parte real e imaginária da corrente naquela frequência é medida. Esta técnica é um método eficiente na caracterização de muitas propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores, (Macdonald, 1987).

Por se tratar de um método que utiliza corrente alternada o conceito de impedância é necessário. Em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (5)$$

onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω é expresso em radianos.

A resposta a corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (6)$$

onde ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante a lei de Ohm, ou seja:

$$E(t) = Z(t) \quad (7)$$

onde Z é chamado de impedância.

Usando a identidade matemática

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \operatorname{sen} \phi \quad (8)$$

onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$z = |z| \exp(j\phi) \quad \text{ou} \quad z = z_r + jz_i \quad (9)$$

nas quais $|z|$, Z_r e Z_i representam respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z , (Macdonald, 1987).

A corrente alternada, com a frequência desejada, é programada pelo micro computador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detetor de resposta em frequência que encaminha os dados ao micro computador para o processamento.

A análise dos resultados de impedância pode ser realizada através de gráficos ou por circuitos equivalentes, estes representam a interface metal/eletrólito do eletrodo que está sendo analisado.

Várias são as representações gráficas que podem ser utilizadas, sendo as duas mais usadas em literatura apresentadas abaixo.

Nyquist: nesta representação os valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ são representados no gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . Um exemplo desta representação pode ser observado na figura 2.5.1.

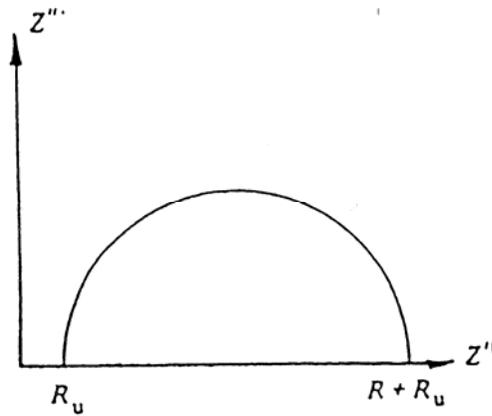


Figura 2.5.1: Representação esquemática do diagrama de Nyquist (R_U - resistência do eletrólito e R - resistência da superfície avaliada).

Bode: Estas representações são uma das mais utilizadas. Elas consistem nas representações de $\log|Z|$ versus $\log\omega$ (Bode Z) e de $-\phi$ versus $\log\omega$ (Bode Fase). Exemplos destas curvas são apresentados na figura 2.5.2.

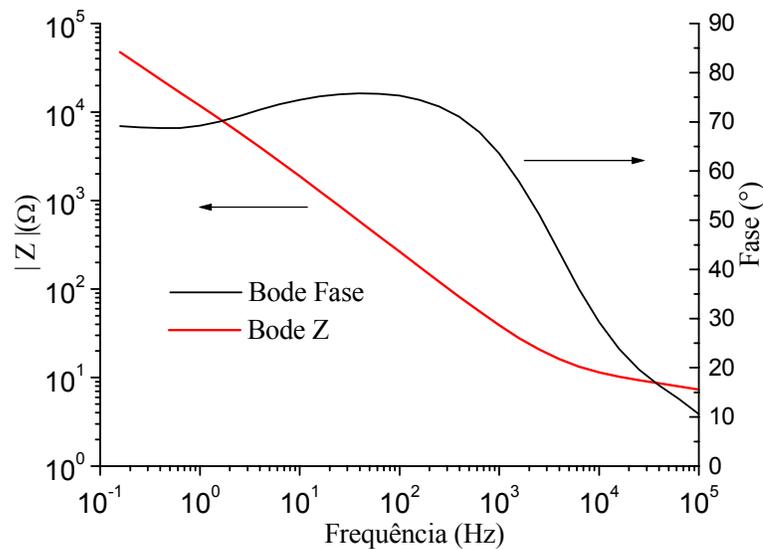


Figura 2.5.2: Exemplo de representação dos diagramas de Bode Fase e Bode Z. Resultados obtidos de ensaio em NaCl 8% para amostra de titânio anodizada em HF 10%.

Numerosos modelos teóricos têm sido desenvolvidos para explicar e prever o

comportamento de variados sistemas eletroquímicos. Os valores experimentais de impedância podem ser bem aproximados a valores de impedância de um circuito equivalente, construído com elementos ideais (resistor, capacitor e às vezes indutores), com uma possível variação na distribuição desses elementos no circuito. Nestes circuitos, a resistência representa um caminho condutivo, ou seja, o resistor está associado a carga condutiva do material ou às reações químicas que ocorrem no eletrodo.

Apesar de geralmente em um circuito equivalente serem empregados resistores, capacitores ou indutores ideais, esses elementos só se aproximam da idealidade sobre uma faixa limitada de frequência. Quando se faz a distribuição dos elementos pelo circuito, percebe-se que a impedância não pode ser exatamente expressa como uma combinação finita de elementos ideais de circuito, a não ser em alguns casos limitados.

Se a superfície de estudo possuir rugosidade e/ou propriedades de carga heterogêneas, a contribuição individual da corrente total será diferente e a distribuição na superfície do eletrodo ou propriedades de cargas conduziram a uma distribuição da resistência, ou seja, haverá muitos elementos resistivos. Esta situação é mais complicada quando pequenos sinais de frequência e dependência do tempo estão envolvidos. Para esses processos dependentes da frequência é que se introduziram alguns elementos que suprem essa necessidade. São eles, Impedância de Warburg (Z_W) e Elemento de Fase Constante (CPE).

A Impedância de Warburg, associada a processos difusivos, é obtida da 2ª lei de Fick, para difusão de uma partícula em um espaço semi-infinito, uma situação matematicamente análoga para a transmissão de onda em uma distribuição RC semi-infinita. A expressão de Z_W para uma carga qualquer difundindo em uma região de comprimento semi-infinito (l_e), que pode ser a espessura de um eletrodo, pode ser escrita como:

$$Z_W = R_{DO} \left[\tanh(\sqrt{js}) / \sqrt{js} \right] \quad (10)$$

onde: $s = l_e (W / D)$, D = coeficiente de difusão e R_{DO} = resistência de difusão

Quando colocado no plano complexo, Z_W conduz para uma linha reta na região inicial, com $\theta = 45^\circ$.

Existem situações em que este comportamento de linha reta aparece em regiões fixas limitadas de frequência, com $\theta \neq 45^\circ$. Então a resposta de Z' e Z'' está longe de ser proporcional a $\omega^{1/2}$ mas sim a outro valor de ω . Para estes casos se utiliza o CPE, que é definido como:

$$Z_{CPE} = [Y_0 (j\omega)^n]^{-1} \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (11)$$

neste caso, o ângulo de fase é independente da frequência, (Macdonald, 1987).

Em se tratando do estudo do filme passivo que se forma sobre a superfície do titânio e de suas ligas, alguns trabalhos tem sido desenvolvidos utilizando aos circuitos equivalentes como uma interpretação dos resultados.

Em geral, um modelo de circuito simples, é utilizado para a interpretação dos resultados de impedância para filmes passivos e compactos, circuito I, Fig. 2.5.3. Este modelo considera apenas a resistência da solução em série com a resistência e capacitância do filme que estão em paralelo. Marsh e Gorse (Marsh, 1998) utilizam este circuito para interpretar o comportamento do titânio anodizado em solução de H_2SO_4 . Este modelo também é utilizado por Piazza et. al. (Piazza, 1998) no estudo de filmes passivos obtidos sobre a liga de Al-Ti em diferentes soluções. Em todos os modelos o elemento capacitivo trata se de um elemento de fase constante.

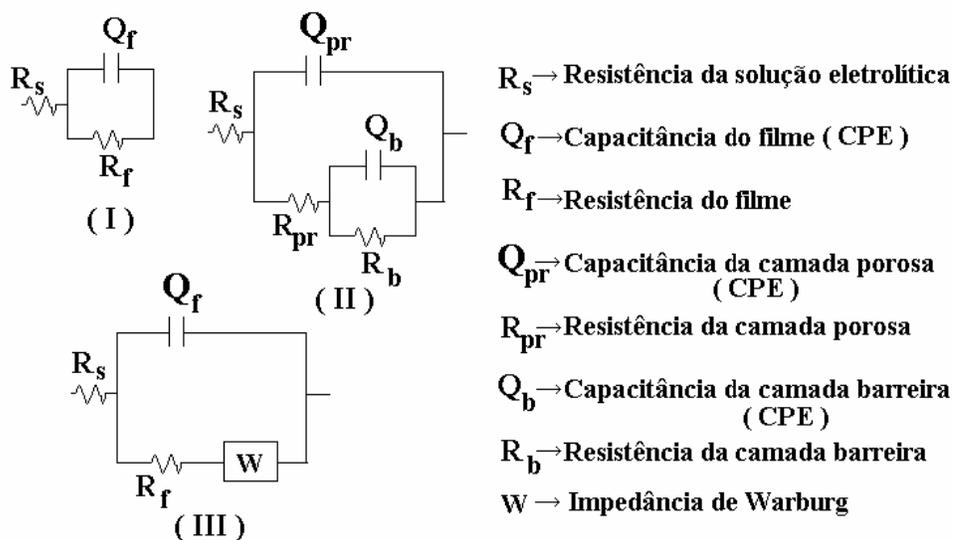


Figura 2.5.3: Circuitos utilizados para os ajuste dos resultados de EIS

Pan et. al. (Pan, 1996) empregando a técnica EIS para avaliar o comportamento de filmes de titânio crescidos em solução salina (PBS), interpretaram os resultados utilizando a aproximação pelo circuito II da figura 2.5.3. Os autores consideraram que o filme formado possuía duas camadas, uma porosa mais externa e outra interna que seria compacta e chamada de camada barreira. Em todos os circuitos os autores utilizam o elemento de fase constante. Seguindo a mesma linha Aziz-Kerrzzo et. al. (Aziz-Kerrzo, 2000) observando o comportamento eletroquímico e resistência à corrosão do titânio e de suas ligas (Ti-6Al-4V e Ti-45Ni) em meio salino também utilizaram dois modelos de circuito equivalentes para interpretar os dados obtidos dos ensaios de impedância. Os autores utilizaram a mesma consideração que Pan et. al. de que o filme formado possuía duas camadas, uma porosa e outra barreira. Para as duas camadas são utilizados elementos resistivos e capacitivos (CPE). Para o caso da liga Ti-6Al-7V também se tem a presença do elemento representativo do processo difusivo, a Impedância de Warburg, o circuito neste caso é o circuito III, Fig. 2.5.3.

A espessura da camada de óxido também pode ser estimada através da impedância eletroquímica. Para este cálculo se utiliza a expressão para capacitores em paralelo

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 A / d \quad (12)$$

onde ε é a constante dielétrica do filme passivo, ε_0 é a permissividade do espaço livre e A é a área da superfície exposta. Neste caso, a capacitância utilizada na expressão seria a capacitância de um capacitor ideal, como na maioria dos circuitos os valores obtidos para a capacitância são referentes a capacitores não ideais, (CPE), uma correção para este valor é sugerida por Hsu, (Hsu, 2001). Segundo o autor, esta conversão de Y_0 em C é muito importante quando dados experimentais são utilizados para determinar quantitativamente parâmetros dos sistemas como espessura de camadas anodizadas. Sendo assim, o autor coloca como equação correta para a conversão dos dados a equação:

$$C = Y_0 (w_m'')^{n-1} \quad (13)$$

Nesta equação w_m'' é a frequência na qual a parte imaginária da frequência (Z'') tem valor máximo. Com esta correção, os valores reais dos capacitores obtidos através dos ajustes, podem ser utilizados no cálculo da espessura e para inúmeras outras propriedades.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Neste trabalho estudou-se o processo de anodização através de voltagem modulada de titânio puro e da liga Ti-6Al-7Nb. A primeira etapa do trabalho foi a identificação dos melhores parâmetros ou condições de anodização, pela técnica de EIS. Com estes parâmetros definidos, foi realizada a anodização das amostras, com diferentes tratamentos antes e depois da anodização. Estas amostras anodizadas foram então analisadas através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica fazendo a caracterização destas segundo circuitos equivalentes. O detalhamento de todos estes procedimentos é apresentado nos próximos itens.

3.1- Anodização

As amostras utilizadas no processo de anodização possuíam forma retangular com dimensões: 1.5 x 2,0cm. A solução utilizada na anodização do Ti puro foi HF 10% acrescida de HCl 0,2%; para a liga utilizou-se HF 5% também acrescido de HCl 0,2%, na temperatura ambiente. Esta diferença de concentração foi necessária porque ao se fazer a anodização da liga com HF 10% não se conseguia atingir o valor do potencial final desejado para a anodização, havia o rompimento do filme antes que se chegasse a este valor de potencial. Antes da anodização as amostras foram lavadas em etanol e água destilada. Eletrodos de Platina e calomelano foram utilizados como contra-eletrodo e de referência, respectivamente.

3.2 - Determinação dos melhores parâmetros de anodização

Para se determinar quais seriam os melhores parâmetros de anodização, o seguinte procedimento foi utilizado. Amostras de titânio puro foram anodizadas através de voltagem modulada. Neste procedimento o potencial cresce a uma taxa fixa, Taxa de varredura (T_v) até o valor da voltagem do passo (V_s) e então o potencial sofria uma queda de 0,5V por um tempo fixo, Tempo de queda (T_q). Este procedimento foi repetido até que a voltagem final fosse atingida, figura 1. A curva de potencial aplicada foi gerada utilizando-se um gerador de função AMEL - modelo 568 acoplado ao potenciostato/galvanostato EG & G PAR 273-A. Três valores do parâmetro de anodização T_v e dois do T_q foram considerados e são apresentados na Tabela 1, para três valores de potencial final. O maior potencial final (12V) é o potencial de ruptura do filme na solução utilizada.

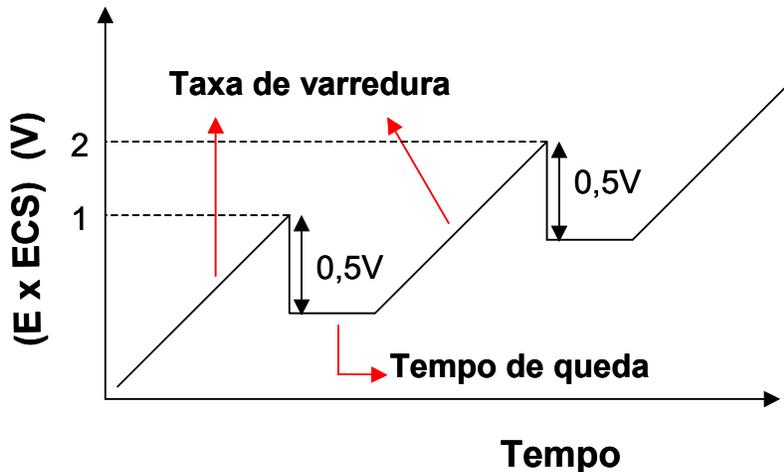


Figura 3.2.1: Representação esquemática da modelagem do potencial

Tabela 3.1: Amostras analisadas com os respectivos parâmetros

T_v (mV/s)	T_q	Amostra		
		Potencial Final(V_f)		
		5	10	12
20	20mS	A1	A2	A3
	100mS	B1	B2	B3
	30s	C1	C2	C3
30	20mS	D1	D2	D3
	100mS	E1	E2	E3
	30s	F1	F2	F3

A avaliação da melhor combinação entre os fatores Tempo de queda (T_q) e Taxa de varredura (T_v) foi realizada através da análise dos diagramas de $|Z|$ vs. Freqüência, obtidos dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), item 3.4. Por estes diagramas, os valores da resistência do eletrólito e resistência do filme podem ser determinados. A resistência do eletrólito se encontra em valores de alta freqüência e a resistência do filme para valores de baixa freqüência; ambas resistências são caracterizadas pelo aparecimento, no diagrama $|Z|$ vs. Freqüência, de patamares horizontais nos extremos correspondentes a estas faixas de freqüências. Quanto mais alto o valor de $|Z|$ em baixas freqüências, maior a resistência do filme.

Considerando-se que para os diagramas $|Z|$ vs. Freqüência, obtidos experimentalmente, não se chegou a patamares superiores e estes diagramas resultam em uma reta entre os valores da resistência do filme e do eletrólito, foi calculado o valor da inclinação desta reta, tomando como referência a faixa de freqüência onde se observa o comportamento capacitivo no diagrama de Bode Fase. O valor da inclinação desta reta possibilitou obter esta estimativa do valor da resistência do filme, quanto maior a inclinação, mais alto se encontrava o patamar e mais resistente seria o filme. Juntamente com a inclinação dos diagramas de $|Z|$ vs. freqüência, os gráficos de Fase vs. freqüência também foram utilizados.

3.3- Obtenção das amostras

Depois de definido os melhores parâmetros de anodização ($T_q=30s$ e $T_v=20ms$) estes foram utilizados nas demais anodizações. Nestas novas anodizações, as amostras eram mantidas no potencial final por cinco minutos. Somente dois potenciais foram utilizados: 5V e 10V. O potencial de 12V, referente à ruptura do filme, não foi utilizado pois não forneceu resultados satisfatórios. Diferentes tratamentos foram realizados nas amostras com o intuito de verificar a influência destes no filme anódico produzido. Tais procedimentos foram:

- Decapagem antes da anodização: este procedimento consistiu na imersão da amostra por 15 segundos em HF 10% na temperatura ambiente.
- Selagem : as amostras que foram decapadas ficaram durante uma hora em água em ebulição.

- Imersão em NaCl: após a anodização e/ou selagem a amostra ficou por uma semana em solução de NaCl 8 e 0,8%.

As tabelas 3.2 a 3.5 apresentam os diferentes tratamentos utilizados e a denominação das amostras. Para denominar as amostras foi levado em consideração dois pontos, o potencial final (E_f) e o tratamento realizado nesta amostra (d-decapagem, s-selagem, i-imersão), assim a amostra 1dsi, tabela 3.2, é uma amostra que foi anodizada até 5V, tendo como tratamentos decapagem, selagem e imersão por 1 semana em NaCl.

Tabela 3.2: Amostras de titânio utilizadas nos ensaios de impedância em solução de NaCl 8%

		Amostras de titânio*									
Tratamento		1	2	1d	2d	1i	2i	1ds	2ds	1dsi	2dsi
Anodizada	$E_f = 5V$	X		X		X		X		X	
	$E_f = 10V$		X		X		X		X		X
Decapagem				X	X			X	X	X	X
Selagem								X	X	X	X
Imersão NaCl 8%						X	X			X	X

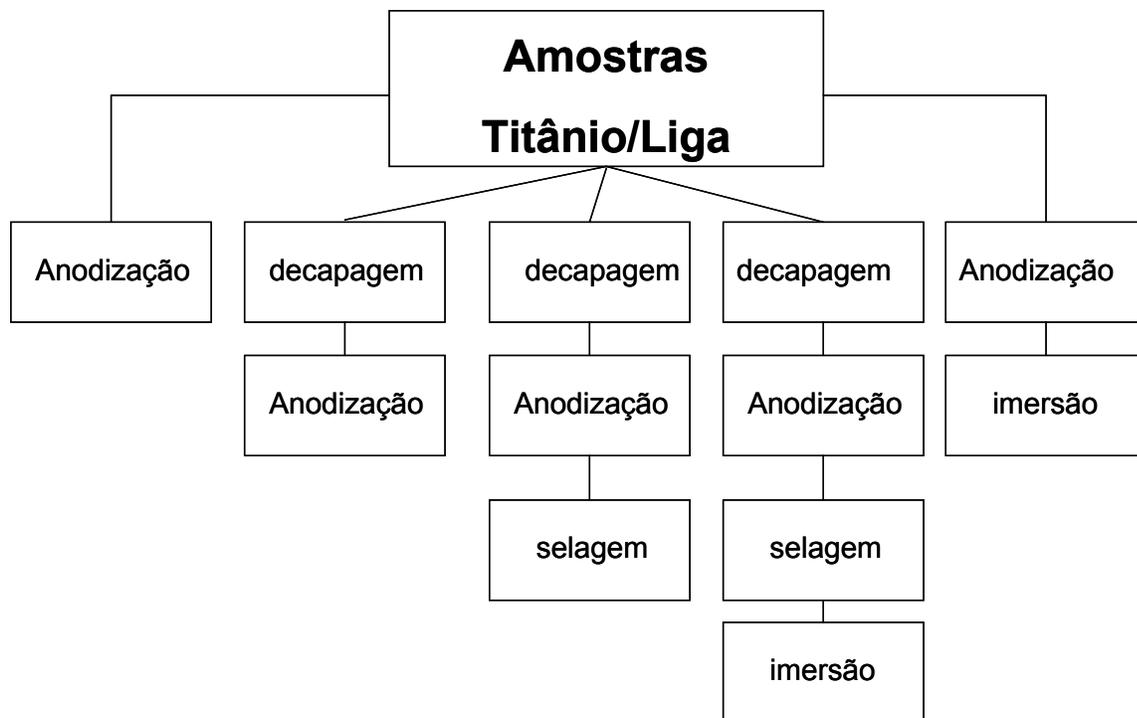
* A denominação para as amostras referentes à liga será acrescentada da letra "L" antecedendo o número, exemplo L1 - amostra anodizada até 5V.

Tabela 3.3: Amostras de titânio utilizadas nos ensaios de impedância em solução de NaCl 0.8%

		Amostras de titânio*							
Tratamento		3	4	3d	4d	3ds	4ds	3i	4i
Anodizada	$E_f = 5V$	X		X		X		X	
	$E_f = 10V$		X		X		X		X
Decapagem				X	X	X			
Selagem						X	X		
Imersão NaCl 0,8%								X	X

* A denominação para as amostras referentes à liga será acrescentada da letra "L" antecedendo o número, exemplo L3 - amostra anodizada até 5V.

O diagrama abaixo apresenta de maneira sucinta os diferentes tratamentos realizados para a obtenção das amostras.



3.4- Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os ensaios de EIS têm como objetivo verificar o comportamento do filme óxido anódico em meio salino, podendo através destes resultados verificar se há ou não a existência de poros no filme formado sobre os dois diferentes materiais. Duas soluções foram utilizadas para os ensaios de EIS, NaCl 8% e 0,8%. A solução 8% foi utilizada para escolha do melhor parâmetro. Os ensaios foram realizados no equipamento FRA-SOLARTRON acoplado ao potenciostato/galvanostato EG & G PAR 273-A, conectados a uma célula eletroquímica de três eletrodos. A área de exposição foi de 1 cm^2 , amplitude de 10mV e a faixa de frequência entre 10^{-2} a 10^5 Hz . Os resultados obtidos foram expressos em diagramas de Bode Fase e Bode $|Z|$.

Os resultados obtidos dos ensaios foram ajustados através do programa BOUKAMP. Três circuitos equivalentes foram utilizados para estes ajustes, Fig. 2.5.3, Capítulo 2. A qualidade dos ajustes foi verificada primeiro pelo valor de chi-quadrada e em segundo pelo erro relativo dos parâmetros ajustados.

3.5- Análise de microscopia eletrônica de varredura

A microscopia foi realizada no equipamento Jeol-JSM-5900LV do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. As imagens foram obtidas com aumentos de 30×10^3 e 100×10^3 vezes. Para a observação no microscópio, as amostras foram metalizadas com Au-Pd, durante 60s, utilizando o equipamento Sputter-Coater SCDO-050.

3.6 - Análise de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os espectros de XPS para as amostras analisadas foram obtidos com o equipamento HA100 VSW, operado com um analisador hemisférico, em modo de transmissão fixo, com resolução de 1.6eV para Au $4f_{7/2}$. Para excitação dos elétrons foi utilizada irradiação Al-K α , 1486.6eV. A pressão durante as medidas foi sempre menor que 2×10^{-8} mBar. Efeitos de carregamento foram corrigidos através do ajuste do pico de C1s, com banda de energia de 284.6eV. O ângulo de escape para detecção dos elétrons foi de 40°.

Apenas duas amostras foram analisadas por esta técnica. Uma amostra de titânio anodizada até 5V e uma amostra da liga anodizada até 10V. Os resultados foram utilizados para se estimar a espessura do óxido formado sobre as amostras. Para esta estimativa foi utilizado a proporção entre a intensidade dos sinais dos picos do óxido (Ti2p $_{3/2}$) e do metal (titânio), assumindo que a camada de óxido formada na superfície é homogênea.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1- Considerações gerais

Os resultados que serão apresentados neste trabalho são referentes às análises do óxido anódico que foi obtido na superfície do titânio puro e da liga Ti-6Al-4Nb, através do processo de anodização por voltagem modulada. Primeiramente serão apresentados os resultados referentes a escolha do melhor procedimento para a anodização, procedimento este que foi adotado para anodizar as demais amostras. Em seguida os filmes anódicos produzidos são analisados através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados de EIS são apresentados na forma de diagramas de Bode Fase e Bode $|Z|$. Estes diagramas são interpretados com base em circuitos elétricos equivalentes usando o programa Boukamp para ajuste das curvas teóricas às experimentais. Análise de microscopia também foi realizada e os resultados também serão apresentados neste capítulo.

4.2- Escolha do melhor parâmetro para anodização

A figura 4.2.1 apresenta os resultados obtidos dos ensaios de EIS em solução de NaCl 8%, para as diferentes combinações entre os fatores Tempo de queda (T_q) e Taxa de varredura (T_v), utilizadas para a determinação do melhor parâmetro de anodização. Através da análise destes gráficos nota-se que o comportamento do filme é muito semelhante para todas as variações de parâmetros. A anodização até 12V, que seria o potencial de rompimento do filme, não apresenta resultados muito satisfatórios. Ao se observar os diagramas de Bode Fase, os resultados para o filme anodizado até 12V apresenta, em sua maioria, um valor baixo para o ângulo de fase e o diagrama possui acentuados declives, que podem ser causados por falhas existentes no filme que talvez tenha se rompido durante a anodização. Uma avaliação separada da influência de cada parâmetro, mostra que o tempo de queda possui uma maior influência sobre a formação do filme. Isto pode se visto pelos diagramas de fase, Fig. 4.1. À medida que se aumenta o tempo de queda, o filme passa a apresentar um patamar mais linear, pelo menos para os potenciais de 5 e 10V. Os valores das inclinações, Fig. 4.2.2, aumentam também com o aumento do tempo de queda, o que confirma a maior influência deste parâmetro.

Ao se analisar os dois parâmetros juntos, se obtém como melhor resultado os parâmetros $T_v=20\text{mV/s}$ e $T_q=30\text{s}$. Pois a associação destes dois parâmetros é que resulta em um maior valor para a inclinação, ou seja, um filme mais resistivo. Desta forma, os dois parâmetros foram escolhidos como a condição ótima e utilizados nos demais ensaios.

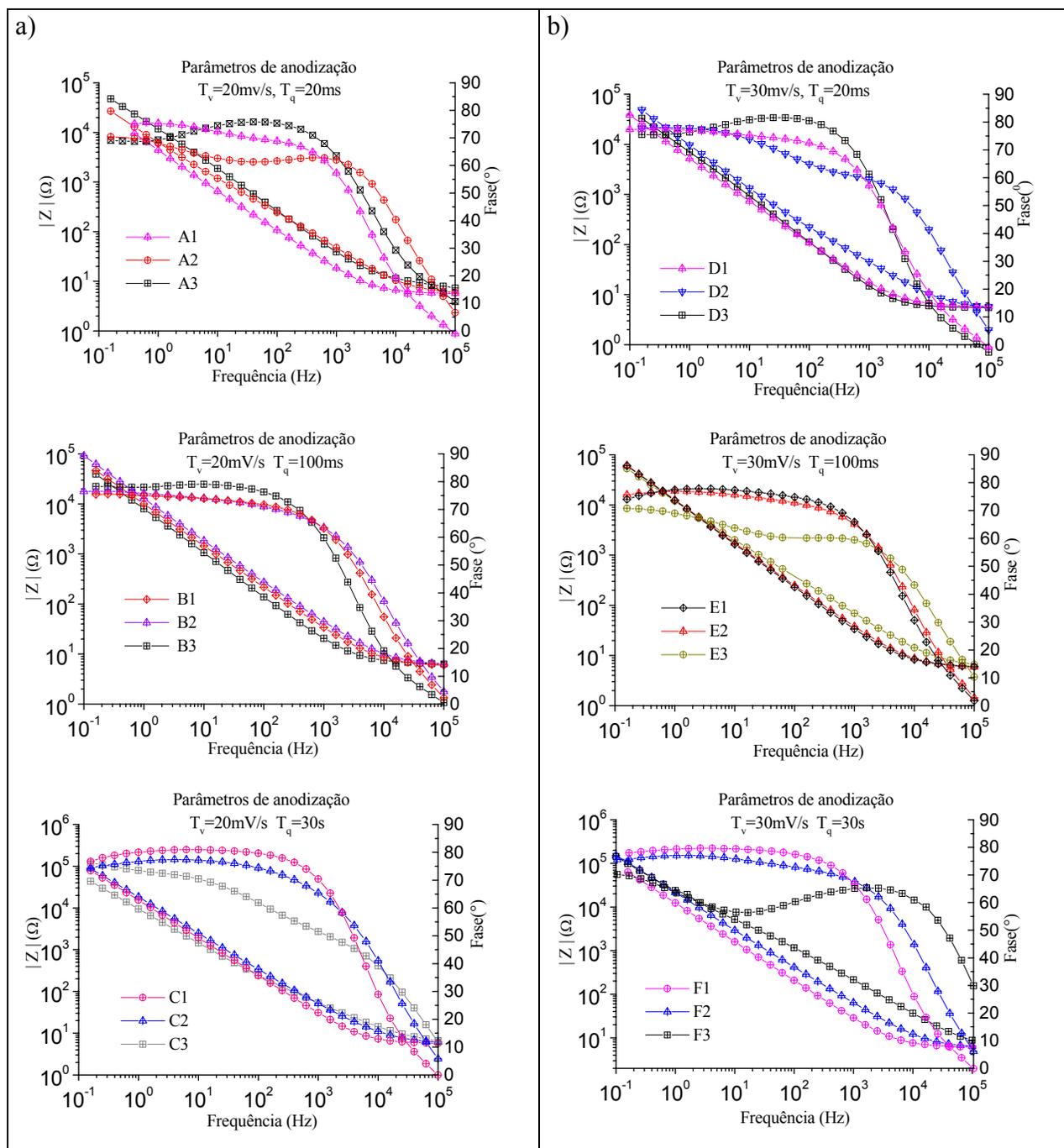


Figura 4.2.1: Resultados obtidos dos ensaios de EIS realizados para escolha do melhores parâmetros de anodização. Os índices 1, 2 e 3 são referentes ao potencial final de anodização: 1=5V, 2=10V e 3=12V. a) $T_v=20\text{mV/s}$ b) $T_v=30\text{mV/s}$

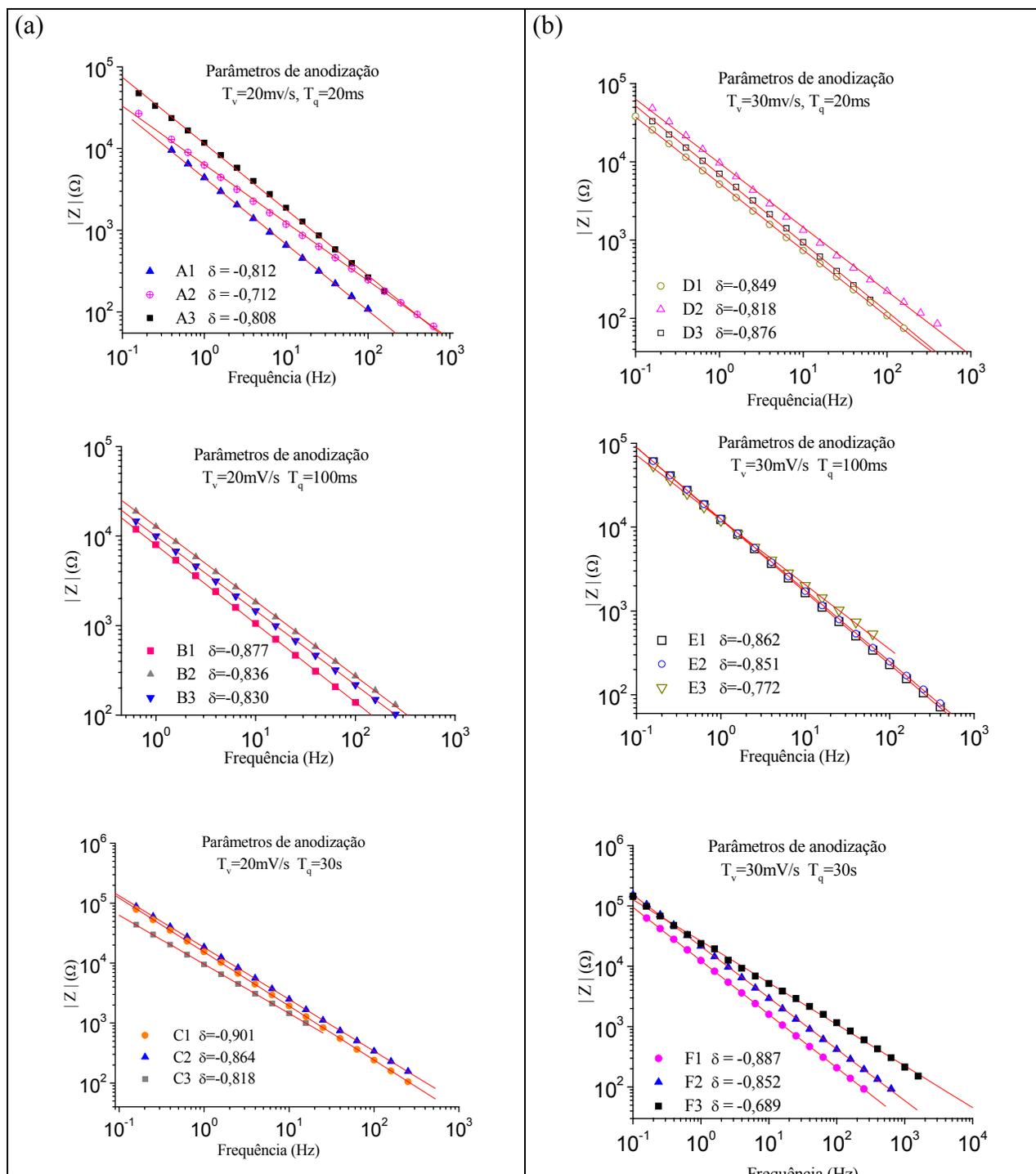


Figura 4.2.2: Gráficos referentes ao cálculo das inclinações para escolha do melhores parâmetros de anodização. Os índices 1, 2 e 3 são referentes ao potencial final de anodização: 1=5V, 2=10V e 3=12V. O símbolo δ é a inclinação da reta. a) $T_v = 20 \text{ mV/s}$ b) $T_v = 30 \text{ mV/s}$

4.3- Resultados da microscopia

Titânio

A figura 4.3.1 apresenta imagens para a amostra 1 (anodizada até 5V). O aumento de 30000 vezes mostra uma superfície com alguns relevos, que não podem ser chamados de poros. O que se vê são diferentes camadas, como se o óxido fosse crescendo sem uma regularidade. O aumento de 100000 vezes realça este comportamento, evidenciando este crescimento irregular.

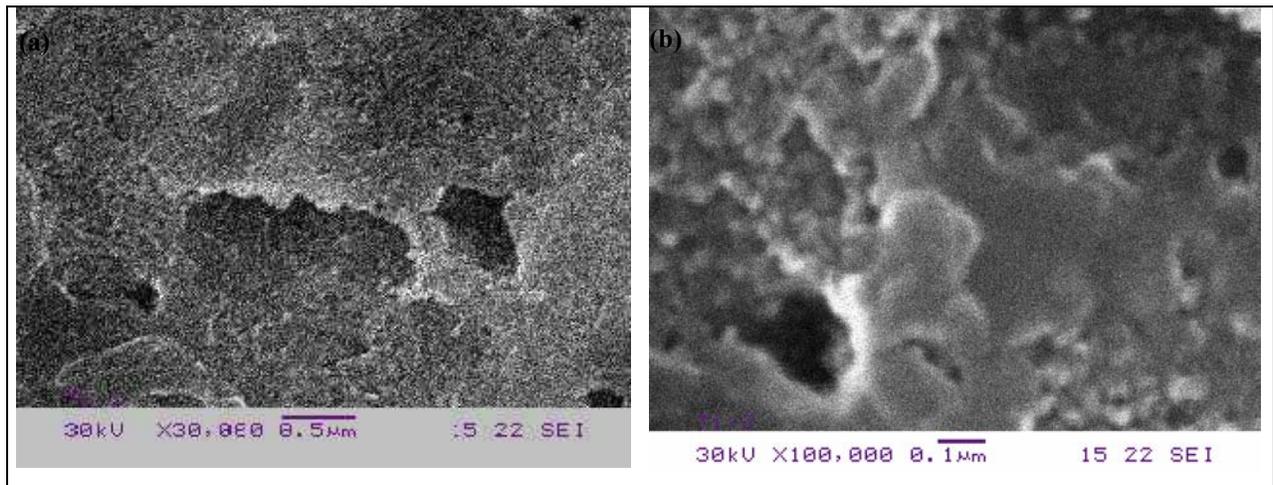


Figura 4.3.1: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 1. (a) - aumento de 30000x, (b) - aumento de 100000x.

As imagens presentes na figura 4.3.2 mostram que o aumento no potencial de anodização levou a um aparecimento de poros sobre a superfície do titânio anodizado. A figura 4.3.2a apresenta uma superfície um pouco irregular com regiões mais homogêneas. Com o aumento, Fig. 4.3.2b, a presença de micro poros é evidenciada. Estes poros se apresentam de uma maneira uniforme, com um diâmetro médio menor que 0,1μm.

A figura 4.3.3, referente a decapagem, mostra que este tratamento causa um ataque ao filme. Na figura 4.3.3a a presença de irregularidade na camada de óxido pode ser observada. Mas ao se fazer um aumento, a presença de poros de uma forma regular e mais fechada que para a amostra 2 é observada. Estes poros podem ser relacionados com a corrosão por pite que o titânio sofre em presença de HF.

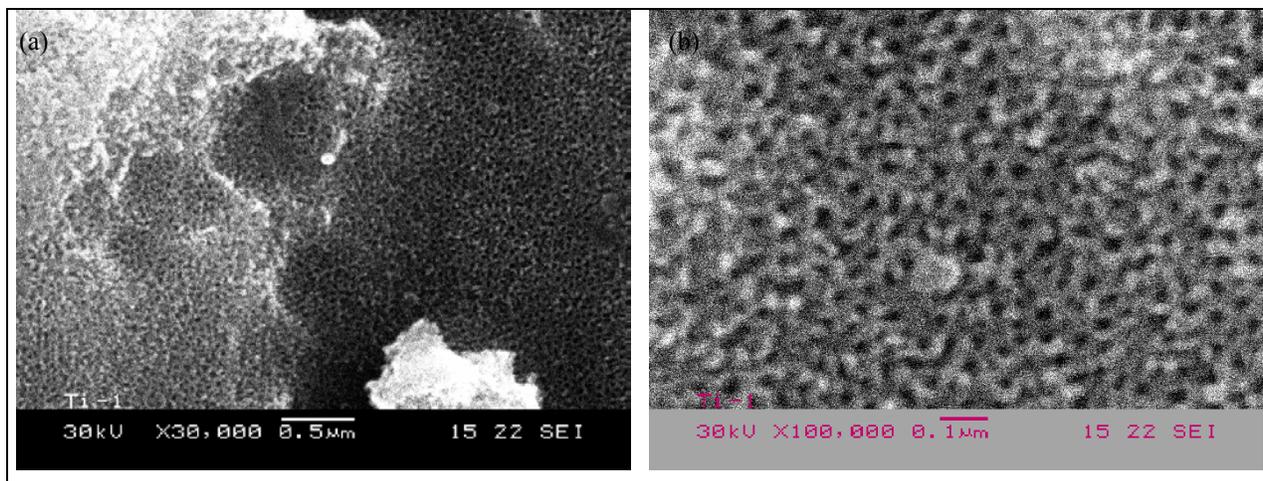


Figura 4.3.2: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 2. (a) - aumento de 30000x, (b) - aumento de 100000x.

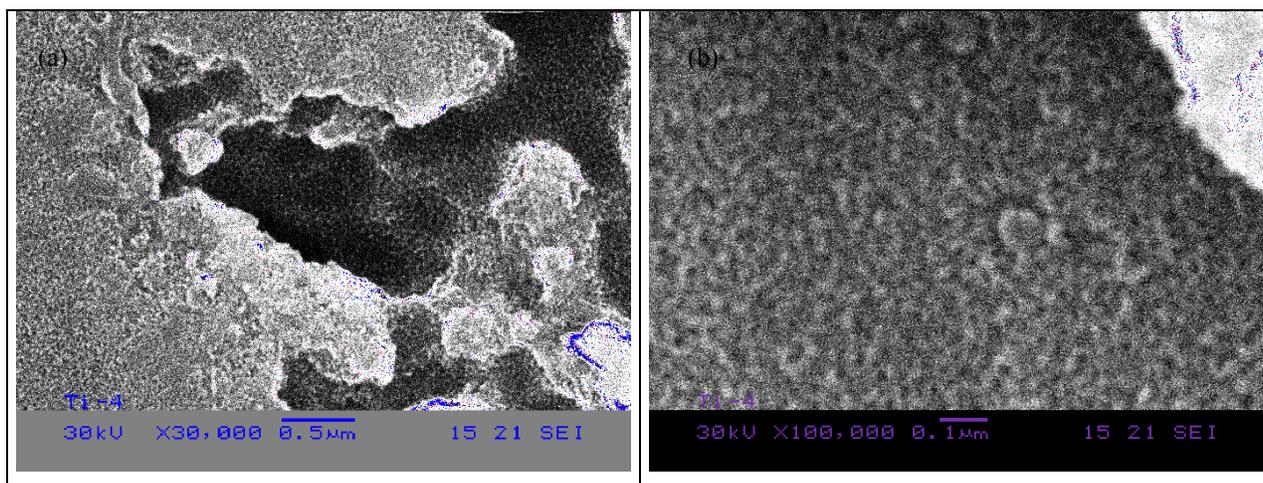


Figura 4.3.3: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 1d. (a) - aumento de 30000x, (b) - aumento de 100000x.

A figura 4.3.4a mostra que em potencial de 10V o ataque ao filme é maior, levando a uma superfície mais irregular. Já o aumento, Fig. 4.3.4b, mostra que os poros estão distribuídos de uma forma menos uniforme, com alguns pontos de elevação da camada do filme. Porém, os poros continuam com um diâmetro médio menor que $0,1\mu\text{m}$.

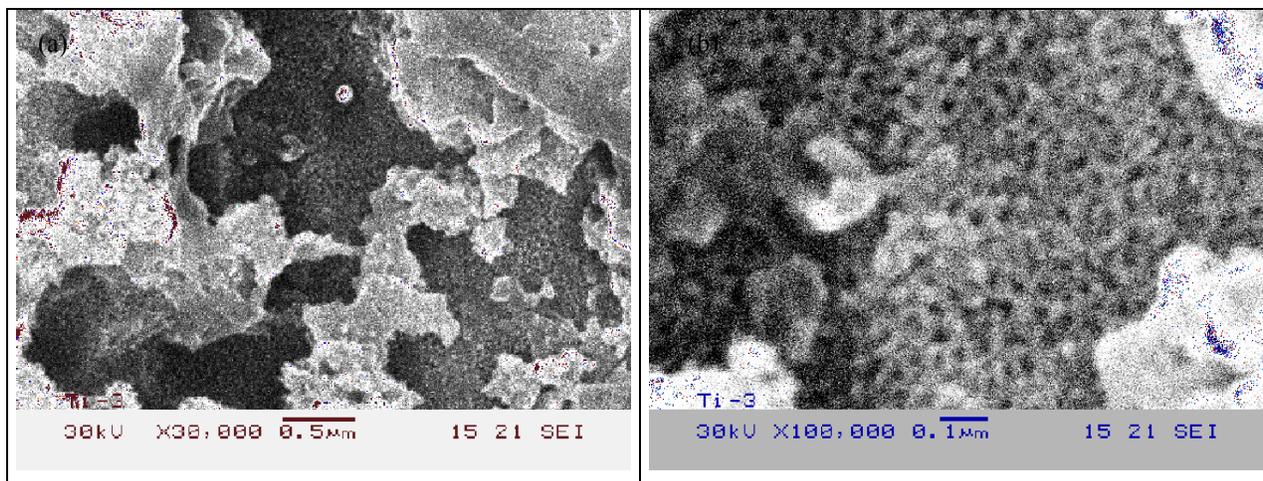


Figura 4.3.4: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 2d. (a) - aumento de 30000x, (b) - aumento de 100000x.

A figura 4.3.5 apresenta imagens da amostra com selagem após a anodização até 10V. A comparação entre as figuras 4.3.4a e 4.3.5a, mostra que após a selagem a superfície da amostra parece estar menos atacada, como se o filme estivesse mais regular ou com os poros mais fechados. A figura 4.3.5b não apresenta uma boa nitidez, porém se pode observar uma superfície mais regular, diferente do que apresenta a amostra 2d.

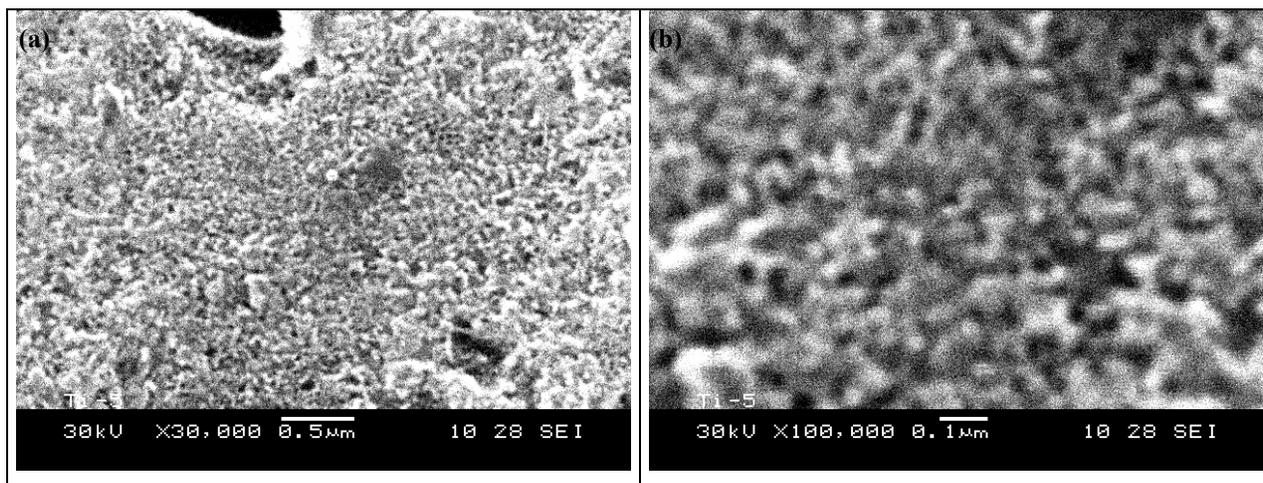


Figura 4.3.5: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 2ds. (a) - aumento de 30000x, (b) - aumento de 100000x.

Liga Ti-6Al-7Nb

Algumas amostras da liga também foram observadas por microscopia eletrônica, porém para estas amostras só foi possível um aumento de 30000 vezes. Na figura 4.3.6, relativa às amostras que foram apenas anodizadas, observa-se pouca diferença entre os filmes crescidos nos dois potenciais. A superfície apresenta poucas irregularidades, como se o filme se formasse de maneira uniforme sobre o substrato.

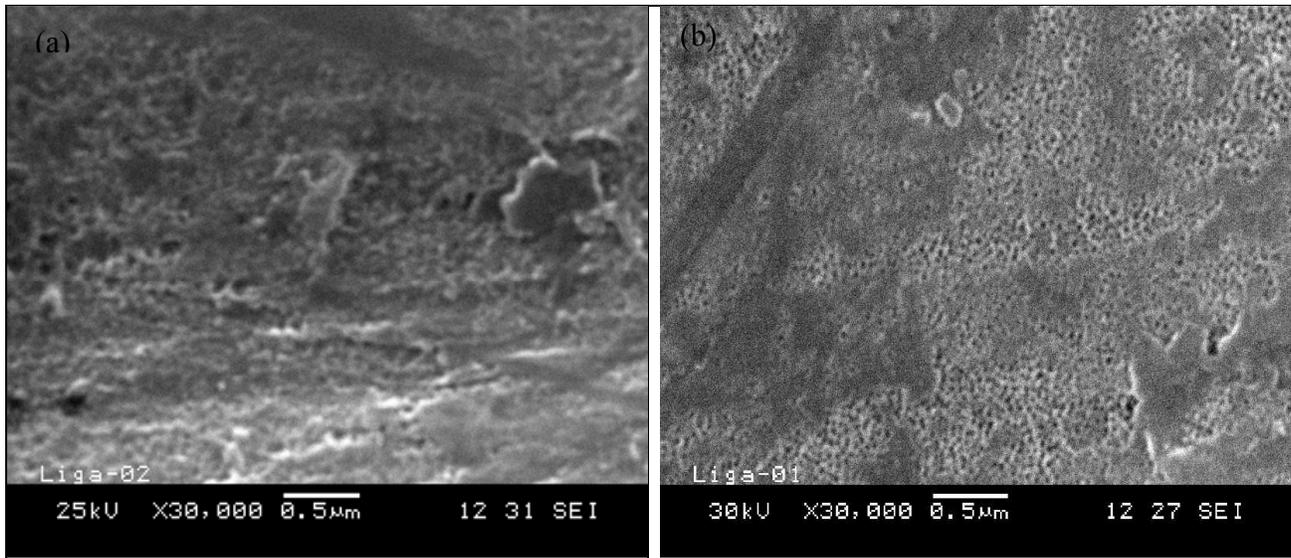


Figura 4.3.6: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostras da liga apenas anodizadas, aumento de 30000x. (a) – anodizada até 5V, (b) – anodizada até 10V.

Ao se observar as imagens das amostras que tiveram o procedimento de decapagem, Fig. 4.3.7, o que se vê são pequenos nódulos na superfície, começa a aparecer irregularidades no filme. Na figura 4.3.7a o filme parece estar fragmentada, já na figura 4.3.7b as irregularidades são mais visíveis, o filme apresenta algumas elevações na sua superfície.

A selagem não promove muitas alterações visíveis na microscopia, Fig. 4.3.8, o filme apresenta algumas irregularidades e a superfície parece ter sido prensada, os nódulos presentes na figura 4.3.7 já não são mais visíveis.

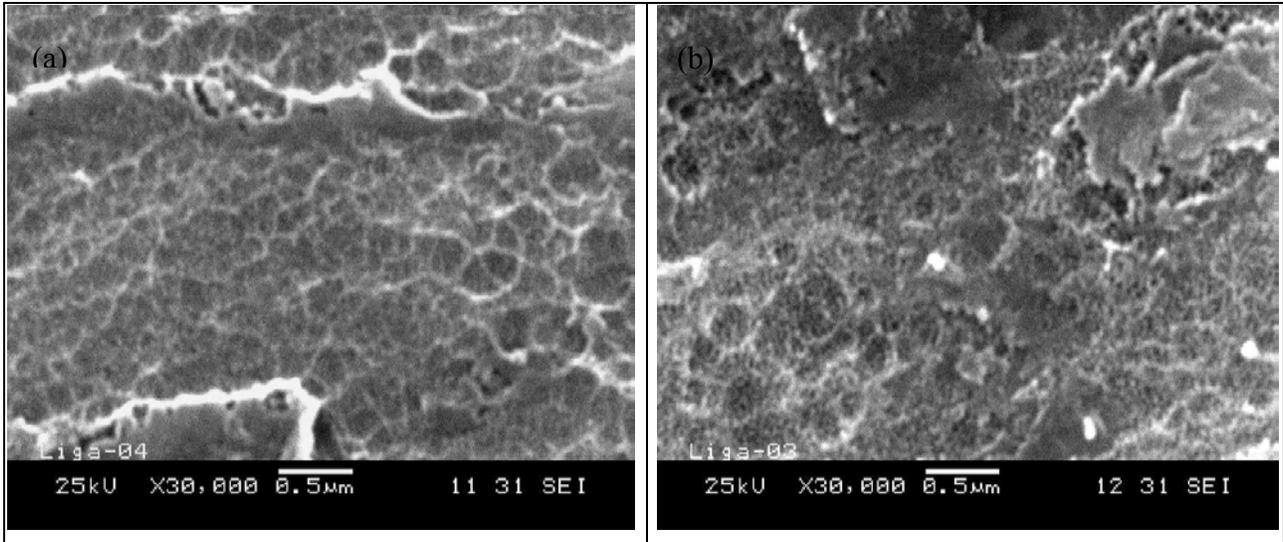


Figura 4.3.7: Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução para amostras da liga com decapagem e anodizadas, aumento de 30000x. (a) – anodizada até 10V, (b) – anodizada até 5V.

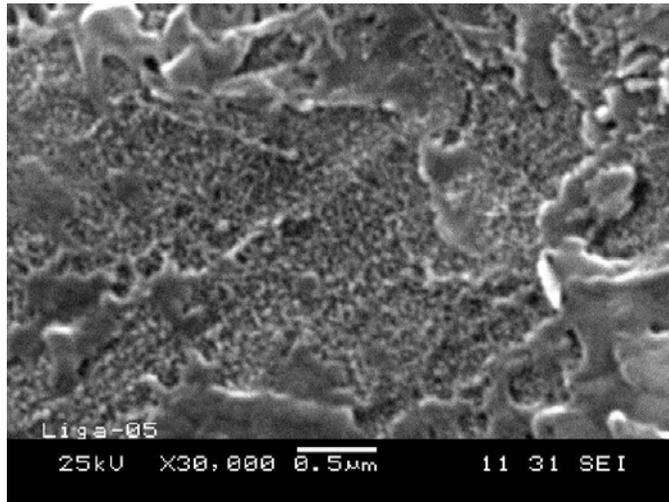


Figura 4.3.8: Imagem por microscopia eletrônica de alta resolução para amostras da liga com decapagem, anodizada até 10V e selagem, aumento de 30000x.

4.4- Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de EIS, como já mencionado no Capítulo 3, foram realizados utilizando como eletrólito NaCl em duas diferentes concentrações: 8 e 0.8%. Os resultados serão apresentados da seguinte maneira. Em primeiro lugar serão apresentados os resultados obtidos para as amostras de titânio e em seguida os resultados para as amostras da liga. Como forma de análise serão realizadas comparações entre estes resultados.

4.4.1- Resultados para titânio puro

Solução eletrolítica - NaCl 8%

A influência do potencial final de anodização foi a primeira análise realizada. Os resultados de EIS, para as amostras que foram apenas anodizadas, mostram que ambas apresentam um comportamento capacitivo que é caracterizado pelo aparecimento de um patamar, próximo a 90°, no diagrama de Fase vs. Freqüência, Fig. 4.4.1. No caso da amostra 2 observa-se o aparecimento de duas constantes de tempo entre 10¹ e 10³Hz. Este comportamento pode ser associado a existência de duas camadas no filme óxido.

Para o ajuste da amostra 1, o circuito I, apresentado na figura 4.4.1, é originado do circuito utilizado por González (González, 1999) na caracterização de filmes passivos e compactos. Para o caso da amostra 1, o elemento representativo da resistência do filme, R_f, não aparece, ou melhor, o programa não consegue encontrar um valor para R_f no ajuste. Isto acontece porque a faixa de freqüência na qual se encontra a resistência do filme é muito baixa, o que dificulta a sua obtenção. A amostra 1 possui o elemento de fase constante (CPE) com ordem de grandeza de 10⁻⁵F. Esta amostra apresenta um comportamento capacitivo mais próximo de um capacitor ideal, quando comparada a amostra 2. Este comportamento pode ser verificado tanto pelo diagrama de Bode fase, figura 4.4.2, quanto pelo valor de n encontrado no ajuste, 0,86.

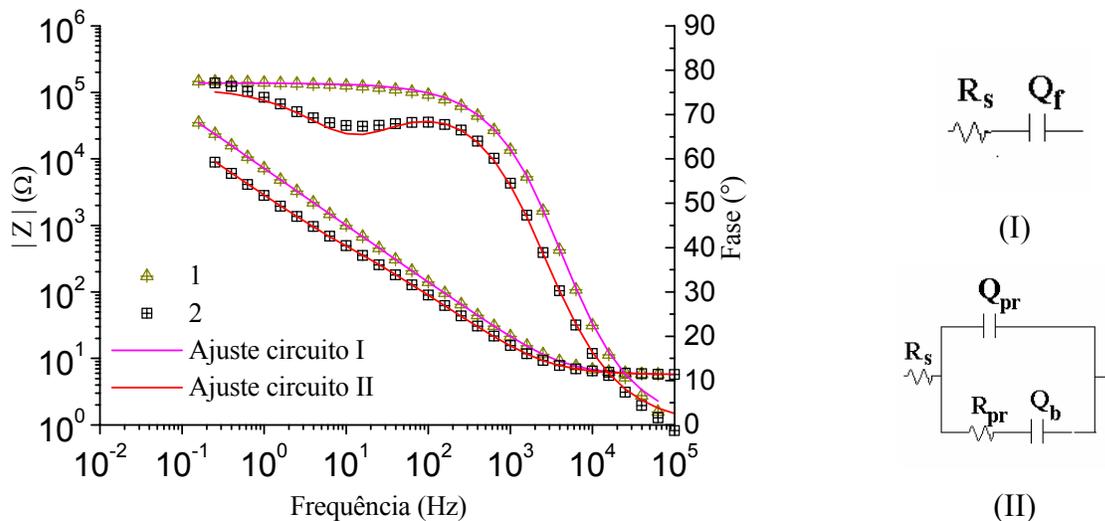


Figura 4.4.1: Diagramas de Bode para as amostras anodizadas até os potenciais de 5V (1) e 10V (2) com os respectivos ajustes. Amostra 1 ajustada circuito I e amostra 2 ajustada circuito II.

A amostra 2, por sua vez, foi ajustada pelo circuito II, Fig. 4.4.1. Este circuito foi utilizado por Pan et. al. (Pan, 1996), para analisar os resultados de titânio em solução salina. Este modelo leva em consideração a existência de duas camadas no filme formado sobre a superfície do titânio, uma camada interna compacta, chamada barreira e uma camada externa porosa. O valor da resistência da camada barreira (R_b), como aconteceu com R_f da amostra 1, não pode ser obtido pelo ajuste pois se encontra em valores de frequência muito baixos. Em termos capacitivos, as duas amostras apresentam os valores dos elementos de fase constante (CPE) na mesma ordem de grandeza, $10^{-5}F$. Os valores de n para os dois elementos de fase constante obtidos nos ajustes da amostra 2 foram 0,84 para a camada porosa e 0,77 para a camada barreira.

Esta diferença de comportamento observada nos dois filmes é atribuída à presença de poros ou irregularidade na superfície do filme formado até potencial de 10V. A presença de duas constantes de tempo, representadas pelos elementos capacitivos do circuito II é que comprova esta característica. Destas observações, pode-se dizer que o potencial final interfere nas características capacitivas do filme anodizado, porém, em termos de resistência do filme nada se pode afirmar, uma vez que estes valores não puderam ser obtidos. O que se pode ter é uma estimativa destes valores de resistência, ou seja, através do diagrama de bode $|Z|$, figura 4.4.1 se

pode dizer que R_f da amostra 1 é maior que $3,4 \times 10^4 \Omega$ e que R_b da amostra 2 é maior que $9,1 \times 10^3 \Omega$.

A imersão, durante uma semana, em solução de NaCl 8% também teve influência sobre o filme anódico avaliado. Os diagramas de EIS resultantes deste procedimento apresentam algumas diferenças quando comparados às amostras sem imersão, Fig. 4.4.2. Pelo diagrama de Bode Fase observa-se uma queda nos valores dos ângulos para toda a faixa de frequência, em valores de frequência abaixo de 1Hz os valores dos ângulos de fase têm uma queda ainda mais acentuada. A mudança nos valores da permissividade do filme é uma possível explicação para este fato. Pelo diagrama de Bode $|Z|$ pode-se observar uma queda nos valores das inclinações, esta queda indica uma redução nas propriedades resistivas do filme. Para a amostra 1 esta queda é maior. Após a imersão, o circuito II foi o que melhor ajustou os resultados. Os valores obtidos para os elementos representativos da resistência (R_{pr} e R_b) confirmam a queda nas propriedades resistivas, pois quando somados, esses valores não se aproximam dos resultados de resistência obtidos para as amostras sem imersão.

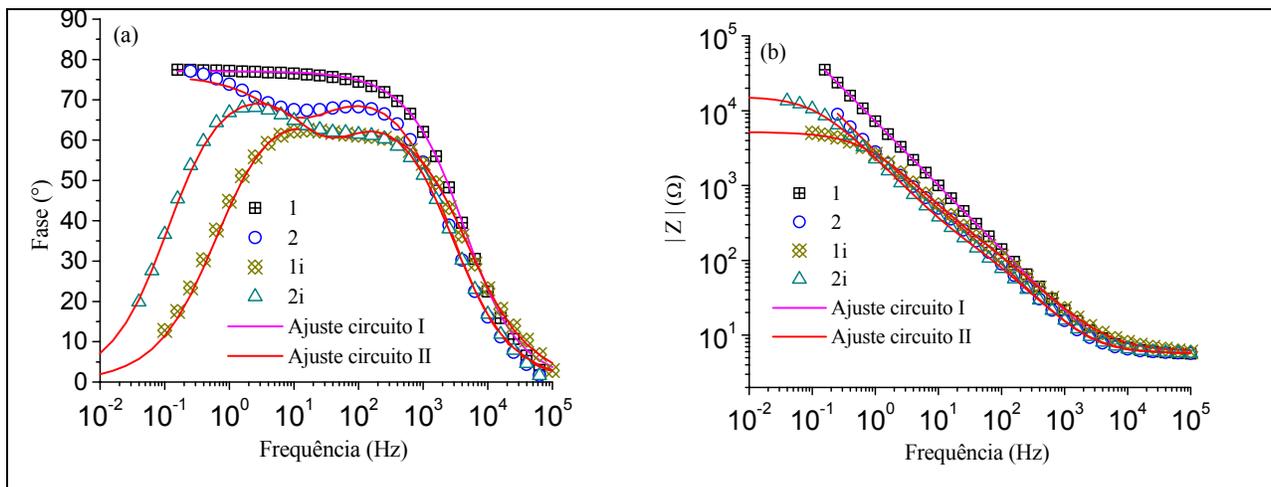


Figura 4.4.2: Diagramas Bode Fase (a) e Bode $|Z|$ (b) referentes aos resultados obtidos antes e após a imersão por uma semana em NaCl 8%. Ajustes feitos com circuito II.

A figura 4.4.3 apresenta os resultados das amostras com decapagem antes da anodização; pelo diagrama, uma diferença nítida nos valores dos ângulos de fase e nos valores da resistência do filme quando comparados com as amostras sem decapagem pode ser observada. O efeito da

decapagem é semelhante ao da imersão; em baixas frequências os valores dos ângulos de fase decaem e pelo diagrama de $|Z|$ vs. frequência, observa-se uma diminuição na resistência do filme. O circuito utilizado para ajustar esses resultados também foi o circuito II. Neste caso, os valores de R_b para as duas amostras possuem a mesma ordem de grandeza, $10^4 \Omega$; já o valor de R_{pr} se apresenta aproximadamente 10 vezes menor para a amostra 1d quando comparando com a amostra 2d, tabela 4.1. Os elementos de fase constante possuem a mesma ordem de grandeza e n próximo a 0,8.

O procedimento de selagem, avaliado pelos diagramas de Bode na figura 4.4.4, não apresenta muitas alterações no filme quando comparado com a decapagem. Os resultados obtidos para os elementos do circuito utilizado no ajuste mostram que, grandes alterações só ocorreram na resistência da camada porosa, que se apresenta aproximadamente 100 vezes maior para a amostra anodizada até o potencial de 5V. O contrário ocorre para a amostra anodizada até 10V, neste caso, o valor de R_{pr} se apresenta 10V menor. Já a R_b para as duas amostras, mantém-se na mesma ordem de grandeza, $10^4 \Omega$. Em termos capacitivos não ocorreu muita mudança, as duas amostras continuam apresentando duas constantes de tempo com n aproximadamente 0,8.

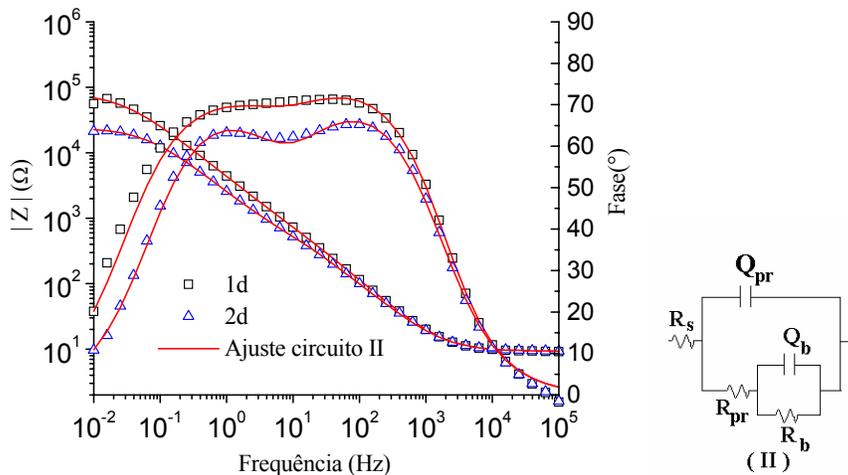


Figura 4.4.3: Diagrama de Bode $|Z|$ e Fase para amostras com decapagem antes da anodização.

Legenda: 1d - anodizada até 5V, 2d - anodizada até 10V. Ajustes segundo circuito II.

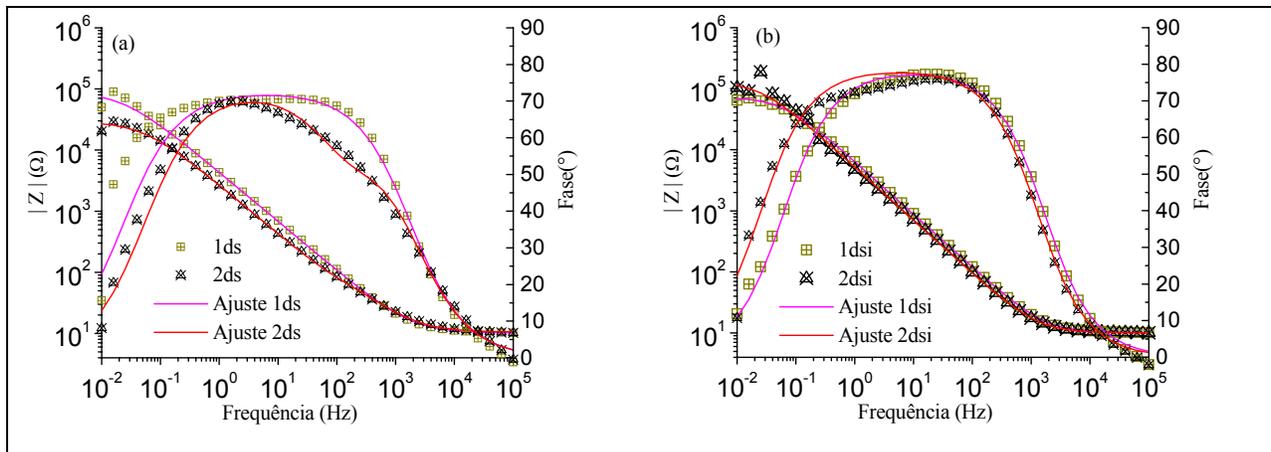


Figura 4.4.4: Diagramas Bode Fase e Bode $|Z|$ para amostras com selagem (a) e com selagem e imersão por uma semana em NaCl 8% (b). Figura a, ajustes feitos com circuito II e figura b ajuste feito circuito I.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os valores dos elementos obtidos nos ajustes para os circuitos equivalentes I e II, respectivamente. O circuito I ajustou apenas as amostras 1, 1dsi e 2dsi, ou seja, estas amostras apresentam um comportamento de filme compacto, sem a presença de poros. As demais amostras foram ajustadas pelo circuito II, caracterizando comportamento de um filme com duas camadas, sendo uma interna compacta e uma externa porosa.

Ao se analisar os resultados presentes nas tabelas 4.1 e 4.2 nota-se que a maior alteração ocorre nas amostras que foram somente anodizadas, sem nenhum tratamento pré ou pós anodização. O maior potencial promove a formação de um filme com dupla camada, sendo uma porosa. Os diferentes tratamentos não alteram muito os valores dos elementos existentes nos circuitos equivalentes, sendo que todas as amostras sob estes tratamentos apresentaram comportamento de um filme com dupla camada. Os diferentes tratamentos causam uma redução nos valores das resistências do filme quando comparado com as amostras sem nenhum tratamento. Os elementos capacitivos possuem a mesma ordem de grandeza para todas as amostras e o valor de n se mantém por volta de 0,8, o que confirma a característica capacitiva dos filmes formados na anodização.

Tabela 4.1: Valores dos elementos para circuito I das amostras de Titânio em NaCl 8%.

Amostras	Elementos do circuito			
	$R_s(\Omega)$	$Q_f(F)$	n	$R_d(\Omega)$
1	5.6	2.8×10^{-5}	0.86	$>3.4 \times 10^4$
1dsi	10	3.1×10^{-5}	0.87	7.3×10^4
2dsi	10	3.8×10^{-5}	0.87	1.3×10^5

Tabela 4.2: Valores dos elementos do circuito II para as amostras de Titânio em NaCl 8%.

Amostras	Elementos do circuito						
	$R_s(\Omega)$	$Q_{pr}(F)$	n	$R_{pr}(\Omega)$	$Q_b(F)$	n	$R_b(\Omega)$
2	5.7	7.0×10^{-5}	0.84	9.5×10^2	4.5×10^{-5}	0.77	$>3.9 \times 10^3$ *
1i	6.1	5.3×10^{-5}	0.78	6.6×10^2	1.3×10^{-5}	0.89	4.5×10^3
2i	5.7	6.1×10^{-5}	0.81	4.4×10^2	2.8×10^{-5}	0.89	1.5×10^4
1d	9.1	3.5×10^{-5}	0.85	3.1×10^2	1.6×10^{-5}	0.75	7.9×10^4
2d	9.2	4.8×10^{-5}	0.83	1.3×10^3	4.0×10^{-5}	0.82	2.3×10^4
1ds	10.2	4.4×10^{-5}	0.83	1.2×10^4	1.1×10^{-5}	0.95	7.5×10^4
2ds	10.5	5.0×10^{-5}	0.81	1.2×10^2	3.2×10^{-5}	0.82	2.9×10^4

*valores obtidos dos diagramas Bode $|Z|$

Solução eletrolítica - NaCl 0,8%

A solução de NaCl 0,8% foi utilizada como uma alternativa de se simular uma solução fisiológica e assim verificar o comportamento do filme neste meio. As amostras que foram avaliadas nesta solução foram apresentadas na tabela 3.3.

O primeiro resultado a ser apresentado se refere ao comportamento das amostras que foram anodizadas, sem nenhum pré ou pós-tratamento. A figura 4.4.5 apresenta o diagrama obtido para estas amostras. Como pode ser observado, as duas amostras apresentam um comportamento semelhante, ambas apresentam ângulo de fase próximo a 70° , sem a presença de um patamar bem definido. O melhor ajuste foi obtido através do circuito II, apresentado na figura 4.4.5, sendo que este ajuste não se aproxima muito dos resultados experimentais pelo diagrama de Bode Fase, porém, no diagrama de $|Z|$ este ajuste se mostra mais próximo do experimental.

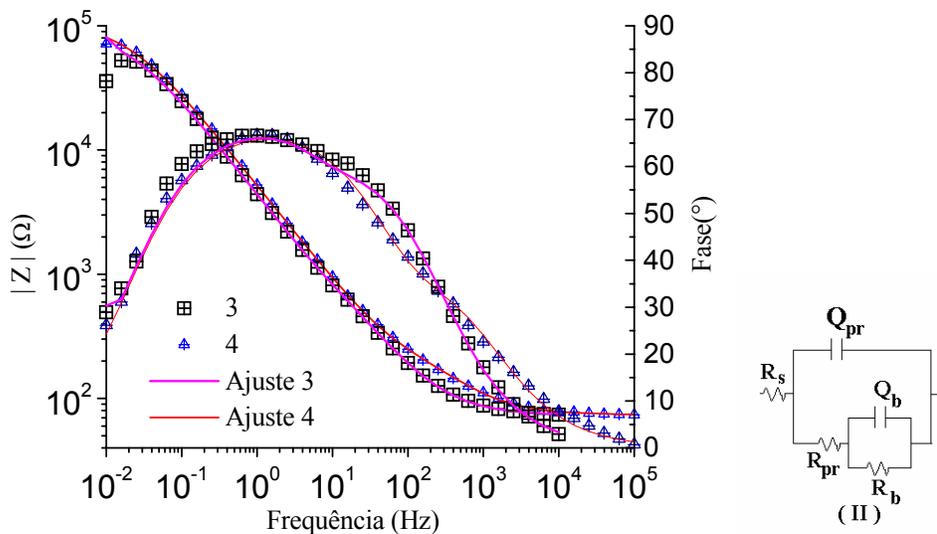


Figura 4.4.5: Resultados de impedância para as amostras anodizadas e circuito utilizado no ajuste. Amostra 3: potencial final 5V Amostra 4: potencial final 10V.

A figura 4.4.6a apresenta os resultados obtidos para as amostras que foram submetidas ao tratamento de decapagem antes da anodização. Com este tratamento a amostra anodizada até 5V apresenta um aumento nos valores dos ângulos de fase na faixa de frequência de 0,01 a 10Hz, um patamar capacitivo pode ser observado nesta faixa de frequência. Já a amostra anodizada até 10V não apresenta muita diferença quando comparada com a amostra sem decapagem. O ajuste para as duas amostras foi feito pelo circuito II, o que mostra a existência de um filme com uma dupla camada.

Os resultados para as amostras com tratamento de decapagem e selagem são apresentados na figura 4.4.6b. Após a selagem nota-se uma queda maior para os valores dos ângulos de fase da amostra 4ds, anodizada até 10V, porém há um aumento da faixa de frequência onde se pode observa um patamar capacitivo, 10^{-1} a 10^2 Hz. Para a amostra anodizada até 5V a selagem não altera muito os resultados dos diagramas de Bode. O circuito II também é utilizado no ajuste.

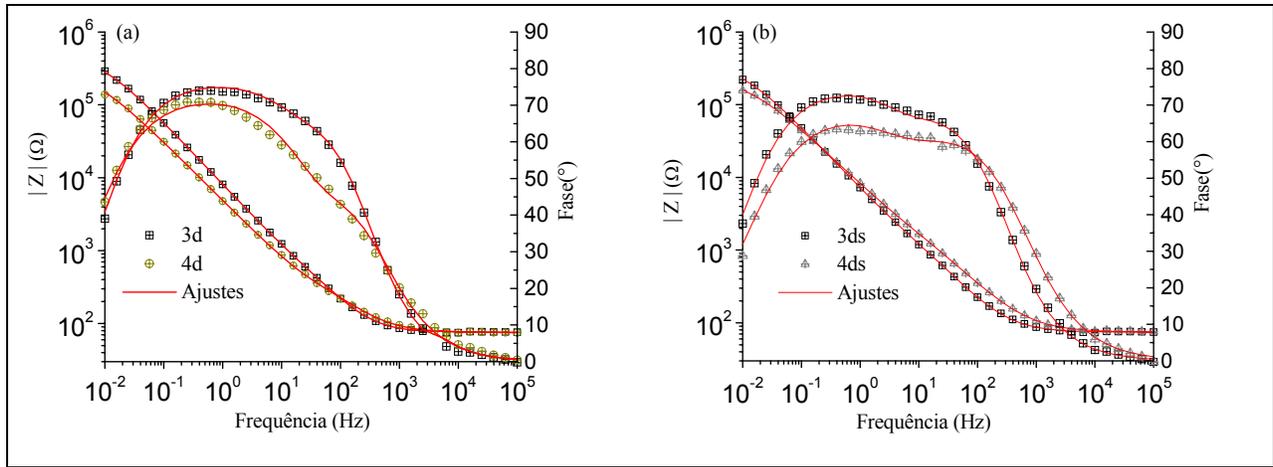


Figura 4.4.6: Resultados dos ensaios de impedância para as amostras de titânio com decapagem (a) e selagem (b).

A imersão das amostras anodizadas durante uma semana em NaCl 0,8% também foi um tratamento avaliado. A imersão fez com que as duas amostras apresentassem um comportamento final semelhante, ou seja, as duas amostras, depois de uma semana em imersão resultam em valores muito próximos para ângulo de fase e para impedância em toda a faixa de frequência, Fig. 4.4.7. O ajuste feito através do circuito II resulta em valores muito semelhantes para os elementos de circuito, tabela 4.3.

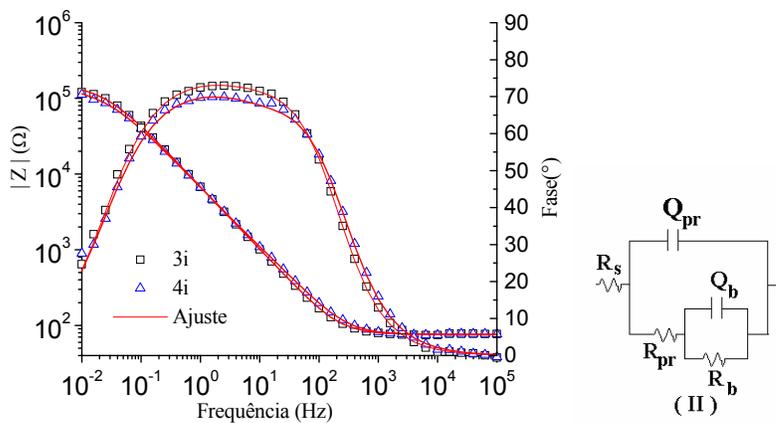


Figura 4.4.7: Resultados dos ensaios de impedância para as amostras anodizadas e imersas durante 1 semana em NaCl 0,8%. Ajustes através do circuito II.

Tabela 4.3: Valores dos elementos do circuito II para as amostras de Titânio em NaCl0,8%.

Amostras	Elementos do Circuito						
	$R_s(\Omega)$	$Q_{pr}(F)$	n	$R_{pr}(\Omega)$	$Q_b(F)$	n	$R_b(\Omega)$
3	73	$4,8 \times 10^{-5}$	0,76	$4,7 \times 10^3$	$5,9 \times 10^{-6}$	0,90	$9,1 \times 10^4$
4	74	$2,4 \times 10^{-5}$	0,75	$2,9 \times 10^2$	$2,1 \times 10^{-5}$	0,79	$1,1 \times 10^5$
3d	75	$2,1 \times 10^{-5}$	0,85	$3,4 \times 10^3$	$4,6 \times 10^{-6}$	0,86	$4,6 \times 10^5$
4d	75	$2,6 \times 10^{-5}$	0,79	$5,5 \times 10^2$	$1,9 \times 10^{-5}$	0,82	$3,0 \times 10^5$
3ds	74	$2,5 \times 10^{-5}$	0,83	$8,7 \times 10^3$	$4,4 \times 10^{-6}$	0,91	$3,7 \times 10^5$
4ds	74	$2,1 \times 10^{-5}$	0,77	$6,4 \times 10^3$	$8,9 \times 10^{-6}$	0,77	$2,4 \times 10^5$
3i	75	$2,2 \times 10^{-5}$	0,89	$3,9 \times 10^3$	$1,0 \times 10^{-5}$	0,72	$1,6 \times 10^5$
4i	75	$1,9 \times 10^{-5}$	0,88	$2,4 \times 10^3$	$1,4 \times 10^{-5}$	0,72	$1,4 \times 10^5$

Ao se analisar os resultados presentes na tabela 4.3 pode-se dizer que a amostra anodizada até o potencial final de 5V é que apresenta um melhor resultado, em termos de resistência do filme, para todos os tratamentos, com exceção da amostra 3. Outra observação que pode ser feita é a de que todos os tratamentos melhoraram os resultados em comparação com as amostras que foram apenas anodizadas. A decapagem melhora a resistência da camada barreira, já a camada porosa tem melhores resultados para as amostras que também foram seladas.

A solução de NaCl 0,8% é uma solução menos agressiva, com um pH por volta de 7,3. Sendo assim, os resultados obtidos pela impedância nesta solução, podem ser utilizados na caracterização de outras propriedades do filme, como a espessura.

4.4.2- Resultados para liga Ti-6Al-7Nb

Solução eletrolítica - NaCl 8%

A figura 4.4.8 apresenta os resultados obtidos para as ligas que foram apenas anodizadas, amostras L1 ($E_f = 5V$) e L2 ($E_f = 10V$). A análise do diagrama de Bode Fase mostra a existência de um patamar próximo a 90° para L1 e um patamar mais abaixo para L2, este patamar é menos acentuado e vai decaindo suavemente à medida que a frequência se torna menor. Estes patamares podem ser atribuídos às características capacitivas do filme. Em frequências abaixo de 2Hz observa-se uma queda nos valores dos ângulos de fase para amostra L1. Pelo diagrama de Bode $|Z|$ pouco se pode dizer a respeito, pois os resultados se apresentam muito próximos.

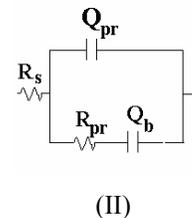
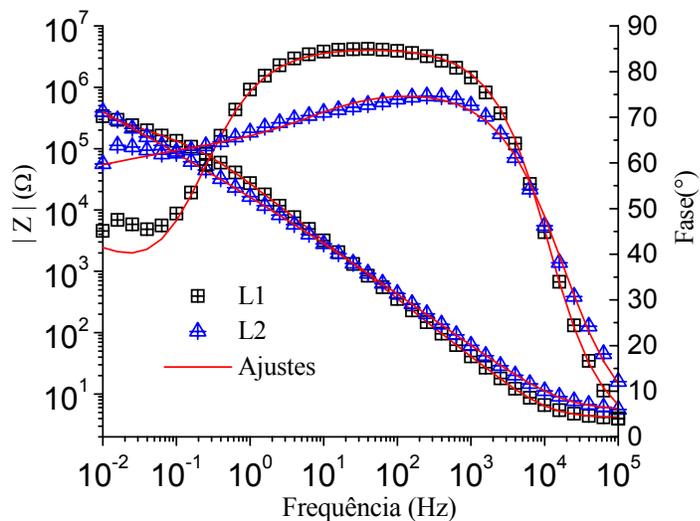


Figura 4.4.8: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb anodizadas até os potenciais de 5V (L1) e 10V (L2) com os respectivos ajustes. Circuito II utilizado no ajuste.

Ao se fazer o ajuste destes dados, se observa o mesmo comportamento apresentado pela amostra 2. O valor de R_b , para as amostras L1 e L2, não pode ser calculado pelo ajuste. Sendo assim, através do diagrama da figura 4.4.8, se pode dizer é que estes valores estariam acima de $3,9 \times 10^5 \Omega$. A resistência da camada porosa (R_{pr}) se apresentou maior para a amostra L1. Já as características capacitivas são mais acentuadas para a amostra L2, tabela 4.4. Apesar de Q_{pr} e Q_b possuírem a mesma ordem de grandeza para as duas amostras, o valor de n para Q_{pr} de L2 se aproxima mais de um capacitor ideal; já para o caso da camada barreira os valores de n estão próximos a 0.5 para as duas amostras. Este valor de n representa a existência de processos difusivos junto a dupla camada de óxido.

O procedimento de decapagem altera as características eletroquímicas do filme para as duas amostras. Pelo diagrama de Frequência x Fase, apresentado na figura 4.4.9, a amostra com decapagem e anodizada até o potencial final de 5V (L1d), apresenta um patamar característico de comportamento capacitivo em uma faixa mais larga de frequência comparando com a amostra sem decapagem. Já a amostra com decapagem e anodizada até 10V sofre uma queda mais acentuada nos valores dos ângulos de fase. Para estas duas amostras, o circuito III, Fig. 3.2, foi o que mais se ajustou. Este circuito apresenta um elemento característico de sistemas com a presença de processos difusivos, a impedância de Warburg.

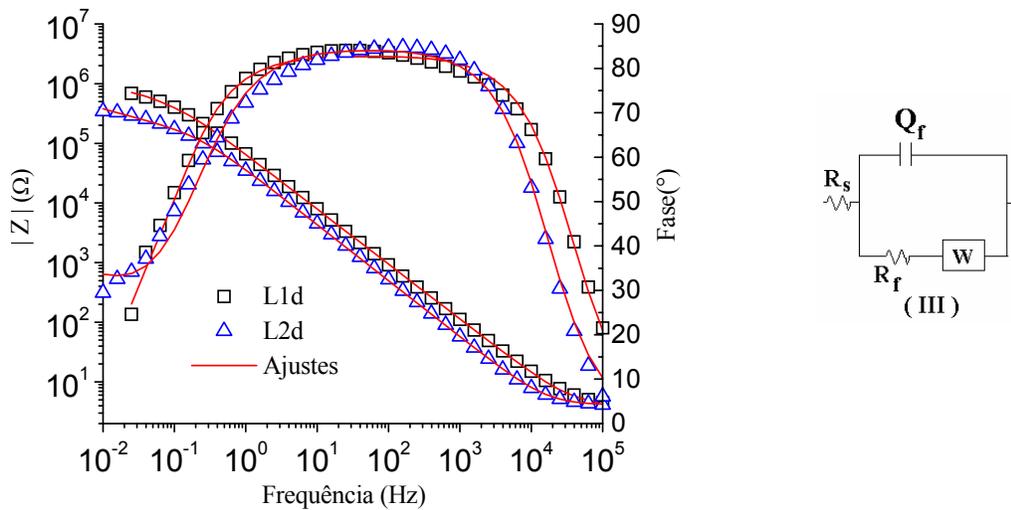


Figura 4.4.9: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb com decapagem e anodizadas até os potenciais de 5V (L1d) e 10V (L2d) com os respectivos ajustes. Circuito III utilizado no ajuste.

A selagem das amostras com decapagem, realizada após a anodização, faz com que as amostras, L1ds e L2ds, apresentem características capacitivas ainda mais acentuadas. O patamar representativo desta característica é maior que nos outros procedimentos, figura 4.4.10. O circuito II foi utilizado para o ajuste e forneceu valores de n para Q_{pr} e Q_b muito próximos de 1. As resistências da camada porosa e da camada barreira, para os dois potenciais de anodização, são menores que das amostras que só foram anodizadas. Uma comparação com as amostras com decapagem apenas mostra que, a soma dos elementos representativos da resistência das amostras L1ds e L2ds é maior que o valor do elemento representativo da resistência do filme encontrada nas amostras L1d e L2d. Porém, o elemento característico de difusão leva embutidos elementos resistivos e capacitivos, o que dificulta a comparação entre os dois resultados.

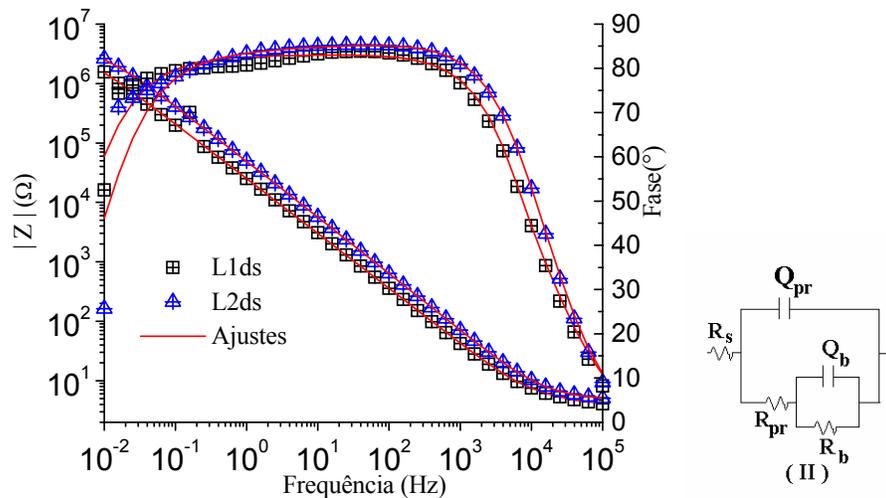


Figura 4.4.10: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb com decapagem, anodização e selagem com os respectivos ajustes. Circuito II utilizado no ajuste.

A imersão durante uma semana em NaCl não provoca muitas alterações nas amostras. Através de análise da figura 4.4.11 se observa que as amostras L1i e L1dsi não apresentam um comportamento muito diferente do que foi apresentado sem a imersão. Para a amostra L1 a imersão aumenta um pouco o patamar capacitivo, figura 4.4.11a. Para valores de baixa frequência, os valores dos ângulos de fase são maiores que os apresentados para a amostra sem imersão, Fig. 4.4.11a. Já a amostra L2i apresenta uma queda nos valores dos ângulos de fase para valores de frequência abaixo de 10Hz. As amostras L1dsi e L2dsi também apresentam uma queda nos valores dos ângulos de fase, este comportamento é muito mais acentuado na amostra L2dsi, sendo que esta amostra apresenta um comportamento semelhante à amostra L2i.

Para o ajuste destes resultados foi utilizado o circuito II, Fig. 3.2. Os valores encontrados para a resistência da camada porosa são maiores nas amostras que haviam sido apenas anodizadas. Já a camada barreira resulta em valores na mesma ordem de grandeza, exceto para a amostra L1dsi, que é dez vezes menor.

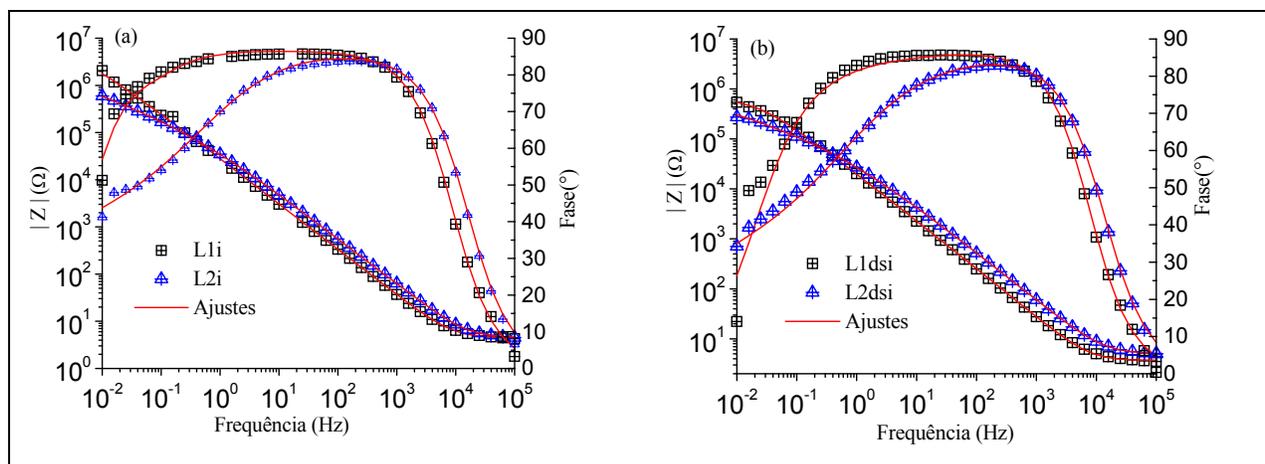


Figura 4.4.11: Amostras Ti-6Al-7Nb com imersão 1 semana em NaCl 8%. a) anodização e imersão. b) decapagem, selagem e imersão. Ajustes: circuito II.

As tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os valores encontrados para os elementos pertencentes aos circuitos equivalentes que foram utilizados nos ajustes.

Tabela 4.4: Valores dos elementos do circuito II para as amostras da Liga em NaCl 8%.

Amostras	Elementos do circuito						
	$R_s(\Omega)$	$Q_{pr}(F)$	n	$R_{pr}(\Omega)$	$Q_b(F)$	N	$R_b(\Omega)$
L1	4.1	6.29×10^{-6}	0.95	1.42×10^5	1.85×10^{-5}	0.64	$>3.9 \times 10^5$ *
L2	5.4	9.76×10^{-6}	0.85	1.64×10^4	8.06×10^{-6}	0.56	$>3.9 \times 10^5$ *
L1i	4.5	6.08×10^{-6}	0.96	1.54×10^6	2.74×10^{-6}	1	2.0×10^6
L2i	4.5	3.92×10^{-6}	0.95	3.27×10^4	5.32×10^{-6}	0.46	6.5×10^6
L1ds	4.0	6.56×10^{-6}	0.91	1.68×10^1	7.88×10^{-7}	1	3.9×10^6
L2ds	5.0	1.57×10^{-6}	1	1.66×10^1	2.14×10^{-6}	0.87	4.2×10^6
L1dsi	3.7	6.45×10^{-6}	0.98	2.07×10^2	3.27×10^{-6}	0.72	5.8×10^5
L2dsi	5.0	4.18×10^{-6}	0.94	5.79×10^3	8.54×10^{-6}	0.42	1.7×10^6

*Valores obtidos dos diagramas de Bode $|Z|$

Tabela 4.5: Valores dos elementos do circuito III para a Liga em NaCl 8%.

Amostras	Elementos do circuito				
	$R_s(\Omega)$	$Q_f(F)$	n	$R_f(\Omega)$	$W(1/\Omega)$
L1d	3.9	6.53×10^{-6}	0.92	6.79×10^5	2.24×10^5
L2d	4.1	4.74×10^{-6}	0.94	4.79×10^5	1.49×10^5

Ao se analisar os resultados das tabelas nota-se que a presença de processos difusivos é visível na maioria das amostras sem selagem, característica representada pelo valor de n próximo a 0,5 para o CPE da camada barreira. Esta difusão é mais clara nas amostras com decapagem, onde se tem a presença da Impedância de Warburg. Os valores de n , para os CPE da camada porosa na maioria das amostras, se apresentam muito próximos de 1, o que mostra um comportamento próximo a de um capacitor ideal. As amostras apenas anodizadas apresentam os maiores valores de resistência da camada barreira, já para as amostras submetidas aos diferentes tratamentos, a resistência da camada barreira é mais baixa, porém não há muita diferença se a comparação é realizada entre os tratamentos. Os valores das resistências da camada porosa se apresentam relativamente altos, principalmente para as amostras sem selagem. Para a amostra L1 as duas resistências, R_{pr} e R_b , possuem a mesma ordem de grandeza.

Solução eletrolítica - NaCl 0,8%

Como realizado com as amostras de titânio puro, as amostras de Ti-6Al-7Nb também foram analisadas por EIS em solução de NaCl 0,8%. O primeiro resultado a ser apresentado é para as amostras que foram apenas anodizadas, Fig. 4.4.12. As duas amostras foram ajustadas segundo o circuito II, sendo que para a amostra L4 o valor de R_b não foi obtido pelo mesmo motivo apresentado pelas amostras L1 e L2. A amostra L3 apresenta os dois patamares referentes às duas constantes de fase mais diferenciados, já na amostra L4 estes patamares estão mais suavemente distribuídos pelo diagrama, além de apresentarem ângulos de fase mais baixos.

Após a imersão por uma semana em NaCl 0,8% as duas amostras passam a apresentar patamares mais altos e mais próximos de 90° , Fig. 4.4.13. As duas amostras ainda são ajustadas pelo circuito II, com um valor de resistência para camada barreira menor em relação às amostras apenas anodizadas. A resistência da camada porosa, para as duas amostras, também se apresenta mais baixa. Este comportamento é esperado, uma vez que ao se deixar a amostra em imersão ocorrerá o ataque da solução ao filme óxido.

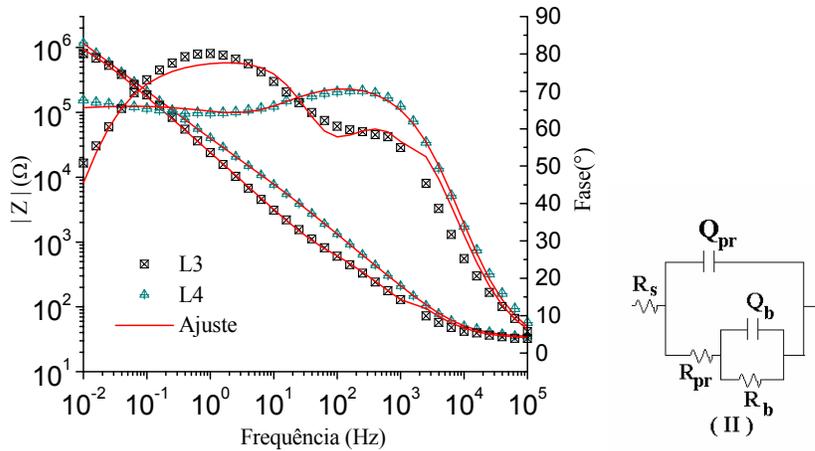


Figura 4.4.12: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb anodizadas até os potenciais de 5V (L3) e 10V (L4) com os respectivos ajustes. Circuito II utilizado no ajuste.

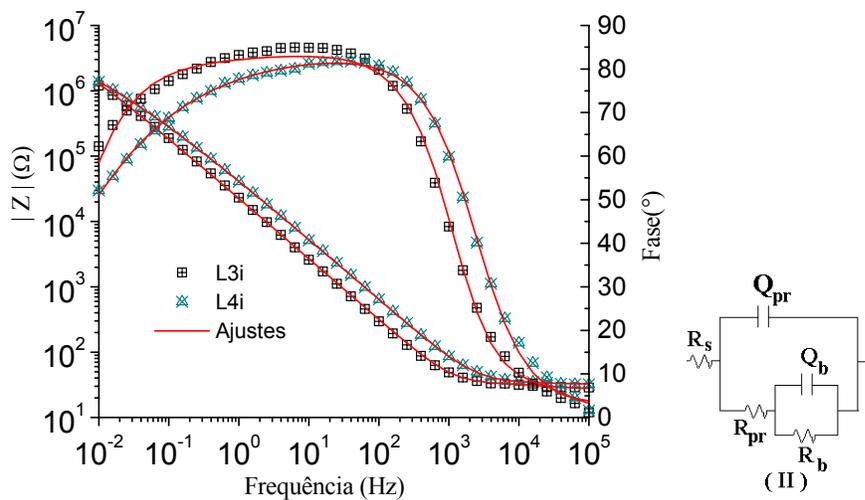


Figura 4.4.13: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-6Al-7Nb anodizadas até os potenciais de 5V (L3) e 10V (L4) e imersa por 1 semana em NaCl 0,8% com os respectivos ajustes. Circuito II utilizado no ajuste.

A figura 4.4.14 apresenta os resultados para as amostras com o tratamento de decapagem e selagem após a anodização. Pelos diagramas de Bode das amostras com decapagem a presença de duas constantes de tempo é percebida de maneira clara. Após a selagem ocorre um pequeno aumento nos valores do ângulo de fase para a amostra anodizada até 10V, L4ds; já a amostra

L3ds apresenta uma queda nos valores dos ângulos de fase quando comparada à amostra sem selagem, para valores mais baixos de frequência.

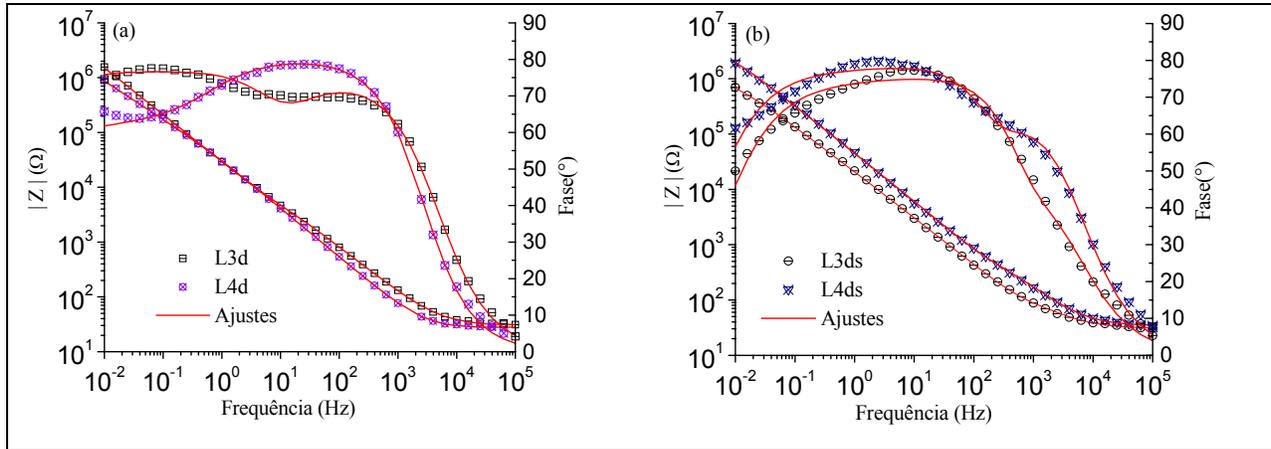


Figura 4.4.14: Diagramas de Bode para amostras de Ti-6Al-7Nb a) decapagem b) decapagem e selagem. Ajustes: circuito II.

Tabela 4.6: Valores dos elementos do circuito II para Liga em NaCl 0.8%.

Amostras	Elementos do Circuito						
	$R_s(\Omega)$	$Q_{pr}(F)$	n	$R_{pr}(\Omega)$	$Q_b(F)$	n	$R_b(\Omega)$
L3	33	$6,4 \times 10^{-6}$	0,82	$1,7 \times 10^3$	$2,1 \times 10^{-6}$	0,98	$1,7 \times 10^6$
L4	34	$3,7 \times 10^{-6}$	0,82	$2,9 \times 10^4$	$3,1 \times 10^{-6}$	0,66	$>1.1 \times 10^6$ *
L3d	30	$5,5 \times 10^{-6}$	0,83	$1,6 \times 10^4$	$1,5 \times 10^{-6}$	0,91	$9,4 \times 10^7$
L4d	28	$6,0 \times 10^{-6}$	0,89	$1,5 \times 10^5$	$3,8 \times 10^{-6}$	0,59	$>8.5 \times 10^5$ *
L3ds	31	$9,6 \times 10^{-6}$	0,80	$2,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^{-6}$	1	$1,4 \times 10^6$
L4ds	34	$4,0 \times 10^{-6}$	0,83	$1,4 \times 10^3$	$6,0 \times 10^{-7}$	1	$5,6 \times 10^6$
L3i	29	$5,5 \times 10^{-6}$	0,86	$1,1 \times 10^1$	$2,7 \times 10^{-6}$	1	$3,3 \times 10^6$
L4i	29	$1,6 \times 10^{-6}$	0,51	$3,4 \times 10^1$	$3,8 \times 10^{-6}$	0,93	$6,3 \times 10^6$

*Valores obtidos dos diagramas Bode $|Z|$

Pela tabela 4.6 observa-se que a decapagem promove a formação de um filme com valores de R_{pr} e R_b um pouco mais altos quando comparado com os outros tratamentos. A selagem por sua vez aumenta a capacitância da camada barreira que passa a se comportar como um capacitor ideal, já que obteve valor de $n=1$ nos ajustes. Porém, de uma maneira geral, os valores de n se apresentam próximos a 1, o que mostra que o filme óxido formado sobre a liga apresenta características capacitivas mais acentuadas.

4.4.3 - Análise dos parâmetros dos circuitos equivalentes para as diversas amostras consideradas

Uma primeira comparação que pode ser feita é em relação ao comportamento do titânio e da liga nas duas soluções eletrolíticas utilizadas nos ensaios de impedância. Este comportamento será representado em termos de elementos dos circuitos utilizados nos ajustes. A figura 4.4.15 apresenta os valores das resistências da camada porosa, Fig.4.4.15a e barreira, Fig. 4.4.15b, para amostras de titânio, com diferentes tratamentos, em presença das duas soluções eletrolíticas. Nestes diagramas, os valores das resistências são colocados em ordem decrescente em relação a solução de NaCl 0,8%. Como pode ser visto, as duas resistências, para a maioria das amostras, apresentam maiores valores na solução 0,8%. Este é um resultado esperado uma vez que por ser uma solução menos concentrada o ataque ao filme seria menor. O Valor de R_b apresentado para a amostra 2, Fig.4.4.15b, é na verdade um valor estimado, como foi explicado anteriormente, podendo este valor ser maior que o apresentado.

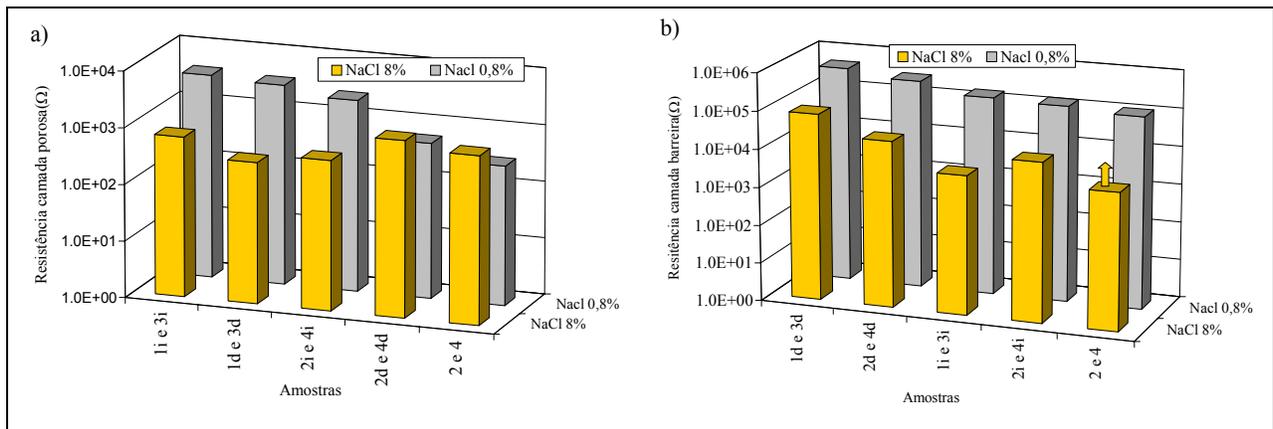


Figura 4.4.15: Diagramas dos valores dos elementos resistivos obtidos dos ajustes para as amostras de titânio. a) Resistência da camada porosa e b) Resistência da camada barreira.

A mesma abordagem foi feita para a liga Ti-6Al-7Nb, Fig. 4.4.16. Os valores de R_{pr} encontrados para a liga na solução 0,8% são menores, o que difere dos resultados encontrados para titânio. Já os valores de R_b se apresentam próximos ou maiores. Este comportamento encontrado para a liga pode ser interpretado em termos de composição da liga. Por se tratar de uma liga, o óxido que é formado pela anodização, não se trata apenas de óxido de titânio. Sendo assim, a resposta desta superfície ao meio de análise será diferente e talvez um pouco mais

complexa. Os valores de R_b para as amostras L1 e L4d não são reais, eles são estimados podendo ser maiores do que o apresentado. Os valores de R_{pr} e R_b para as amostras L1d e L2d são na verdade valores de R_f , circuito III.

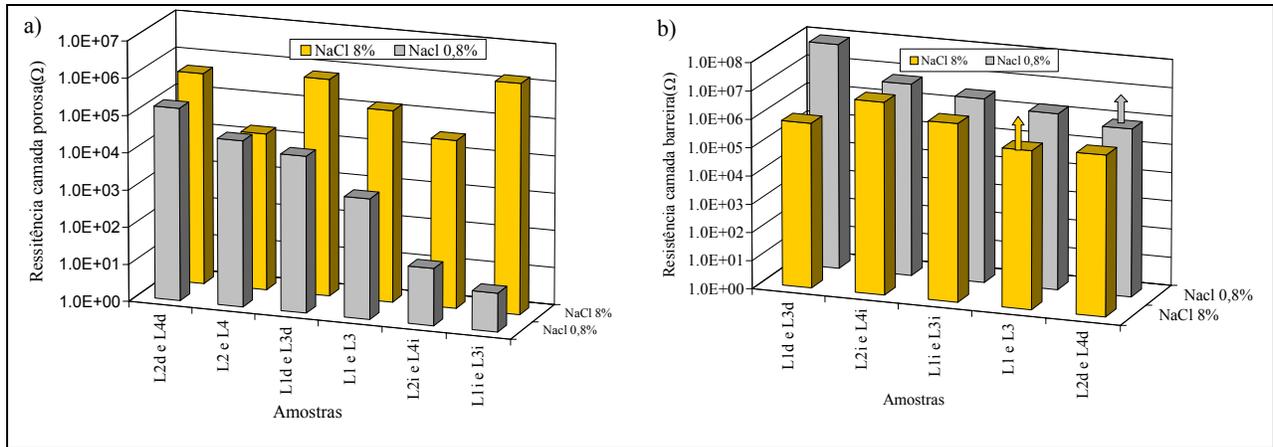


Figura 4.4.16: Diagramas dos valores dos elementos resistivos obtidos dos ajustes para as amostras da liga. a) Resistência da camada porosa e b) Resistência da camada barreira.

Com as informações obtidas pelos diagramas apresentados anteriormente, os resultados obtidos dos ensaios de EIS utilizando a solução de NaCl 0,8% serão escolhidos para se fazer as demais comparações. O porquê desta escolha está no fato da solução 0,8% ser uma solução menos agressiva, fornecendo resultados mais próximos do comportamento real do filme. Esta solução também teria uma concentração próxima à de uma solução fisiológica.

Os valores obtidos para os elementos representativos da resistência do filme óxido, para as amostras de titânio, são apresentados na figura 4.4.17 em ordem decrescente em relação ao potencial final de 5V. As amostras que tiveram o ensaio de impedância realizado em NaCl 0,8% foram ajustadas pelo circuito II, possuindo então, duas camadas de óxido e conseqüentemente duas resistências, R_{pr} e R_b . Pela figura 4.4.17a pode-se observar que R_{pr} apresenta-se maior para todas as amostras com potencial final de anodização de 5V, tendo todas elas a mesma ordem de grandeza. O menor valor para R_{pr} apresentado para as amostras que foram anodizadas até 10V pode ser justificado pelo tempo que se gasta para realizar a anodização até 10V. O HF é uma solução agressiva ao óxido, à medida que esse vai sendo formado, o ácido o consome. A camada porosa, mais externa, seria então mais atingida por este efeito. Pela figura 4.4.17a a diferença

entre os dois potenciais de anodização é maior para as amostras apenas anodizadas (3 e 4) e com decapagem antes da anodização (3d e 4d). Esta maior diferença pode ser explicada fazendo uma relação com os outros tratamentos. Ao se fazer a selagem haveria um fechamento parcial dos poros, parcial por que se fosse total o circuito II não ajustaria os dados. Este fechamento parcial promoveria este maior valor para R_{pr} . Por sua vez, a imersão levaria a incorporação de íons Na^+ e Cl^- nos poros, o que pode levar a um preenchimento desses, aumentando assim o valor da resistência.

A figura 4.4.17b apresenta os resultados para R_b . Como no caso de R_{pr} , a resistência da camada barreira apresenta-se maior para o potencial final de 5V, para as amostras apenas anodizadas é que ocorre uma inversão, porém os valores de R_b , para todas as amostras, são muito próximos para os dois potenciais de anodização. Ao contrário do que aconteceu com a camada porosa, a camada barreira apresenta maior valor para as amostras com decapagem antes da anodização, tendo a selagem um efeito insignificante sobre a camada barreira. Este comportamento é razoável, já que a camada barreira é considerada uma camada compacta, não sendo então afetada pela selagem. A imersão por sua vez, aumenta o valor de R_b . Comportamento semelhante foi observado por Aziz-Kerrzo et.al. (Aziz-Kerrzo, 2000). Os autores realizaram ensaios de impedância em solução salina de fosfato de Buffer, pH 7.4 e observaram que o aumento no tempo de imersão destas amostras nesta solução levou a um aumento na resistência da camada barreira. Os autores não deram nenhuma explicação para este fato.

Os valores de capacitância (CPE) foram também analisados em forma de diagrama, Fig. 4.4.18. Nestes diagramas as duas capacitâncias, Q_{pr} e Q_b , são apresentadas em forma decrescente em relação ao potencial de 5V. Os valores de Q_{pr} se apresentam maiores em relação aos valores de Q_b , o que mostra que a camada porosa menos espessa. O que seria lógico, já que esta camada é a mais externa, sendo assim mais afetada pela solução de anodização, que é agressiva. Por sua vez, um menor valor para Q_b corresponderia, segundo Pan et. al. (Pan, 1996), a um filme mais espesso. Pela análise do diagrama (a) figura 4.4.18, pode-se dizer que o potencial final não tem muita influência nos valores de Q_{pr} , o mesmo acontecendo para os tratamentos. A diferença maior está nas amostras que foram apenas anodizadas. Já para Q_b , figura 4.4.18b, tanto o potencial final de anodização quanto os tratamentos, mostraram influenciar em seus valores. Os

valores de Q_b são maiores para todas as amostras anodizadas até o potencial de 10V. Este fato demonstra que a anodização até 10V, que depende um maior tempo de contato entre a amostra e o eletrólito, leva a produção de um filme menos espesso. O que leva de novo ao fato do eletrólito de anodização ser muito agressivo, assim, maior tempo de contato maior a agressão sobre o filme óxido. Em termos de tratamentos realizados nas amostras, a selagem foi o que mais alterou os valores de Q_{pr} e Q_b , como se após a selagem houvesse um fechamento dos poros, o que levaria a uma aparência de que o filme estaria mais compacto, ou seja, com uma camada barreira maior.

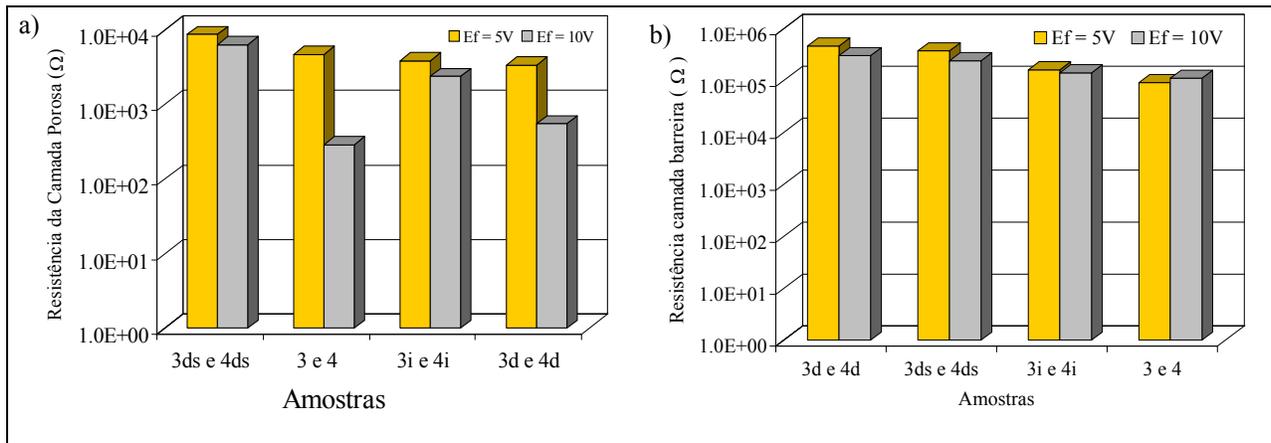


Figura 4.4.17: Diagramas representativos da variação das resistências em função dos potenciais de anodização e das amostras. a) Resistência da camada barreira b) resistências da camada porosa

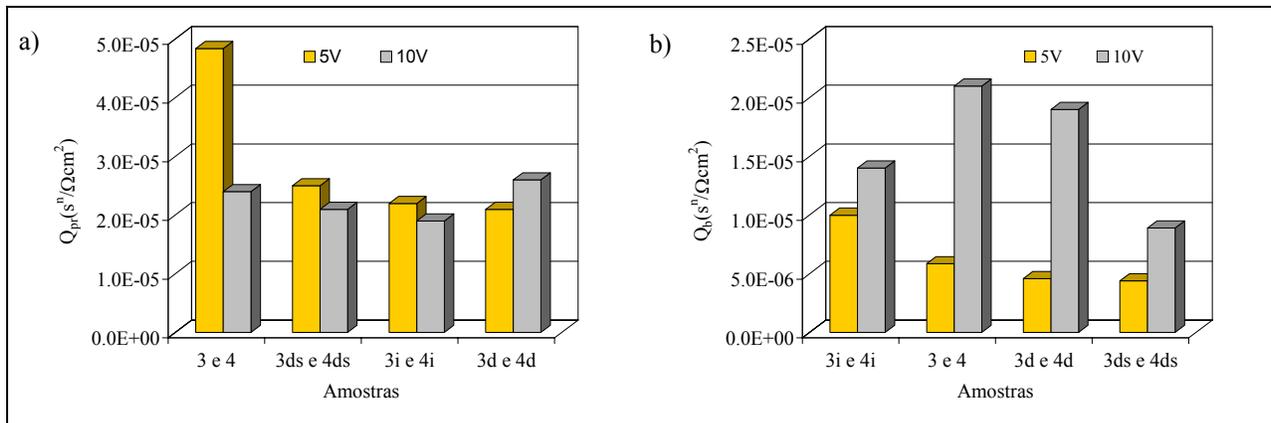


Figura 4.4.18: Diagramas representativos da variação das capacitâncias em função dos potenciais de anodização para amostras do titânio. a) Capacitância da camada barreira b) Capacitância da camada porosa

A figura 4.4.19 relaciona os valores dos elementos resistivos da camada porosa e camada barreira, obtidos dos ensaios de impedância realizados para a liga Ti-6Al-7Nb. Ao contrário do que ocorre para os filmes crescidos no titânio, o potencial final de 10V apresenta melhores resultados, ou seja, os valores das resistências são maiores para este potencial.

Para a liga, diferentemente do que ocorre para o filme crescido no titânio, a selagem não melhora os resultados de R_{pr} , a explicação para este fato pode estar na maneira de formação do poro na liga. Segundo Sittig et. al. (Sittig, 1999), a formação de uma superfície rugosa, poros, na superfície da liga, depende dos mecanismos de dissolução do material, ou seja, as diferentes fases da liga, α e β , são dissolvidas de forma seletiva durante o ataque ácido, o que promove diferenciação na porosidade do filme. Zwilling et al. (Zwilling, 1999) também observaram que os filmes formados sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V possuíam diâmetro de poro dependente da sua localização no substrato, se estava em região de fase α ou β .

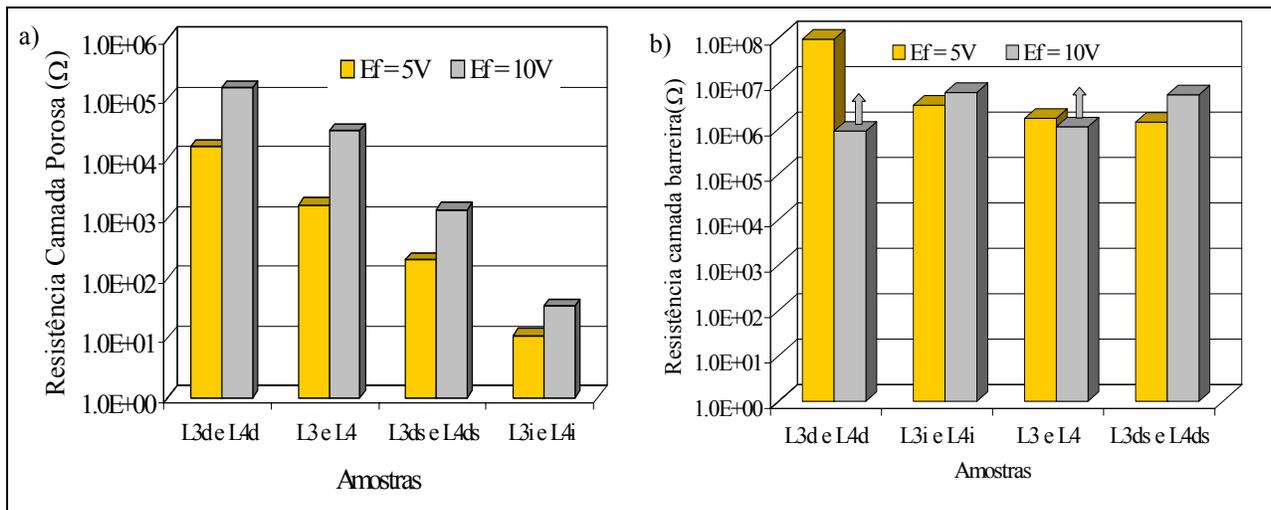
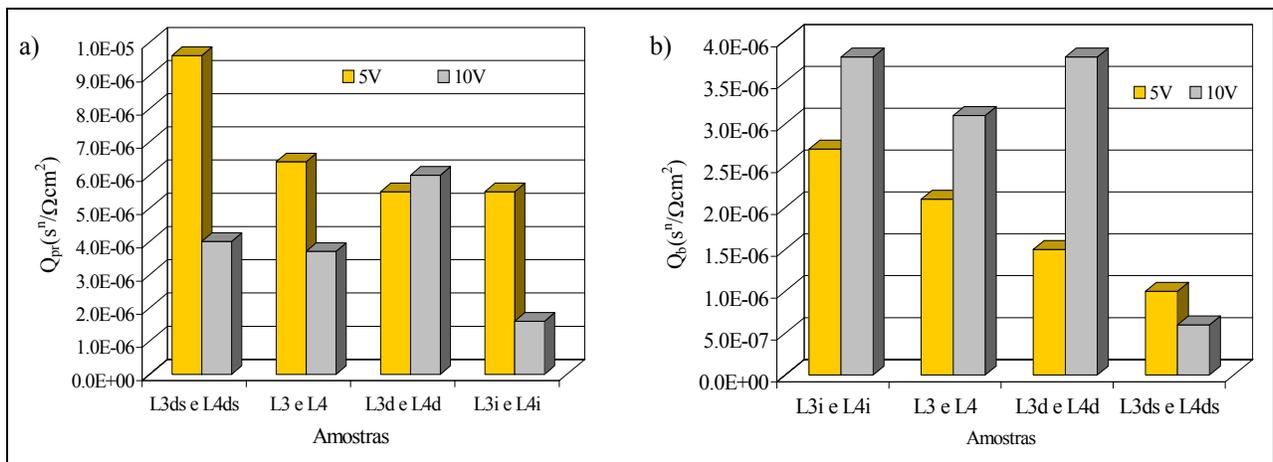


Figura 4.4.19: Diagramas representativos da variação das resistências em função dos potenciais de anodização e das amostras para a liga. a) Resistência da camada barreira b)resistência da camada porosa

A decapagem leva a formação de um filme mais resistivo para as duas resistências. Para o caso da resistência da camada barreira, as amostra L4 e L4d apresentam valores que foram

estimados, podendo ser maiores que os apresentados. A resistência da camada barreira não é muito afetada pelos tratamentos realizados nas amostras.

Os resultados de capacitância encontrados para a liga são apresentados na figura 4.4.20. Estes resultados são agrupados em ordem decrescente em relação a anodização até o potencial final de 5V. Os valores de Q_{pr} , como aconteceu para o titânio puro, se apresentaram maiores que os valores de Q_b . As amostras anodizadas até 5V apresentaram maiores valores para Q_{pr} , exceto L3d que ficou muito próximo a L4d. Para a liga, ao contrário do que acontece para o titânio, tanto o potencial de anodização quanto os tratamentos mostraram influenciar nos valores de Q_{pr} , o que pode estar relacionado às diferentes fases existentes na liga, (Sittig, 1999). Por sua vez, os valores de Q_b se apresentaram maiores para as amostras que foram anodizadas até 10V, como aconteceu com as amostras de titânio. A selagem, como no caso das amostras de titânio, foi o tratamento que mais alterou as características do filme.



4.4.20: : Diagramas representativos da variação das capacitâncias em função dos potenciais de anodização para as amostras da liga. a) Capacitância da camada barreira b) Capacitância da camada porosa

Pela análise dos resultados apresentados acima, se observa que tanto para as amostras de titânio quanto para as amostras da liga, menores valores de Q_{pr} são encontrados para a anodização até potencial de 10V. Isto significa que os filmes crescidos até este potencial possuem uma melhor espessura de camada porosa, mesmo com um meio de anodização agressiva. A resistência

da camada porosa, no caso do titânio não é muito afetada pelo potencial de anodização, mas já para a liga esta resistência é maior para potencial de 10V. Destas observações foi construído um diagrama fornecendo uma comparação entre os valores de Q_{pr} e R_b para as amostras de titânio e da liga que foram anodizadas até o potencial de 10V, figura 4.4.21.

Por este diagrama se observa que todos os resultados se apresentam melhores para as amostras da liga. Os valores de Q_{pr} são menores para a liga em todos os tratamentos, o que mostra uma camada porosa mais espessa. Do mesmo modo, os valores de R_b também são maiores para a liga, o que caracteriza um filme mais resistente. Este comportamento pode ser explicado pela concentração do meio em que se realizaram as anodização. No caso da liga, a solução eletrolítica era menos concentrada, o que talvez tenha favorecido um maior crescimento do filme anódico.

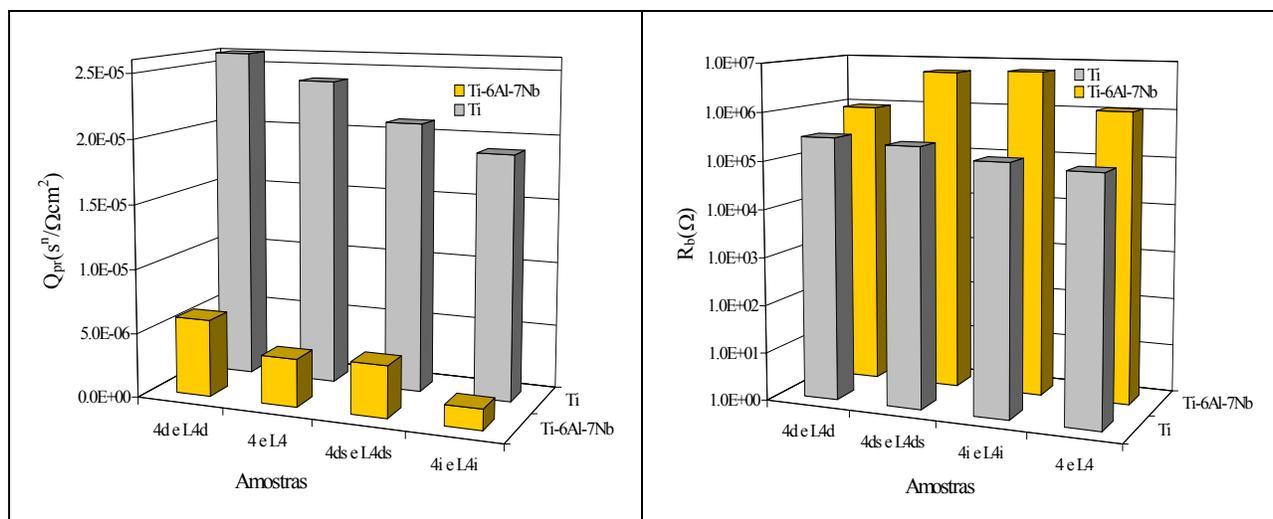


Figura 4.4.21: Diagramas representativos da comparação entre as amostras de titânio e da liga Ti-6Al-7Nb anodizadas até potencial de 10V.

4.4.4 Resultados para anodização corrente contínua

Com o intuito de se fazer uma comparação entre os dois processos de anodização: anodização por voltagem modulada e anodização por corrente contínua; duas amostras de titânio foram anodizadas pelo segundo processo. Uma até 10V e outra até 5V e analisadas através dos ensaios de EIS em solução de NaCl 0,8. A figura 4.4.22 apresenta os diagramas de Bode obtidos para estas amostras. Como se pode observar, os dois potenciais finais de anodização dão resultados muito próximos, com a amostra anodizada até 10V apresentando uma ligeira queda na faixa de frequência de 1 a 100Hz.

A tabela 4.6 apresenta os valores dos elementos de circuito obtidos do ajuste. Estes resultados confirmam o comportamento semelhante para os filmes crescidos nos dois potenciais. Os dois apresentam um comportamento capacitivo, que é identificado pelo valor de n da camada barreira muito próximo de 1.

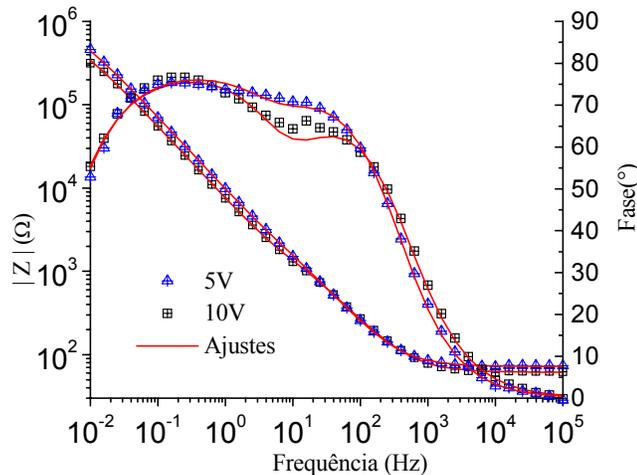


Figura 4.4.22: Resultados EIS para amostras anodizadas com corrente contínua. Ajuste circuito II.

Tabela 4.7: Valores dos elementos do circuito II para as amostras obtidas com corrente contínua.

Amostras	Elementos do Circuito						
	$R_s(\Omega)$	$Q_{pr}(F)$	n	$R_{pr}(\Omega)$	$Q_b(F)$	n	$R_b(\Omega)$
5V	72	$1,4 \times 10^{-5}$	0,86	$1,0 \times 10^4$	$3,8 \times 10^{-6}$	0,90	$1,1 \times 10^6$
10V	61	$1,8 \times 10^{-5}$	0,84	$3,8 \times 10^3$	$8,7 \times 10^{-6}$	0,92	$8,9 \times 10^5$

Uma comparação entre as amostras anodizadas com corrente contínua e com voltagem modulada é apresentada na figura 4.4.23. Nesta figura, os elementos representativos dos circuitos utilizados para o ajuste são comparados entre si. Considerando que o valor de Q_{pr} , segundo Pan et al. (Pan, 1996) está relacionado a espessura da camada porosa as amostras anodizadas com corrente contínua, apresentam neste sentido, um melhor resultado. Estas amostras possuem valores de Q_{pr} menores, o que caracteriza uma camada mais espessa. Já em termos de resistência da camada porosa, não há muita diferença entre os procedimentos de anodização.

Da análise destes resultados se pode dizer que o procedimento de anodização por corrente contínua fornece melhores resultados em termos de porosidade do filme.

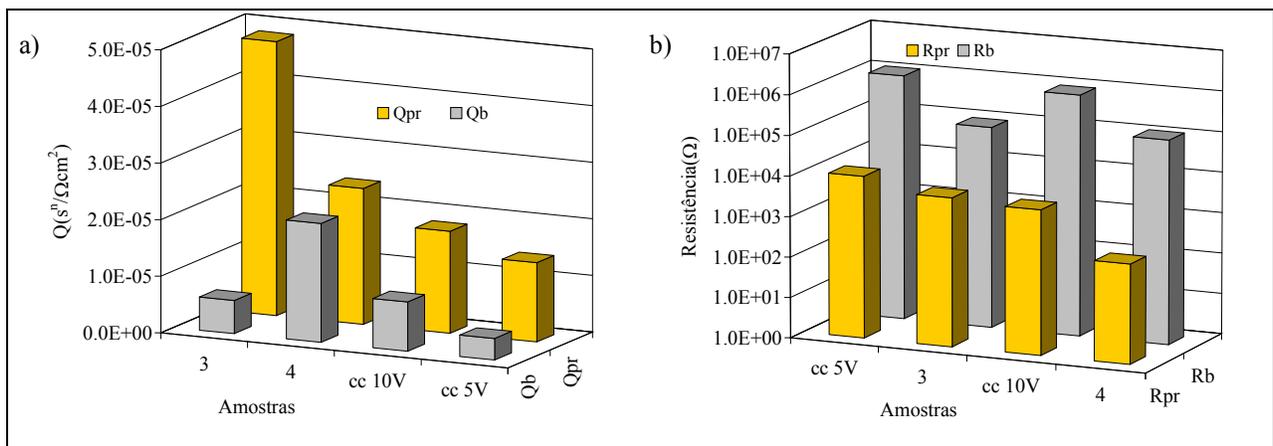


Figura 4.4.23: Comparação entre as amostras anodizadas a corrente contínua e voltagem modulada. a) elementos capacitivos b) elementos resistivos.

4.5 - Resultados para espessura

Para o cálculo da espessura através dos resultados de Impedância, a equação 12, apresentada no capítulo 2, foi utilizada

$$C = \epsilon \epsilon_0 A / d \quad (12)$$

Para a utilização desta expressão foi considerado que o óxido formado sobre a superfície do titânio é constituído apenas por TiO_2 na forma de rutilo. Esta consideração está fundamentada nos

resultados obtidos por Delplancke et. al. (Delplancke, 1994) e Zwillling et. al. (Zwillling, 1999) e nos resultados obtidos da análise de XPS que é apresentada no item 4.5.

Para os cálculos os seguintes valores foram utilizados: $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{F/m}$, $\varepsilon = 48$; este valor de permissividade do filme foi o mesmo utilizado por Birch e Burleigh (Birch, 2000) e $A = 1 \text{cm}^2$. Os valores de capacitância foram obtidos dos ajustes que foram feitos para as amostras analisadas em NaCl 0,8%. Como os circuitos equivalentes resultantes apresentam duas camadas, barreira e porosa, dois de espessura são calculadas; a espessura da camada barreira, L_b e a espessura da camada porosa, L_{pr} .

Como explicado no capítulo 2, a capacitância utilizada na expressão seria a capacitância de um capacitor ideal. Como na maioria dos circuitos os valores obtidos para a capacitância são referentes a capacitores não ideais (CPE), a equação 13, capítulo 2 foi também utilizada.

$$C = Y_0 (w_m'')^{n-1} \quad (13)$$

Sendo assim, os resultados para as espessuras foram calculados considerando os valores de capacitância obtidos pela correção sugerida por Hsu, (Hsu, 2001). As espessuras foram calculadas para as amostras que foram apenas anodizadas e para as amostras com decapagem antes da anodização, para os dois valores de potencial final, tanto para o titânio puro como para a liga Ti-6Al-7Nb.

A figura 4.5.1 mostra os resultados de espessura da camada porosa e da camada barreira para as amostras de titânio e da liga. Os valores de espessura foram agrupados em ordem crescente seguindo os valores da liga. Como se pode observar, os valores de espessura, para as duas camadas, são maiores nas amostras da liga. Este fato só confirma o que havia sido apresentado anteriormente com relação às capacitâncias. Para a liga, a variação da espessura de acordo com o procedimento realizado na amostra é muito evidente. Principalmente para a camada barreira.

A figura 4.5.1a, que representa valores de espessura da camada porosa, mostra que após a decapagem há uma queda nos valores da espessura para as amostras anodizadas até potencial de 10V, ocorrendo o contrário para as amostras anodizadas até 5V. Este comportamento é observado para o titânio e para a liga. Já a camada barreira se apresenta mais espessa para anodização até potencial de 5V, sendo que o potencial de anodização de 10V é que apresenta uma maior influência sobre a espessura desta camada, Fig. 4.5.1b.

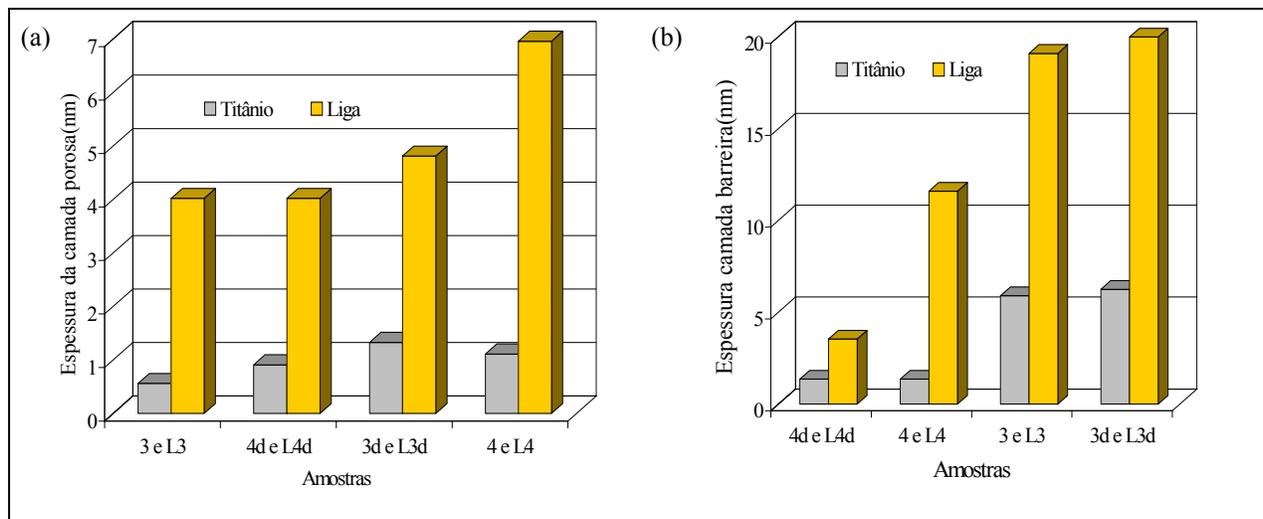


Figura 4.5.1: Resultados de espessura para as amostras de titânio puro e da liga.

4.6 - Resultados do XPS

Como apresentado no capítulo 3, a análise de XPS foi realizada apenas para duas amostras. Os espectros obtidos detectaram a presença de TiO_2 como cristal rutilo, que é caracterizado pelo aparecimento de dois picos referente a $\text{Ti}2p$; um em banda de energia de 458,8eV ($\text{Ti}2p_{3/2}$), com uma maior intensidade e o outro em 464,4eV ($\text{Ti}2p_{1/2}$) com uma intensidade menor (Lausmaa,1996). Este resultado é obtido para a amostra de titânio puro e para a liga, Fig.4.6.1.

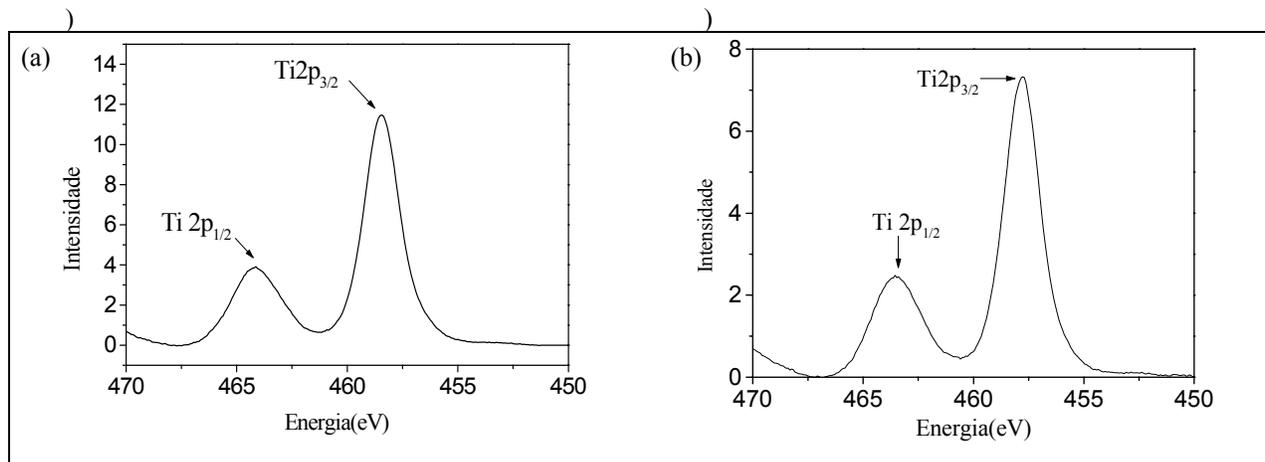


Figura 4.6.1: Espectros de alta resolução para Ti2p (a) Amostra de titânio anodizada até 5V (b) amostra de Liga Ti-6Al-7Nb anodizada até 10V.

Para o cálculo da espessura foi utilizada a equação (4), capítulo 2.

$$d^{OX} = \lambda^{OX} \text{sen } \theta \ln(1 + (D^M I^{OX} / D^{OX} I^M)) \quad (4)$$

Nesta equação 4, são considerados dois valores de intensidade, uma do óxido (I^{OX}) representada pelo pico $Ti2p_{3/2}$, e a outra do metal (I^M). No caso do titânio, o pico referente ao metal puro apareceria em uma banda de energia de 453.9eV, (Moulder, 1992). Como pode ser observado na figura 4.6.1, não é possível visualizar, para ambas as amostras, o pico de Ti metálico. Isto significa que a camada de óxido, presente sobre a superfície do metal é muito espessa, ou melhor, ela é mais espessa que a resolução alcançada pela técnica. Assim, um trabalho matemático com os dados foi realizado a fim de se ter uma estimativa deste valor de espessura. Este trabalho matemático consistiu na obtenção da proporção entre os picos de óxido e metal, ou seja, quanto maior estaria o pico do óxido em relação ao metal.

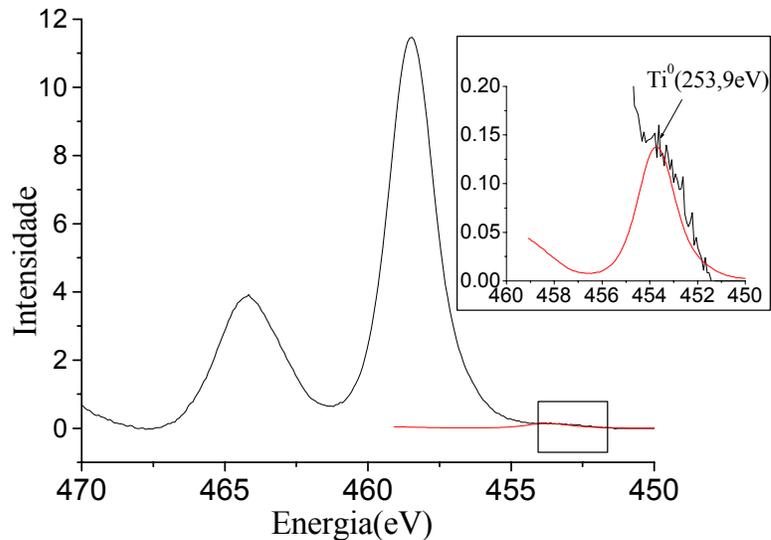


Figura 4.6.2: Representação da proporção entre os picos do óxido (Ti^{+2}) e Ti metálico (Ti^0) para a amostra de Titânio anodizada até 5V.

Pela figura 4.6.2 o pico referente ao Ti metálico só começaria a ser visto quando o pico do óxido é diminuído em aproximadamente 99%. Ou seja, a diferença entre os dois picos é de quase 100%, podendo ser maior. Utilizando esta proporção na equação 4, com valores dos parâmetros D^{OX} , D^M e λ utilizados por Olefjord e Hansson, (Olefjord, 1993) que foram respectivamente 0.053mol/cm^3 , 0.094mol/cm^3 e 1.7nm e com $\theta = 40^\circ$, o valor da espessura do óxido pode ser estimada em aproximadamente 5.4nm . Este valor significa que a espessura da camada de óxido está acima disto, ou seja, este valor seria um valor mínimo que esta camada poderia possuir. Este resultado se aproxima do valor obtido de espessura para a camada barreira através da EIS. Porém, deve-se observar que este é um valor aproximado e que sua obtenção foi possível através de considerações que podem não ser reais. Um estudo mais detalhado do espectro seria necessário para a obtenção de todos os picos referentes aos diferentes estados de oxidação do titânio, o que poderia fornecer uma informação mais detalhada quanto a composição do filme e as diferentes camadas que por ventura existirem neste.

Para amostra da liga a mesma aproximação foi obtida, ou seja, o pico referente ao titânio metálico também é aproximadamente 99% menor que o pico do óxido. A presença de Nb foi detectada mas em pequena proporção, já a presença de alumínio não foi observada na análise.

4.7- Síntese dos resultados

Um breve resumo dos resultados obtidos neste trabalho serão apresentados como forma de sintetizar o que foi observado.

- Os parâmetros Tempo de queda (T_q) e Taxa de Varredura (T_v), utilizados para a anodização, mostraram influenciar no comportamento eletroquímico dos filmes.
- Pelas imagens obtidas através da microscopia, pôde-se observar que as amostras de titânio anodizadas até o potencial final de 10V, com ou sem decaagem, apresentam uma superfície porosa, com tamanho de poros maior que para as amostras anodizadas até 5V. E que o procedimento de selagem promove um fechamento dos poros.
- Os ensaios de EIS revelam que o procedimento de decaagem melhora a resistência dos filmes anódicos, tanto para os filmes crescidos na superfície do titânio quanto para os filmes crescidos na liga. Porém, os filmes crescidos na superfície da liga, fornecem melhores resultados em termos de camada porosa.
- Os circuitos equivalentes utilizados para a interpretação dos dados obtidos dos ensaios de EIS, ajustaram, de uma maneira geral, satisfatoriamente os resultados. Fornecendo valores coerentes.
- A espessura dos filmes crescidos na superfície do titânio ficou entre 0.5-6nm. Já para os filmes crescidos na superfície da liga, a espessura ficou entre 3.5-20nm.
- Os espectros obtidos da análise de XPS detectaram a presença de TiO_2 , na forma de rutilo, nos óxidos formados sobre a superfície do titânio e da liga Ti-6Al-7Nb

Capítulo 5

Conclusões

Um processo de anodização por voltagem modulada foi estabelecido para a produção de filme anódico poroso.

A anodização por voltagem modulada até potencial de 10V, tanto para o titânio quanto para a liga Ti-6Al-7Nb, levou a formação de filmes com uma camada porosa mais espessa em comparação com os filmes crescidos até o potencial de 5V.

O tratamento de decapagem não seria necessário para a produção de um filme poroso.

Os filmes crescidos sobre a superfície da liga apresentam uma resistência à corrosão maior em relação aos filmes crescidos na superfície do titânio, para as condições estudadas.

Sugestões para trabalhos futuros

Uma melhor análise da porosidade e da medida de espessura poderia ser realizada através de Microscopia de Transmissão.

As características eletroquímicas dos filmes poderiam ser investigadas através de EIS em solução tampão.

Soluções com concentrações diferentes poderiam ser utilizadas para a anodização por voltagem modulada, bem como uma outra variação dos parâmetros desta modelagem.

Testes in vivo poderiam ser realizados para verificar o comportamento destes filmes porosos com relação ao crescimento ósseo.

Referências Bibliográficas

- Aziz-Kerrzo M., Conroy K. G., Fenelon A.M., Farrell S. T., Breslin C.B. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. *Biomaterials*, v.22, pp.1531-1539, 2001.
- Betner, D. R., et. al. *Introduction to Titanium and Its Alloys*, Ohio: Metals Handbook, American Society for Metals, 1985, v.3, pp.353-360.
- Birch, J. R., Burleigh, T. D., Óxides Formed on Titanium by Polishing, Etching, Anodizing, or Thermal Oxidizing. *Corrosion Science*, v.56, pp.1233-1241, 2000.
- Bronzino, J. *The Biomedical Engineering Handbook*, Londres: CRC Press, 1995, pp.530-704.
- Brundle, C. R. *The Application of Electron Spectroscopy to Surface Studies*. Reading: Thomas Carlson, 1974, Parte VI, X-ray Photoelectron Spectroscopy, pp. 238-250.
- Cooling, E. W. *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*, Ohio: American Society for Metals Park, 1984, p.261.
- Delplanke, J. L., Garnier, A., Massiani, Y., Winand, R. Influence of the Anodizing Procedure on the Structure and the properties of Titanium-oxide films and its Effect on Copper Nucleation. *Electrochemical ACTA*, v.39, n.8-9, pp.1281-1289,1994.

- Donachie, J. R. *Titanium, a technical guide, Ohio: Source Book ASM Metals Park, 1988.*
- Dunn, D., Raghavan, S. Formation and Characterization of Anodized Layers on cp Ti and Ti-6Al-4V Biomaterials. *Surface and Coatings Technology*, v.50, pp.223-232, 1992.
- González, J. E. G., Mirza-Rosca, J. C. Study of the Corrosion Behavior of Titanium and Some of its Alloys for Biomedical and Dental Implant Applications. *Journal of Electrochemical Chemistry*, v.471, pp109-115, 1999.
- Hampel, H., Piehler, H. R. Evolution of the Application of titanium and Its Alloys. *Material and Biological Issues*, pp. 1272, 1996.
- Kawakami, K. *Avaliação dos filmes óxidos crescidos anodicamente na liga Ti-6Al-7Nb, pela técnica de Impedância Eletroquímica, para aplicação como biomaterial.* Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, Tese (Doutorado).
- Laing, P. G., Fergosun, A. B. Hodge, E. S. in Review - Titanium Alloys in Total Replacement - a Materials Science Perspective. *Biomaterials*, v.19, pp.1621-1639, 1998.
- Lausmmaa, J. Surface Spectroscopic Characterization of Titanium Implant Materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v.81, pp.343-361, 1996.
- Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy* 1.ed., Nova York, John Wiley e Sons, 1987.
- Marsh, J., Gorse, D. A Photoelectrochemical and ac Impedance study of Anodic Titanium Oxide film. *Eletrochemical ACTA*, v.43, pp.659-670, 1998.
- Narsimhan, V. L., Vicent, S., Kanagaraj, D. The influence of Superimposing Varying Ratios of Pulse Current Over Direct Current on the Hard Anodising of Aluminium. *International Symposium on Industrial Metal Finishing*, n.1-5, pp.159-161, 1989.

- Oliveira, V. M. *Obtenção e Caracterização da Liga Ti-6Al-7Nb para aplicação em Próteses Ortopédicas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995, Dissertação (Mestrado).

- Pan, J., Thierry, D., Leygraf, C. Electrochemical and XPS Studies of Titanium for Biomaterial Applications with Respect to the effect of hydrogen peroxide. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.28, pp.113-122, 1994.

- Pan, J., Thierry, D., Leygraf, C. Electrochemical Impedance Study of the Passive Oxide Film on Titanium for Implant Application. *Electrochemical Acta*, v.41, pp.1143-1153, 1996.

- Park, J. B. *Biomaterials an introduction*, New York: Plenum Press, 1980, pp.131-138.

- Piazza, S., Lo Biundo, G., Romano, M. C., Sunseri, C., Di Quarto, F. In Situ Characterization of Passive Films on Al-Ti Alloy by Photocurrent and Impedance Spectroscopy. *Corrosion Science*, v.40, n.7, pp.1087-1108, 1998.

- Poueilleau, J. et al. Structure and Composition of Passive Titanium Oxide Films. *Material Science Engineering B*, v. 47, p.235-244, 1997.

- Polmear, I. J. *Light Alloys Metallurgy of the Light Metals*, 1995, pp.248-314.

- Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*, New York: Berlin Heidelberg, 1985.

- Rosa, S. *Estudo da resistência à corrosão da liga Ti-6Al-7Nb para aplicação em Implantes Ortopédicos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997, Dissertação (Mestrado).

- Sharma, A. K. Anodizing Titanium for Space Application. *Thin Solid Films*, v. 208, pp.48-54, 1992.

- Shibata, T., Zhu, Y., C. Effect of Film Formation conditions on the Structure and Composition of Anodic Oxide-films on titanium. *Corrosion Science*, v.37, n.2, pp.253-270, 1995.
- Sibert, M.E. Electrochemical Oxidation of Titanium Surfaces. *Journal of the Electrochemical society*, v.110, n. 1, pp.65-72, 1963.
- Sitting, C., Textor, M., Spencer, N.D., Wieland, M. Vallotton, P.-H. Surface Characterization of Implants Materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with Different Pretreatments. *Journal Material Science: Materials in Medicine*, v10, pp.35-46, 1999.
- Van Noort Review - Titanium: The implant materail of today. *Journal of Material Science*, v.22, p.3081, 1987.
- Williams, P.F. *Definitions in Biomaterials*, New York: Elsevier, 1987
- Wightmam, J. P., Skiles, J. A. Analysis and Bonding of Chromic Acid Anodized Ti-6Al-4V Adherends with High Temperatures Structural Adhesives. *Sampe Journal*, pp.21-24, 1988.
- Zwillling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M. Y., Aucouturier, M. Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy. *Surface and Interface Analysis*, v.27, pp.629-637, 1999.