

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

Estudo da corrosão e anodização do titânio para aumento da área superficial de implantes.

Ernesto Gustavo Maffia

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

PORTO ALEGRE

2005

**ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

Estudo da corrosão e anodização do titânio para aumento da área superficial de implantes.

Ernesto Gustavo Maffia

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia - Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais.

PORTO ALEGRE

2005

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração: Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

PPGEM-UFRGS

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Silvia Graciela Real

INIFTA-UNLP

Banca Examinadora:

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Idalina Vieira Aoki

Departamento de Engenharia Química - USP

Prof. Dr. Altair Soria Pereira

Instituto de Física - UFRGS.

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lina Naomi Lhashizume

Faculdade de Odontologia - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

*Este trabajo esta dedicado a Gabriela*

## AGRADECIMENTOS

- Ao orientador da tese, Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, pelos questionamentos e orientação dos estudos realizados.
- À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Graciela Real, do Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), pelo auxílio na interpretação e análise dos dados obtidos.
- Ao Prof. Dr. Altair Soria Pereira, do Instituto de Física (UFRGS) pela disponibilização de equipamentos e análise dos dados.
- Aos colegas do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR), pela amizade e apoio.
- À Capes, pelo auxílio financeiro.
- Ao Brasil por ter me acolhido.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>XXIII</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>1</b>
<b>2.1</b>	<b>Corrosão por pites em titânio</b>	<b>1</b>
2.1.1	Introdução	1
2.1.2	Potencial de Pite	4
2.1.3	Potencial de repassivação	5
2.1.4	Ânions agressivos	6
2.1.5	Ruptura do filme passivo	6
2.1.6	Pites metastável e estável	9
2.1.7	Crescimento	10
2.1.8	Morfologia das bordas	11
2.1.9	Efeito da concentração de Brometos sobre o potencial de pite	11
2.1.10	Efeitos da temperatura sobre a corrosão por pit.	12
2.1.11	Efeito do pH	15
2.1.12	Efeitos da velocidade de varredura de potencia	16
<b>3</b>	<b>ANODIZAÇÃO DO TITÂNIO</b>	<b>17</b>
3.1.1	Introdução	17
3.1.2	Teorias sobre oxidação anódica	18
3.1.3	Estrutura e composição dos óxidos anódicos	20
3.1.4	Anodização de titânio até centelhamento	22

3.1.5	<i>Selagem</i>	24
3.1.6	<i>Medidas de capacitância</i>	25
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>27</b>
4.1	<b>Material</b>	<b>27</b>
4.2	<b>Preparação das amostras.</b>	<b>28</b>
4.2.1	<i>Preparação das amostras para anodização</i>	28
4.2.2	<i>Eletropolimento</i>	29
4.3	<b>Testes potenciodinâmicos</b>	<b>29</b>
4.4	<b>Testes potencioestáticos</b>	<b>30</b>
4.5	<b>Anodização</b>	<b>30</b>
4.6	<b>Selagem</b>	<b>31</b>
4.7	<b>Análises de MEV</b>	<b>31</b>
4.8	<b>Análise por Espectroscopia Raman</b>	<b>32</b>
4.9	<b>Análise por difração de Raios-x</b>	<b>33</b>
4.10	<b>Software de análises de imagens</b>	<b>33</b>
4.11	<b>Medidas de Capacitância e Análises de Mott-Schottky</b>	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>35</b>
5.1	<b>Curvas de polarização potenciodinâmicas</b>	<b>35</b>
5.1.1	<i>Influência da <math>dE/dt</math> na nucleação de pites</i>	35
5.1.2	<i>Efeito da condição superficial sobre a nucleação de pite.</i>	41
5.2	<b>Curvas de polarização cronoamperométricas</b>	<b>45</b>
5.2.1	<i>Efeito da temperatura sobre a nucleação e crescimento de pites em amostras apenas com polimento mecânico até <math>1\mu\text{m}</math></i>	45
5.2.2	<i>Análise por MEV</i>	47
5.2.3	<i>Densidade de pites</i>	50

5.2.4	<i>Razão de forma (Aspect ratio)</i>	51
5.2.5	<i>Velocidade de penetração</i>	52
5.2.6	<i>Taxa de nucleação de pites</i>	54
5.2.7	<i>Análises por Espectroscopia Raman</i>	55
5.2.8	<i>Efeito da temperatura sobre a nucleação e crescimento de pites em amostras com polimento mecânico até 1µm e recozimento em alto vácuo</i>	57
5.2.9	<i>Análise de MEV</i>	59
5.2.10	<i>Densidade de pites</i>	60
5.2.11	<i>Razão de forma. (Aspect ratio)</i>	61
5.2.12	<i>Velocidade de penetração</i>	62
5.2.13	<i>Taxa de nucleação de pites</i>	64
<b>5.3</b>	<b>Anodização do Titânio</b>	<b>66</b>
5.3.1	<i>Influência da densidade de corrente sobre a morfologia dos óxidos crescidos por anodização de Ti Cp em amostras polidas mecanicamente</i>	66
5.3.2	<i>Morfologia do óxido</i>	68
5.3.3	<i>Análises por Espectroscopia Raman</i>	70
5.3.4	<i>Influência da densidade de corrente sobre a morfologia dos óxidos de anodização.</i>	71
5.3.5	<i>Influência da carga durante a anodização de Ti Cp até centelhamento</i>	74
5.3.6	<i>Influência do potencial durante a anodização de Ti</i>	76
5.3.7	<i>Morfologia e estrutura do óxido</i>	78
5.3.8	<i>Composição do óxido</i>	81
5.3.9	<i>Análise por Espectroscopia Raman</i>	86



5.3.10	<i>Análises por difração de Raios-x</i>	91
5.3.11	<i>Selagem</i>	92
5.3.12	<i>Morfologia do óxido selado</i>	93
5.3.13	<i>Influência do tempo de selagem na geometria dos poros</i>	94
5.3.14	<i>Análise por Espectroscopia Raman após selagem</i>	95
5.3.15	<i>Selagem de poros através de deposição química de fosfato de cálcio por imersão.</i>	96
5.3.16	<i>Caracterização da interface óxido / eletrólito através de Mott-Schottky</i>	97
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>107</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Voltamogramas em solução de 1M NaBr com varredura de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para Ti Cp.. 37*
- Figura 2 - Voltamograma em solução de 1M NaBr com varredura de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para Ti Cp... 37*
- Figura 3 – Voltamograma em solução de 1M NaBr com varredura de  $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para Ti Cp 38*
- Figura 4 - Voltamograma em solução de 1M NaBr com varredura de  $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para Ti Cp 38*
- Figura 5 – Representação esquemática de uma curva típica de voltametria de Ti Cp em solução de NaBr..... 39*
- Figura 6.-.(a) Fotomicrografia de MEV de uma amostra de Ti Cp antes do teste de voltametria. (b) Fotomicrografias de MEV (SEI) de pites repassivados em Ti Cp.(velocidade de varredura  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). (c) Fotomicrografias de MEV (SEI) de pites repassivados em Ti Cp.(velocidade de varredura  $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). ..... 41*
- Figura 7 - Voltamogramas em solução de 1M NaBr a  $25^{\circ}\text{C}$  para Ti Cp lixado até diferentes acabamentos superficiais, na seqüência  $6\mu\text{m}$ ,  $4\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$ , eletropolido..... 43*
- Figura 8.-. Voltamograma em solução de 1M NaBr a  $25^{\circ}\text{C}$  para Ti Cp lixado até  $1\mu\text{m}$  e posteriormente recozida..... 44*
- Figura 9 - Transientes de corrente em amostras com deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico para Ti Cp em NaBr 1M,  $\text{pH}=6$ , meio arejado. Potencial aplicado em todos os testes:  $1870\text{mV}$ , para todas as temperaturas ensaiadas..... 45*
- Figura 10 – Micrografias por MEV da morfologia de pites em Ti Cp em amostras com deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico. Ensaio potenciostáticos em NaBr 1M,  $\text{pH}=6$ , meio arejado. Potencial aplicado em todos os testes:  $1870\text{mV}$  (ENH) para (a)  $40^{\circ}\text{C}$  pites estáveis(b)  $40^{\circ}\text{C}$  pites repassivados. .... 49*
- Figura 11- Micrografias por MEV da morfologia de pites em Ti Cp em amostras com deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico.Ensaio potenciostáticos a em NaBr 1M,  $\text{pH}=6$ , meio arejado. Potencial aplicado em todos os testes:  $1870\text{mV}$  (ENH) para (a)  $80^{\circ}\text{C}$ , pites estáveis(b)  $80^{\circ}\text{C}$ , pites repassivados. .... 49*

<i>Figura 12 - Micrografias por MEV da seção transversal de pites em Ti Cp em amostras com deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico. Ensaio potencioestáticos em NaBr 1M, pH =6, meio arejado. Potencial aplicado: 1870 mV (ENH) para (a) 40°C, (b) 80°C. ....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 13 – Razão de forma (diâmetro / profundidade) de pites estáveis em função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. Valores obtidos em ensaios potencioestáticos. (média de três ensaios por condição) .....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 14 – Velocidade de penetração de pites estáveis (<math>v_p</math>) como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M.( média de três ensaios por condição de temperatura).....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 15 - Gráfico de Arrhenius para pites em Ti Cp em, NaBr, 1M pH=6.( média de três ensaios por temperatura) .....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 16 - Espectro Raman dos produtos de corrosão oclusos dentro de pites de titânio polarizado em modo potencioestático em NaBr 1M, pH =6, meio arejado para diferentes temperaturas. A anatásio, <math>\lambda</math>o 632,8 nm.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 17 - Transientes de corrente em amostras de Ti Cp sem deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico em NaBr 1M. Potencial aplicado em todos os testes: 1870 mV (ENH) para (a) 20°C, (b) 40°C, (c)60°C, (d) 80°C.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 18 - Micrografias por MEV de pites em Ti Cp para amostras com recozimento em alto vácuo (<math>10^7</math> Torr) .Polarização potencioestática em NaBr 1M, pH =6, meio arejado. Potencial aplicado 1870 mV (ENH). (a) morfologia de pites repassivados. Temperatura de ensaio 40°C (b) morfologia de pites repassivados. Temperatura de ensaio 80°C (c) morfologia de pites estáveis. Temperatura de ensaio 40°C (d) morfologia de pites estáveis Temperatura de ensaio 80°C.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 19 – Razão de forma (diâmetro / profundidade) de pites estáveis como função da temperatura em NaBr 1M. Dados obtidos de ensaios potencioestáticos a 1870mV.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 20 – Velocidade de penetração de pites estáveis (<math>v_p</math>) como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 21- Gráfico de Arrhenius para titânio Cp em 1M, NaBr, pH=6. ....</i>	<i>65</i>

<i>Figura 22- Transientes de potencial para Ti Cp com polimento mecânico até 1µm. Anodização em modo galvanostáticos em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 23 - Micrografias por MEV da morfologia de Ti Cp anodizado galvanostaticamente a 10mA.cm<sup>2</sup> em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> até o potencial máximo de 240±10V (a) vista em modo BEI-topografia. (b), (d) vista em modo SEI (c) vista em modo BEI-composição. Região de forte centelhamento (I) e região de centelhamento homogêneo e menos intenso (II). Amostras com polimento mecânico até 1µm .....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 24 – Espectros de Raman de óxidos crescidos por anodização a potenciais de 145 e maiores que 200V em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para Ti Cp.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 25 - Transientes de potencial para amostras de Ti Cp com recozimento em alto vácuo (p= 10<sup>-5</sup> Torricelli). Anodização em modo galvanostático em á em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1M. ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 26 – Fotomicrografias de MEV da morfologia de Ti Cp anodizado em ácido fosfórico a potencial constante e carga variável: A) 20mC.cm<sup>-2</sup>,.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 27 - Fotomicrografias de MEV da morfologia de Ti Cp anodizado em ácido fosfórico a potencial variável e carga constante: A) 145V, B)160V, C)&gt;200V. ....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 28 - Micrografias por MEV da morfologia do Ti Cp anodizado galvanostaticamente a 10mA.cm<sup>-2</sup> em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> até o potencial máximo de 190V (a) vista em modo SEI (b) vista em modo BEI-topografia. (c) vista em modo BEI-composição. Região de forte centelhamento (I) e região de centelhamento homogêneo e menos intenso (II). ....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 29 - Vista de topo da micrografia por MEV da estrutura porosa de Ti Cp anodizado em ácido fosfórico .....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 30 - Vista em corte transversal (Cross Section) da estrutura e morfologia do óxido de Ti Cp crescido por anodização até forte centelhamento. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 31 – Desenho esquemático que mostra os locais escolhidos sobre o óxido crescido por anodização ate centelhamento, onde foram feitas as análises de EDS .....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 32 - Desenho esquemático de todos os locais de anodização que foram escolhidos para analisar a incorporação de Fósforo durante a anodização de Ti Cp em ácido fosfórico. ....</i>	<i>82</i>

<i>Figura 33 - Incorporação de Fósforo durante anodização do Ti Cp a carga constante e potencial variável. Obtido de análises de EDS. (média de três ensaios por condição) .....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 34 - Variação do Fósforo em relação ao oxigênio obtido das análises de EDS sobre óxidos de Ti Cp crescidos por anodização a carga constante e potencial variável. (média de três ensaios por condição) .....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 35 – Incorporação de Fósforo durante anodização do Ti Cp para potencial constante e carga variável. (média de três ensaios por condição) .....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 36 – Variação do Fósforo em relação ao oxigênio durante a anodização de Ti Cp na condição de centelhamento, para potencial constante e carga variável. (média de três ensaios por condição) .....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 37 - Micrografias por MEV da morfologia do Ti Cp anodizado galvanostaticamente a <math>10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math> em <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> a potenciais maiores que 200V, na região de forte centelhamento ( vista em modo SEI).....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 38 - Espectro Raman das regiões I (a) e II (b) da amostra da Figura 37. Ti Cp anodizado galvanostaticamente a <math>10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math> em ácido fosfórico A anatásio, R Rutilo.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 39 Espectros de Raman de Ti Cp anodizado galvanostaticamente a <math>10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math> em ácido fosfórico. Potenciais máximos aplicados (a) 190V (b) 160V(c) 145V. Os picos característicos de Rutilo e anatásio estão presentes nos três espectros (ver Tabela 1).....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 40 - Espectros de Raman de Ti Cp anodizado galvanostaticamente a <math>10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math> em ácido fosfórico. Potenciais máximos aplicados (a) 25V (b)75V. Os picos característicos do Rutilo e anatásio estão presentes nos espectros (ver Tabela 14). .....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 41 - Espectro Raman realizado 1 ano após, sobre amostra de Ti Cp anodizado galvanostaticamente a <math>10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math> em ácido fosfórico. R Rutilo. <math>\lambda_0</math> 632,8 nm.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 42 - Padrão de difração de Raios-x (<math>\theta</math>-<math>2\theta</math>) de titânio anodizado a <math>10\text{ mA}/\text{cm}^2</math> na condição de forte centelhamento. Apenas foi achado o pico (101) do anatásio. Radiação da fonte <math>\text{CuK}\alpha 1</math>, <math>\lambda=1,54060</math>.....</i>	<i>92</i>

<i>Figura 43 - Fotomicrografias por MEV da morfologia de Ti Cp anodizado em acido fosfórico, A) não selada, B) selada por 40horas, C) selada por 80horas, D) selada por 180horas.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 44 – Fotomicrografias por MEV da morfologia de Ti Cp anodizado em acido fosfórico, A) não selada, B) selada por 40horas, C) selada por 80horas, D) selada por 180horas.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 45 - Espectro de Raman de Ti Cp anodizado em acido fosfórico após a selagem em água (60°C).....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 46 – Fosfatos de cálcio depositados quimicamente sobre Ti Cp anodizado até centelhamento. ....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 47.-. Voltamograma de um óxido crescido por anodização de Ti Cp em acido fosfórico, até forte centelhamento.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 48.-. Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1M, sobre óxidos crescido por anodização, antes e depois do centelhamento. ....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 49 - Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1M, sobre óxidos crescidos por anodização, durante o centelhamento.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 50 - Densidade de doadores (N<sub>D</sub>) como função da frequência para óxidos de Ti Cp crescidos por anodização em acido fosfórico. As condições de anodização foram cargas variáveis e potencial. constante.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 51 – Densidade de doadores (N<sub>D</sub>) como função da frequência para óxidos de Ti Cp crescidos por anodização em acido fosfórico. As condições de anodização foram: carga constante e potenciais variáveis.....</i>	<i>102</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Ânions agressivos e seus <math>E_{p_{ite}}</math> e <math>E_{rep}</math>, a 25°C para titânio Cp e a liga Ti-6Al-4V (UNS R56400)*</i> .....	6
<i>Tabela 2- Composição química de Ti Cp Análise química (% em peso)</i> .....	27
<i>Tabela 3 – Parâmetros resultantes de voltametrias cíclicas sobre Ti Cp em solução de NaBr</i> .....	39
<i>Tabela 4 – Valores de tempo de indução como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. Potencial aplicado em todos os teste foi 1870mV, amostras apenas polimento mecânico até 1µm</i> .....	47
<i>Tabela 5 – Valores de densidades de pites estáveis como função da temperatura para Ti Cp em ensaios potencioestáticos em NaBr 1M. ( média de três ensaios)</i> .....	50
<i>Tabela 6 - Valores de velocidade de penetração de pites como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. (média de três ensaios por temperatura)</i> .....	53
<i>Tabela 7.-Valores de tempos de indução (tempos de mínimos) como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. Potencial aplicado foi 1870mV e as amostra sofreram recozimento em alto vácuo(<math>10^{-5}</math>Torricelli). (média de três ensaios por temperatura)</i> .....	59
<i>Tabela 8 – Valores de densidade de pites estáveis como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. (média de três ensaios por temperatura)</i> .....	61
<i>Tabela 9 – Valores de velocidade de penetração de pites estáveis (vp) como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. (média de três ensaios por temperatura)</i> .....	63
<i>Tabela 10 - Diâmetros (<math>\phi</math>) e densidades de poros obtidas por anodização até forte centelhamento em modo galvanostáticos em ácido fosfórico para Ti Cp em amostras com polimento mecânico até 1µm.</i> .....	68
<i>Tabela 11 Diâmetros (<math>\phi</math>) e densidades de poros obtidas por anodização até centelhamento para Ti Cp em ácido fosfórico.Amostras com recozimento em alto vácuo( <math>10^{-5}</math> Torricelli). ..</i>	73
<i>Tabela 12- Diâmetros e densidades de poros obtidas por anodização de Ti Cp durante centelhamento a potencial constante de 200V e carga variável</i> .....	76

<i>Tabela 13 - Diâmetros e densidades de poros obtidas por anodização de Ti Cp durante centelhamento a potencial variável e carga constante.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 14.-. Análises de Raman da estrutura de óxidos de Ti Cp obtidos por anodização galvanostática a 10mA.cm<sup>-2</sup>.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 15.-. Diâmetros e densidades de poros obtidas por anodização de Ti Cp ate forte centelhamento em acido fosfórico. Selagem em água (60°C).....</i>	<i>95</i>



## SIMBOLOGIA

$A_c$	corrente alternada
$\Delta U$	queda de potencial
$E$	potencial elétrico
$\epsilon_0$	permissividade do vácuo
$\epsilon$	constante dielétrica
$K$	constante de Boltzman / J.K
$C$	capacitância.
$C_{ce}$	capacitância da região espacial de carga
$E_{corr}$	Potencial de corrosão de pite.
$E_{pite}$	Potencial de nucleação de pite
$E_{np}$	potencial de nucleação de pite
$E_B$	potencial de centelhamento.
$E_{repassivação}$	potencial de repassivação
$E_{rep(1)}$	potencial de repassivação inicial.
$E_{rep(2)}$	potencial de repassivação final
$E_a$	energia de ativação
$E_{bp}$	potencial de banda plana
$I$	corrente
$i$	densidade de corrente
$i_{pite}$	densidade de corrente de pite
$i_{fresta}$	densidade de corrente na região de dissolução ativa da fresta

$i_{\max(1)}$	máxima densidade de corrente atingida durante polarização anódica.
$i_{\max(2)}$	máxima densidade de corrente atingida durante o crescimento do pite.
Ti	titanio
Cp	comercialmente puro
$v_p$	velocidade de penetração.
$N_D$	densidade de portadores de carga
$\Delta\phi$	diferencia entre potencial aplicado e o potencial de banda plana.
$\varnothing$	Diâmetro.
$\lambda$	longitude de onda
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio.
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
UNS	Sistema Unificado normas

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar e desenvolver mecanismos para aumentar a rugosidade superficial de implantes dentários de titânio, para obtenção de uma redução do tempo de osteointegração e melhorar a adesão, assim como para produzir óxidos porosos nos quais se possam ocluir fármacos.

Medidas voltamétricas do Ti em solução de Brometo de Sódio 1M, em amostras com diferentes acabamentos superficiais demonstram que a deformação plástica acumulada durante o polimento mecânico tem forte influência na nucleação de pites.

Por meio de ensaios potenciostáticos e MEV, observou-se que os parâmetros cinéticos e morfológicos tais como razão de forma, velocidade de penetração e densidade superficial de pites, variam com a temperatura do eletrólito e com o grau de deformação superficial da amostra. Existe uma forte dependência do crescimento do pite com respeito à deformação plástica acumulada no polimento mecânico prévio. Este compromisso entre crescimento e deformação plástica, produz pites com frentes de dissolução amarrado à superfície e formando ângulos de 120° entre si, para temperaturas  $\leq 40^{\circ}\text{C}$ . O aumento da temperatura do eletrólito produz a diminuição do razão de forma e a perda da cristalinidade das frentes de dissolução dos pites.

As amostras de titânio foram anodizadas até centelhamento em ácido fosfórico. A anodização foi estudada como um processo que permite a porosificação sobre implantes dentários de titânio. Foram medidos os aspectos morfológicos, tais como densidade de diâmetros, diâmetros máximos, médios e mínimos em função do potencial e a carga aplicada.

Verificou-se através de análises por MEV, uma superfície porosa e interconectada, com pequenos buracos produto do centelhamento e com diâmetros da ordem de 50nm até 1 $\mu\text{m}$ . Análises de elementos por EDS mostraram que há uma forte incorporação de fósforo nesta fase.

Análises de Raman e DR-X mostram que os óxidos crescidos por anodização são mais cristalinos quando submetidos a centelhamento. A caracterização da interface óxido / eletrólito usando o modelo de Mott-Schottky mostra um óxido tipo n. Os parâmetros potencial de banda plana e densidade de portadores de carga não dependem da frequência na faixa de 0,5 até 2KHz para óxidos crescidos sobre titânio durante o centelhamento.

A selagem em H<sub>2</sub>O (60°C) não é efetiva, apenas diminui o diâmetro dos poros, mas a densidade permanece alta, portanto, não é possível fechar os poros através desta técnica, mas isto é possível por deposição química de fosfatos de cálcio.

## ABSTRACT

The objective of this work is to study the mechanism to enhance the roughness superficial of titanium, aiming to reduce the osteo-integration times and to improve adhesion of dental implants.

Titanium samples were submitted to potenciodynamic test in NaBr solution. It was observed that pits nucleation depends on the plastic deformation accumulated during mechanical polishing.

During potentiostatic test, morphological and kinetical parameters, as aspect ratio, surface density and speed of penetration were described as a function of the temperature and deformation degree of the substrate.

The results obtained by SEM showed that the pit growth has a strong dependence on the plastic deformation introduced by mechanical polishing. At low temperature ( $<40^{\circ}\text{C}$ ), the dissolution fronts are arrested at the surface region, resulting in shallow crystallographic walls. Raising the electrolyte temperature resulted in diminution of the aspect ratio and lack of cristallinity. Annealing of the substrate showed constant values of aspect ratio.

The samples of titanium were anodized in phosphoric acid until reaching the sparking condition. The sparking of anodized titanium was described as a process for the controlled surface porosification of dental implants. Morphological parameters, as pore diameter density and the medium, maximum and minimum diameters of pores were measured as a function of the applied potential and charge, during the anodizing in phosphoric acid solution.

The results obtained by SEM showed a porous surface, with small holes produced by sparking showing diameters between 50nm and 1  $\mu\text{m}$ . EDS analyses showed a strong incorporation of phosphorous after the start of the sparking process.

The results obtained by Raman and XRD shown that the oxides grown in the sparking condition were more crystalline. The results obtained by Mott-Schottky relationship shows a n-type oxide. The  $E_{\text{bp}}$  parameters and  $N_{\text{D}}$  do not depend on the frequency in the 0,5 to 2KHz for oxides grown on titanium during the sparking.

The sealing in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $60^{\circ}\text{C}$ ) is not effective, only diminishes the diameter of the pores, but the density remains high, therefore, it is not possible to close the pores through this

technique, however, the pores closing is possible by chemical deposition of calcium phosphate.

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de titânio e suas ligas em implantes cirúrgicos no corpo humano iniciaram na década de 60 com a verificação em pequenos animais (coelhos) que este metal, juntamente com ligas Co-Cr e aço Inoxidável 316L apresentavam a melhor biocompatibilidade entre vários metais testados (1). Na década de 60, o traumatologista Ingmar Branemark descobriu acidentalmente o que hoje se conhece como osteointegração, a qual é definida como a união íntima entre o osso e o implante. A única interface existente entre eles é uma fina camada de macromoléculas *proteoglicais*, com funções definidas na organização dos tecidos circundantes, a qual está misturada com os óxidos de titânio. Desta forma o implante não terá nenhuma mobilidade e, portanto, ao não existir espaço entre os implantes e o osso, é menos provável que se apresente alguma infecção.

No caso particular de implantes dentários, para a utilização do titânio como implante é necessária uma boa adesão ao osso para resistir aos enormes esforços mecânicos normais e de cisalhamento que sofre o implante dentário na mastigação. Esta adesão é feita provavelmente por ligação química promovida por hidroxilas da superfície do Rutilo com a hidroxiapatita do osso e demais substâncias orgânicas (2). Ao lado da resistência final de adesão, outro fator importante é o tempo necessário para que ocorra este processo. Para implantes comuns rosqueados de titânio Cp (comercialmente puro) de fabricação nacional, este tempo está em torno de seis meses, contrastando com tempos de até 6 semanas em implantes importados, os quais são fabricados por processos patenteados

Segundo pesquisa na literatura, alguns dos processos de rugosamento da superfície de titânio existentes até o momento, se resumem a processos eletroquímicos de deposição de óxidos protetores (58, 3), deposição de hidroxiapatita (4) implantação de hidroxiapatita (5), métodos de aspersão térmica (6) e processos de micro-usinagem da superfície (7), entre outros.

A originalidade deste trabalho está na obtenção de uma superfície rugosa utilizando técnicas eletroquímicas, as quais são de mais fácil aplicação. A corrosão por pites produz um aumento da área superficial, enquanto que a anodização de titânio produz um óxido poroso

capaz de ser utilizado não só como um filme de proteção contra a corrosão, senão também como veículo de transporte de medicamentos.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver mecanismos para aumentar a rugosidade de implantes de titânio por corrosão eletroquímica por pites e por anodização, para obtenção de uma maior velocidade de osteointegração e também, uma melhor biocompatibilidade com menores taxas de rejeição e maior durabilidade. Paralelamente, objetivou-se estudar em maior detalhe os processos de corrosão localizada por de pites em soluções contendo brometo, utilizando distintos parâmetros operacionais, tais como acabamento superficial e temperatura, para a obtenção de uma maior área exposta do implante e diâmetros de pite, compatíveis com os necessários para o crescimento ósseo no seu interior, com valores de diâmetro entre 100 e 300  $\mu\text{m}$  (1,7). Para avaliar a rugosidade da superfície com pites foi utilizado o parâmetro obtido pela razão entre o diâmetro e a profundidade da cavidade, chamado de razão de forma (*aspect ratio*) e, também, a velocidade de penetração de pites. Foi também estudada a anodização do titânio em soluções de ácido fosfórico, antes e depois do centelhamento. O objetivo foi verificar a influência da intensidade do centelhamento sofrido pela amostra, pela variação final do potencial de anodização ou da densidade de carga (Q) fluída em determinado potencial de anodização, na morfologia dos óxidos de anodização. Finalmente, foi iniciado o estudo a selagem destes óxidos porosos de titânio, objetivando seu uso futuro como veículo medicamentoso.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 Corrosão por pites em titânio

#### 2.1.1 Introdução

Define-se como pite o ataque corrosivo localizado que acontece em superfícies expostas de metais, ditos metais válvula, recobertos por óxidos protetores. Há alguns anos foi realizado um extenso trabalho de revisão bibliográfica em relação ao processo de iniciação da corrosão por pite (8), que identificou três tipos fundamentais de corrosão por pites, de morfologia similar, mas com mecanismos bem diferentes:

- Despassivação eletroquímica.
- Despassivação química.
- Figuras de corrosão (*etch pitting*).

Daquele estudo foi concluído que a despassivação eletroquímica é a forma de corrosão por pites mais comum e relevante e ocorre como resultado de uma acidificação localizada na interface metal / solução. É observado em soluções tanto neutro como alcalinas e aparece em metais passivos. Uma característica importante da despassivação eletroquímica é ter associado um potencial característico, chamado potencial de pite,  $E_{\text{pite}}$ , que representa uma medida da resistência à corrosão por pites.

A corrosão por pites pode ocorrer quando o potencial do metal,  $E_{\text{metal}}$ , supera o potencial de pite em um meio qualquer e para uma ampla faixa de pH e potenciais, mas, em todos os casos o potencial aplicado deverá se encontrar na região passiva de forma que a maior parte do metal permaneça passivo. Além disso, o potencial redox da solução deverá ultrapassar um determinado valor de potencial, chamado de crítico, para assim poder iniciar a corrosão por pites.

Em soluções quase-neutras, esse valor de potencial crítico é atingido através da presença de oxigênio dissolvido na solução, no entanto, a presença de cátions metálicos oxidantes (por exemplo,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ), de potencial redox maior que o potencial crítico, é mais apropriado para desenvolver um rápido ataque localizado comparado com o

oxigênio dissolvido na solução. Por essa razão, soluções de  $\text{FeCl}_3$  são utilizadas para testar diferentes ligas metálicas à resistência à corrosão por pites. Acontecerá pite espontaneamente apenas quando o  $E_{\text{pite}} < E_{\text{corr}}$  (9).

Segundo Galvele (8) os processos de transporte dentro do pite podem explicar a natureza do potencial de pite e o potencial de repassivação. O autor concluiu que estes potenciais não têm significação termodinâmica e que não dependem somente da cinética dos processos envolvidos, mas também, das características geométricas das amostras em estudo. Enquanto uma amostra com bom polimento superficial resultará em altos potenciais de pite,  $E_{\text{pite}}$ , a presença de fendas conduzirá ao mesmo tipo de corrosão começando a potenciais menores e será definida como corrosão por fresta (*crevice corrosion*). De maneira similar, o potencial de repassivação,  $E_{\text{rep}}$ , será função da oclusão do pite.

Segundo Szklarska-Smialowska (10), a corrosão por pites apresenta quatro estágios bem definidos durante seu desenvolvimento:

- Processos que ocorrem na interface entre o óxido passivo e a solução.
- Processos que ocorrem dentro do óxido passivo e não mostram mudanças microscópicas do filme.
- Formação de pites metaestáveis, os que se iniciam e crescem por curtos períodos de tempo e depois repassivam (isto é o passo intermédio na corrosão por pites).
- Crescimento de pites estáveis acima do potencial crítico de pite,  $E_{\text{pite}}$ .

Com relação aos processos iniciais que conduzem à ruptura do filme passivo e, portanto, à interação dos ânions agressivos com o filme, sabe-se muito pouco. Tanto os processos que ocorrem na interface filme / solução quanto àqueles que ocorrem dentro do filme, são dependentes da composição e da estrutura do filme passivo. Agora bem, essas características estruturais do filme passivo, que são em grande parte as responsáveis pelo início da corrosão localizada, dependem de:

- Composição do material.
- Presença e distribuição de micro-defeitos (por exemplo: vacâncias, vazios, etc).
- Macro-defeitos (por exemplo, inclusões, tamanho e forma de partículas de segunda fase).
- Estrutura cristalina.
- Grau de não-cristalinidade do filme passivo.

Assim como:

- Composição do eletrólito, potencial aplicado e temperatura do teste.

Muitas das formas de ataque localizado são freqüentemente atribuídas às heterogeneidades associadas com o sistema metal / solução, como por exemplo, corrosão sob contato (*crevice corrosion*) ou das descontinuidades em carepas de laminação (*millscale*) ou áreas colididas por fluidos a alta velocidade (*impingement attack*), enquanto a corrosão por pites ocorre em sistemas aparentemente livres de heterogeneidades, cumprindo com a condição que a solução contenha íons agressivos (9)

Muitos metais apresentam este tipo de ataque localizado, tendo como exemplos o Ferro, Níquel, Magnésio, Cobre Estanho, Cádmio, metais válvula (Titânio, Zircônio, Tântalo, Alumínio, Nióbio) assim como, ligas de aços inoxidáveis e para cada caso em particular, existirá um tipo de ânion que produzirá ataque localizado e será considerado agressivo. Dentre os íons denominados agressivos para o Titânio, o mais comum é o cloreto, de ampla distribuição na natureza, mas também são classificados como agressivos outros ânions tais como Brometos, Iodetos e Fluoretos (8).

No entanto, a corrosão sob contato ocorre na maioria das soluções eletrolíticas corrosivas, deve ser enfatizado que a corrosão por pites apenas acontece em metais que apresentem superfícies expostas e soluções com ânions denominados agressivos.

Segundo Beck (11) a corrosão por pites e a corrosão por fresta são fenômenos similares, devido à existência, em ambos os casos, de quebra do filme passivo numa célula com eletrólito de composição diferente da solução. Entretanto:

- O potencial da amostra durante o fenômeno da fresta tende ao potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) ao passo que na corrosão por pites, o fenômeno de pite acaba quando o potencial situa-se em potenciais menores que o  $E_{pite}$ .
- A densidade de corrente na fresta ( $i_{fresta}$ ) é muito baixa, correspondendo somente à zona de dissolução ativa numa curva de polarização, enquanto a densidade de corrente no pite ( $i_{pite}$ ) tem um valor maior do que  $1A.cm^{-2}$ .
- Os cátions de titânio produzidos na corrosão por fresta têm valência  $3^+$ , no entanto, no pite têm valência  $4^+$ .
- As frestas ocorrem tanto em Sulfatos, como em sais de Halogênios, mas os pites ocorrem somente em sais de Halogênios.
- A fresta ocorre a altas temperaturas, mas pites ocorrem a  $25^{\circ}C$ .
- O único aspecto em comum entre eles é tornarem a solução ácida.

As maiorias das pesquisas atuais afirmam que a adsorção de ânions agressivos é o primeiro estágio na nucleação e no crescimento dos pites, e que o conteúdo destes ânions na superfície do eletrodo aumenta quando aumenta o potencial aplicado (12, 13).

### 2.1.2 Potencial de Pite

A corrosão por pites é caracterizada por dois potenciais característicos: potencial de pite ( $E_{pite}$ ) e o potencial de repassivação ( $E_{rep}$ ). Para valores de potencial acima do  $E_{pite}$  acontece um rápido incremento da corrente ( $I$ ) devido à nucleação de pites sobre a superfície passiva. Na Tabela 1 são apresentados o  $E_{pite}$  e o  $E_{rep}$  para o titânio e a liga Titânio-6Al-4V em diferentes soluções de íons agressivos.

Alguns pesquisadores (14, 15, 16,) utilizam como método para determinar o  $E_{pite}$  métodos potenciodinâmicos, obtendo uma ampla dispersão de dados, o que é muitas vezes atribuída a uma pobre preparação da superfície. Como o  $E_{pite}$  envolve a nucleação de pites, ele é um valor dependente das condições superficiais, da composição da solução e da velocidade de varredura. Portanto, em condições potenciodinâmicas, torna-se difícil obter valores

reprodutíveis deste potencial característico (15). Embora testes feitos em soluções 1M NaBr a 25°C para titânio Cp e ligas Ti-6Al-4V indiquem que a ocorrência da nucleação de pites aconteça numa faixa ampla de potenciais (1425/1745 mV [ENH]), de forma randômica, acham-se valores praticamente fixos para  $E_{rep}$  (1170 mV [ENH]) o qual indica que este potencial é independente da preparação da amostra e dependente da composição da solução nos pites (15).

Devido à presença de uma camada de óxido muito protetor, o titânio apresenta um  $E_{píte}$  muito elevado ( $E_{píte} \gg 1V$ ) em soluções aquosas, quando é comparada com a maioria dos metais válvula. Desta forma, o potencial de corrosão de titânio ( $E_{corr}$ ) não é uma preocupação nas ligas de Titânio. Assim, em soluções de Sulfatos e Fosfatos os potenciais de pite excedem os +80V [ENH] e em presença de Cloretos, encontram-se na faixa de +5 até +10V. Por esta razão, soluções Fosfóricas ácidas e Sulfúricas diluídas (e seus sais) são eletrólitos típicos para anodizar o Titânio, gerando um crescimento de uma camada protetora de óxido e também a produção de superfícies coloridas.

Em soluções de sais de Halogênios o titânio e suas ligas exibem um  $E_{píte}$  menor (17).

Abd Rabboh e Boden (18) apresentaram uma seqüência hierárquica de valores de  $E_{píte}$  para titânio puro em soluções de íons agressivos, na seguinte ordem: Iodetos, Brometos e Cloretos, com valores de 400, 1350 e 9600mV[ECS].

### **2.1.3 Potencial de repassivação**

Existe um outro parâmetro característico dos processos de corrosão por pite, denominado, denominado potencial de repassivação. O potencial de repassivação,  $E_{rep}$  é definido como o mínimo potencial no qual o pites já nucleados podem ser mantidos (15). Este potencial pode ser determinado com ajuda de método potenciodinâmico, mudando a direção de varredura após de ter atingido a nucleação dos pites. Os valores de  $E_{rep}$  para o titânio são também muito elevados com respeito ao  $E_{corr}$  (Titânio) e isto demonstra que ligas de titânio são altamente resistentes à corrosão localizada.

#### 2.1.4 Ânions agressivos

Muitos autores têm reportado a existência de distintos ânions agressivos que geram pites sobre metais válvula (Titânio, Alumínio, Zircônio, Tântalo) (8, 11, 15, 18). Na Tabela 1 são apresentados alguns desses dados coletados da literatura. A partir desses dados Galvele (8) concluiu que em metais que formam óxidos altamente insolúveis, só os ânions de ácidos fortes são agressivos, enquanto em outros metais que formam óxidos menos estáveis (Zinco, Manganês) apenas os ânions de ácidos fracos podem produzir a quebra da passividade.

**Tabela 1 - Ânions agressivos e seus  $E_{\text{pite}}$  e  $E_{\text{rep}}$ , a 25°C para titânio Cp e a liga Ti-6Al-4V (UNS R56400)\***

Ânions	Solução	$E_{\text{rep}}$	$E_{\text{pite}}$	Referencia
Br <sup>-</sup>	1M KBr	1140	1152	19
Br <sup>-</sup>	1M NaBr	1170	1425/1745	15
Br <sup>-</sup>	4,6M BrLi		1322	20*
Cl <sup>-</sup>	0,1N KCl		9242	19
Cl <sup>-</sup>	1M NaCl	8700	10242/15242	21
Cl <sup>-</sup>	1M KCl		7442	19
Cl <sup>-</sup>	1M HCl		8942	19
Cl <sup>-</sup>	5M HCl		9242	19

#### 2.1.5 Ruptura do filme passivo

Segundo Szklarska-Smialowska (10), as propriedades físicas e químicas do filme passivo influenciam fundamentalmente a nucleação do pite, mas jogam um papel secundário no crescimento.

Casillas *et al* (22) investigaram a ruptura em filmes nativos e outros crescidos anodicamente sobre titânio utilizando SECM (Microscopia Eletroquímica de Varredura),

TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão), vídeo microscopia e voltametria. A técnica SECM foi utilizada para mostrar que a oxidação do Brometo sobre titânio ocorre em locais microscópicos da superfície (10 a 50 $\mu$ m de diâmetro e densidade de 30 cm<sup>-2</sup>) os quais estão espalhados ao acaso na superfície do óxido. O pesquisador observou que existe uma correspondência direta entre a localização dos sítios eletroativos e a corrosão por pites, indicando que a ruptura do óxido esta associada com sítios de alta condutividade elétrica. O potencial é proporcional à média da espessura do óxido, o que indica que a ruptura do óxido é determinada pela magnitude do campo elétrico dentro deste, ou pelo potencial interfacial óxido / solução. A corrosão por pites ocorre para potenciais significativamente menores em soluções de Brometos comparadas com soluções de Cloretos, sugerindo uma forte interação química entre TiO<sub>2</sub> – Brometos. O mecanismo de ruptura proposto neste trabalho está baseado no fato de que o potencial depende da dissolução química em sítios microscópicos do óxido.

Garfias-Mesias et al (23) utilizaram a mesma técnica (SECM) em soluções de Brometos e Ferrocianetos para identificar sítios ativos (precursores de corrosão por pites) sobre amostras de titânio policristalino onde é possível a oxidação dos Brometos e Ferrocianetos. Na maioria dos casos, os sítios ativos achados estiveram relacionados com partículas (inclusões contendo Si e Al), mas também foram detectadas outras regiões não associadas com partículas e eletroquimicamente ativas. Foram conduzidos ensaios de corrosão por pites em soluções de Brometos a potenciais acima de 1,5V [ESC] com análises dos produtos de corrosão oclusos dentro dos pites para confirmar que a maioria dos pites começaram em locais onde foram localizadas partículas.

Dugdale *et al* (19) utilizaram o conceito de poder polarizante para explicar o início da **corrosão por pites em titânio em soluções de Halogênios**. Este processo anódico foi explicado através de um modelo simples, cuja característica essencial é que a formação de um filme de óxido na interface metal / óxido é induzida pelo efeito eletrostático criado pelos íons adsorvidos. O grau deste efeito eletrostático é governado pela razão carga / área dos ânions adsorvidos, o qual tem sido chamado poder polarizante. Quando o valor deste poder polarizante é suficientemente alto, haverá sempre um filme passivo na interface, mas se este poder polarizante cai abaixo de um valor chamado de crítico, então, acontecerá a corrosão por pites. Desta forma, os íons Brometos, Cloretos e Iodetos mostram-se com baixo poder polarizante produzindo a quebra de óxido e, os íons, Fluoretos, Sulfatos e Fosfatos mostram alto poder polarizante, não sendo possível, então, a quebra do filme passivo.

Quando o potencial atinge um determinado valor na direção de polarização positiva, a quantidade de Brometos acumulados em um determinado local da superfície do eletrodo atinge um valor mínimo e necessário de concentração para formar núcleo de Brometos. Se o potencial aplicado está acima do potencial de nucleação de pites ( $E_{\text{pite}}$ ), os Brometos reagem com o filme de  $\text{TiO}_2$  formando  $\text{TiBr}_4$ . Estes núcleos crescem e destroem o filme passivo devido a hidrólise do  $\text{TiBr}_4$ . Shizong Huo *et al* (12) estudaram o processo de nucleação dos pites em titânio Cp em soluções de Brometos através de análises de superfície EPMA (*electron analysis micro probe*) e AES (*Auger Spectroscopy*). Os pesquisadores verificaram que antes do início de formação do pite, os íons Brometos estão adsorvidos na superfície do filme de  $\text{TiO}_2$ , formando núcleos de composição química  $\text{TiBr}_4$ . Estes núcleos atingem uma espessura menor que 3nm, quando polarizados até potenciais abaixo do  $E_{\text{pite}}$ . A concentração crítica de Brometos necessária para a nucleação de pites foi 25-35% em peso e demonstrou-se que é independente da temperatura e concentração da solução.

Segundo Petit *et al* (13) a nucleação de pites em titânio em soluções de Brometos envolve a formação de *cluster* de moléculas de  $\text{TiBr}_4$  sobre os defeitos superficiais do óxido de Titânio. O aumento de potencial ativa estes *clusters* de Brometos devido ao aumento da condução iônica. Esta ativação é obtida apenas para espessuras críticas e locais enriquecidos destes ânions. Os autores demonstraram que há concordância topográfica nos locais que apresentam *cluster* de moléculas de  $\text{TiBr}_4$ , formados a potenciais menores que o potencial de nucleação de pites ( $E = 975\text{mV[ESC]} < E_{\text{np}}$ ), e pites. Estes pites foram desenvolvidos depois da nucleação ( $E = 100\text{mV[ESC]} > E_{\text{np}}$ ). Sendo então possível assumir que os *clusters* de moléculas de  $\text{TiBr}_4$  são micropites metaestáveis inativos, os quais podem ser ativados e crescer quando  $E > E_{\text{np}}$ .

Existem diferentes modelos para explicar a ruptura de filmes passivos e nem sempre os resultados experimentais se adaptam às hipóteses conhecidas, portanto, se aceita que o fenômeno de ruptura de filmes passivos seja de difícil interpretação. Alguns destes modelos propõem que antes da nucleação há penetração de íons agressivos no filme passivo, outros sugerem que ocorre uma diminuição da espessura do filme passivo até deixar o metal exposto à solução de íons agressivos, no entanto, um outro modelo sugere a ruptura mecânica do filme passivo. Existem ainda muitos outros mecanismos de formação de pites que não estão dentre os aqui mencionados. Szklarska-Smialowska (24) apresenta um mecanismo que explica a ruptura de filmes passivos baseado na similaridade que existe entre a ruptura elétrica de isoladores e a ruptura do filme por pites. O pesquisador propõe que a nucleação de pites



ocorre por ruptura elétrica, provavelmente pelo mecanismo de tunelamento de elétrons, também chamado de efeito Zener.

### 2.1.6 Pites metastável e estável

Szklarska-Smialowska (10) reportou que a diferença entre pite estável e metaestável é que no caso dos pites metaestáveis, apenas o primeiro estágio do desenvolvimento do pite ocorre, chamando-se formação da solução agressiva, estando ausente o filme de sal.

A corrosão por pites começa com a nucleação de pites metaestáveis em locais onde ocorra quebra do filme passivo, estes poderão tornar-se estáveis. O seu tamanho é bem pequeno, eles crescem e repassivam, em poucos segundos. G.S.Frenkel *et al* (25) estudaram os transientes de corrente que resultam de eventos de pites metaestáveis em aços Inoxidáveis abaixo do potencial de pite,  $E_{\text{pite}}$ . A corrente apresenta um rápido aumento quando um pite metaestável nucleia e começa a crescer, isto acontece em poucos segundos e abaixo do  $E_{\text{np}}$ , no chamado período de incubação do pite estável. Forma-se então uma camada de produtos de corrosão dentro do pite e apenas quando essa cobertura é rompida o pite repassiva, com uma diminuição da corrente. Segundo Frenkel o pite mostrará crescimento estável apenas quando a camada de produtos de corrosão permaneça intacta durante um tempo suficiente para permitir que precipite um filme de sal na superfície.

Laycock *et al* (26) estudaram a transição entre pites metaestáveis e estáveis que ocorre em aço Inoxidável (904L) em soluções de Cloretos. Foi analisada a morfologia destes pites por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e foi proposto um modelo, onde a precipitação de um filme de sal anódico dentro do pite é fator crítico. Acima de um valor de temperatura chamado de TCP (*temperature critical pitting*), é essencial que este filme esteja presente para manter o crescimento do pite estável, mas abaixo desse valor de temperatura, o filme de sal torna-se um intermediário na passivação do óxido. Foram achados pites metaestável tanto a 2°C como a 50°C, sempre abaixo do valor da TCP, e observou-se que o seu número aumenta com o aumento da temperatura. Apesar de ter um número importante de pites metaestáveis em todos os ensaios abaixo da TCP, não foram detectados pites estáveis.

Szklarska-Smialowska (10) fez uma extensa revisão dos trabalhos realizados sobre o comportamento da passividade e corrosão por pites em Alumínio nas últimas décadas. O pesquisador concluiu que a deterioração das propriedades do filme passivo a potenciais menores que  $E_{np}$  permite a ruptura do filme passivo e produz pites metaestáveis. Quando esse filme contendo pites metaestáveis rompe, acontece a repassivação, devido à corrente no pite, necessária para manter a solução agressiva, ser muito baixa.

### 2.1.7 Crescimento

A ruptura de um filme passivo não é condição suficiente para produzir pites estáveis. De acordo com o critério desenvolvido por Galvele (27) um pite crescerá em forma estável quando o produto da densidade de corrente com a profundidade do pite ( $i \cdot x$ ) ultrapasse um valor considerado crítico. Em experimentos realizados com titânio em 6M NaCl, T.R.Beck (28) reportou que o valor de densidade de corrente limite necessária para manter o crescimento estável do pite diminui exponencialmente com a profundidade, observando que o resultado se ajusta bem ao modelo  $i \cdot x = \text{constante}$ , (onde  $i$  é a densidade de corrente, e  $x$  é a profundidade do pite) apresentado por Galvele (27).

Y.Xu *et al* (29) estudaram o papel que tem a queda de potencial (I.R) na estabilização do pite e como afeta o seu crescimento.

O modelo matemático indica que as regiões côncavas do filme passivo estão sujeitas à pressão eletrostática superior a média durante a imersão em eletrólito, sendo, portanto, sítios preferenciais para a ruptura do filme passivo e a formação de micro-pites. A composição da solução dentro do pite (contendo as particularidades de acidificação localizada e íons Cloretos) produz a queda de potencial (I.R). Esta é necessária para a estabilização e crescimento acelerado do pite, mas os autores sugerem que a acidificação localizada e a concentração de íons Cloretos não são elementos necessários durante o estágio do crescimento.

Szklarska-Smialowska (10) concluiu que o crescimento de pites está determinado por eventos que ocorrem na interface metal / solução no pite, e que as propriedades físicas e químicas do filme passivo têm influência na formação do pite, tendo uma importância

secundária durante o crescimento. Para manter um crescimento estável são necessárias altas concentrações de íons agressivos dentro do pite e um alto pH para produzir condições agressivas no interior do pite e obstruir a repassivação. O autor sugere que durante os estágios iniciais o crescimento do pite estável é desenvolvido sob controle ôhmico, como resultado da presença de bolhas de gás hidrogênio e de um filme de sal de alta resistência. Depois de um certo tempo, a tendência do pite é crescer sob controle por difusão. A presença do filme de sal regula o transporte de íons através dos produtos de corrosão oclusos, limitando a solução dentro do pite assim como a repassivação do pite.

### **2.1.8 Morfologia das bordas**

O crescimento de pites e a morfologia pode ser explicada com ajuda de um modelo semi-quantitativo baseado em gradientes de concentração e transição passivo-ativo.

Ernst *et al* (30) estudaram o crescimento de pites em aço Inoxidável 304 sob diferentes condições de potencial e temperatura. A pesquisa demonstrou que o crescimento do pite em profundidade segue uma lei parabólica com o tempo e é independente do potencial, tanto que, o crescimento lateral é linear com respeito ao tempo e depende do potencial. O crescimento lateral é fundamentalmente uma seqüência de eventos de *undermining*, assemelhando-se ao crescimento de pites metaestáveis.

Yahalom *et al* (31) observaram que a presença de filmes finos que recobrem pites formados em aço Austeníticos 304 em soluções de NaCl ou NaBr. As observações indicam que os filmes que recobrem as cavidades formadas pelo processo de corrosão por pites foram originalmente filmes passivos.

### **2.1.9 Efeito da concentração de Brometos sobre o potencial de pite**

Observa-se usualmente que o  $E_{np}$  de um metal diminui quando a concentração do íon agressivo aumenta.

Segundo Beck (11) apresenta-se uma relação linear entre a densidade de corrente aplicada e a concentração de íons Brometos, para concentrações de 0,06M até 4M e uma declividade de 0,27, quando é aplicado um potencial de +1400mV [ECS] sobre titânio puro. Para valores de concentrações menores que 0,02M não foram achados pites. O  $E_{np}$  em estado estacionário diminui quando aumenta a concentração de íons Brometos, achando-se uma relação linear com a declividade de -110mV [ECS] por década de concentração.

Guiñon *et al* (20) informaram que a corrente de corrosão aumenta quando aumenta a concentração de íons Brometos seguindo uma lei parabólica para aço Temperado (UNS G41350), seguindo uma relação linear no caso de aço Inoxidável Austeníticos (UNS S31603) e seguindo uma relação constante para liga de titânio Ti-6Al-4V (UNS R56400) em soluções de Brometos,

Define-se como concentração mínima de íons agressivos aquela que não afeta a curva de polarização do metal em solução ácida (19).

### **2.1.10 Efeitos da temperatura sobre a corrosão por pite**

A temperatura inevitavelmente acentua a probabilidade de corrosão por pites em uma grande variedade de metais.

Em 1967 Hoar e Jacob (32) estudaram a cinética da ruptura de filmes passivos formados em aços Inoxidáveis Austeníticos (18%Cr-8%Ni) em soluções de Cloretos e Brometos e observaram a forte dependência que existe entre a velocidade de ruptura do filme em relação à concentração de íons Halogênios, ao potencial anódico e à temperatura. Também definiram o conceito de velocidade de nucleação de pites como o recíproco do tempo de mínimo para calcular a energia de ativação do processo de nucleação, reportando um valor de 60kcal/mol. Para o aço Temperado (UNS G41350), o aço Inoxidável Austenítico (UNS S31603) e para a liga de titânio Ti-6Al-4V (UNS R56400) em soluções de Brometos, Guiñon *et al* (20) informaram 0,4674Kcal/mol, 11,924Kcal/mol e 11,32Kcal/mol, respectivamente, sendo que no caso de titânio puro em 0,6M KBr, Beck (33) reportou 12,2Kcal/mol (para um potencial aplicado de 1200mV [ESC] e 10Kcal/mol (para um potencial aplicado de 1600mV [ESC]).

Beck (11) avaliou  $E_{\text{pite}}$  em soluções de Brometos, Cloretos e Iodetos em função da temperatura. Os resultados para titânio Cp mostram que  $E_{\text{pite}}$  em soluções de Cloretos diminui drasticamente quando a temperatura aumenta, tendendo assintoticamente com a elevação da temperatura a um valor de 1V[ECS], em 200°C. O  $E_{\text{pite}}$  para o Brometo é constante (0,9V[ECS],) entre 25°C e 180°C, mas sofre um rápido aumento (1,8V[ECS],) abaixo de 25°C. Comportamentos mais complexos apresentam as soluções de Iodetos nas quais o  $E_{\text{pite}}$  aumenta de 1V (a 0°C) até 2V[ECS], (30°C) . Para maiores temperaturas não ocorre a nucleação de pites.

Em outro trabalho, Beck (33) estudou o comportamento da corrosão por pites em lâminas de titânio em soluções de Brometos, Cloretos e Iodetos em condições potencioestáticas. Foi achado que o crescimento dos pites para temperaturas abaixo dos 15°C, e a temperaturas acima de 25°C, o  $E_{\text{pite}}$  apresenta valores constantes de 900mV[ESC] até temperaturas superiores a 100°C.

Casillas *et al* (22) estudaram brevemente a dependência da temperatura com respeito ao  $E_{\text{pite}}$  sobre titânio passivado por filmes nativos em soluções de 1M KBr + 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 1,5, por meio de voltametrias a 0°C e 22°C. Encontrou em concordância com Beck (33) que o começo da corrosão por pites é deslocada para valores mais positivos (com valores de 2±1V[ECS]), na medida que diminui a temperatura, sugerindo que o processo de pite é termicamente ativado.

Já no caso de aços Inoxidáveis, o  $E_{\text{pite}}$  também diminui com o aumento da temperatura.

Guo *et al* (34) utilizando a técnica de polarização eletroquímica, avaliaram a resistência de aços Inoxidáveis em soluções de Brometos a temperaturas elevadas, comparando com soluções de Cloretos, tendo observado o comportamento das inclusões neste material. Segundo Guo, o aumento da temperatura provoca uma drástica queda na resistência à corrosão por pites, mesmo a baixas concentrações de Brometos.

Ernst e Newman (30) estudaram o efeito da temperatura sobre crescimento de pites em aços Inoxidáveis 304 em soluções de cloretos. A largura do pite cresce linearmente com o tempo através de um processo repetitivo de *undermining* da superfície, sem controle por difusão e a profundidade aumenta linearmente com a raiz quadrada do tempo implicando que é um processo controlado por difusão de cátions metálicos, e com um filme de sal sendo precipitado no fundo.

Tem sido sugerido um outro parâmetro para avaliar a resistência à corrosão por pites, o qual é definido como temperatura crítica de pite (TCP). O ensaio que determina esse valor consiste em aplicar um potencial anódico, a temperatura ambiente, a um material de interesse imerso numa solução com íons agressivos. A temperatura é aumentada lentamente e é registrada a resposta da corrente. Quando ocorre um aumento significativo da corrente, tem-se o começo da corrosão por pites e esse será o valor da TCP do material escolhido.

Brigham et al (35) introduziram a temperatura como critério para avaliar a resistência à corrosão por pites em aços Inoxidáveis Austeníticos ligados com Molibdênio em soluções de Cloretos. O pesquisador observou que a dependência entre a temperatura e o potencial é desprezível, o qual sugere que existe um valor de temperatura crítico abaixo do qual o aço Inoxidável Austenítico não sofre corrosão por pites e não interessa o potencial aplicado nem o tempo. A partir destas pesquisas surge o conceito de temperatura crítica de pite (TCP), a qual pode ser definida como a temperatura abaixo da qual apenas há pites metaestáveis os que nunca se tornaram estáveis a temperaturas menores que TCP. O conceito pode ser utilizado como critério para determinar o início do crescimento de pites estáveis.

Tendo em conta as condições críticas para a precipitação de uma camada de sal no interior do pite, Laycock *et al* (26) definiram a TCP como a temperatura abaixo da qual a precipitação do sal dentro do pite estabiliza o processo de dissolução anódico e provoca a formação de um óxido anódico, portanto, passivação. Esta explicação não tem em conta a geometria dos pites.

Neville *et al* (36) utilizaram métodos eletroquímicos para estudar o efeito que produz o aumento de temperatura entre 20 e 100°C sobre a ação da corrosão em titânio e suas ligas em três diferentes soluções: a) HCl pH 4, b) HCl + 500ppm NaCl pH 4, e c) HCl pH 2. Observou-se corrosão por pites como a principal forma de corrosão e definiu-se a TCP para todos os materiais. A observação dos transientes passivos de corrente antes de alcançar a TCP de cada material indicam que ocorrem eventos de corrosão os quais são independentes do material e da solução. Além disso, o valor de TCP para o titânio Cp em todos os meios aumenta quando o pH diminui e a morfologia dos pites torna-se mais irregular.

### 2.1.11 Efeito do pH

Piccinini (37) reproduziu experimentalmente a condição existente na ponta de uma fissura formada em titânio puro e suas ligas, deixando-a exposta em um meio agressivo. O trabalho verifica que a ausência de oxigênio é a condição necessária para aumentar a acidez na ponta de uma fissura, portanto, aumento do pH. O caminho a percorrer desde a ponta da fissura até a boca do pite pelos produtos de corrosão é longo e estreito, portanto as condições de transporte ficam restritas. Tais fissuras formam uma célula de corrosão oclusa.

Szklarska-Smialowska (10) determinou que para um crescimento estável do pite em alumínio é necessária uma alta concentração de íons agressivos e baixo pH.

Beck (11) encontrou duas relações lineares existentes. A primeira relação entre  $E_{\text{pite}}$  e o logaritmo da concentração de Brometos, em soluções de KBr e HBr, tendo uma declividade de  $-110\text{mV/década}$  de concentração. A segunda relação é entre a corrente (I) no pite pelo logaritmo da concentração de Brometo, achando uma declividade de 0,25 para um E aplicado =  $+1,4\text{V[ECS]}$ . Esta densidade de corrente (i) parece aumentar em forma linear a partir de um valor de concentração de 0,002M de Brometo.

O objetivo do trabalho realizado por Guiñon *et al* (20) foi estudar a corrosão entre distintos aços comerciais e a liga de titânio Ti-6Al-4V (UNS R56400) em soluções de LiBr, utilizando medidas eletroquímicas, sendo considerados os seguintes parâmetros: concentração, pH e temperatura. Em soluções ácidas ( $0,4 < \text{pH} < 2,1$ ) a velocidade de corrosão, tanto para os aços comerciais quanto para a liga de Titânio, depende fortemente do pH. O  $E_{\text{corr}}$  é deslocado para valores de potencial mais ativos (negativos) com o incremento do pH, proporcionando o menor valor para a amostra de Titânio: 25mV de  $E_{\text{corr}}$  por unidade de pH. Este resultado é devido ao fato que nesta faixa de pH a reação catódica é a evolução de Hidrogênio. Em soluções com valores intermediários ( $5 < \text{pH} < 9$ ), a corrosão é independente do pH e a redução de  $\text{H}^+$  não é a reação mais importante. Finalmente para valores de  $\text{pH} > 9$  a densidade da corrosão diminui devido à formação de camadas passivas.

### 2.1.12 Efeitos da velocidade de varredura de potencial

Beck (11) estudou o efeito de rápidas varreduras de potencial e corrente (I) usando amostras de titânio Cp. Ele encontrou para velocidades maiores do que 50mV/s na direção positiva de potencial, corrente (I) constante, enquanto a velocidades de varredura menores a corrente (I) aumenta com o incremento do potencial (E). Isto indica que a velocidade de formação dos pites é limitada pelo transporte de massa, mas a densidade de corrente (i) ou as áreas com pites, podem ser aumentadas com menores velocidades de varreduras. A corrente diminui com varreduras de potencial na direção negativa comportando-se como se a corrente fosse determinada pela resistência ôhmica. Uma explicação dada por Beck é que as áreas com pites são lentas para se expandir, mas são rápidas para se contrair.

Shibata e Takeyama (14) realizaram estudos sobre o  $E_{\text{pite}}$ , baseados na teoria Estocástica, a qual foi desenvolvida previamente para estudar o comportamento da fratura em materiais sólidos causada pela aplicação de tensões. Os testes provaram que  $E_{\text{pite}}$  aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Esta conclusão indica que não podem ser utilizados métodos de varredura de potencial para determinar a resistência à corrosão por pite para certo material.



## 3 ANODIZAÇÃO DO TITÂNIO

### 3.1.1 Introdução

A anodização de implantes de titânio e suas ligas é um processo eletroquímico de aumento da espessura de óxidos. Esta camada de óxidos é formada principalmente por  $TiO_x$  ( $x < 1$ ) /  $TiO_2$  amorfa e morfologicamente homogênea, com uma excelente resistência à corrosão o que poderia ser uma explicação para a boa biocompatibilidade dos implantes de titânio (38, 39, 40, 41, 42). Durante a anodização de titânio é observado um aumento da resistência elétrica devido à formação de um óxido barreira de características isolantes (43). Para estudar o crescimento de óxidos anódicos é necessário contar com um sistema de três fases: um eletrodo metálico, o óxido em crescimento sobre o eletrodo e um meio eletrolítico. Este meio deve ser de alta condutividade, para assim poder formar um plano equipotencial que garanta uma queda de potencial bem definida através do óxido!!!. Este meio deve também fornecer átomos de oxigênio ou íons para permitir um crescimento contínuo do filme.

A anodização pode ser realizada em uma grande variedade de eletrólitos, os mais comumente usados são: ácido sulfúrico diluído, ácido fosfórico e seus sais. O anodizado nestes eletrólitos evita risco de corrosão por pites, já que o  $E_{p\text{ite}}$  está na faixa de +80 a 100V [Ag/AgCl]. Como o aumento da espessura da camada durante o processo de anodização depende da voltagem aplicada, podem ser obtidas diferentes propriedades do óxido, modificando as variáveis do processo (17).

Durante a anodização de metais válvula (tais como Alumínio, Zircônio, Titânio, Háfênio, Nióbio, Tântalo) em condições potencioestáticas, o crescimento de óxidos anódicos diminui com o tempo devido a um aumento da espessura do filme, concomitantemente com diminuição da intensidade de campo elétrico através do óxido (44). O aumento da espessura é controlada pela relação entre a queda de potencial ( $\Delta U$ ) através do óxido e a intensidade do campo elétrico ( $\bar{E}$ ).

Uma grande variedade de pré-tratamentos superficiais sobre o titânio Cp e suas ligas foram desenvolvidas nos últimos anos e tem sido utilizada uma ampla variedade de técnicas analíticas para se conseguir informações químicas e topográficas com o objetivo de descobrir

problemas de adesão, visando como resultado final, o aumento da durabilidade do titânio e suas ligas (40).

Na atualidade o processo de anodizado do Ti é simples e econômico (45), utilizando reagentes comuns, pode ser realizados a temperatura ambiente e produzir uma camada de óxido estável entre 3-5 minutos.

Segundo Y.T.Sul (39) a oxidação anódica resulta em aumento da espessura do filme, a qual possibilitaria uma melhora da biocompatibilidade dos implantes anodizados.

### 3.1.2 Teorias sobre oxidação anódica

Têm sido realizados inúmeros esforços durante os últimos 60 anos para achar uma teoria que interprete na sua totalidade a formação de óxidos anódicos do tipo barreira. O modelo de alto campo tem sido a mais conveniente das teorias. Descreve a formação de filmes não porosos e parece ser aplicável a muitos eletrodos metálicos, especialmente a filmes finos (<30 nm) formados sobre metais válvula. Mas, hoje em dia, não existe uma aceitação generalizada desta teoria.

As primeiras teorias sobre a anodização de titânio foram interpretadas com base no modelo de e Cabrera e Mott (46). Eles propuseram um modelo de crescimento de óxido em atmosfera de oxigênio ou em eletrólitos que indica que há difusão de cátions do metal até a interface óxido / solução devido a um mecanismo de saltos, auxiliados por um campo ativado termicamente. Para baixas intensidades de campo, a densidade de corrente é proporcional ao potencial (há comportamento ôhmico quando a espessura do óxido é constante) enquanto que, para altas intensidades de campo, é válida a expressão:

$$i = i_0 \cdot \exp(\beta \cdot \bar{E})$$

Onde:  $i$  = corrente de formação do óxido.

$i_0, \beta$  = coeficientes que dependem do material.

$\bar{E}$  = intensidade de campo elétrico, dentro do óxido.

Nestas condições, os íons se movem apenas em uma direção, portanto a interface metal / óxido não pode estar em equilíbrio, já que o equilíbrio necessita de um intercâmbio contínuo de íons. Concluindo-se, portanto, que cada íon que escapa da interface metal / óxido e migra através do óxido e forma uma camada adicional na interface óxido / eletrólito. O passo determinante neste modelo é o escape de cátions desde o metal.

Já nos anos seguintes, em um estudo feito por Smeltzer *et al* (47) propôs um modelo para a oxidação de Titânio, Zircônio e Háfnio, baseado no conceito de difusão de ânions através de caminhos de baixa resistência, tais como limites de grãos, discordâncias, concomitantemente com caminhos de alta resistência, como ser difusão via intersticial.

Gleaves *et al* (48) interpretaram a anodização de Ti Cp em termos do modelo de Smeltzer.

Lohrengel (44) realizou uma extensa revisão sobre o modelo de alto campo que está presente na formação de filmes anódicos sobre Alumínio e outros metais válvula. As propriedades elétricas e cinéticas de formação de óxidos anódicos barreira sobre Alumínio, Háfnio, Nióbio, Tântalo, titânio e Zircônio dependem da migração de íons, a qual é controlada através da intensidade do alto campo, a qual apresenta valores de até  $10^7 \text{ V.cm}^{-1}$ .

Atualmente são aceitos pela comunidade científica as seguintes afirmações:

- A intensidade de campo elétrico é muito alta (maior que  $1 \text{ MV.cm}^{-1}$ ) durante o crescimento do filme.
- O passo determinante está localizado dentro do óxido.
- Cátions e ânions são móveis, o número de transporte é aproximadamente 0,5 para as altas intensidades de campo, conclui-se então que, o óxido cresce nas duas interfaces.
- A estrutura reticular de cátions e ânions é preservada durante o crescimento do óxido.
- A queda de potencial nas interfaces metal / óxido e óxido / eletrólito é quase independente da densidade de corrente.

### 3.1.3 Estrutura e composição dos óxidos anódicos

A estrutura e a estequiometria de filmes anódicos formados sobre o titânio por anodização dependem das condições de formação. Têm-se encontrado discrepâncias nas estruturas dos filmes passivos formados durante a anodização. Alguns estudos indicam que o filme passivo formado por anodização é amorfo (49, 38, 39), no entanto, outros concluem que o filme anódico é uma mistura cristalina de Anatásio e Rutilo com espécies incorporadas do eletrólito. Análises de espectroscopia Raman de óxidos de titânio para diferentes potenciais e em soluções neutras de Fosfatos e soluções ácidas de Sulfatos revelam que os óxidos anódicos estão fundamentalmente compostos por Anatásio e a natureza do óxido muda de amorfo para cristalina assim que o potencial aplicado ultrapassa certo valor (50).

Delplancke *et al* (51) correlacionaram resultados eletroquímicos, obtidos durante a anodização de titânio em modo galvanostáticos e galvano-potenciostáticos em 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entre 25°C e 75°C, com a estrutura e a composição de filmes anódicos. Foi observado através de SEM e TEM estruturas cristalinas de Anatásio e Rutilo com espécies iônicas incorporadas.

A presença de grandes quantidades de íons incorporados no filme anódico durante a anodização pode produzir alterações estruturais no óxido. Lausmaa *et al* (52) examinaram a composição química de filmes anódicos formados sobre titânio puro e a liga Ti-6V-4Al durante o eletropolimento e a oxidação anódica. Para tal finalidade, utilizou diversas técnicas de análises de superfícies tais como XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), AES (*Auger Electron spectroscopy*), RBS (*Rutherford back scattering*), NRA (*Nuclear reactions analysis*). Algumas destas técnicas (XPS e AES) mostraram que o óxido formado é TiO<sub>2</sub> e a composição química do óxido pode ser modificado por adsorção e/ou incorporação de espécies iônicas, quando são utilizados H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólitos.

Lu *et al* (53) examinaram a influência da densidade de corrente (*i*) e a incorporação de espécies do eletrólito durante a anodização do Tântalo em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a temperaturas de 20°C - 85°C. Foram identificadas duas camadas formadas durante a anodização: (a) uma próxima ao substrato de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro e (b) outra mais externa com PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> incorporados. Seus resultados mostram que a quantidade de titânio e a profundidade das espécies incorporadas aumentam com a corrente e a diminuição da temperatura, paralelamente com um incremento de campo eletrostático.

Ferdjani *et al* (54) estudaram a cinética de oxidação e a incorporação de ânions como função dos parâmetros eletroquímicos durante a anodização do titânio em  $H_3PO_4$ . A cinética de oxidação abandona o comportamento linear quando é ultrapassada a voltagem de ruptura (*disruptive breakdown*) aos 125V e o percentual de Fósforo incorporado aumenta com a concentração do eletrólito. A incorporação de Fósforo no óxido apresenta comportamento similar ao oxigênio para todas as concentrações estudadas inclusive quando não há voltagens aplicadas. Desta maneira, o Fósforo poderia se apresentar como ânions oxigenados  $P_xO_y^{n-}$  mais que como Fósforo atômico. O filme formado durante a anodização do titânio em  $H_3PO_4$  é composto de uma mistura de óxidos de Titânio, Fosfatos e fosfetos de Titânio. Portanto, a anodização permite dopar o óxido visando incrementar a suas propriedades protetoras contra a corrosão.

Xiaolong Zhu *et al* (41) desenvolveram um novo eletrólito para lograr a formação de óxidos anódicos que tenham Cálcio e Fósforo. O propósito é modificar a superfície, com o objetivo de obter-se uma maior resposta biológica, para tanto, consegue-se filmes anódicos altamente porosos e cristalinos com um alto conteúdo de Cálcio e Fósforo, utilizando como eletrólito Glicero-fosfato de Cálcio - Acetato de Cálcio.

Segundo Young-Taeg Sul *et al*(39) o comportamento do filme anódico durante o crescimento depende dos parâmetros eletroquímicos assim como dos eletrólitos utilizados. Estes pesquisadores realizaram um estudo detalhado para interpretar o comportamento que apresentam os óxidos sobre Ti Cp durante o crescimento eletroquímico em eletrólitos ácidos e alcalinos (ácido Sulfúrico, ácido acético, ácido fosfórico, hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio). O objetivo do trabalho de Young-Taeg Sul (27) foi caracterizar a conduta durante o crescimento de filmes anódicos, em modo galvanostáticos e conseguir uma melhor interpretação do fenômeno do crescimento eletroquímico do óxido. Como resultados, obtiveram que a velocidade de formação do óxido é maior em eletrólitos ácidos quando comparada com eletrólitos alcalinos, o qual é devido à velocidade de formação do óxido, em eletrólitos ácidos, excede amplamente a velocidade de dissolução. Também, foi achado que as cores de interferência dos óxidos anódicos crescidos sobre titânio, são úteis para identificar a espessura.

### 3.1.4 Anodização de titânio até centelha mento

Na procura de novas formas de fabricar filmes protetores, resistentes ao desgaste, com estabilidade química e biocompatíveis, têm sido desenvolvidas novas técnicas de deposição. O centelhamento que ocorre durante a anodização de metais válvula é uma das formas de produzir óxidos porosos

Para cada eletrólito utilizado durante o processo de anodização, existe uma voltagem máxima que limita o crescimento normal do óxido. Se o potencial de formação do óxido supera um determinado valor, acontece um fenômeno conhecido como ruptura do dielétrico (*electrical breakdown*) e é observado o centelhamento em toda a superfície do eletrodo.

Define-se o fenômeno de centelhamento como a ruptura do óxido durante a sua formação, quando este é submetido a gradientes de potencial extremamente altos. Esta ruptura, identificada por emissão de luz e som no local específico da quebra do filme, está relacionada com a falta de homogeneidade no filme, tal como, presença de fissuras e poros (55) ou pela injeção de elétrons de centros de impurezas até as bandas de condução e avalanche de elétrons (56,57). O resultado deste processo é um filme que incorpora elementos do eletrólito e transforma-se em cristalino pela fusão (58.)

Ikonopisov (59) desenvolveu uma teoria para explicar o fenômeno de centelhamento, que acontece durante a formação de filmes barreira sobre metais válvula. O crescimento do filme barreira ocorre até que o potencial do eletrodo atinge o nível de *breakdown* ( $E_B$ ), também chamado de potencial de centelhamento ( $E_B$ ) de onde acaba o crescimento normal do filme. Depois disto, ocorre centelhamento em toda a superfície do óxido de forma contínua. O potencial de centelhamento  $E_B$  depende do metal anodizado, composição e resistividade do eletrólito. Outros fatores, tais como densidade de corrente, topografia da superfície e história da formação do filme, não afetam  $E_B$ . Ikonopisov demonstrou através do modelo de ruptura, que o centelhamento é produzido por uma avalanche de elétrons provenientes do eletrólito em toda a extensão do filme.

Albella *et al* (60) afirmaram que as propriedades de ruptura do óxido são controladas na interface eletrólito / óxido pela habilidade das espécies componentes do eletrólito de se incorporarem no óxido durante a anodização.

Climent *et al* (61) estudaram o processo de ruptura dielétrica em filmes anódicos de  $\text{TiO}_2$  com eletrólitos aquosos e não-aquosos. Os resultados mostraram que o processo de ruptura do dielétrico é causado pela avalanche de elétrons que se desenvolve na fase de centelhamento com um aumento anormal da espessura do filme para voltagens maiores que 150V. Na região onde ocorreu o centelhamento o Anatásio é transformado em Rutilo, tornando-se a fase predominante em voltagens de aproximadamente 150V. A solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4(0,4\%) + \text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}(20\%)$  em glicol de etileno apresentou-se como a mais promissora para obter estruturas estáveis de  $\text{TiO}_2$  com voltagens de anodização até 100V, já que depois disso começam a surgir regiões cristalinas que degradam as propriedades elétricas.

Delplancke *et al* (51) relacionaram resultados eletroquímicos com estrutura e composição de filmes formados por anodização galvanostática de titânio Cp em  $\text{SO}_2\text{H}_4$ ,  $1,05 \pm 0,05\text{M}$ . Seus resultados indicam que: (a) para distintas temperaturas de eletrólitos, deve se atingir um valor crítico de  $i$  para que ocorra centelhamento, (b) só é possível obter uma estrutura porosa através do fenômeno de centelhamento e (c) íons incorporados no óxido durante ao anodização teriam correlação direta com a ruptura.

Shimizu *et al* (62) observou que o mecanismo de ruptura do dielétrico durante a anodização de Alumínio em soluções de boratos é de natureza térmica e que o início poderia ser induzido por aquecimento localizado em fissuras e poderia incluir também avalanche de elétrons.

Para explicar a ruptura de filmes de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Montero *et al* (56) apresentaram uma interpretação diferente do modelo de avalanche proposto por Ikonopisov (59). O estudo revelou que os elétrons que produzem a avalanche, provêm das espécies incorporadas no óxido durante a anodização.

Schreckenbach *et al* (58) caracterizaram os óxidos formados por centelhamento sobre titânio para aplicações biomédicas. Estas camadas foram preparadas através da técnica de deposição anódica por centelhamento em soluções aquosas de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . O estado tipo plasma produz gases, particularmente  $\text{O}_2$  e vapor os quais seriam os responsáveis pelos microporos. Estes óxidos são amorfos.

Ferdjani *et al* (54) estudaram a anodização de titânio Cp em soluções de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para distintas concentrações. Estes pesquisadores propuseram um mecanismo de crescimento do óxido através da análise de reações nucleares (NRA) de oxigênio e Fósforo. Estas camadas

estão formadas por uma mistura de óxidos de Titânio, Fosfatos e fosfatos de Titânio, portanto, a anodização nestas condições permite dopar o óxido e aumentar a suas propriedades protetoras. A mesma técnica foi utilizada por Schreckenbach *et al* (63) na preparação de óxidos de SrHfO<sub>3</sub> obtendo-se uma camada barreira, densa e sem poros, de 100nm de espessura.

Bensandon *et al* (64) obtiveram ZrO utilizando o fenômeno de centelhamento. Este óxido foi preparado eletroquimicamente por oxidação anódica sobre Zr metálico em soluções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> misturado com Na<sub>2</sub>[Ca (EDTA)]. Durante a anodização são incorporadas grandes quantidades de dopantes no óxido, produzindo um óxido cristalino de estrutura monoclinica. Durante a anodização do Tântalo em soluções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%), aplicando-se uma densidade de corrente de 1 mA.cm<sup>-2</sup>, formam-se duas camadas: uma camada pura, próxima ao substrato de composição Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e uma externa dopada com (PO<sub>4</sub>)<sup>-3</sup> constituindo 70% da espessura do filme. Este comportamento contrasta com filmes dopados com (SO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup>, formados durante anodização em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%). A incorporação destes dopantes aumenta a resistividade do filme e reduz a constante dielétrica (65).

### 3.1.5 Selagem

A selagem consiste na hidratação do óxido de Titânio, causando um aumento do volume e do grau de proteção. Esta forma de proteção consiste em aquecer a amostra em água destilada por um período de 18 horas a 60°C, o qual causa um aumento da cristalinidade e densidade de óxido. (66)

Durante o processo de selagem é observado que pequenas bolhas de ar escapam dos poros devido ao aumento de volume da camada de óxido. Isto indica que grande parte do óxido tem sido protegida do contato com o eletrólito através de bolhas de ar retidas dentro dos poros, sendo, portanto, que a camada de óxido criada dentro desses poros é mais fina e mais fácil de romper pelo aumento de volume do óxido.



### 3.1.6 Medidas de capacitância

Um dos maiores interesse que há na atualidade pelos eletrodos semicondutores é devido às propriedades foto eletroquímicas que apresenta a interface semicondutora / eletrólito, quando esta é exposta à radiação eletromagnética (75).

Nos recentes anos tem sido aplicada uma ampla variedade de técnicas experimentais para estudar as propriedades eletrônicas de filmes finos (44, 43). Os filmes passivos formados sobre titânio em distintos meios, apresentam comportamento de um semicondutor tipo n, com densidade de doadores da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mas este valor depende do modo de preparação do óxido (38). Também a constante dielétrica apresenta marcadas diferenças de acordo com a literatura. Segundo Ma, McAleer, Mollers, Weber, e Cantron *Apud* Metikos-Hukovic et al (67) o valor da constante dielétrica pode ter valores na faixa de 7 até 1000, o qual indica que este parâmetro depende das condições experimentais. As diferenças que existem entre as propriedades de um semicondutor e um eletrodo metálico, portanto, podem ser explicadas examinando as estruturas eletrônicas destes materiais.

Para caracterizar a interface semicondutor-eletrolito destes filmes passivos, podem ser utilizados distintos métodos, através dos quais se obtêm os parâmetros característicos: potencial de banda plana,  $E_{bp}$  e densidade de doadores,  $N_D$ . Para obter estes parâmetros, utilizam-se vários métodos. O método mais simples consiste em medir o potencial a circuito aberto (chamado de foto-potencial) de uma célula eletroquímica sob a influência de radiação, de intensidade variável. Para este sistema sob equilíbrio, o foto-potencial será a mudança do nível de Fermi devido à promoção de elétrons à banda de condução, portanto, atingira seu máximo valor no potencial de banda plana.

Existe outro método mais completo que envolve medidas de capacitância aparente como função do potencial, sob condições de esgotamento, baseado na relação de Mott-Schottky<sup>(75)</sup>,

$$1/C_{CE}^2 = [1,41.10^{20} / \epsilon.N_D][-\Delta\phi - 0,0257]$$

Sendo:

$$C_{CE} = \text{capacitância da região do espaço carregada} / \text{cm}^{-4}. \mu\text{F}^{-2}.$$

$\epsilon$  = constante dielétrica do filme

$N_D$  = densidade de doadores /  $\text{cm}^{-3}$

$\Delta\phi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{banda plana}}$

Os requisitos do modelo de Mott-Schottky estão baseados em dois supostos: a) existem duas capacitâncias na interface, uma da região de carga espacial (*space charge region*), e outra é a capacitância da dupla camada, mas a capacitância total calculada é apenas a capacitância da região de carga espacial, e b) o circuito equivalente utilizado por este modelo é uma combinação de um resistor e uma capacitância em série.

Às vezes, os parâmetros  $E_{bp}$ , e  $N_D$  calculados a partir dos gráficos de Mott-Schottky podem apresentar uma grande dispersão de valores. Isto pode ser o resultado de não ter tido em conta a dupla camada de Helmholtz, ou às heterogeneidades do filme, ou os estados superficiais (75). Mas também, essa dispersão pode ser o resultado da utilização de um circuito equivalente muito simplificado.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira etapa deste trabalho consistiu na preparação das amostras para o estudo da corrosão por pites. A partir disso, as mesmas foram utilizadas em ensaios potencio dinâmicos em solução de Brometo de Sódio (NaBr) a temperatura ambiente e em ensaios potenciostáticos, a diferentes temperaturas.

A segunda etapa do trabalho consistiu na preparação de amostras para anodização em solução de ácido fosfórico, a temperatura ambiente. Algumas destas amostras anodizadas foram submetidas ao processo de selagem em água quente e outras submetidas à selagem por deposição química de Fosfatos de cálcio. Com estas amostras foram feitas diversas análises de morfologia e seção transversal do filme de óxido por MEV, análise por espectroscopia Raman, Difração de Raios-x (DRX) e caracterização da interface óxido / eletrólito através de medidas de capacitância aparente em função do potencial (Mott-Schottky). A faixa de potenciais utilizada nas medidas de Mott-Schottky foi desde 1,5V até -0,1V(ENH) e as amostras testados foram as resultantes dos testes de anodizado em ácido fosfórico 1M, nas condições de leve e forte centelhamento e estas amostras não foram seladas.

### 4.1 Material

Utilizaram-se corpos de prova de titânio, Ti Cp, ASTM F67 grau 2, UNS R50400, com uma espessura de 0,7mm. Na tabela 2 mostra-se a composição química deste material, conforme o fornecedor. Não foram feitas análises adicionais para comprovar estes dados.

**Tabela 2 - Composição química de Ti Cp Análise química (% em peso)**

C	O	H	N	Fe	Ti
0,10	0,25	0,015	0,03	0,3	resto

Todos os reagentes utilizados para a elaboração das diversas soluções são grau PA.

## **4.2 Preparação das amostras**

As amostras de titânio foram cortadas em placas quadradas com dimensões 11 x 11 x 0,7mm a partir da chapa de Ti Cp F67. Estas amostras foram lixadas mecanicamente com lixas de SiC, desde #400 até #4000, depois polidas com pasta de diamante (1 $\mu$ m), lavadas com água destilada e álcool etílico e finalmente secas com ar frio. O lixamento foi feito de forma de produzir a mesma quantidade de deformação, procurando-se passar a lixa o mesmo número de vezes. As amostras foram furadas em uma das extremidades onde o contato elétrico foi feito com um fio de cobre, sendo devidamente isolado com laca cetônica isolante.

Após isto, algumas destas amostras foram submetidas a um tratamento térmico de recozimento em alto vácuo ( $p=10^{-5}$  Torr) em temperatura de 760 °C por 6 minutos com aquecimento e resfriamento no forno. A finalidade deste tratamento térmico foi eliminar a deformação plástica acumulada pelo processo de polimento mecânico.

O equipamento utilizado para realizar o tratamento de recozimento foi um forno CARBOLITE (Tipo CTF 12/75/700) que tem acoplado uma bomba de alto vácuo ALCATÉL.

### **4.2.1 Preparação das amostras para anodização**

Nos testes de anodização algumas das amostras foram cortadas em formato circular e acopladas a um suporte de teflon, deixando uma área exposta de 0,5 cm<sup>2</sup>. Outras amostras foram cortadas em formato retangular, de dimensões 25 x 10 x 3,6 mm deixando uma área exposta de 1 cm<sup>2</sup>. O contato elétrico foi feito através de um arame rosqueado a umas das extremidades das amostras. Após isto, foram mascaradas com laca cetônica.

#### 4.2.2 Eletropolimento

As amostras foram cortadas em formato retangular com dimensões aproximadas de 25 x 10 x 3,6 mm da chapa de Ti Cp F67. Estas amostras foram lixadas mecanicamente com lixas de CSi, desde #400 até #4000, depois polidas com pasta de diamante (1 $\mu$ m), lavadas com água destilada e álcool etílico e finalmente secas com ar frio. O contato elétrico foi feito através de um arame rosqueado a umas das extremidades das amostras. Após isto, foram mascaradas com laca cetônica, deixando uma área exposta de 1 cm<sup>2</sup>.

Usou-se uma fonte KONSTANTER SLP 120 /80 e foi aplicado uma densidade de corrente de 0,85 mA.cm<sup>-2</sup> e um potencial de 24 V durante 1-2 minutos. Usou-se um cátodo de Ti Cp F67, de área 27,17cm<sup>2</sup>. A solução utilizada foi uma mistura de 60ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (95-98% em peso), 30ml de HF(45-55% em peso), 10ml de glicerina (68). Imediatamente após o ensaio, as amostras foram mergulhadas por aproximadamente uma hora em álcool etílico e após secas com ar frio.

#### 4.3 Testes potenciodinâmicos

Após a preparação da superfície das amostras, estas foram submetidas a ensaios de voltametria cíclica em solução de 1M NaBr pH 6, com oxigênio e sem agitação, a temperatura ambiente. Foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos. O contra-eletródo foi uma grade de Pt, de área= 1,77 cm<sup>2</sup>, e como eletródo de referência, utilizou-se um arame de Ag de 10mm de comprimento, anodizado em NaBr 1M, com uma densidade de corrente de 10 mA.cm<sup>-2</sup>. ( $E_{Ag/AgBr} = 71mV$ ) A distância entre ânodo e cátodo foi sempre mantida constante em 1 cm. Todas as medidas potenciodinâmicas foram realizadas com um potenciostato AUTOLAB ECO-CHEMIE PGSTAT 30.

Todos os valores de potencial são referenciados com respeito a o eletródo normal de hidrogênio (ENH). Os ensaios foram realizados no mínimo em triplicata para cada condição testada.

#### 4.4 Testes potencioestáticos

Nos ensaios potencioestáticos a célula pirex contendo a amostra é colocada dentro de um frasco de vidro termostaticado nas temperaturas de 20, 40, 60 ou 80°C. Este recipiente é mantido nas temperaturas programadas por meio de um aquecedor termostaticado. O potencial de elétrodo da amostra foi medido em relação ao elétrodo de referência Ag / AgBr, utilizado já nos testes potenciodinâmicos. O elétrodo de referência foi anodizado cada vez que começou um novo teste. A distância entre ânodo – cátodo foi mantida sempre constante a 1cm. A distancia entre o capilar de Luggin e o elétrodo de trabalho foi mantida constante a 1 mm.

Todas as medidas potencioestáticas foram realizadas com um potencioestato AUTOLAB ECO-CHEMIE PGSTAT 30.

A solução utilizada foi NaBr 1M pH 6, com oxigênio e sem agitação, preparada com água destilada.

Os ensaios foram realizados no mínimo em triplicata para cada condição de temperatura. Todos os valores de potencial são referenciados com respeito ao elétrodo normal de hidrogênio (ENH).

#### 4.5 Anodização

Os ensaios de anodização foram feitos numa célula eletroquímica convencional, utilizando uma fonte de potencial (0-300V / 0,2 A) de fabricação própria. Os testes foram feitos em modo galvanostáticos e foram aplicadas as seguintes densidades de corrente (i) de 10, 20, 30 ou 40 mA.cm<sup>-2</sup>, sempre à temperatura ambiente. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M, pH entre 1 e 1,5 , preparado com água destilada. O contra-elétrodo foi uma grade de Pt de área aproximada de 1,77 cm<sup>2</sup>. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada condição.

#### 4.6 Selagem

Após o processo de anodização, as amostras foram lavadas com água destilada e seca com ar frio. Algumas destas amostras foram posteriormente seladas.

O procedimento para a selagem consistiu na imersão das amostras em água destilada, por diferentes períodos de tempo de 40, 80 ou 180 horas. A temperatura da água foi mantida constante a aproximadamente 60°C por meio de um aquecedor termostatizado.

Para a selagem dos poros através de deposição química de Fosfatos de cálcio foram utilizadas amostras anodizadas em solução aquosa de  $H_3PO_4$  1M, pH=1, até forte centelhamento. Foi limpa a superfície da amostra anodizada por polarização catódica, aplicando uma densidade de corrente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, durante dois minutos em uma solução de EXTRAN 5%(desengraxe eletrolítico).

Para o preparo das soluções foram adicionados a um recipiente uma parte de  $H_3PO_4$ , 0,3M, pH 1,5 com 3 partes de  $Ca(OH)_2$ , 0,1M, pH 13, para formar uma solução saturada. Observou-se uma solução contendo uma grande quantidade de partículas brancas em suspensão. Após este procedimento de preparação, procedeu-se da seguinte maneira:

- Imersão da amostra na solução de Fosfatos de cálcio
- Sem lavar, imersão na solução de Hidróxido de cálcio 0,2M
- Lavagem com jato de água destilada
- Secagem ao ar.

#### 4.7 Análises de MEV

Para a realização das análises de MEV, as amostras sofreram ensaios potenciodinâmicos, potencioestáticos e anodização, sendo algumas destas seladas com água quente, outras seladas por deposição química de fosfato de cálcio outras seladas através de polarização catódica em solução de fosfato de cálcio saturado, tanto a altas como a baixas temperaturas. Algumas delas foram posteriormente metalizadas com ouro. Para realizar a

análise de microscopia, as amostras foram colocadas em um porta-amostra de alumínio e o contato elétrico foi feito através de cola prata.

A caracterização dos pites que foram obtidos nos ensaios potenciodinâmicos e potenciostáticos quanto à morfologia foi feita em vista de topo, enquanto que a medida da profundidade dos pites e, foram feitos em seção transversal. Para as análises em seção transversal das amostras com pites obtidas em ensaios potenciostáticos, estas foram embutidas em resina acrílica e seccionadas transversalmente.

Para visualizar a seção transversal do óxido formado durante a anodização, montou-se uma placa de Ti Cp sobre uma amostra anodizada, formando um sanduíche. Posteriormente, embutiu-se o sanduíche em resina acrílica e foi seccionada transversalmente. A escolha deste tipo de montagem deveu-se a uma melhor identificação da seção transversal no microscópio.

O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL 6400 em modo de elétrons secundários (SEI) e elétrons retroespalhados (BEI).

Também foram feitas análises de EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). O equipamento utilizado foi um detector de Si (Li), marca NORAN, acoplado ao microscópio. Este equipamento foi utilizado para análise quantitativa de elementos presentes na superfície dos óxidos crescidos por anodização, com a finalidade de verificar o conteúdo de Fósforo e oxigênio.

#### **4.8 Análise por Espectroscopia Raman**

As análises de Raman foram realizadas em uma área de varredura de aproximadamente 50 x 50  $\mu\text{m}$  em cada condição de anodização (10 mA.cm<sup>-2</sup> até o potencial: 25, 75, 145, 165 e 200 Volts). O equipamento utilizado para isso foi uma mesa motorizada acoplada ao microscópio ótico do sistema Raman. O equipamento utilizado foi uma microsonda Raman, montada a partir de um microscópio ótico Olympus BH-20, que usava como fonte de excitação um laser He/Ne ( $\lambda = 632,8$  nm) filtrada por um filtro Super Notch e analisada com o uso de um monocromador Jobin Yvon HR 320, com um detector CCD refrigerado a nitrogênio líquido.



#### **4.9 Análise por difração de Raios-x**

Para as análises de Difração de Raios-X foi utilizado um Difratômetro Siemens D500, com monocromador secundário de grafite, radiação da fonte  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$  para determinar a estrutura dos óxidos formados por anodização.

#### **4.10 Software de análises de imagens**

O mapeamento e a contagem dos poros formados foram realizados através de tratamento digital das fotos obtidas na microscopia eletrônica. Para isso foi utilizado o software NIH para as análises estatísticas dos poros criados por centelhamento.

#### **4.11 Medidas de Capacitância e Análises de Mott-Schottky**

Para caracterizar da interface óxido / eletrólito foram realizadas medidas de impedância eletroquímica para determinar a capacitância aparente em um intervalo de potenciais entre 1,5V e -0,1V sob condições de empobrecimento da região de carga espacial. Foram realizadas medidas de Mott-Schottky na frequência de 1KHz, para amostras previamente recozidas em alto vácuo e após anodizadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1mol/L pH 1, a temperatura ambiente, até serem atingidos os potenciais finais de 145, 160 e  $240\pm 10\text{V}$  com densidade de carga aproximadamente constante e, também em amostras anodizadas até um potencial final constante  $240\pm 10\text{V}$ , com densidades de carga de 20, 510 e de  $1020 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . O objetivo foi verificar a influência da intensidade de centelhamento sofrido pela amostra, pela variação do potencial final de anodização ou da densidade de carga fluída em determinado potencial final de anodização, nas propriedades semicondutoras do filme.

A solução utilizada para realizar as medidas de Mott-Schottky foi  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,1M, pH 1.5 em temperatura aproximada de  $25^\circ\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

Todas as análises foram feitas com um potenciostato AUTOLAB ECO-CHEMIE PGSTAT 30. Foram utilizadas frequências, na faixa de 0,1 até 100 KHz.

Utilizou-se em uma célula pirex, onde a temperatura foi mantida constante a através de um banho termostaticado (HAAKE F6). O potencial de eletrodo da amostra foi medido em relação ao eletrodo de referência de Calomelano e o contra eletrodo foi Pt. A distância entre ânodo – cátodo foi mantida sempre constante em 1 cm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Curvas de polarização potenciodinâmicas

#### 5.1.1 Influência da $dE/dt$ na nucleação de pites

Nas Figuras 1, 2, 3, e 4 apresentam-se as curvas voltamétricas de um ciclo realizadas sobre Ti Cp em solução de 1M de NaBr pH =6, 25°C meio arejado, entre +850 mV e +1700 mV, valor que ultrapassa o potencial de pite. A velocidade de varredura utilizada nos testes foi de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para observar se há influência do tempo na nucleação de pites sobre Ti Cp. As amostras foram lixadas progressivamente com lixas de *mesh* crescentes até  $1\mu\text{m}$ , repetindo-se para cada condição exatamente o mesmo preparo.

A Figura 1 mostra os ensaios, nos quais apenas acontece crescimento de um óxido, tanto na direção de polarização anódica quanto na catódica. Este comportamento do Ti pode ser explicado por ter o óxido que se forma durante a polarização anódica características isolantes(17). Assim sendo, ao se aumentar o potencial o filme aumenta a sua espessura sem evidenciar um aumento apreciável na corrente de dissolução. Este processo, também apresentado por outros metais, tais como Al, Ta, Zr, chama-se de crescimento anódico do filme de óxido.

Segundo T.Mussini *et al* (69) haverá oxidação de brometos na superfície de Ti quando o valor do potencial do par redox Bromo / Brometo atinja valores em torno de  $1000\text{mV}[\text{ENH}]$ . A conclusão destes pesquisadores concorda com as observações feitas durante os ensaios de voltametria, durante os quais um filme turvo e mais denso se forma sobre a amostra, tornando-se posteriormente de cor amarelo. Na volta, se observa controle por migração, até alcançar os  $1618\text{ mV}$ , durante o qual o Ti se passiva totalmente, com densidades de corrente perto do zero.

Na Figura 2 pode ser observado um comportamento bem diferente. Ao se aumentar o valor do potencial acima de  $1300\text{mV}$ , para  $v = 1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , aumenta a densidade da corrente, referente, provavelmente à quebra do óxido. Este valor de E sugere o começo da formação de Bromo a partir da oxidação do brometo como já foi demonstrado por N.Casillas *et al* (22).

Durante os testes observou-se para valores de potencial maiores do que 1200mV a formação de um filme turvo e mais denso que se forma sobre a amostra, tornando-se posteriormente de cor amarelo, como já foi comentado nos testes anteriores. Após isto, atinge-se o limite de 1700mv na direção anódica. No retorno de potencial, primeiramente, observa-se a continuação do crescimento do filme, com controle por migração, mas depois a densidade de corrente atinge um valor mínimo  $1,07 \text{ mA.cm}^{-2}$  para  $v = 1\text{mv.s}^{-1}$ , com valor de potencial de 1432mV. Nestas circunstancias sugere-se que começa o crescimento do pite estável, o qual é evidenciado pelo aumento da densidade de corrente de forma continua.

Indo para potenciais mais catódicos ainda, atinge-se o valor máximo de densidade de corrente ( $1,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), a partir do qual esta cai abruptamente até valores perto do zero. Este comportamento do Ti é chamado de repassivação e acontece na faixa de 1276-1137mV para  $v = 1\text{mv.s}^{-1}$ .

A Figura 3 mostra o comportamento da curva voltamétrica para velocidades de varredura igual  $0,1 \text{ mv.s}^{-1}$ . Observa-se um comportamento similar ao encontrado na condição de ensaio mostrada na Figura 1. Esta curva apresentou apenas crescimento do filme, tanto na direção anódica como na direção catódica com um valor bem maior de começo de instabilidade do filme: 1490mV, mas também um potencial de repassivação alto 1650mV. A tabela 2 mostra os valores dos parâmetros mais representativos.

A Figura 4 mostra a repetição de três ensaios voltamétricos, ensaiadas com uma velocidade de varredura igual a  $0,1\text{mv.s}^{-1}$ . Pode se observar um comportamento similar nos três ensaios, ou seja, durante a polarização no sentido anódico, observa-se o começo do crescimento de um filme até os 1460mV. A partir daqui, começa a oxidação dos brometos até atingir o valor de potencial de retorno de 1700mV. Na volta, continua o crescimento do óxido até que a densidade de corrente atinja um valor mínimo ( $0,138 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) e o potencial alcance um valor igual a 1480 mV. Nesse ponto começa o crescimento do pite estável. Após isto e continuando a polarização em sentido catódico, o titânio atinge a repassivação na faixa dos 1225-1079mV.

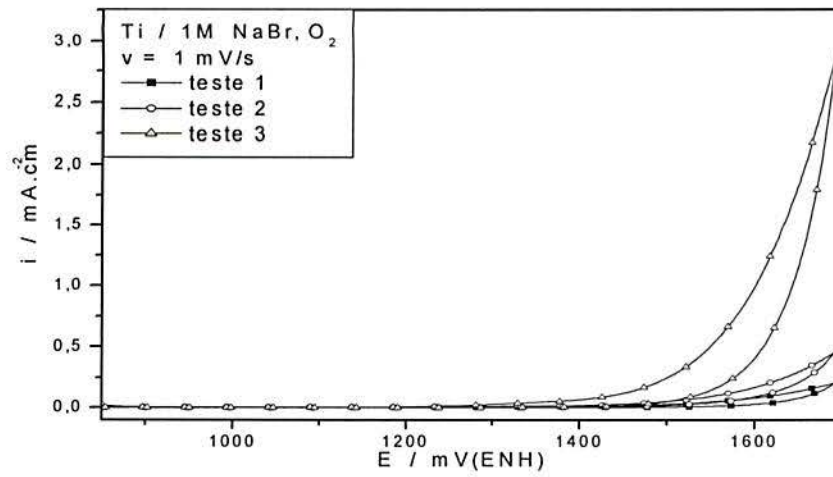


Figura 1 - Voltamogramas em solução de 1M NaBr com varredura de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para Ti  
Cp.

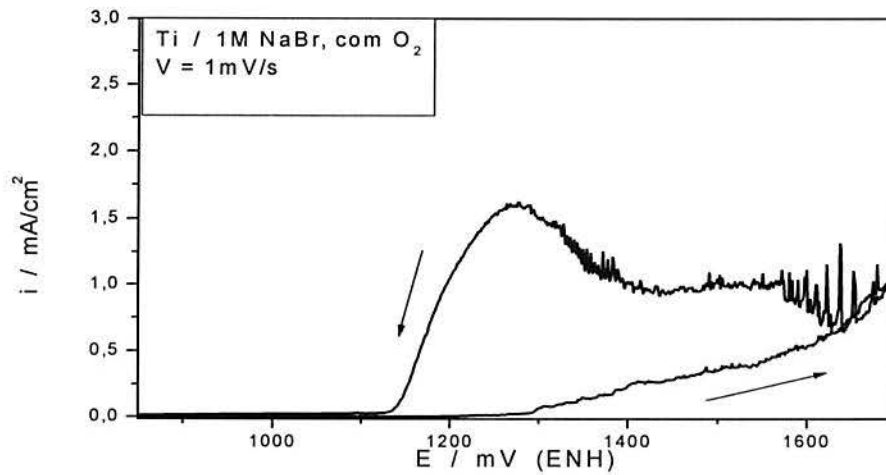
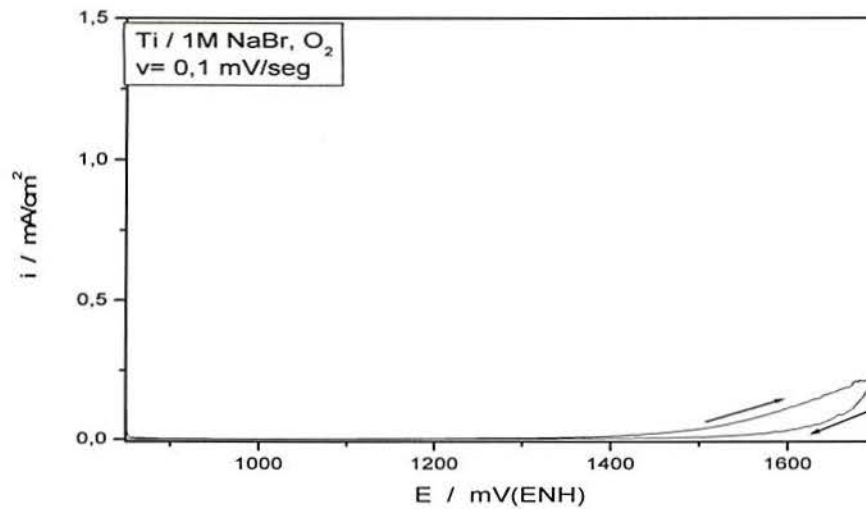
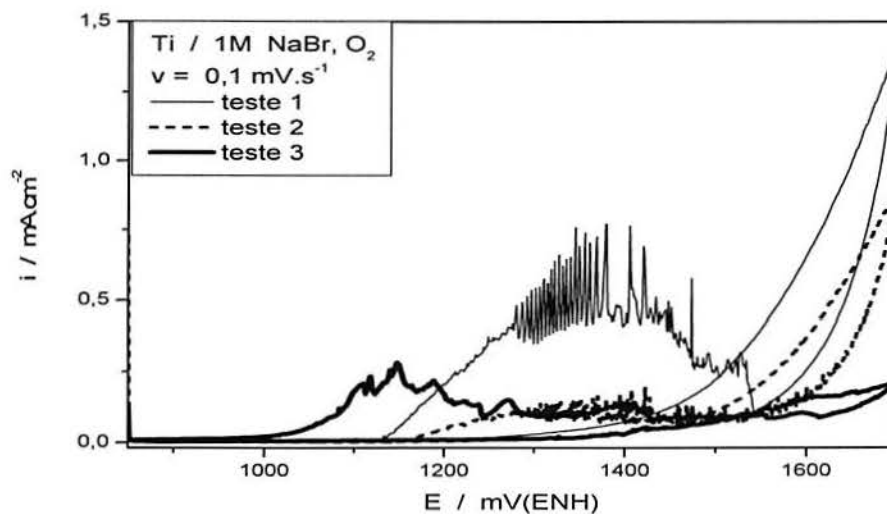


Figura 2 - Voltamograma em solução de 1M NaBr com varredura de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para Ti  
Cp.



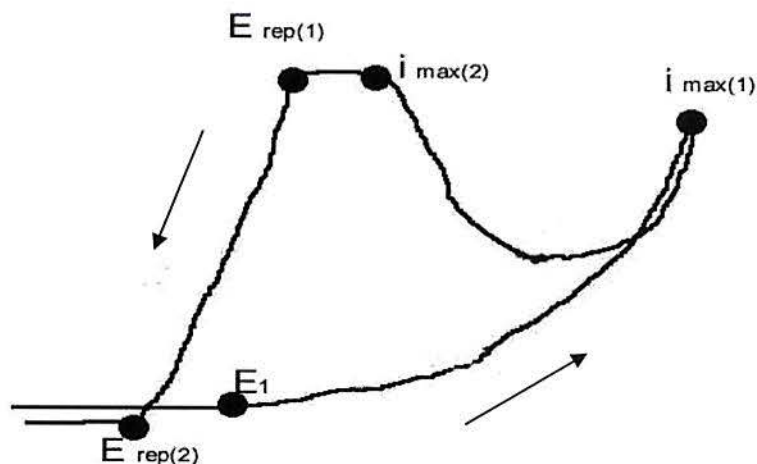
**Figura 3 – Voltamograma em solução de 1M NaBr com varredura de  $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para Ti Cp**



**Figura 4 - Voltamograma em solução de 1M NaBr com varredura de  $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para Ti Cp**

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros achados nos ensaios de voltametria: potencial do começo de formação de um filme ( $E_1$ ), máxima densidade de corrente durante o crescimento de pite estável ( $i_{\text{máxima}(2)}$ ), máxima densidade de corrente durante a polarização no sentido anódico ( $i_{\text{máxima}(1)}$ ), potencial de repassivação ( $E_{\text{repassivação}}$ ). Pode ser observado das amostras que apresentam nucleação de pites, que os valores do potencial de repassivação para a velocidade de varredura de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  estão, aproximadamente na faixa de 1270-1130mV, enquanto que os valores do potencial de repassivação para a velocidade de varredura de  $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  estão na faixa de 1220-1070mV, os quais são comparáveis com os valores achados por T.R.Beck (11) :1140mV, Raetzer-Scheibe (15) 1170mV.

A Figura 5 explica significação de parâmetros da Tabela 3:



**Figura 5 – Representação esquemática de uma curva típica de voltametria de Ti Cp em solução de NaBr.**

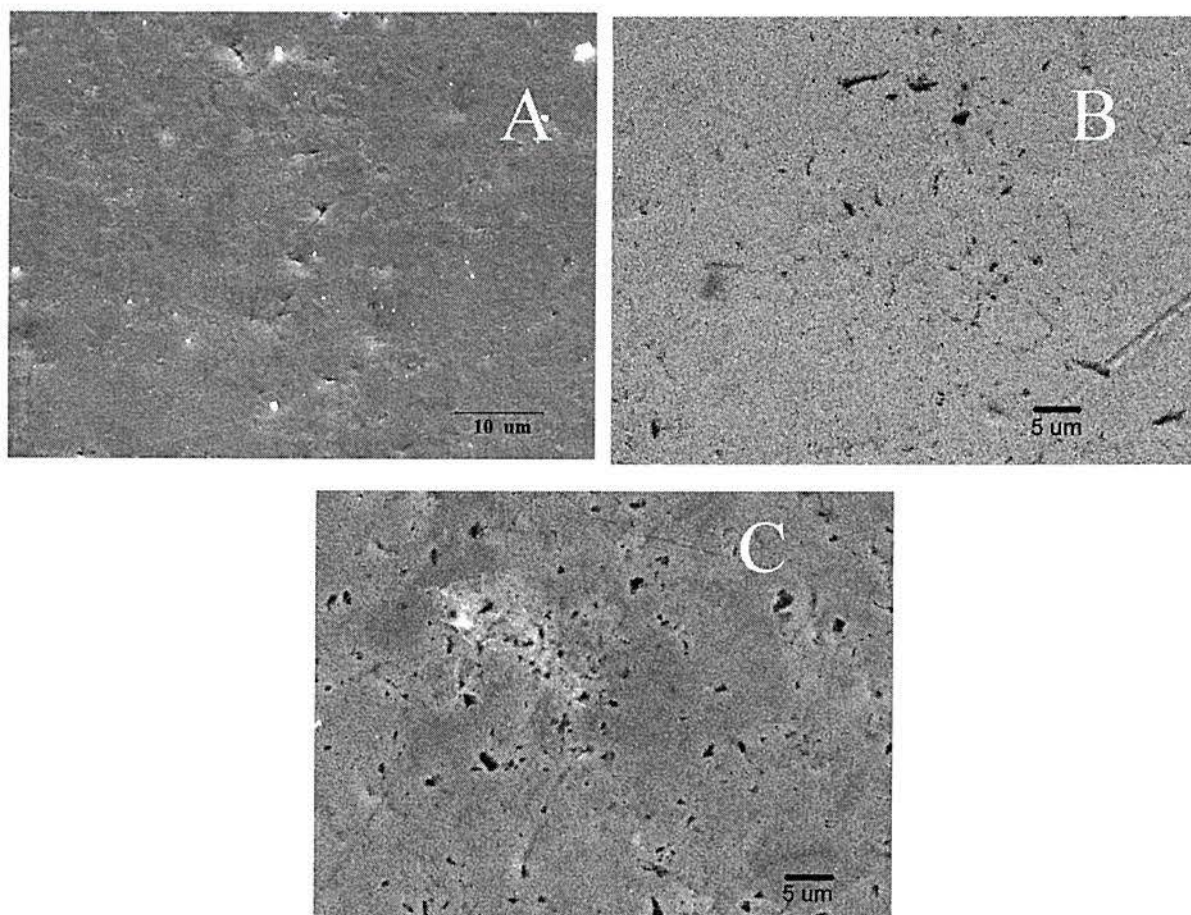
**Tabela 3 – Parâmetros resultantes de voltametrias cíclicas sobre Ti Cp em solução de NaBr**

Varredura	$E_1$	$i_{\max(1)}$	$i_{\max(2)}$	$E_{\text{rep}(1)}$	$E_{\text{rep}(2)}$
$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	mV	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	mV	mV
0,1	1460	0,845	0,292	1220	1070
(media de três curvas)	( $\pm 105$ )	( $\pm 0,5$ )	( $\pm 0,16$ )	( $\pm 89$ )	( $\pm 60$ )
0,1	1490	0,235	----	----	1650
1	1548	1,18	----	----	1620
(media de três curvas)	( $\pm 16,7$ )	( $\pm 1,5$ )			( $\pm 67$ )
1	1300	1,07	1,6	1270	1130

Analisando os dados da Tabela 3, pode se verificar que um 75% das amostras ensaiadas com velocidade de varredura de  $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$  sofreram oscilações de corrente tanto no sentido anódico quanto no catódico contrapondo-se com 25% para a condição de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . Este fato indica que menores velocidades de varredura produzem um maior número de eventos de nucleação–repassivação no óxido.

Destes dados é possível observar que maiores velocidades de varredura promovem um óxido mais protetor, devido ao deslocamento do  $E_{\text{pite}}$  a valores mais positivos. Na Figura 6 (a) apresenta-se uma fotomicrografia de MEV de Ti com polimento mecânico até  $1\mu\text{m}$ , antes do ensaio de voltametria cíclica. Vê-se uma superfície não totalmente lisa, com pequenos buracos produto do lixamento mecânico. Esta superfície pode ser comparada com a da Figura 6 (b) na qual se observa a mesma amostra de titânio que sofreu uma voltametria cíclica em  $1\text{M NaBr}$ , com velocidade de varredura  $1\text{mV.s}^{-1}$ . Podem ser observados pequenos pites, com produtos de corrosão no seu interior. A Figura 6 (c) tem-se uma amostra de Ti que também sofreu uma voltametria cíclica em  $1\text{M NaBr}$ , mas a velocidade de varredura foi dez vezes menor (varredura igual a  $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ ). Observa-se uma superfície com maior densidade de pites, indicando que o tempo tem grande influência na nucleação e crescimento de pites.





**Figura 6.-.(a) Fotomicrografia de MEV de uma amostra de Ti Cp antes do teste de voltametria. (b) Fotomicrografias de MEV (SEI) de pites repassivados em Ti Cp. (velocidade de varredura  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). (c) Fotomicrografias de MEV (SEI) de pites repassivados em Ti Cp.(velocidade de varredura  $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).**

### **5.1.2 Efeito da condição superficial sobre a nucleação de pites**

Ensaio preliminares mostram existir forte dependência entre o acabamento superficial e o comportamento eletroquímico, havendo forte dependência entre o potencial de pite e a “historia” de preparação da amostra. Por isso, estudou-se o comportamento voltamétrico do titânio em soluções de  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaBr em condições totalmente conhecidas e variadas de preparação superficial. Pelo mesmo motivo estes ensaios foram realizados em quadruplicata ou duplicatas dependendo da informação a ser obtida.

As amostras foram lixadas progressivamente com lixas de *mesh* crescentes, repetindo-se para cada condição exatamente o mesmo preparo (numero de passadas da lixa, seqüência de lixas, etc). Os resultados deste lixamento progressivo na voltametria são mostrados a seguir.

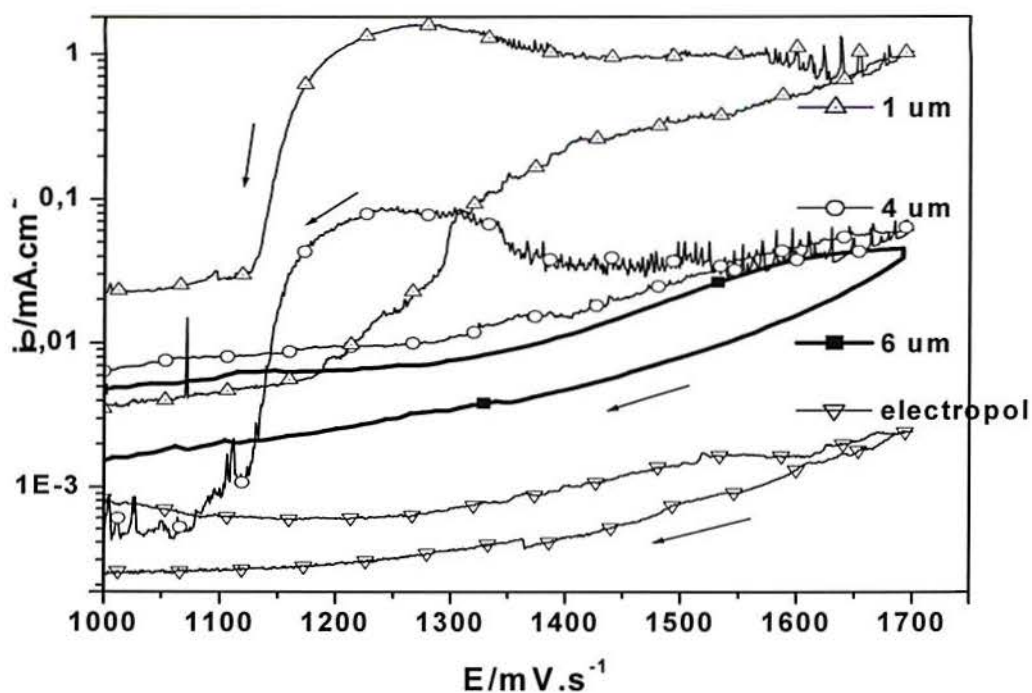
Na Figura 7 mostram-se os voltamogramas de Ti Cp em 1M, NaBr, 25°C, pH =6, para diferentes graus de polimento mecânico, na seqüência: 6 $\mu$ m, 4 $\mu$ m, 1 $\mu$ m, e eletropolido. Aplicou-se, uma varredura de +850mV até +1700mV para ultrapassar o potencial de pite retornando a +850mV, com velocidade de varredura de 1mV.s<sup>-1</sup>.

Para a superfície polida até 6 $\mu$ m não foi possível observar nucleação de pites nem oscilações de corrente, indo-se até o potencial de 1700 mV (Figura 7). Nesta situação, apenas aconteceu a anodização do Ti, evidenciada pelo aumento da corrente com elevação do potencial e retorno a correntes menores na reversão de potencial.

Para superfícies de Ti polidas mecanicamente até 4 $\mu$ m observou se nucleação e repassivação de pites a 1350mV e a 1130 mV, respectivamente, apenas quando a direção de polarização é catódica. Neste caso, a nucleação é precedida por oscilações de corrente que começam a 1320mV na direção de polarização anódica. O máximo valor de corrente atingido durante o processo de nucleação de pites nesta condição foi 90  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup>.

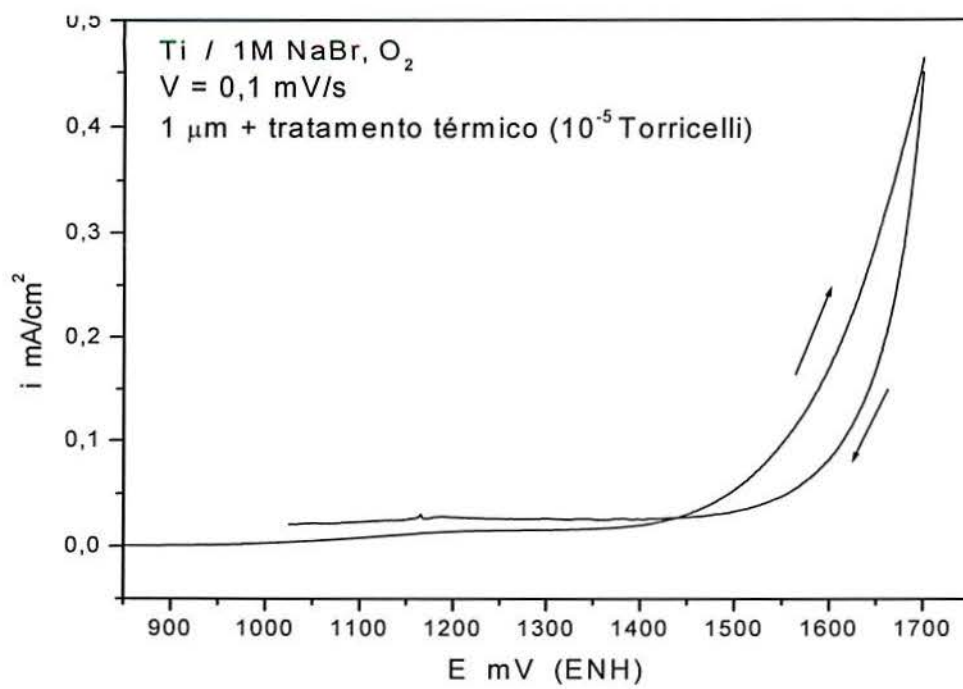
Para superfícies tratadas com polimento mecânico até 1 $\mu$ m a nucleação foi bem mais fácil (Figura 7). O aumento da corrente e das oscilações foram observadas para potenciais maiores do que 1290mV, o que indica que a nucleação começa durante a polarização anódica, aplicada entre 850mV a 1700mV. Contudo, o máximo valor de corrente de pite foi de 1,6 mA cm<sup>-2</sup>. O potencial de repassivação foi de 1150mV, similar aos valores achados para as condições superficiais de 6 $\mu$ m e 4 $\mu$ m. Para superfícies de Ti Cp eletropolida não foi possível observar nenhuma nucleação de pites.

Analisando os ensaios apresentados na Figura 7, pode se ver que há uma forte influência dos tratamentos superficiais sobre a nucleação de pites.



**Figura 7 - Voltamogramas em solução de 1M NaBr a 25°C para Ti Cp lixado até diferentes acabamentos superficiais, na seqüência 6μm, 4 μm, 1 μm, eletropolido.**

Para verificar se a resposta eletroquímica das amostras de Ti testadas em ensaios voltamétricos em 1M NaBr é influenciada pela rugosidade superficial deixada após polimento mecânico, ou pela deformação plástica acumulada na superfície, foi realizado teste com amostra polidas até 1μm, e posteriormente recozidas em alto vácuo ( $10^{-5}$  Torr) conforme o procedimento relatado no item 4.2. Observa-se na Figura 8 que não há crescimento de pites estáveis, apesar de a amostra ter rugosidade superficial de 1μm, o que significa que o recozido elimina efetivamente a camada com deformação plástica acumulada, a qual produz essa forte dependência com o comportamento eletroquímico.

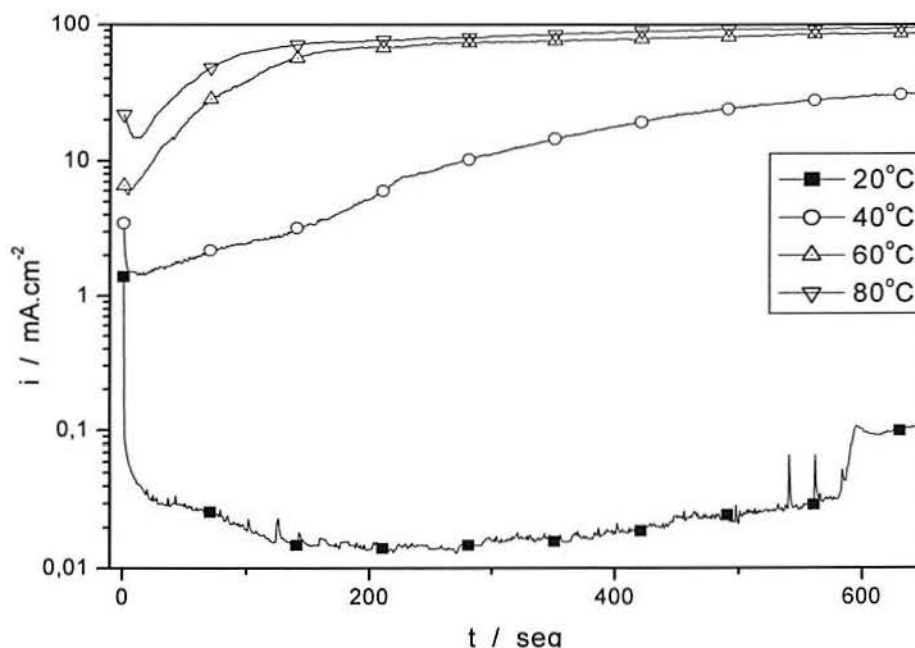


**Figura 8.-. Voltamograma em solução de 1M NaBr a 25°C para Ti Cp lixado até 1μm e posteriormente recozida.**

## 5.2 Curvas de polarização cronoamperométricas

### 5.2.1 Efeito da temperatura sobre a nucleação e crescimento de pites em amostras apenas com polimento mecânico até 1 $\mu$ m

A Figura 9 mostra os transientes de densidade de corrente para amostras com polimento mecânico até 1 $\mu$ m em solução de NaBr 1M, pH = 6, meio arejado, polarizadas a um potencial constante de 1870mV, acima do potencial de pite, em diferentes temperaturas.



**Figura 9 - Transientes de corrente em amostras com deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico para Ti Cp em NaBr 1M, pH=6, meio arejado. Potencial aplicado em todos os testes: 1870 mV, para todas as temperaturas ensaiadas.**

Obteve-se para cada temperatura uma descida inicial da densidade de corrente até atingir um valor mínimo e, depois disto, a corrente aumenta gradativamente, apresentando oscilações para as temperaturas de 20 e 40°C. Este comportamento foi observado com boa reprodutibilidade em todas as curvas potenciostáticas.

A curva da amostra polarizada à temperatura de 20°C, apresenta uma abrupta queda inicial da densidade de corrente, com uma declividade bem significativa quando comparada

com as demais condições iniciais. Este comportamento indica que o óxido cresce em sua plenitude antes de o pite poder nuclear. Após isto, começam as oscilações de corrente. Estas oscilações sugerem a nucleação de pites metastáveis, os quais concorrem com a formação de um óxido anódico. Segundo Z.Szklarska-Smialowska (10), as oscilações de corrente que ocorrem antes de atingir o  $E_{\text{pite}}$  são o resultado da formação e repassivação de micropites. O autor diz que quando um micropite nucleia, a densidade de corrente aumenta rapidamente, mas logo diminui em poucos segundos, em virtude da formação de um filme passivo que recobre o fundo do pite. Finalmente, pode-se dizer que os pites metastáveis se formam quando há potenciais abaixo do  $E_{\text{pite}}$ , ou seja, no período de indução dos pites estáveis.

Depois de atingir um valor mínimo de corrente de cerca de  $25\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  aos 233 segundos, começa o aumento da densidade de corrente. Esta etapa, onde a declividade da curva potencioestática é positiva, indica o crescimento de pites estáveis, com o acompanhamento das oscilações de corrente, as quais são de igual amplitude até os 580 segundos, mas após um salto de corrente, as oscilações desaparecem.

Na amostra polarizada potencioestaticamente a temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observa-se que a declividade da curva no estágio inicial é bem menor quando comparada com a condição de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , supondo-se, então, que a velocidade de anodização é menor. Após ter alcançado um valor mínimo de corrente igual a  $1,4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  aos 22 segundos, observa-se o começo de uma declividade constante e positiva e também o começo das oscilações de corrente, até aproximadamente os 200 segundos do ensaio potencioestático. Estas oscilações têm igual amplitude.

Já nas amostras polarizadas potencioestaticamente às temperaturas de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  observa-se um comportamento similar durante os ensaios, com uma curta anodização inicial.

A Tabela 4 apresenta valores de tempo de nucleação de pites estáveis, tomado como o tempo a partir do qual a corrente cresce continuamente, para diferentes temperaturas. Também se observam valores de corrente mínima. Este valor pode ser associado à nucleação de pites estáveis. Pode-se inferir da tabela 3 que na medida em que a temperatura dos ensaios aumenta o tempo necessário para a corrente atingir seu valor mínimo e iniciar a nucleação e crescimento dos pites, diminui, exceto aos  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde apresenta um leve aumento.

**Tabela 4 – Valores de tempo de indução como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. Potencial aplicado em todos os teste foi 1870mV, amostras apenas polimento mecânico até 1µm**

Temperatura / °C	Tempo indução / seg	Corrente mínima / mA.cm <sup>-2</sup>
20	233	0,02465
40	22	1,42
60	5	5,7
80	15	15

### 5.2.2 Análise por MEV

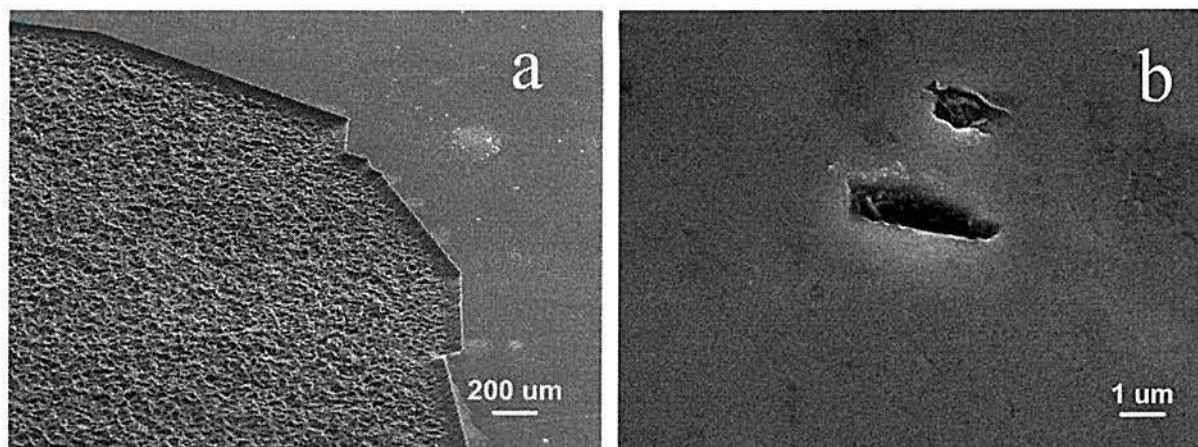
Nas Figura 10 e Figura 11 são apresentadas as micrografias feitas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em modo de elétrons secundários (SEI) para amostras de Ti Cp polarizadas potencioestaticamente em brometo de sódio, em função da temperatura.

A micrografia de um pite obtida em um ensaio potencioestáticos a 40°C, Figura 10 (a), mostra frentes reto (planos) de dissolução. Estes frentes de dissolução formam ângulos de aproximadamente 120° entre si, o que poderia ter relação direta com a estrutura hexagonal compacta do Ti Cp. O avanço desta frente de dissolução ocorre na direção radial e, possivelmente, poderia seguir a região de deformação plástica acumulada durante o polimento mecânico prévio. Portanto, observa-se a partir dos ensaios, que o crescimento do pite desenvolve-se como se estivesse amarrado à superfície, para condições de 20 ou 40 °C. O resto da superfície da amostra apresentou pequeno pites repassivados, com produtos de corrosão ocluindo-os com larguras da ordem de 1-5µm e formato irregular (Figura 10 b).

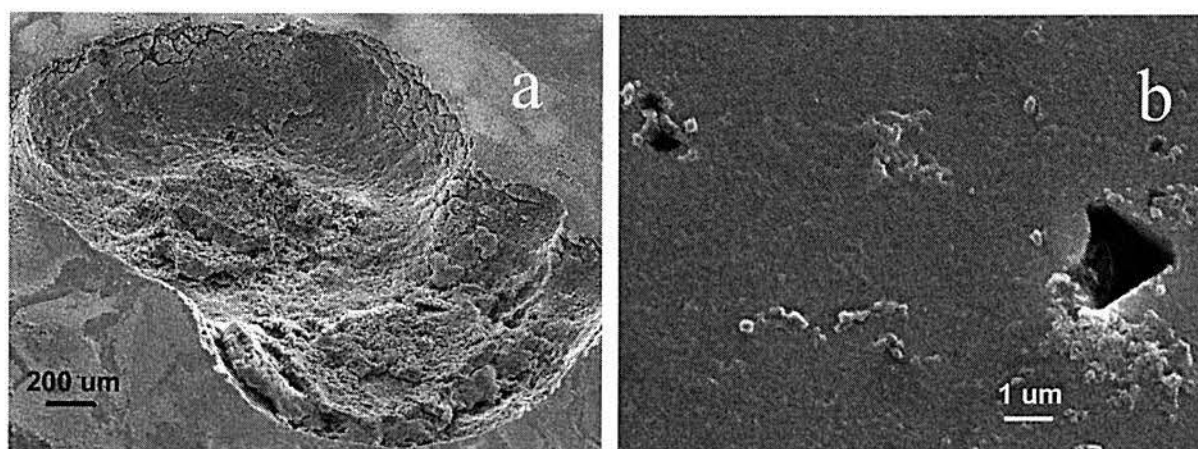
As amostras polarizadas potencioestaticamente em brometo de sódio a temperaturas de 80°C mostraram um comportamento bem diferente (Figura 11(a)). A frente de dissolução se apresenta côncavo em todo o perímetro do pite. Como aconteceu nos ensaios a temperaturas menores encontram se pites repassivados, ocluídos com produtos de corrosão (Figura 11(b)).

Após as análises da morfologia, as amostras com pites foram analisadas na seção transversal para visualizar o perfil dos pites em função da temperatura. Para tanto, estas foram embutidas em resina acrílica e seccionadas transversalmente. Na Figura 12(a) observa-se o perfil de um pite produzido na temperatura de 40°C, com fundo reto e profundidade de 100µm, enquanto que na Figura 12(b) para amostras ensaiadas potencioestaticamente aos 80°C, o perfil do pite sofre uma forte modificação devido ao aumento da temperatura, apresentado forma côncava e uma profundidade aproximada de 460 µm.

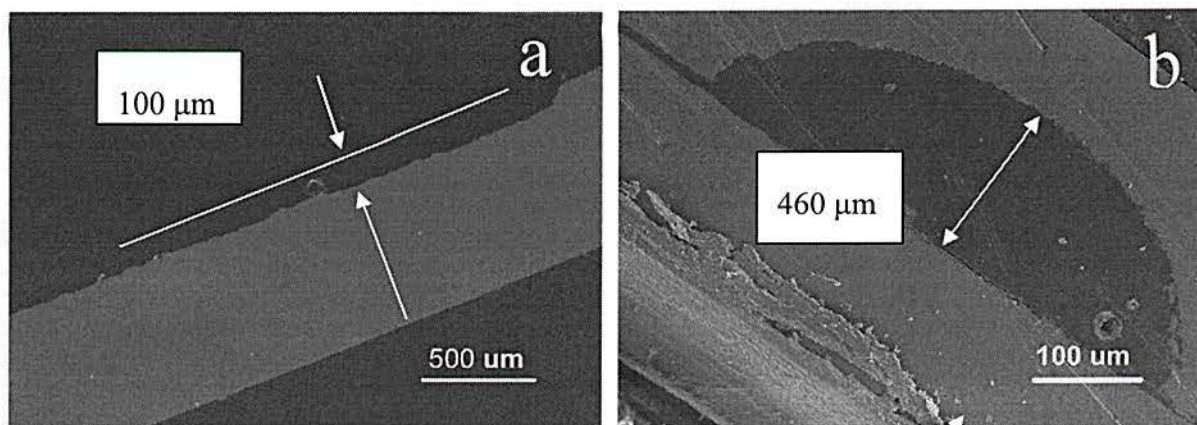




**Figura 10 – Micrografias por MEV da morfologia de pites em Ti Cp em amostras com deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico. Ensaio potenciostáticos em NaBr 1M, pH=6, meio arejado. Potencial aplicado em todos os testes: 1870 mV (ENH) para (a) 40°C pites estáveis(b) 40°C pites repassivados.**



**Figura 11- Micrografias por MEV da morfologia de pites em Ti Cp em amostras com deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico. Ensaio potenciostáticos a em NaBr 1M, pH =6, meio arejado. Potencial aplicado em todos os testes: 1870 mV (ENH) para (a) 80°C, pites estáveis(b) 80°C, pites repassivados.**



**Figura 12 - Micrografias por MEV da seção transversal de pites em Ti Cp em amostras com deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico. Ensaio potencioestáticos em NaBr 1M, pH =6, meio arejado. Potencial aplicado: 1870 mV (ENH) para (a) 40°C, (b) 80°C.**

### 5.2.3 Densidade de pites

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de densidade de pites obtido das análises das amostras polarizadas potencioestaticamente em NaBr 1M, pH = 6, meio arejado em diferentes temperaturas. A preparação das superfícies das amostras foi apenas polimento mecânico até 1μm.

**Tabela 5 – Valores de densidades de pites estáveis como função da temperatura para Ti Cp em ensaios potencioestáticos em NaBr 1M. ( media de três ensaios)**

Temperatura / C	Densidade de pites / cm <sup>-2</sup>
20	2
40	5
60	8
80	37

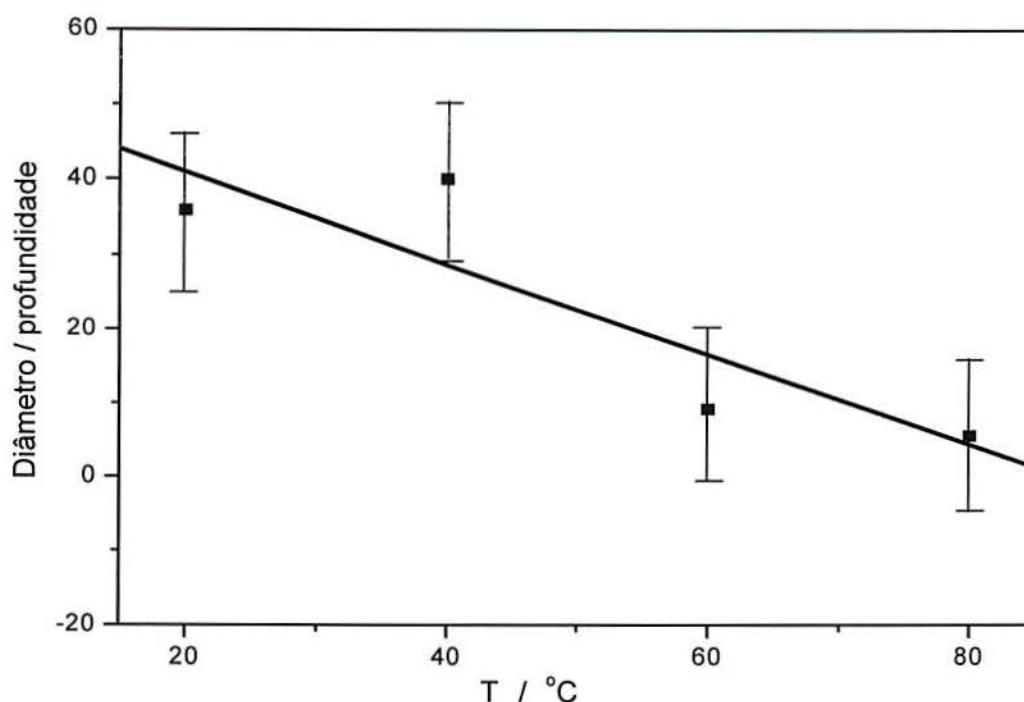
Observa-se na, Tabela 5, que as amostras polarizadas potenciostaticamente a temperatura menores tem densidades menores de pites. Este comportamento poderia ser o resultado de uma forte anodização no começo do ensaio, como é possível observar na Figura 9 antes da nucleação do pite, deixando, então, baixas possibilidades de acontecer fenômenos de corrosão localizada em grande parte da superfície da amostra. Na medida em que a temperatura de ensaio aumenta, os transientes da Figura 9 mostram uma velocidade de anodização inicial menor, e possivelmente um óxido de menor espessura, portanto, aumentando as possibilidades de nucleação de pites. Deve ser levado em conta que o aumento da temperatura provoca um aumento nos eventos de corrosão. Segundo L.Shreir (9) as mudanças de temperatura tem um forte efeito na velocidade de corrosão, quando a velocidade do passo controlador é o processo de ativação.

#### 5.2.4 Razão de forma (*Aspect ratio*)

Foi estudado o efeito que produz a temperatura na morfologia dos pites que são obtidos em amostras polarizadas potenciostaticamente em NaBr 1M, pH = 6, em meio arejado. O objetivo deste estudo foi conhecer as distintas formas que vai tomando o pite em distintas temperaturas, visando obter um *aspect ratio* ideal para o crescimento de osteoblastos. Para este fim, utilizou-se a relação diâmetro / profundidade dos pites. Estes dados foram obtidos através de microfotografias de MEV e medidas de profundidade em um Microscópio Ótico com profundidade focal mínima pelo uso de maior abertura. O desvio padrão foi de  $\pm 10,24$  e o coeficiente de correlação linear calculado por mínimos erros quadráticos foi de  $-0,88$ . Calcula-se para uma amostragem de 12 e  $R = -0,88$  uma probabilidade  $p = 99,89\%$  que a correlação esteja correta, caracterizando uma situação de alta significância estatística (70)

Observou-se uma marcante tendência a aumentar a profundidade do pite na medida em que se aumenta a temperatura de ensaio. O gráfico da Figura 13 mostra que para ensaios feitos á temperatura de 20°C a relação diâmetro / profundidade é maior, quando comparada com ensaios a temperaturas maiores. Na Figura 10(a) pode ser observado que uma alta relação diâmetro / profundidade corresponde a pites largos, de baixa profundidade.

À temperatura de ensaio de 80°C se observa uma relação diâmetro / profundidade bem menor, ou seja, pites mais profundos. A Figura 10(a) ilustra este fato.



**Figura 13 – Razão de forma (diâmetro / profundidade) de pites estáveis em função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. Valores obtidos em ensaios potencioestáticos. (média de três ensaios por condição)**

### 5.2.5 Velocidade de penetração

Foi estudado o efeito que produz a temperatura sobre a velocidade de penetração do pites que se formam em amostras polarizadas potencioestaticamente em NaBr 1M, pH =6, em meio arejado. A velocidade de penetração media foi calculada como a profundidade de pite mais profundo dividida pelo tempo de ensaio. O desvio padrão foi de  $\pm 45,5e$  e o coeficiente de correlação linear calculado por mínimos erros quadráticos foi de 0,97. Calcula-se para uma amostragem de 12 e  $R=0,97$  uma probabilidade  $p=99,968\%$  que a correlação esteja correta, caracterizando uma situação de alta significância estatística (70).

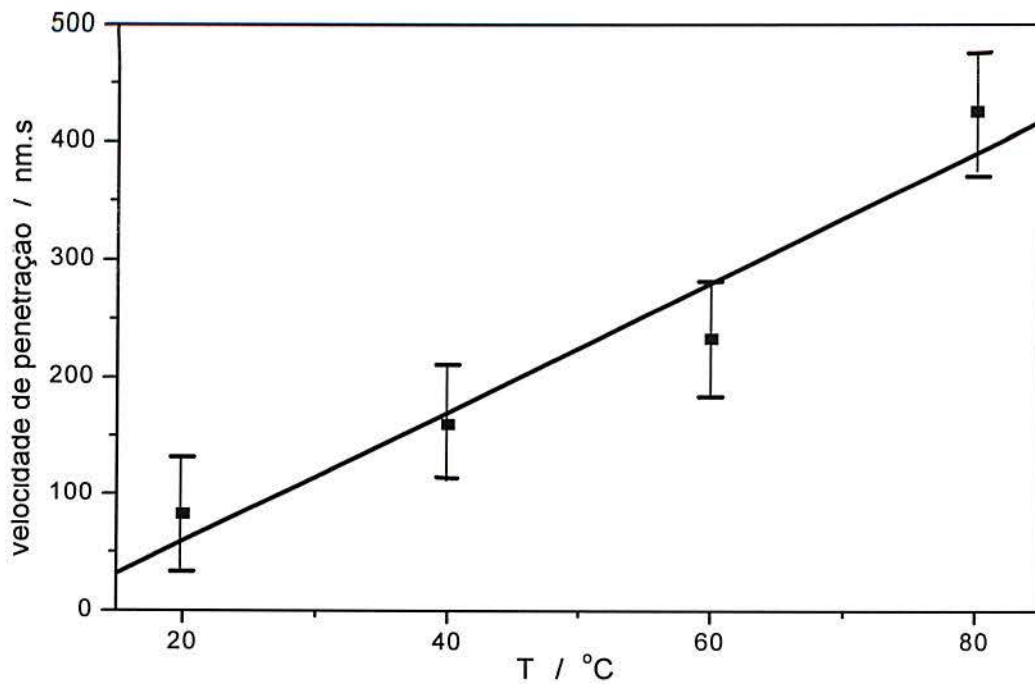
Pode ser observado da Tabela 6 que com o aumento da temperatura aumenta significativamente a velocidade de penetração em amostras que só foram polidas até  $1\mu\text{m}$ . A

baixa temperatura a dissolução do titânio na frente de avanço do pite é mais rápida em regiões deformadas do que em regiões não deformadas. Isto se deve possivelmente à formação mais rápida de óxido com menos defeitos, sobre regiões não deformadas. O titânio sendo de estrutura hexagonal compacta (HCP) tem apenas três direções de deformação (100), (010) e (110) a 120°. Isto explica o aspecto cristalográfico das frentes de dissolução. É conhecida a deformação intensa do Ti na superfície durante seu polimento. Como esta deformação é restrita à superfície, o frente de avanço fica “amarrado” na superfície.

**Tabela 6 - Valores de velocidade de penetração de pites como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. (média de três ensaios por temperatura)**

Temperatura / °C	Velocidade de penetração / nm.s <sup>-1</sup>
20	82
40	160
60	235
80	430

Do gráfico da Figura 14 pode ser observada comportamento linear até os 60, após o qual muda o comportamento. Isto indica uma aceleração da velocidade de penetração.



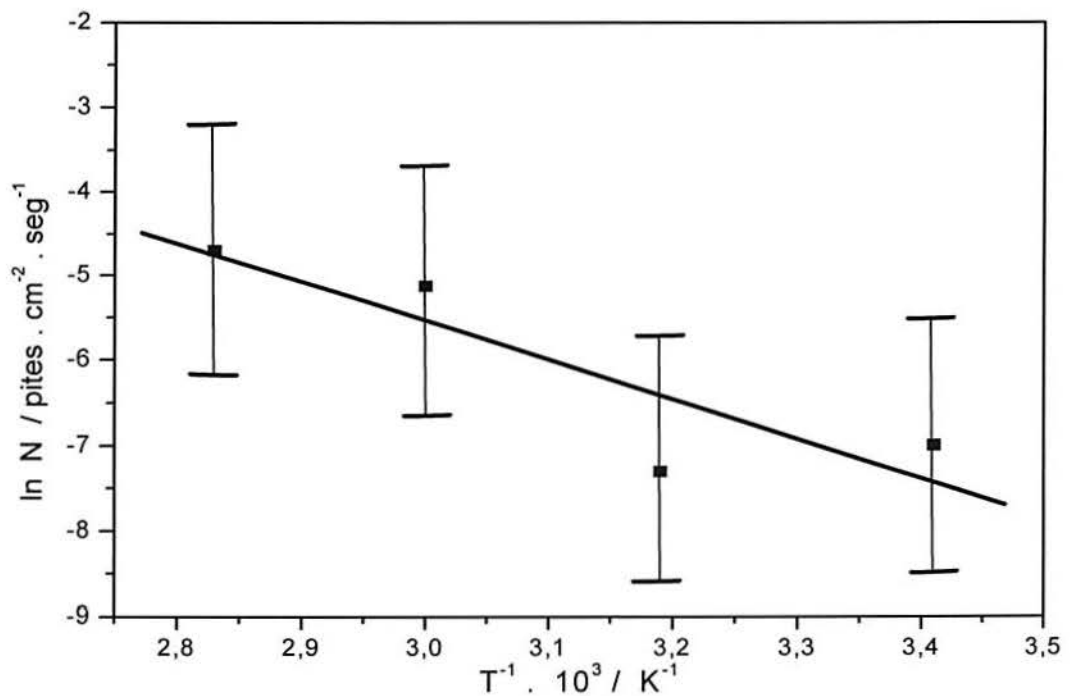
**Figura 14 – Velocidade de penetração de pites estáveis ( $v_p$ ) como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M.( média de três ensaios por condição de temperatura)**

### 5.2.6 Taxa de nucleação de pites

Definiu-se neste trabalho a taxa de nucleação de pites ( $N$ ) como o número de pites nucleados por unidade de área e por tempo de ensaio. Portanto, esta taxa de nucleação é igual a densidade de pites dividida pelo tempo total de ensaio em  $\text{pites.cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$ . Foram realizados 14 experimentos distribuídos entre 4 valores de temperatura (20, 40, 60, e 80 °C). Foi determinado o número total de pites em cada amostra de área aproximadamente igual a  $1 \text{ cm}^2$ , sendo contados os pites com diâmetro superior a  $50\mu\text{m}$ . Após tempos de ensaio em trono a 1500 segundos dois tipos de ataque localizado na superfície, conforme relatado no item 5.2.2: cavidades com diâmetros inferiores a  $2\mu\text{m}$  (Figura 10 a, Figura 11b) denominadas de pites repassivados e cavidades com diâmetros muitos superiores a  $50\mu\text{m}$  denominados pites estáveis. Cavidades com diâmetros intermediários nas foram encontrados. Para a taxa de nucleação foram empregados os pites estáveis

A Figura 15 mostra o gráfico do logaritmo da taxa de nucleação ( $N$ ) versus o recíproco da temperatura absoluta ( $1/T$ ) para amostra com polimento mecânico até  $1\mu\text{m}$  que foram polarizadas potenciostaticamente em solução de NaBr 1M, pH = 6. A declividade da reta foi

utilizada para determinar para a energia de ativação da nucleação de pites, obtendo-se um valor de  $38,11 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Para um pite, o valor da energia de ativação ( $E_a$ ) é  $8,31/6,024.10^{23} = 4,42.10^{-17} \text{ J/k}$ . O desvio padrão foi de  $\pm 1,4e$  e o coeficiente de correlação linear calculado por mínimos erros quadráticos foi de  $-0,69$ . Calcula-se para uma amostragem de 14 e  $R=-0,69$  uma probabilidade  $p=98,7\%$  que a correlação esteja correta, caracterizando uma situação de alta significância estatística (70).



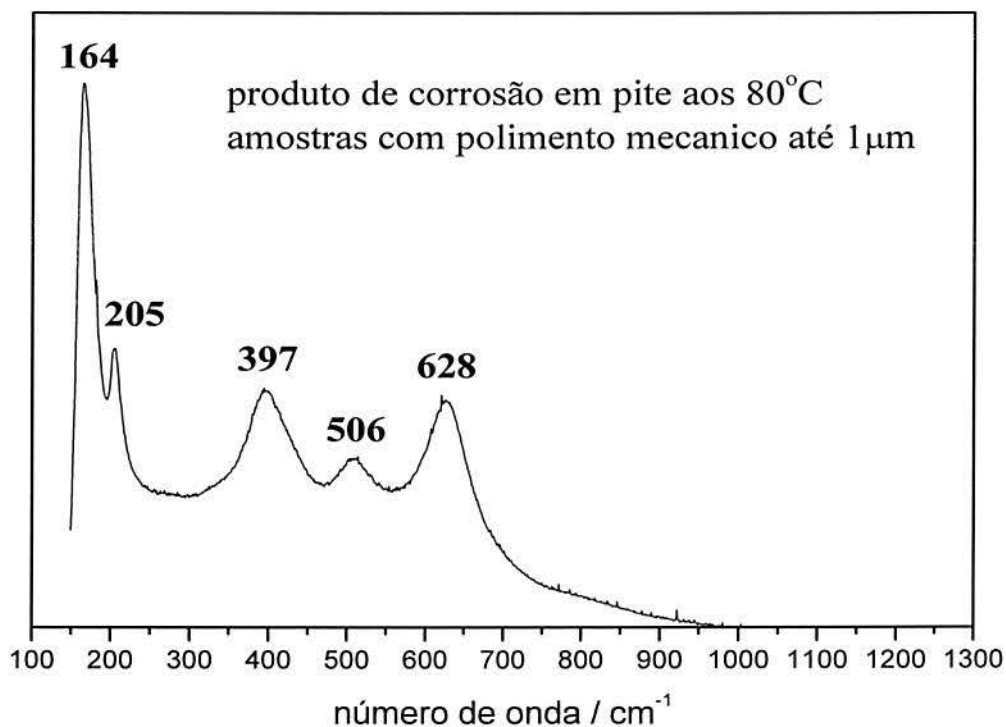
**Figura 15 - Gráfico de Arrhenius para pites em Ti Cp em, NaBr, 1M pH=6.( média de três ensaios por temperatura)**

### 5.2.7 Análises por Espectroscopia Raman

A técnica de Raman foi utilizada para identificar os produtos de corrosão que se formam dentro dos pites durante a polarização potencioestática em NaBr 1M, pH =6, meio arejado em diferentes temperaturas. Usou-se potencial constante de 1870mV, portanto a um potencial acima de potencial de pite.

A Figura 16 apresenta se o espectro de  $\mu$ -Raman dos produtos de corrosão dentro do pite. Ele exibe picos característicos bem definidos de anatásio nos números de onda 205, 397,

506 e 628  $\text{cm}^{-1}$  (71-72). A existência de um pico a 164  $\text{cm}^{-1}$  é incerta, pois ele pode estar associado a um efeito de borda ou variação da função (curva) de transferência do filtro usado no espectrômetro Raman. No entanto é importante salientar que, segundo Y-T Sul *et al* o pico mais intenso do Anatásio localiza-se em 151  $\text{cm}^{-1}$ .

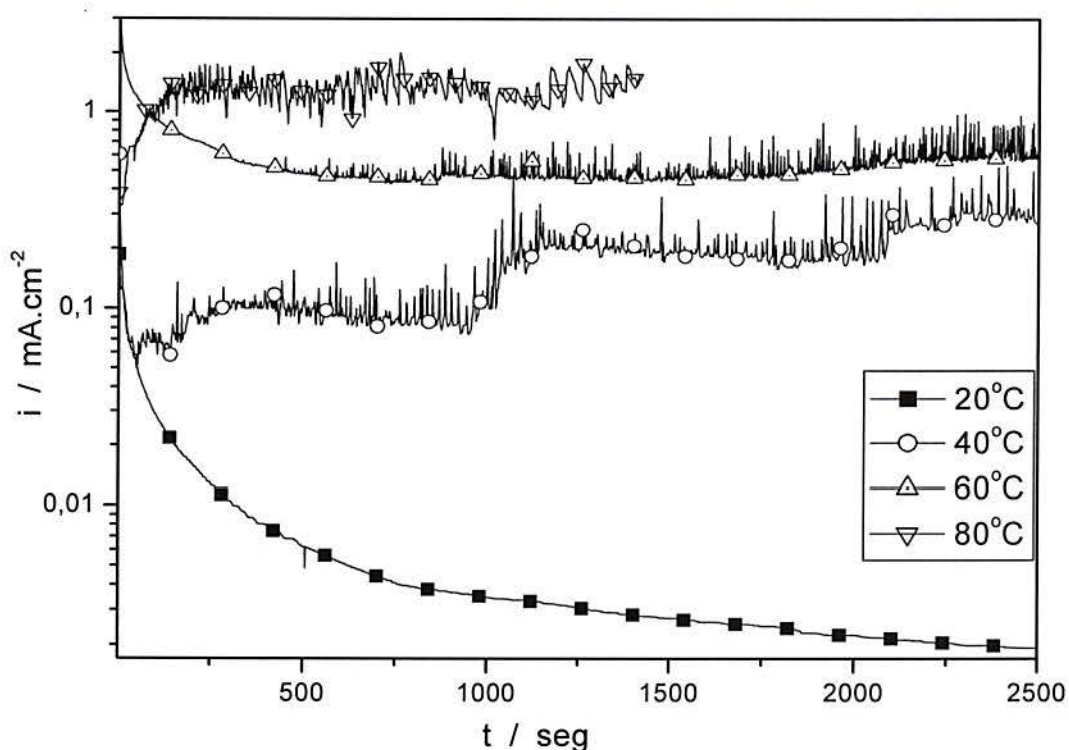


**Figura 16 - Espectro Raman dos produtos de corrosão oclusos dentro de pites de titânio polarizado em modo potencioestático em NaBr 1M, pH =6, meio arejado para diferentes temperaturas. A anatásio,  $\lambda_0$  632,8 nm.**



### 5.2.8 Efeito da temperatura sobre a nucleação e crescimento de pites em amostras com polimento mecânico até $1\mu\text{m}$ e recozimento em alto vácuo.

A Figura 17 mostra os transientes de densidade de corrente de amostras de Ti com polimento mecânico até  $1\mu\text{m}$  e posteriormente recozidas a vácuo ( $10^{-5}$  Torr), em solução de NaBr 1M, pH =6, meio arejado e polarizadas em diferentes temperaturas



**Figura 17 - Transientes de corrente em amostras de Ti Cp sem deformação plástica acumulada pelo polimento mecânico em NaBr 1M. Potencial aplicado em todos os testes: 1870 mV (ENH) para (a) 20°C, (b) 40°C, (c) 60°C, (d) 80°C**

A Figura 17 mostra os transientes de corrente a diferentes temperaturas em amostras com polimento mecânico até  $1\mu\text{m}$  e recozidas. A resposta eletroquímica que se observa na Figura 17 é bem diferente da resposta achada na Figura 9 para amostras apenas com polimento mecânico.

A curva da amostra ensaiada em 20°C da Figura 17 apresenta uma diminuição da densidade de corrente inicialmente, sem mostrar oscilações de corrente no decorrer de todo o ensaio. A espessura do óxido cresce com velocidade decrescente, diminuindo a corrente, como é típico dos processos de anodizado, sem que ocorra a nucleação de pites. Alguns dos ensaios nesta temperatura foram feitos por tempos maiores que 5000 segundos para ter a certeza que não há nucleação de pites.

Já na temperatura de 40°C, a partir do começo do ensaio é observada uma diminuição da corrente, semelhante ao observado em 20°C. Aparecem oscilações de corrente após 54 segundos. Isto indica que a anodização esta competindo com a nucleação de pites metaestáveis. Após atingir o mínimo valor de corrente de 0,054 mA.cm<sup>-2</sup> em 54 segundos começam as oscilações de corrente, as quais vão aumentando a sua amplitude no decorrer do teste.

Na amostra ensaiada na condição de temperatura de 60°C, a curva de polarização apresentou um comportamento similar à condição de temperatura de 20°C. Inicialmente, vê-se um estagio de anodização, mas aos 400 segundos aproximadamente, começam as oscilações de corrente. Estas oscilações estão relacionadas diretamente com a nucleação de pites e concorrem paralelamente como aumento de espessura do óxido.

O ensaio à temperatura de 80°C, mostrou uma curta anodização inicial, atingindo o mínimo valor de corrente em torno de 10 segundos. Após isto, a corrente aumentou gradativamente, acompanhada de oscilações que iam incrementando a sua amplitude no decorrer do ensaio. Deve se fazer uma observação nesta condição de ensaio. Foram feitos oito ensaios na temperatura (80°C) observando se que a metade dos mesmos sofreu a destruição completa da superfície, deixando um fundo preto. Este fato aconteceu aproximadamente na faixa dos 200 aos 300 segundos iniciais do teste. O catodo mostrou uma alta evolução de gás e a solução, ao final do teste, a solução apresentou-se turva, com partículas semelhantes a flocos, de cor branca.

Da Tabela 7 pode ser observado que o tempo necessário para a nucleação de pites estáveis diminui com o aumento da temperatura. Os valores da tabela representam a media de três ensaios por temperatura.

**Tabela 7.-Valores de tempos de indução (tempos de mínimos) como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. Potencial aplicado foi 1870mV e as amostra sofreram recozimento em alto vácuo( $10^{-5}$ Torrlicelli). (média de três ensaios por temperatura)**

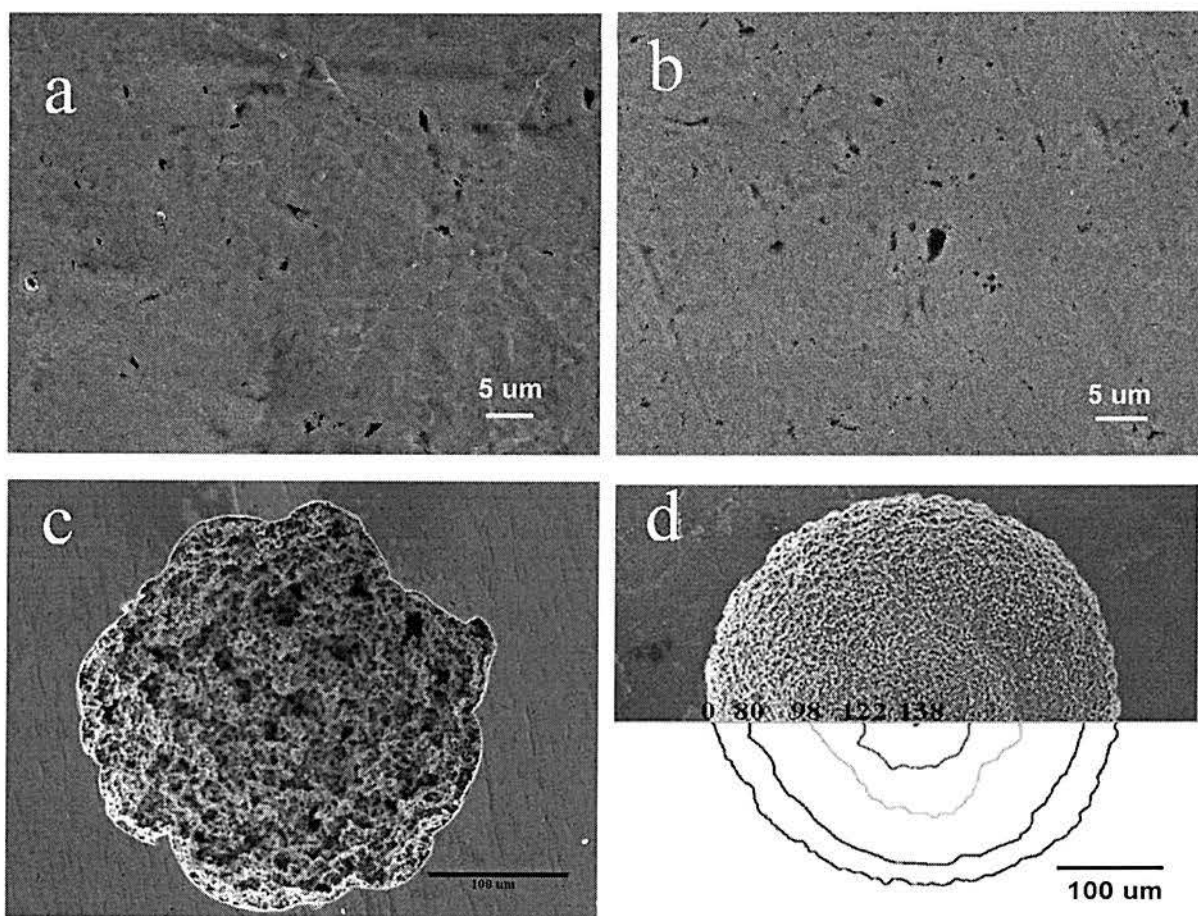
Temperatura	Tempo indução	Corrente mínima
/ °C	/ seg	/ mA.cm <sup>-2</sup>
20	----	-----
40	950	0,09
60	730	0,43
80	10	0,33

### 5.2.9 Análise de MEV

Nas fotomicrografias de MEV da Figura 18 (a-b), pode se observar que há pites repassivados que ocorreram durante a polarização potencioestática para todas as temperaturas de ensaio. A morfologia dos pites repassivados é irregular e com diâmetros entre 0,1-até 1 $\mu$ m.

Na Figura 18 (c) observa-se na micrografia de MEV um pite estável à temperatura de 40°C, com morfologia hemisférica e um fundo rugoso, contendo pequenos buracos da ordem de 1 $\mu$ m.

Já nos ensaios à temperatura de 80°C, a forma do pite segue sendo hemisférica, mas o fundo apresenta uma rugosidade mais fina que nas condições anteriores, contendo sempre pequenos buracos, ainda de tamanho menor, como é mostrado na curva de nível da micrografia de MEV da Figura 18 (d).



**Figura 18 - Micrografias por MEV de pites em Ti Cp para amostras com recozimento em alto vácuo ( $10^{-7}$  Torr) .Polarização potencioestática em NaBr 1M, pH =6, meio arejado. Potencial aplicado 1870 mV (ENH). (a) morfologia de pites repassivados. Temperatura de ensaio 40°C (b) morfologia de pites repassivados. Temperatura de ensaio 80°C (c) morfologia de pites estáveis. Temperatura de ensaio 40°C (d) morfologia de pites estáveis Temperatura de ensaio 80°C.**

### **5.2.10 Densidade de pites**

Foi avaliada a densidade de pites que apresentaram as amostras com recozimento em alto vácuo ( $10^{-5}$  Torr), polarizadas potencioestaticamente em NaBr 1M, pH =6, meio arejado em diferentes temperaturas. Deve ser levado em conta que os pites analisados são aqueles denominados estáveis (10), ou seja, aqueles que nucleiam e crescem durante todo o ensaio potencioestático. A Tabela 8 apresenta os resultados das densidades de pites em função da temperatura, mostrando que há um aumento não linear da densidade.

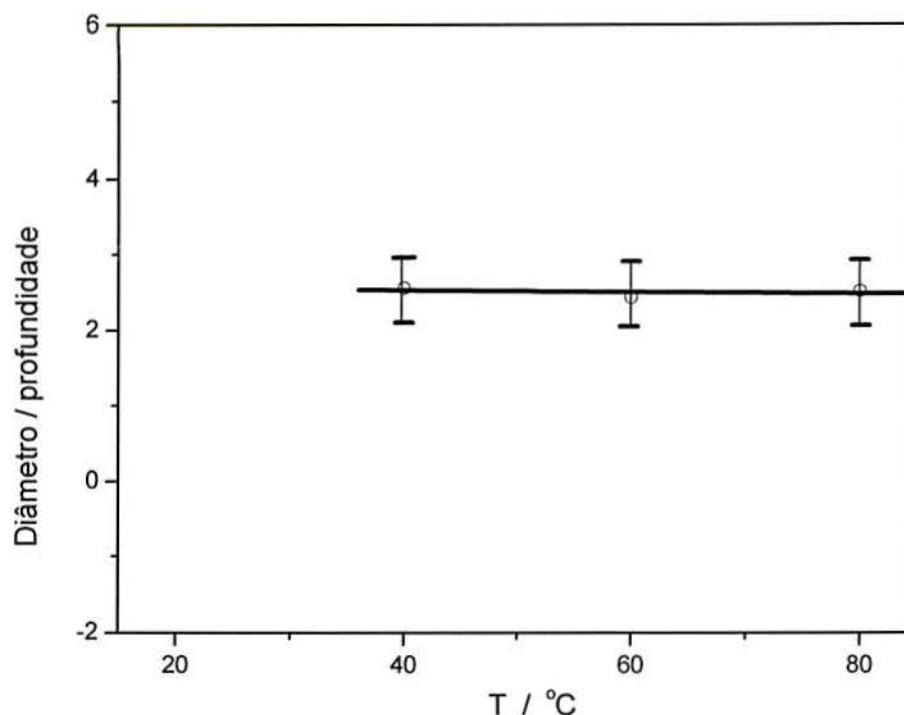
Os ensaios feitos à temperatura de 20°C não apresentaram pites denominados visíveis, ainda com tempos de ensaios excessivamente altos (>5500segundos), portanto, o valor de densidade nesta condição é zero.

**Tabela 8 – Valores de densidade de pites estáveis como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. (média de três ensaios por temperatura)**

Temperatura	Densidade de pites
/ C	/ cm <sup>-2</sup>
20	0
40	5
60	12
80	34

#### **5.2.11 Razão de forma. (*Aspect ratio*)**

Foi estudado o efeito que produz a temperatura na morfologia dos pites que são obtidos de amostras, que sofreram recozimento em alto vácuo ( $p= 10^{-5}$  Torricelli), e foram polarizadas potenciostaticamente em NaBr 1M, pH =6, em meio arejado. Para este fim, utilizou-se o parâmetro que surge da relação entre o diâmetro e a profundidade dos pites. Estes dados foram levantados através de microfotografias de MEV e medidas de profundidade feitas em um Microscópio Ótico.

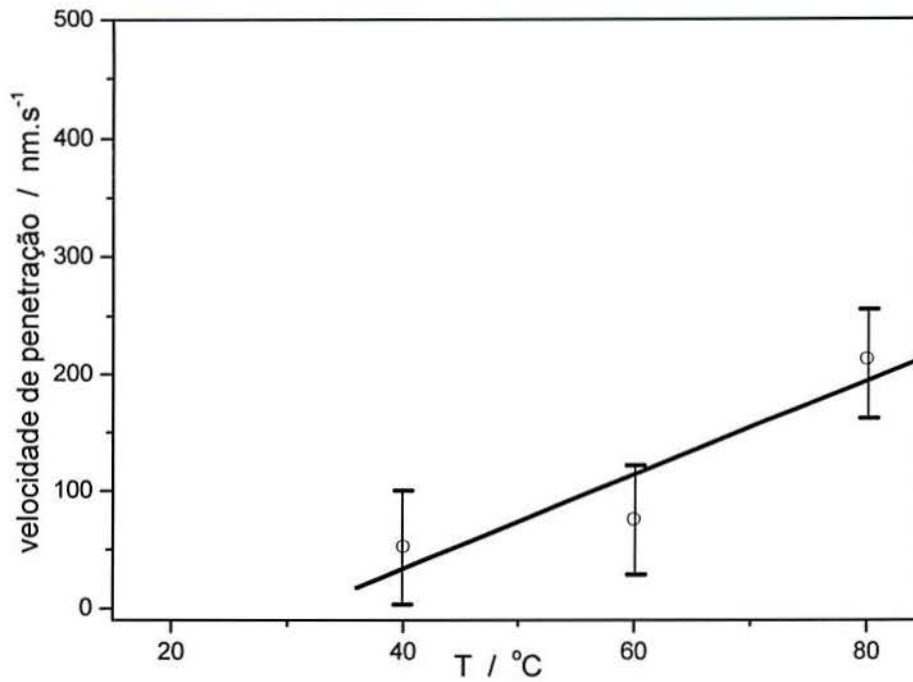


**Figura 19 – Razão de forma (diâmetro / profundidade) de pites estáveis como função da temperatura em NaBr 1M. Dados obtidos de ensaios potenciostáticos a 1870mV.**

A partir do análise da Figura 19 observa-se um comportamento quase constante da relação diâmetro / profundidade do pite na medida em que aumenta a temperatura de ensaio. O desvio padrão foi de  $\pm 0,45$  e o coeficiente de correlação linear calculado por mínimos erros quadráticos foi de  $-0,82$ . Calcula-se para uma amostragem de 9 e  $R = -0,82$  uma probabilidade  $p = 62\%$  que a correlação esteja correta, caracterizando uma situação de baixa significância estatística. O gráfico não mostra valores para ensaios feitos a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ , já que as amostras ensaiadas nesta condição, apenas mostram pites metastáveis.

### 5.2.12 Velocidade de penetração

Foi estudado o efeito da temperatura sobre a velocidade de penetração do pites que se formam em amostras polarizadas potenciostaticamente em NaBr 1M,  $\text{pH} = 6$ , em meio arejado. As amostras sofreram recozimento em alto vácuo ( $10^{-5}$ Torriceili). Da Figura 20 pode se calcular a velocidade de penetração meia, igual  $4,02 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$



**Figura 20 – Velocidade de penetração de pites estáveis ( $v_p$ ) como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M.**

Pode ser observado da Tabela 9 que a temperatura aumenta significativamente a velocidade de penetração em amostras que só foram polidas até  $1\mu\text{m}$  e recozidas em alto vácuo.

**Tabela 9 – Valores de velocidade de penetração de pites estáveis ( $v_p$ ) como função da temperatura para Ti Cp em NaBr 1M. (média de três ensaios por temperatura)**

Temperatura / °C	Velocidade de penetração / nm.s-1
20	0
40	52
60	76
80	215

Da Tabela 9 pode se ver que a velocidade de penetração aumenta levemente quando a temperatura de ensaio aumenta de 40°C para 60°C, mas quando o aumento é 80°C, vê-se um aumento de um fator de quatro vezes e meia, aproximadamente, indicando uma velocidade de penetração do pite mais violenta.

### 5.2.13 Taxa de nucleação de pites

Semelhantemente ao que foi feito no item 5.2.6 calculou-se taxas de nucleação de pites e a energia de ativação molar deste processo. Foram realizadas 13 ensaios distribuídos entre 4 temperaturas (20, 40, 60 e 80°C), sendo que neste caso não se observaram pites estáveis na temperatura de 20°C)

Na Figura 21 apresenta-se o gráfico do logarítmico da taxa de nucleação (N) vs o recíproco da temperatura absoluta (1/T) para amostra apenas com polimento mecânico até 1µm e recozimento em alto vácuo ( 10<sup>-5</sup> Torricelli) de Ti Cp em soluções de 1M, NaBr pH=6. A taxa de nucleação foi obtida pela razão entre a densidade superficial média de pites pelo tempo de ensaio, em pites.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. A declividade da reta foi utilizada para determinar a energia de ativação da nucleação de um mol de pites, obtendo-se um valor de 154,1KJ.mol<sup>-1</sup>. Para um pite, o valor correspondente de energia de ativação (Ea) foi de 1,79.10<sup>-16</sup>. O desvio padrão foi de ±2,1e o coeficiente de correlação linear calculado por mínimos erros quadráticos foi de -0,65.



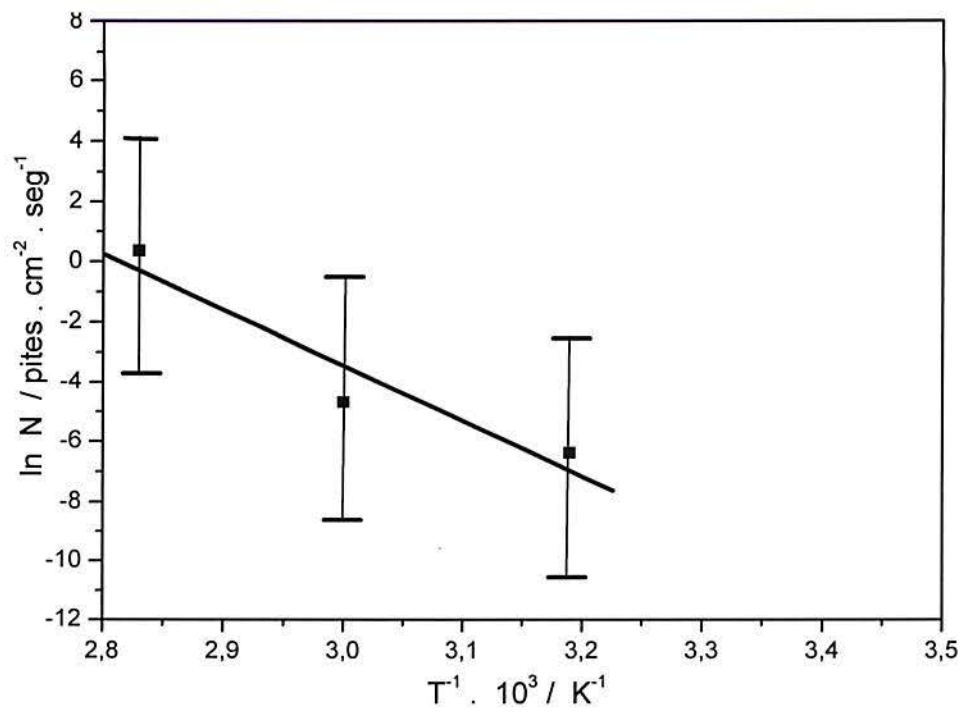


Figura 21 - Gráfico de Arrhenius para titânio Cp em 1M, NaBr, pH=6.

### 5.3 Anodização do Titânio

#### 5.3.1 Influência da densidade de corrente sobre a morfologia dos óxidos crescidos por anodização de Ti Cp em amostras polidas mecanicamente

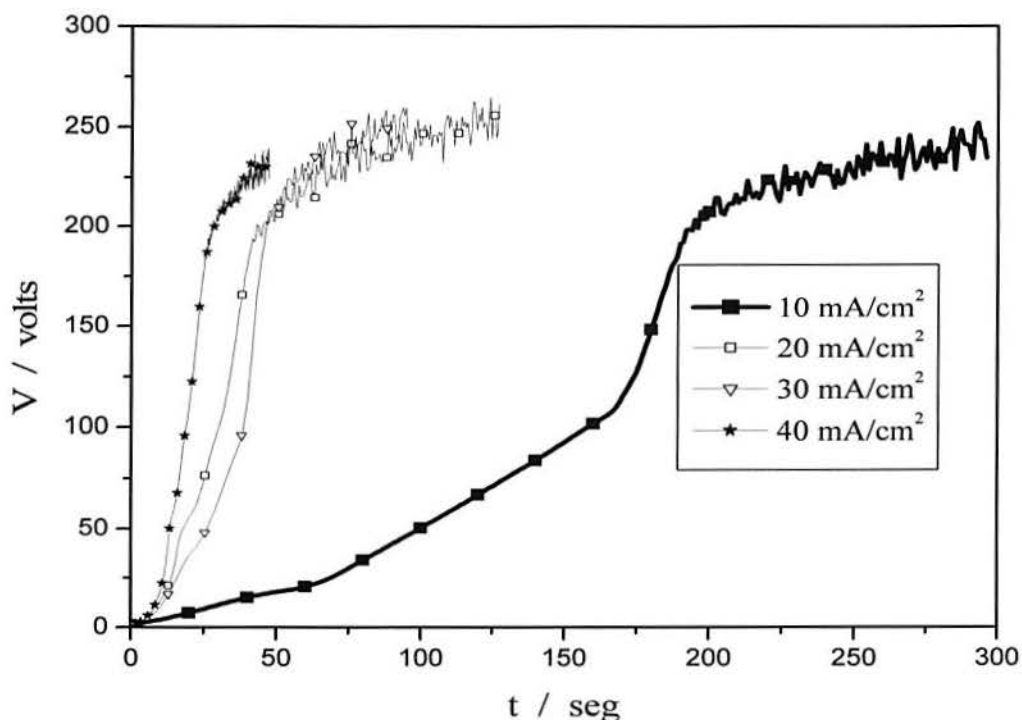
A anodização de Ti Cp foi realizada em modo galvanostático em 1M, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aplicando-se densidades de corrente (i) na seqüência: 10, 20, 30 e 40 mA.cm<sup>-2</sup> sobre amostras apenas polidas mecanicamente até 1µm.

Pode ser observado na Figura 22 para a amostra anodizada galvanostaticamente com corrente igual a 10 mA.cm<sup>-2</sup>, três estágios bem definidos na curva de anodização. O primeiro deles, no começo da anodização vai até aproximadamente 25V, apresentando uma velocidade de anodização de 0,32mV.s<sup>-1</sup>. O segundo estágio vai de 25 até aproximadamente 110V, com uma velocidade de anodização de 0,34mV.s<sup>-1</sup> e o último deles vai até os 200V, com uma velocidade igual a 1,03mV.s<sup>-1</sup>. Estas três declividades no decorrer da anodização de Ti indicam um crescimento de óxidos com condutividade iônica distintas, dependendo da voltagem de formação final do óxido.

Nas demais anodizações observa-se que vai aumentando levemente o valor da velocidade de anodização, na medida em que aumenta a corrente aplicada e não apresentam regiões tão definidas como a condição de 10 mA.cm<sup>-2</sup>.

As quatro curvas de anodização apresentam um aspecto em comum: em todas elas acontece a ruptura do dielétrico (*electrical breakdown*) aos 180±10 V e, a partir disso, começam a ser observadas oscilações de potencial em todos os testes. Cada um dos ciclos de oscilação esta relacionada com um centelhamento, ou seja, uma fusão localizada, com emissão de luz e som (54). Os resultados da anodização do Ti Cp foram avaliados através de aspectos morfológicos tais como diâmetros máximos, médio e mínimo assim como a densidade de poros em função da densidade de corrente (i) aplicada durante os ensaios galvanostáticos em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Como resultado, pode-se dizer que durante a anodização de Ti em ácido fosfórico, o valor do potencial de ruptura ( $E_b$ ) não se modifica quando são aplicados distintos valores de corrente.



**Figura 22- Transientes de potencial para Ti Cp com polimento mecânico até 1 $\mu$ m. Anodização em modo galvanostáticos em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M.**

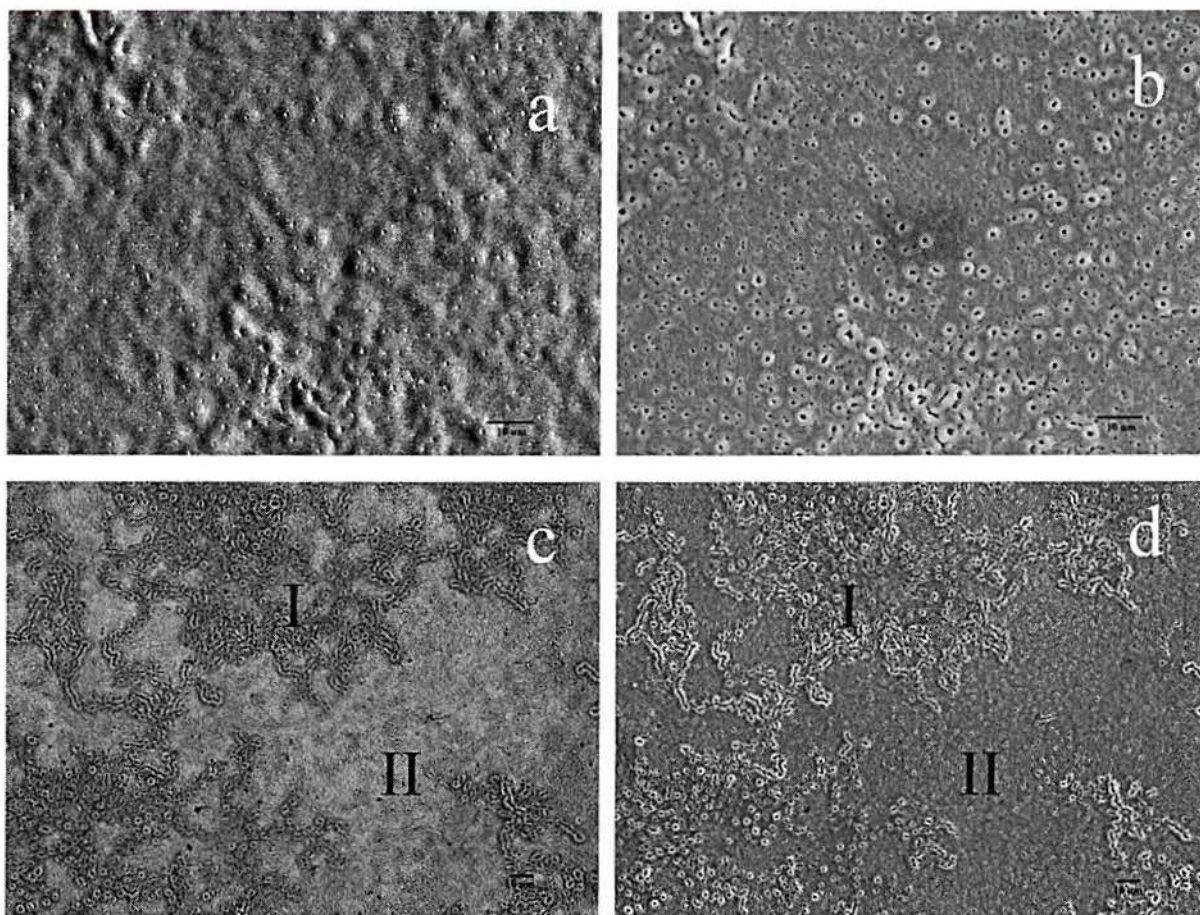
A Tabela 10 mostra os resultados do mapeamento e contagem de poros que foram produzidos durante ensaios galvanostáticos sobre Ti Cp em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M para distintas correntes, na seqüência: 10, 20, 30 e 40 mA.cm<sup>-2</sup> sobre amostras apenas polidas mecanicamente até 1 $\mu$ m. Pode-se observar que as densidades de poros não sofrem modificação alguma quando são aplicadas correntes crescentes. Isto sugere que a densidade de poros não depende da corrente aplicada. Apenas se observa a diminuição do diâmetro máximo, quando se aplicam correntes maiores que 10 mA.cm<sup>-2</sup>.

**Tabela 10 - Diâmetros ( $\varnothing$ ) e densidades de poros obtidas por anodização até forte centelhamento em modo galvanostáticos em ácido fosfórico para Ti Cp em amostras com polimento mecânico até 1 $\mu$ m.**

Corrente mA.cm <sup>-2</sup>	$\varnothing$ médio nm	$\varnothing$ máximo nm	$\varnothing$ mínimo nm	Densidade de poros cm <sup>-2</sup>
10	340 ( $\pm$ 259)	1584	$\approx$ 110	2,036.10 <sup>7</sup>
20	510( $\pm$ 332)	1555	$\approx$ 110	1,081.10 <sup>7</sup>
30	386( $\pm$ 263)	1183	$\approx$ 110	1,415.10 <sup>7</sup>
40	322( $\pm$ 199)	1189	$\approx$ 110	2,424.10 <sup>7</sup>

### 5.3.2 Morfologia do óxido

Na análise da topografia da Figura 23(a) feita ao microscópio eletrônico de varredura, a amostra de Ti Cp anodizada em ácido fosfórico observa-se uma superfície irregular, com pequenos buracos nas cristas de elevações que são o resultado do centelhamento ou fusões localizadas. As regiões onde não aconteceu o centelhamento apresentam um óxido mais homogêneo e sem buracos. Na Figura 23(c) pode ser observado através da fotomicrografias em modo BEI a distribuição de fases após a anodização até forte centelhamento.



**Figura 23 - Micrografias por MEV da morfologia de Ti Cp anodizado galvanostaticamente a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até o potencial máximo de  $240\pm 10\text{V}$  (a) vista em modo BEI - topografia. (b), (d) vista em modo SEI (c) vista em modo BEI - composição. Região de forte centelhamento (I) e região de centelhamento homogêneo e menos intenso (II). Amostras com polimento mecânico até  $1\mu\text{m}$**

### 5.3.3 Análises por Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para identificar os óxidos formados durante a anodização de Ti Cp em ácido fosfórico, em amostras polidas até 1  $\mu\text{m}$ .

Os espectros Raman foram obtidos em óxidos crescidos até potencial final de 145V, ou seja, antes de acontecer forte centelhamento e os demais espectros foram obtidos a partir de amostra anodizada até atingir a condição de forte centelhamento, ou seja, a potenciais finais de mais de 200V.

A Figura 24 apresenta os dois espectros obtidos para as condições de anodização descritas anteriormente. Pode-se observar que tanto na condição de anodização com forte centelhamento como na condição de anodização sem centelhamento, os espectros apresentam picos similares. Os picos foram identificados como pertencentes à fase Anatásio, com números de onda bem definidos em 400, 514, e 635  $\text{cm}^{-1}$ . Também foi observado um pico em 300  $\text{cm}^{-1}$ , ainda não identificado.

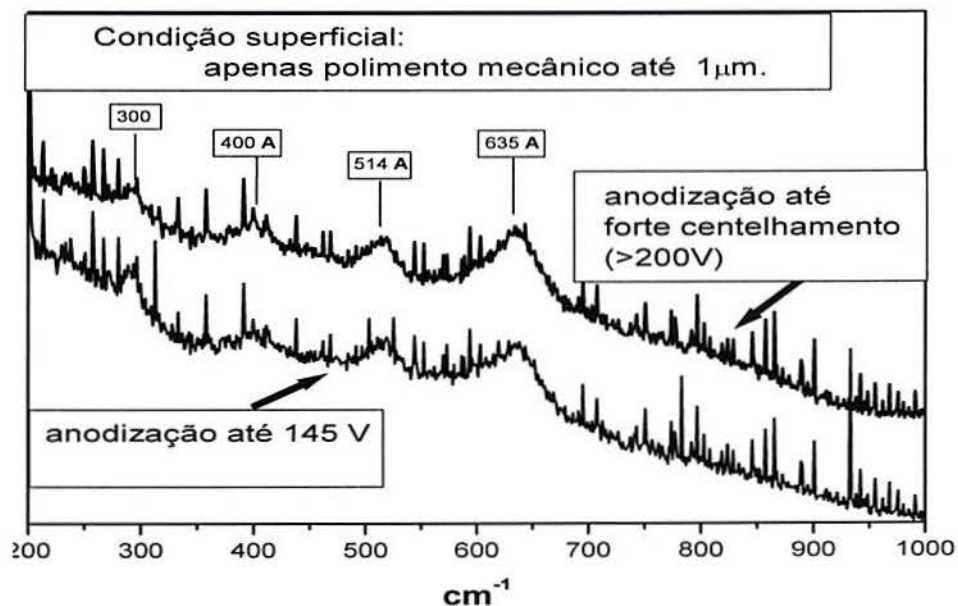


Figura 24 – Espectros de Raman de óxidos crescidos por anodização a potenciais de 145 e maiores que 200V em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para Ti Cp.

### 5.3.4 Influência da densidade de corrente sobre a morfologia dos óxidos de anodização

A anodização foi realizada em modo galvanostáticos em 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, aplicando-se densidades de corrente 10, 20, 30 e 40 mA.cm<sup>-2</sup> sobre amostras polidas até 1µm e com tratamento térmico de recozimento em alto vácuo( 10<sup>-5</sup> Torricelli). O recozido foi realizado em temperatura de 760°C (por 6 minutos com aquecimento e resfriamento no forno) com a finalidade de eliminar a deformação plástica acumulada no processo de lixamento mecânico

Nestes testes, os resultados da anodização de Ti Cp até forte centelhamento foram avaliados através de aspectos morfológicos tais como diâmetros máximos, médio e mínimo assim como a densidade de poros em função da densidade de corrente (i) aplicada.

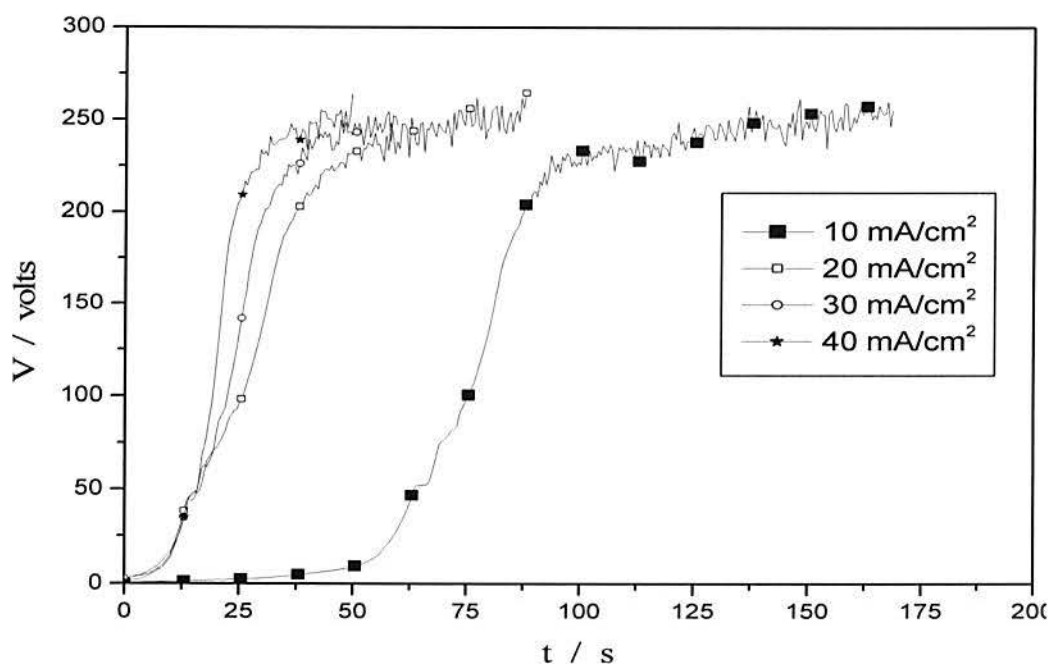
Observa-se na Figura 25 que as declividades das curvas de anodização de Ti são menos dependentes da corrente quando comparadas com os transientes de amostras de Ti Cp em ácido fosfórico sem recozimento da Figura 22 . Depois de acontecer a ruptura do dielétrico (*electrical breakdown*) aos 180±10 V começa a ser observada oscilações de potencial em todos os testes de forma similar ao acontecido nas anodizações com amostras sem tratamento térmico de recozimento.

O potencial de ruptura do óxido (E<sub>b</sub>) sempre acontece na faixa de 180±10 V tanto para baixas densidades de correntes (i) como 10 mA.cm<sup>-2</sup> quanto para altas densidades de corrente como 40 mA.cm<sup>-2</sup>, indicando, portanto, que não há influência da corrente no valor do potencial de ruptura do óxido (E<sub>B</sub>)

Pode-se notar em todas as curvas de anodização, para todas as condições de corrente aplicadas, algumas características em comum. Na faixa de potencial de 45-50V tem se alguns segundos de potencial constante. Também deve se salientar que as declividades, para todas as condições de ensaio, são aproximadamente paralelas, indicando que apesar de ter-se aplicado densidades de corrente crescente durante as anodizações, as características elétricas do óxido mantêm-se constantes durante a anodização.

Com respeito às velocidades de anodização quando são aplicadas diferentes densidades de corrente, pode ser observado que na condição inicial de anodização, com uma densidade de corrente aplicada de 10mA.cm<sup>-2</sup>, apresentam-se duas declividades:5,17mV.s<sup>-1</sup> até os 50 V e outra com 10,25mV.s<sup>-1</sup>até os 200V. Já nas demais condições de anodização,

para aplicação de densidades de correntes crescentes, observam-se valores de velocidade de anodização crescentes também, ou seja, 9, 67; 14,56 e 24,13mV.s<sup>-1</sup> para 20, 30 e 40 mA.cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Isto poderia estar associado a um óxido com propriedades elétricas diferentes em todas as condições de anodização. Pode se salientar, como característica comum entre todas as curvas de anodização, o fato de ter igual começo até 50V, portanto o óxido formado nesta faixa de potenciais tem iguais propriedades elétricas, independente da corrente aplicada,



**Figura 25 - Transientes de potencial para amostras de Ti Cp com recozimento em alto vácuo ( $p=10^{-5}$  Torr). Anodização em modo galvanostático em á em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1M.**

Tomando os tempos necessários para que E=200V seja atingido, em cada corrente obtém se 190, 45, 40 e 30 segundos para amostras não recozidas e 85, 35 30 e 25 segundos para amostras recozidas. Portanto, óxidos formados sobre amostras recozidas são aparentemente muito mais perfeitos com uma condutividade iônica muito inferior ao observado sobre amostras deformadas. Esta menor condutividade iônica é fruto de uma menor concentração de vacâncias e desvios estequiométricos. Logo a estrutura de defeitos do óxido é fortemente influenciada pela deformação do Ti sobre o qual se forma. Este fato explica a maior velocidade de dissolução de Ti com maior grau de deformado plástica, como observado em pites no capítulo anterior. Da mesma forma, a maior resistência ao pite de Ti sem



deformação é também explicada por esta menor condução iônica, as quais explicam tanto maiores correntes a um mesmo potencial aplicado em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como uma mais rápida penetração dos Brometos no processo de *pitting*.

Para avaliar o efeito que produz na morfologia do óxido crescido por anodização quando são aplicadas distintas densidades de corrente, fez-se um mapeamento e contagens dos poros obtidos como produto final da anodização de Ti Cp em ácido fosfórico. A Tabela 11 mostra estes resultados. Apenas nas amostras anodizadas com densidades de corrente (i) iguais a 40mA.cm<sup>-2</sup> pode se observar um aumento nos diâmetros médios dos poros e uma leve tendência a diminuir a densidade de poros quando são comparadas com as demais condições de anodização.

**Tabela 11 - Diâmetros ( $\emptyset$ ) e densidades de poros obtidas por anodização até centelhamento para Ti Cp em ácido fosfórico. Amostras com recozimento em alto vácuo ( $10^{-5}$  Torricelli).**

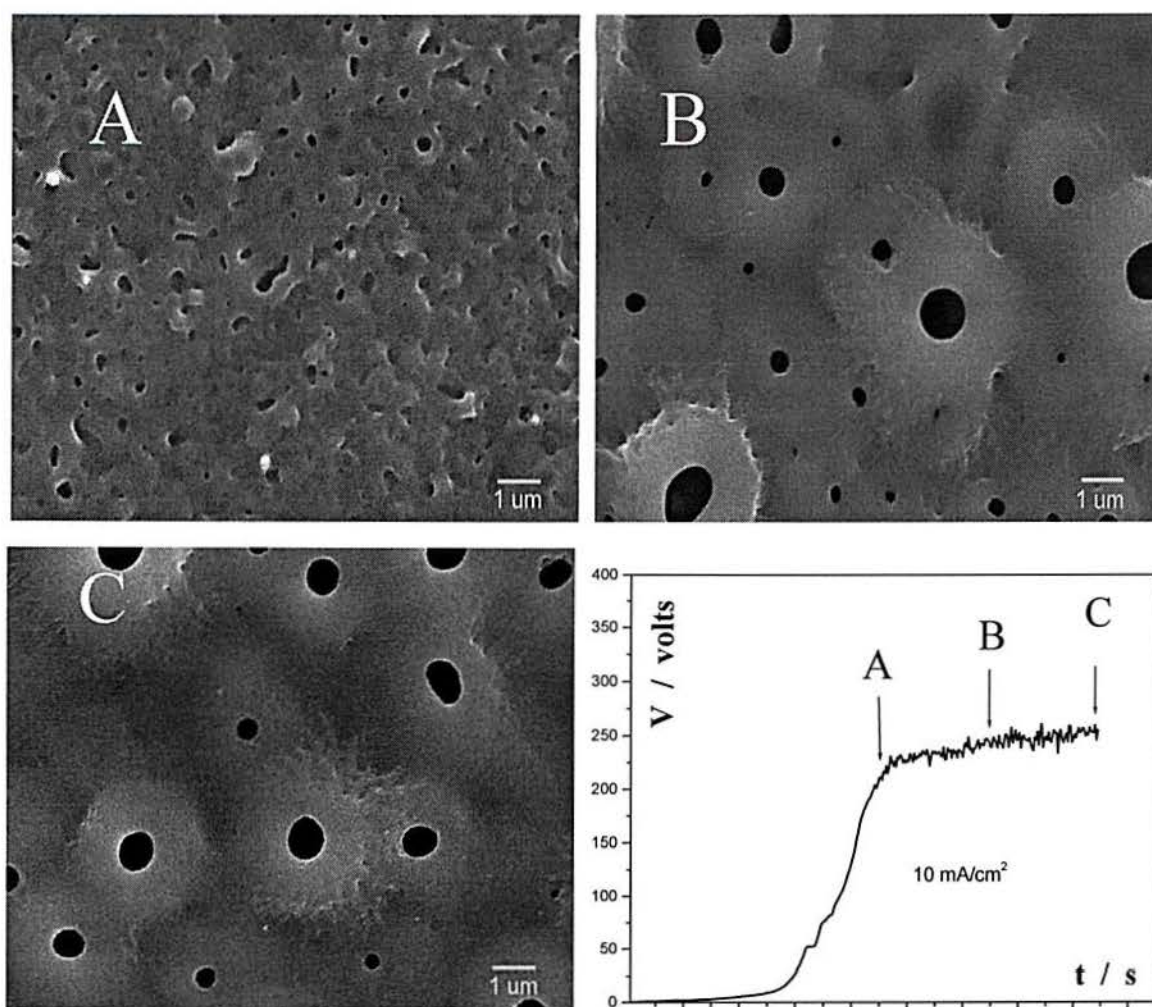
corrente / mA.cm <sup>-2</sup>	$\emptyset$ medio /nm	$\emptyset$ máximo /nm	$\emptyset$ minimo /nm	Densidade de poros cm <sup>-2</sup>
10	431,4(±265)	1360	≈ 110	1,433.10 <sup>7</sup>
20	423,1(±261)	1725	≈ 110	1,388.10 <sup>7</sup>
30	344,3(±222)	1510	≈ 110	2,018.10 <sup>7</sup>
40	497,9(±299)	1560	≈ 110	1,199.10 <sup>7</sup>

### **5.3.5 Influência da carga durante a anodização de Ti Cp até centelhamento**

Apresentam-se nesta seção os resultados dos ensaios galvano-potenciostáticos em 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para amostras com recozimento a vácuo visando eliminar a deformação plástica acumulada durante o polimento mecânico.

A finalidade destes ensaios foi avaliar a aspectos da morfologia dos óxidos porosos, tais como: diâmetros médios, máximos e mínimos, assim como a densidade dos poros em função da carga aplicada durante a anodização de titânio em 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para potenciais maiores de 200V.

Foi observada a morfologia em três estágios diferente do centelhamento, observando-se que aumentando a carga aplicada durante as anodizações se consegue uma menor densidade de poros e um maior diâmetro médio de poros (conforme a Figura 26).



**Figura 26 – Fotomicrografias de MEV da morfologia de Ti Cp anodizado em ácido fosfórico a potencial constante e carga variável: A)  $20\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; B)  $510\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; C)  $1020\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$**

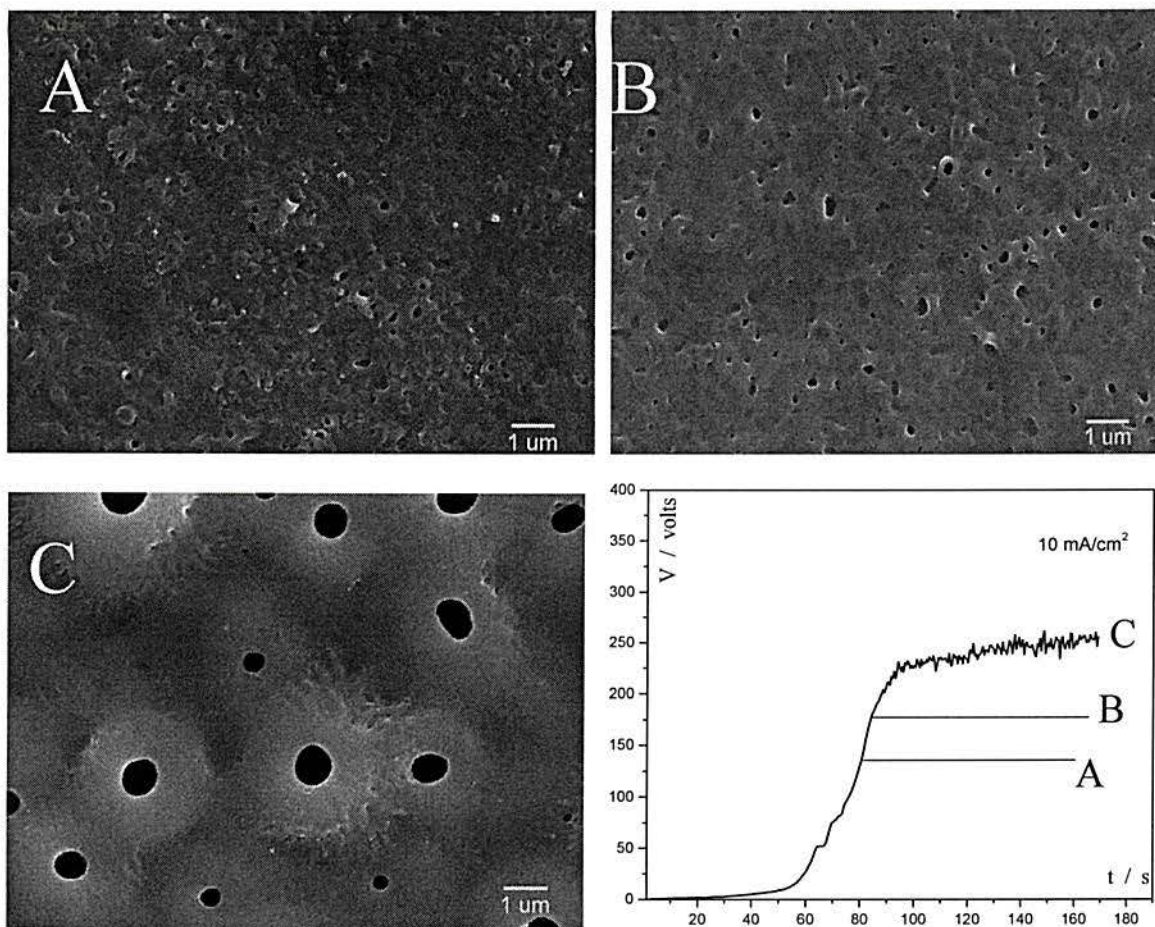
A Tabela 12 mostra os resultados de mapeamento e contagem de poros sobre amostras produzidas em ensaios galvanostáticos-potenciostáticos sobre Ti Cp em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M, com recozimento a vácuo, visando eliminar a deformação plástica acumulada durante o polimento mecânico. O gráfico da Figura 26 mostra os distintos locais que foram escolhidos para avaliar a influência da intensidade do centelhamento sofrida pela amostra, através da carga fluída, na morfologia final do óxido. Observa-se que na medida em que o tempo de centelhamento aumenta, a densidade de poros diminui e aumenta o diâmetro médio.

**Tabela 12 - Diâmetros e densidades de poros obtidas por anodização de Ti Cp durante centelhamento a potencial aproximadamente constante de 200V e carga variável.**

Carga /mC•cm <sup>-2</sup>	Ø médio /nm	Ø máximo /nm	Ø mínimo /nm	Densidade de poros/cm <sup>-2</sup>
20	137 (±86)	777	≈ 50	18.9•10 <sup>7</sup>
510	282 (±254)	1617	≈ 50	3.9•10 <sup>7</sup>
1020	431 (±265)	1359	≈ 100	1.4•10 <sup>7</sup>

### 5.3.6 Influência do potencial durante a anodização de Ti

Realizaram-se ensaios galvano-potenciostáticos em 1M, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> com amostras recozidas em alto vácuo visando eliminar a deformação plástica acumulada durante o polimento mecânico. A finalidade destes ensaios foi observar a evolução da morfologia dos óxidos de titânio em função de aspectos morfológicos tais como diâmetros médio, máximo e mínimo, assim como a densidade de poros surgida durante a anodização e centelhamento de titânio em 1M, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Quando são aplicados potenciais tão baixos como 145V apenas é detectado centelhamento através de MEV, conforme a Figura 27 (a). A emissão de luz é observada depois de ultrapassar os 179±10 V. Quando são aplicados potenciais tão baixos como 145V, para condições de carga constante, obtêm-se altas densidades de poros e os menores diâmetros médios.



**Figura 27 - Fotomicrografias de MEV da morfologia de Ti Cp anodizado em ácido fosfórico a potencial variável e carga constante: A) 145V, B)160V, C)>200V.**

A Tabela 13 mostra os resultados de mapeamento e contagem de poros realizados sobre amostras produzidas em ensaios galvanostáticos-potenciostáticos sobre Ti Cp em  $H_3PO_4$  1M, com recozimento a vácuo. Pode-se observar do gráfico da Figura 27 os distintos potenciais finais de formação do óxido, nomeados como A = 145V, B = 160V, e C = 200V, que foram escolhidos para avaliar a influência do potencial final durante a anodização. Da Tabela 13 se pode observar que com o aumento do potencial aplicado, a densidade de poros diminui. Os diâmetros médio e máximo aumentam quando aumenta o potencial aplicado. Isto sugere que se podem conseguir menores diâmetros de poros aplicando potenciais menores.

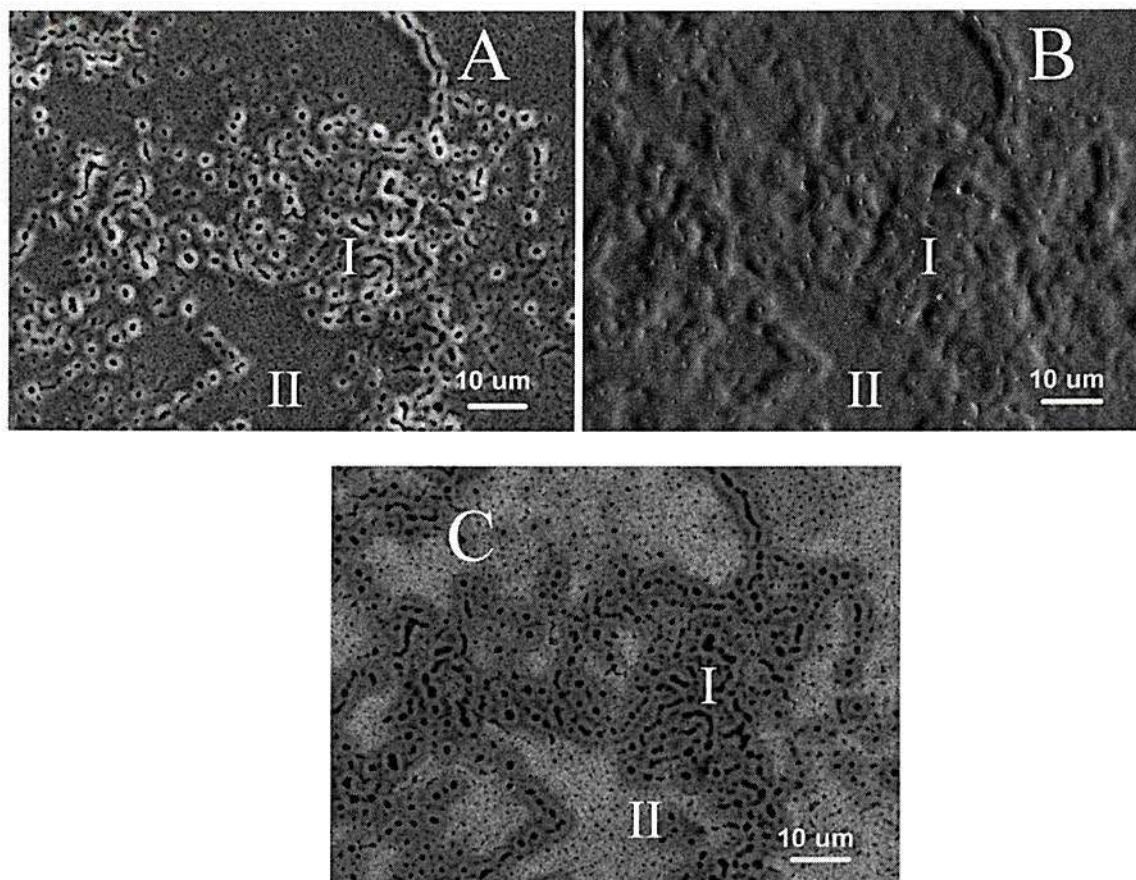
**Tabela 13 - Diâmetros e densidades de poros obtidas por anodização de Ti Cp durante centelhamento a potencial variável e carga constante.**

Potencial / V	Ø médio /nm	Ø máximo /nm	Ø mínimo /nm	Densidade de poros /cm <sup>-2</sup>
145	158(±8)	777	≈ 50	5.3•10 <sup>7</sup>
160	148(±8)	608	≈ 50	7.0•10 <sup>7</sup>
190±10	431(±5)	1359	≈ 100	1.4•10 <sup>7</sup>

### 5.3.7 Morfologia e estrutura do óxido

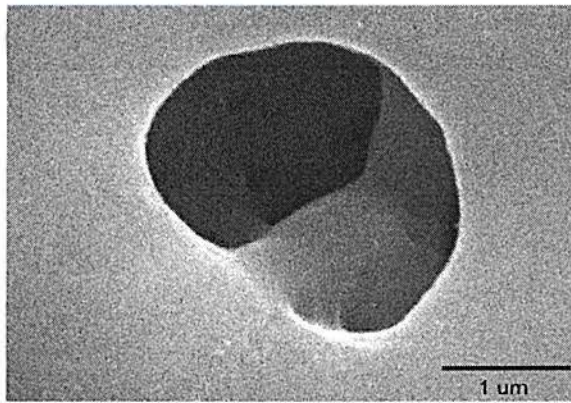
As micrografias por MEV (BEI-SEI) da Figura 28 (a) (b) e (c) mostram a morfologia da superfície de titânio anodizado galvanostaticamente a 10 mA.cm<sup>-2</sup> em 1M, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Observa-se uma superfície visualmente irregular e porosa, com “cadeias” de cor mais clara denominada região I, conforme Figura 28 (a). Vê se, também, pequenos buracos na crista das elevações que podem ser o resultado do centelhamento. As regiões onde não aconteceram as cadeias de centelhamento apresentam-se mais homogêneas e sem buracos (região II)

A micrografia em modo BEI da Figura 28 (c) mostra a morfologia da superfície de Ti anodizado galvanostaticamente a 10 mA/cm<sup>2</sup> em ácido fosfórico. Pode-se observar a distribuição de regiões com diferentes densidades após a anodização, sendo a mais escura e de menor densidade a região I que sofreu forte centelhamento, em forma de cadeias. Esta menor densidade poderia ser explicada tanto pela vaporização de óxido e formação de nano-poros e vacâncias, como pela formação da fase menos densa Anatásio ( $\delta$ ·anatásio = 3,89 g/cm<sup>3</sup>) em detrimento do Rutilo ( $\delta$ ·Rutilo = 4,26 g/cm<sup>3</sup>).



**Figura 28 - Micrografias por MEV da morfologia do Ti Cp anodizado galvanostaticamente a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até o potencial máximo de 190V (a) vista em modo SEI (b) vista em modo BEI - topografia. (c) vista em modo BEI - composição. Região de forte centelhamento (I) e região de centelhamento homogêneo e menos intenso (II).**

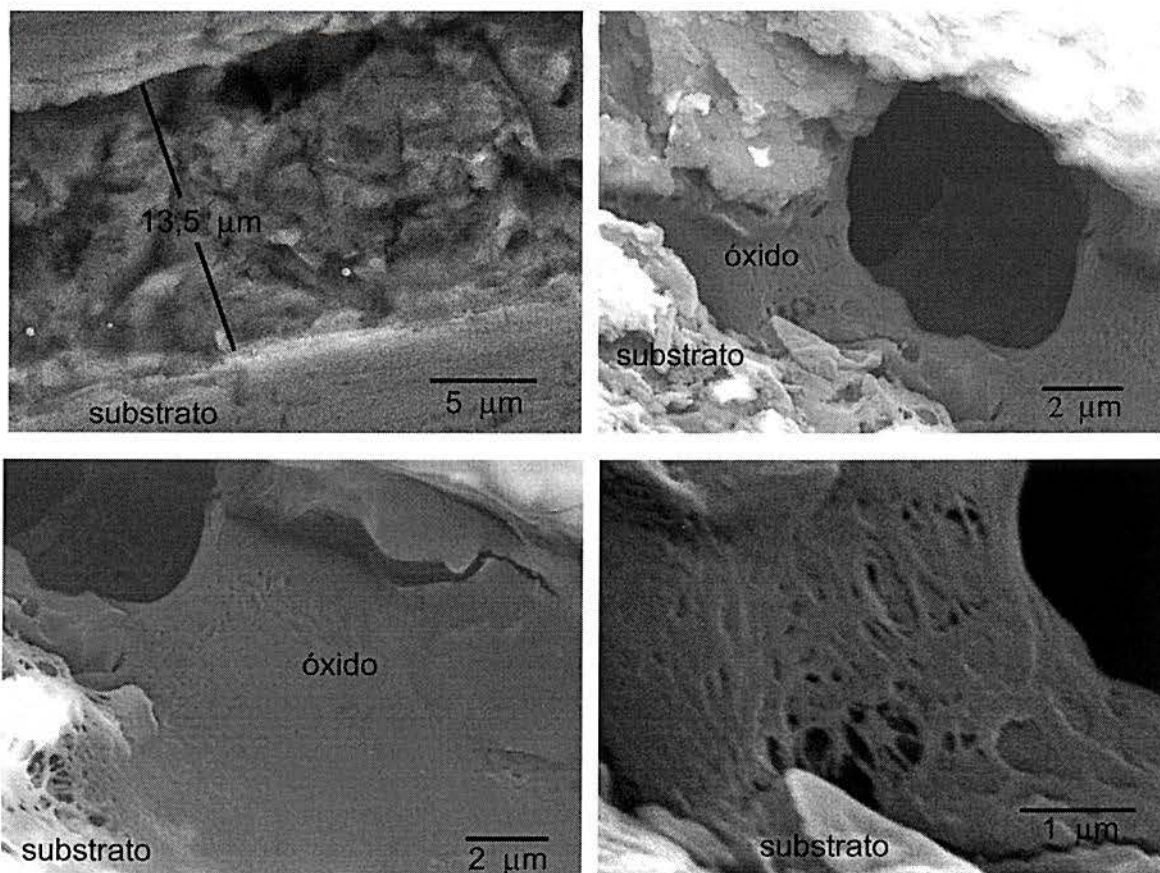
A micrografia por MEV (SEI) da Figura 29 mostra a vista de topo da superfície de Ti anodizado galvanostaticamente a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em 1M,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , até centelhamento. Observa-se uma estrutura irregular e de características porosas, interconectada, tipo queijo.



**Figura 29 - Vista de topo da micrografia por MEV da estrutura porosa de Ti Cp anodizado em ácido fosfórico**

As seguintes micrografias são cortes transversais do óxido, avaliando a espessura (13,5 µm) correspondente à condição de anodização até forte centelhamento. Pode-se observar que a estrutura do óxido é porosa e interconectada, com diâmetros de poros na ordem de  $50\text{nm} > \varnothing > 1\ \mu\text{m}$ .





**Figura 30 - Vista em corte transversal (*Cross Section*) da estrutura e morfologia do óxido de Ti Cp crescido por anodização até forte centelhamento.**

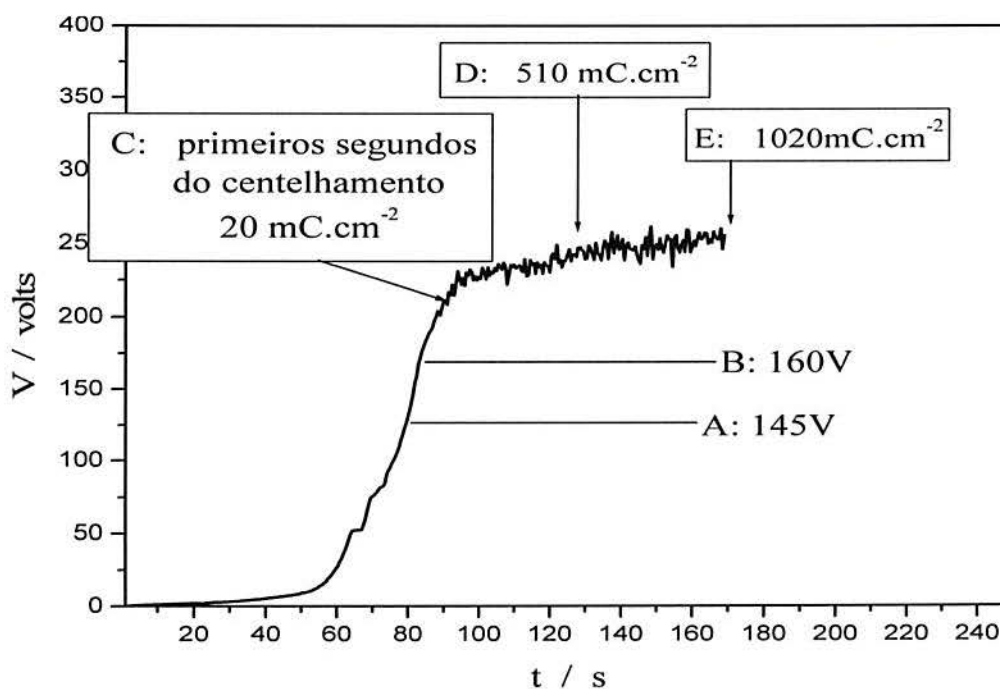
### 5.3.8 Composição do óxido

Foram realizadas análises de elementos através de EDS no óxido crescido por anodização sobre o Ti Cp em 1M, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, para verificar a incorporação de Fósforo no óxido durante a anodização do Ti Cp. Para isto foram feitas análises em amostras onde o potencial final de anodização foi variado entre 145, 160 e 240±10V. Também foram utilizadas mais outras três condições de anodização, localizadas na região de centelhamento. Para este fim, a carga foi variada entre 20, 510 e 1020 mC.cm<sup>-2</sup> respectivamente. Os locais do óxido que foram escolhidos para realizar as análises estão exemplificados na Figura 31.



**Figura 31 – Desenho esquemático que mostra os locais escolhidos sobre o óxido crescido por anodização ate centelhamento, onde foram feitas as análises de EDS**

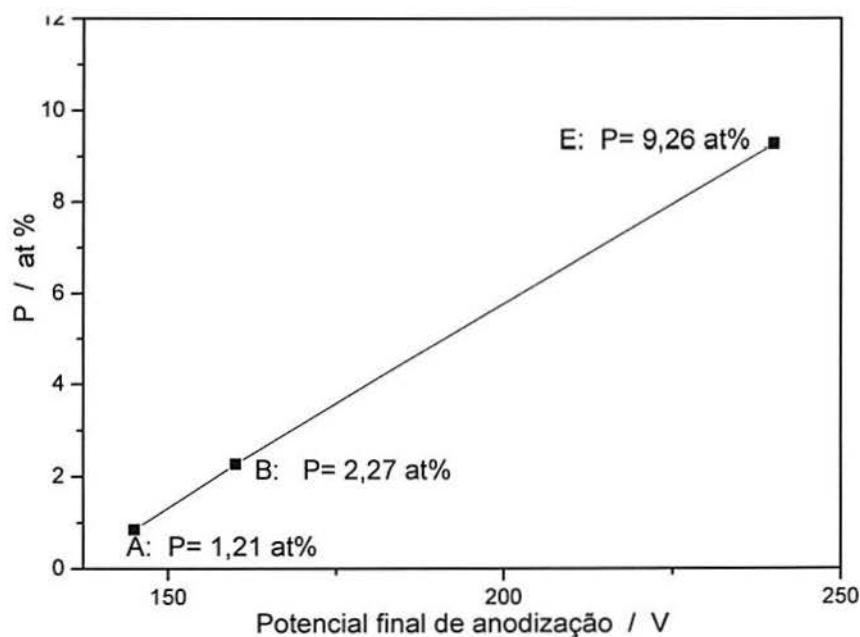
A Figura 32 mostra as condições de anodização escolhidas para as análises. O ponto A, B e E são condições de anodização a potencial variável, entre 145, 160 e 200V respectivamente e os pontos C,D e E, mostram condições de potencial praticamente constante e carga variável.



**Figura 32 - Desenho esquemático de todos os locais de anodização que foram escolhidos para analisar a incorporação de Fósforo durante a anodização de Ti Cp em ácido fosfórico.**

Deve ser observado que para as análises feitas em amostras anodizadas a carga constante e potencial variável, não foram possíveis determinar com exatidão as regiões significativas perto do poro devido ao fato de que o diâmetro do feixe (de 5 $\mu$ m) é maior que os pontos a serem analisados, portanto, os valores utilizados para fazer os gráficos são valores médios de várias medidas. Já na condição de anodização a potencial constante e carga variável, foi possível determinar com exatidão as regiões que delimitam o poro de centelhamento.

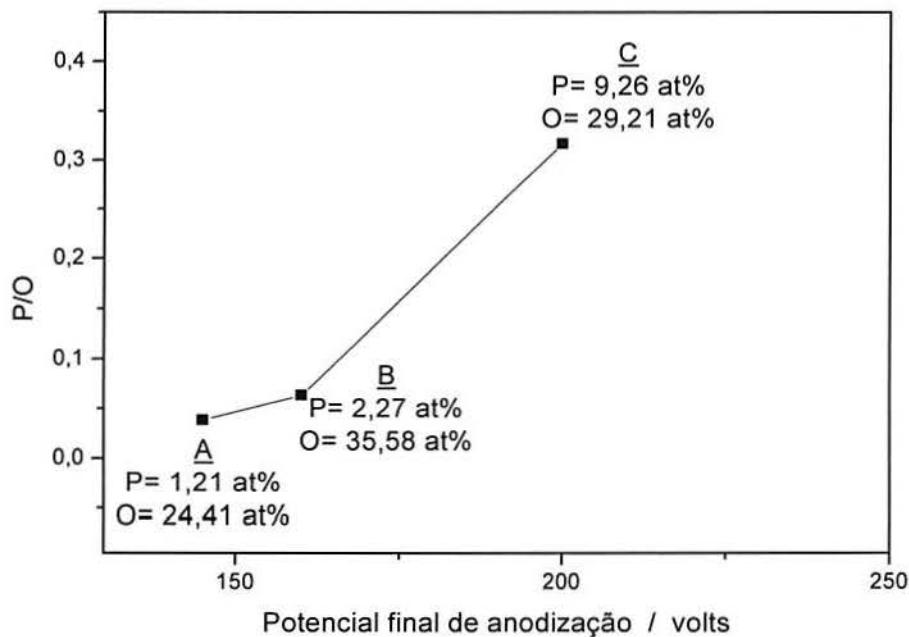
A Figura 33 mostra que a incorporação de Fósforo, durante a anodização do Ti Cp na condição de carga constante e potencial variável, em ácido fosfórico, passa a ter valores significativos depois de atingir o centelhamento. Nos óxidos crescidos por anodização nos potenciais de 145V, 160 e 200V foram observados os seguintes valores de Fósforo: 1,21, 2,27 e 9,26 átomos % respectivamente, o qual mostra que os óxidos de Ti crescidos na condição de forte centelhamento, incorporam grandes quantidades de Fósforo, comparadas com amostras anodizadas sem centelhamento.



**Figura 33 - Incorporação de Fósforo durante anodização do Ti Cp a carga constante e potencial variável. Obtido de análises de EDS. (média de três ensaios por condição)**

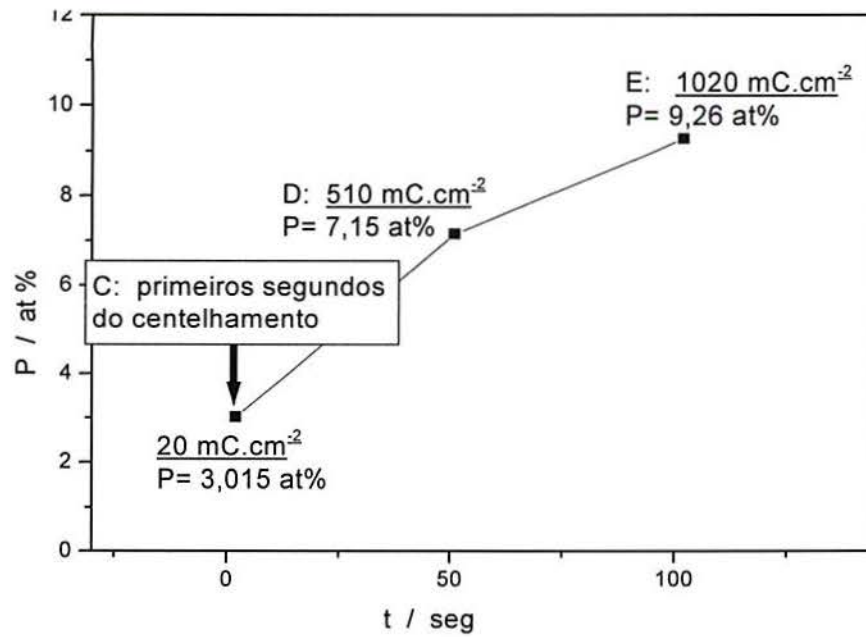
Já na Figura 34 observa-se que a relação entre o Fósforo/ Oxigênio também mostra um aumento significativo de Fósforo de aproximadamente 12% entre 145 e 200V, após acontecer o centelhamento

Da Figura 35 vê-se uma incorporação de Fósforo significativa durante o centelhamento, e os valores achados através das análises por EDS são os seguintes valores: 1,26 7,15 e 9,26 átomos % para 20, 510 e 1020 mC.cm<sup>-2</sup> valores de carga aplicados respectivamente.

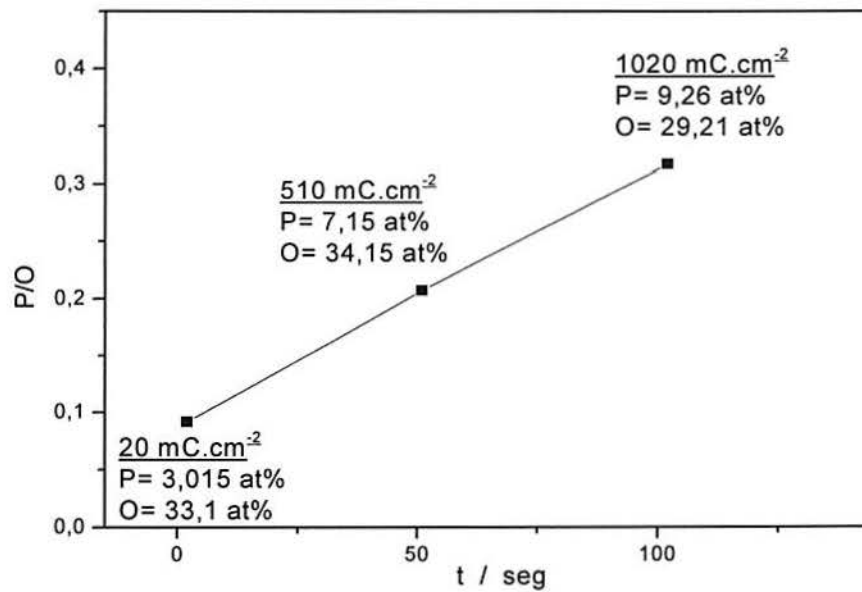


**Figura 34 - Variação do Fósforo em relação ao oxigênio obtido das análises de EDS sobre óxidos de Ti Cp crescidos por anodização a carga constante e potencial variável. (média de três ensaios por condição)**

Da análise da Figura 36 , pode ser observada que a incorporação de Fósforo, considerado através da relação Fósforo / Oxigênio, na condição de anodização ao potencial constante e carga variável, entre os estágios iniciais e final do centelhamento, aos 200V, foi de 18,7%. Pode ser observado que a quantidade de fósforo que tem o óxido durante o centelhamento é muito alta, então, não pode ser descartada a formação de fosfato de Ti ou algum outro composto Ti-O-P.



**Figura 35 – Incorporação de Fósforo durante anodização do Ti Cp para potencial constante e carga variável. .(média de três ensaios por condição)**



**Figura 36 – Variação do Fósforo em relação ao oxigênio durante a anodização de Ti Cp na condição de centelhamento, para potencial constante e carga variável. .(média de três ensaios por condição)**

### 5.3.9 Análise por Espectroscopia Raman

O efeito Raman baseia-se no espalhamento da luz, que pode ser detectada numa faixa ampla de frequências, associadas às vibrações moleculares.

Y-T.Sul *et al*(71) investigaram as propriedades de óxidos anódicos formados sobre implantes de titânio comercialmente puros preparados em modo galvanostático em  $\text{CH}_3\text{COOH}$  até centelhamento. Além de investigar os aspectos morfológicos acontecidos durante a formação dos óxidos utilizaram-se técnicas de difração de Raios-x e Espectroscopia Raman para determinar a estrutura dos óxidos formados. Nas análises de difração de Raios-x e Espectroscopia Raman foi observado que a microestrutura e a cristalinidade mudam na medida em que a espessura do óxido cresce, encontrando-se uma mistura de Anatásio e Rutilo.

Neste trabalho, a técnica de Raman foi utilizada para identificar as estruturas formadas durante a anodização de titânio em modo galvanostático a  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  em ácido fosfórico.

As análises de Raman para filmes obtidos por anodização a potenciais de 200V com ocorrência de forte centelhamento, mostram picos característicos bem definidos de Rutilo e anatásio nos números de onda  $447$  e  $448 \text{ cm}^{-1}$  para o Rutilo e  $507$ - $508$ - $638$ - $640 \text{ cm}^{-1}$  para o anatásio (72-71).

Espectros de  $\mu$ -Raman obtidos em regiões diferentes na amostra da Figura 37 são apresentados na Figura 38. Nas regiões assinaladas com I e II são identificados misturas de anatásio e Rutilo, e é observado que o espectro obtido nas regiões de forte centelhamento (região I, da) apresenta picos de maior área quando é comparado com o espectro obtido na região de centelhamento homogêneo (região II)

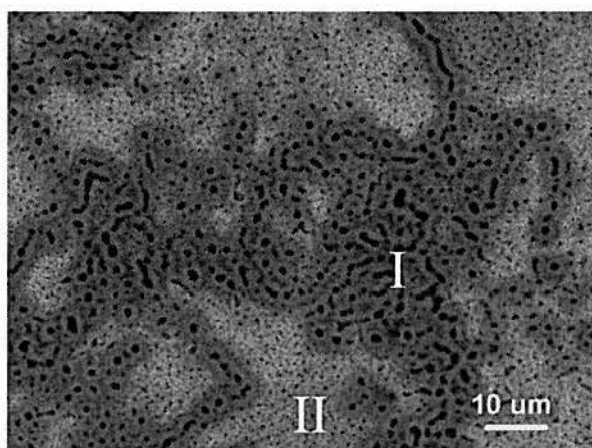
Segundo Eppler (73) os Fosfatos são fortes catalisadores da formação do anatásio, portanto, o fato de ter encontrado esta fase nos espectros de  $\mu$ -Raman e difração de raios-x sugere que os Fosfatos são incorporados desde o eletrólito durante a anodização.

Para potenciais de anodização  $E < 200\text{V}$  continua-se observando uma mistura de óxidos (anatásio e Rutilo) através das análises de  $\mu$ -Raman. A análise de difração de raios-x para esta condição de anodização não mostra fases cristalinas de óxidos de Titânio.

Na Figura 39 são comparados três espectros de  $\mu$ -Raman obtidos em amostras anodizadas até 200, 160 e 145V. Observa-se que a mistura de Rutilo e anatásio aparece em

todas as condições de anodização. Quando aumenta o potencial final aplicado, ou seja, quando há uma intensificação do centelhamento, aumenta a razão anatásio / rutilo. Isto indica que o centelhamento está relacionado diretamente com o aumento de anatásio. O aumento da área dos picos Raman, também é uma indicação de aumento da fase anatásio, na medida em que aumenta o potencial final aplicado. O pico característico do anatásio identificado no número de onda na faixa de  $637\text{-}658\text{ cm}^{-1}$  apresenta-se mais alargado na medida em que o potencial máximo aplicado é gradativamente diminuído. Este efeito também é observado para condições de anodização 25 e 75V.(Figura 40).

Para amostras anodizadas a potenciais máximos de 25 e 75V, continua aparecendo mistura de Anatásio e Rutilo.



**Figura 37 - Micrografias por MEV da morfologia do Ti Cp anodizado galvanostaticamente a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a potenciais maiores que 200V, na região de forte centelhamento ( vista em modo SEI)**

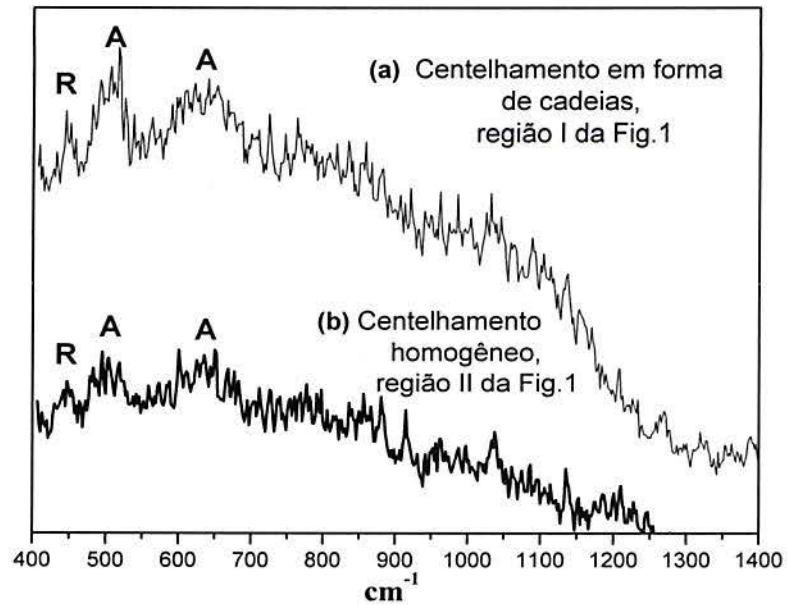


Figura 38 - Espectro Raman das regiões I (a) e II (b) da amostra da Figura 37. Ti Cp anodizado galvanostaticamente a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em ácido fosfórico A anatásio, R Rutilo.

$\lambda_0$  632,8 nm

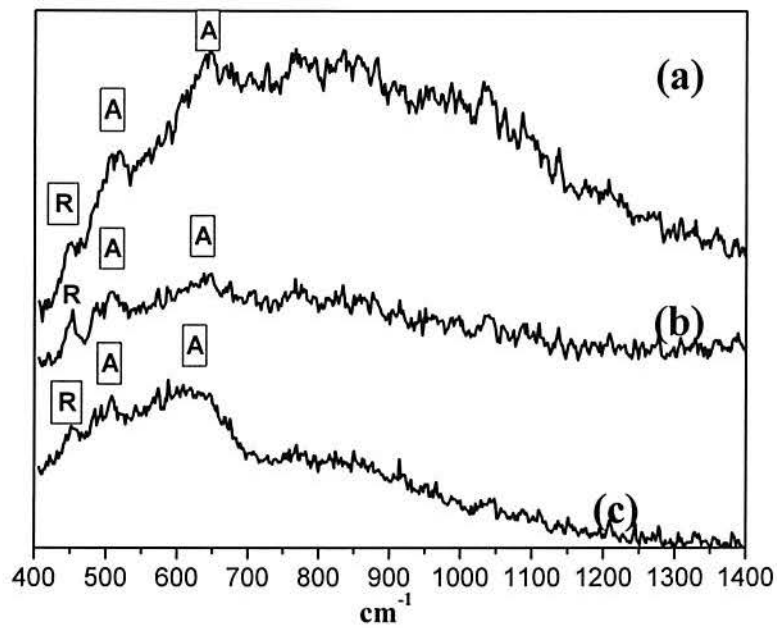
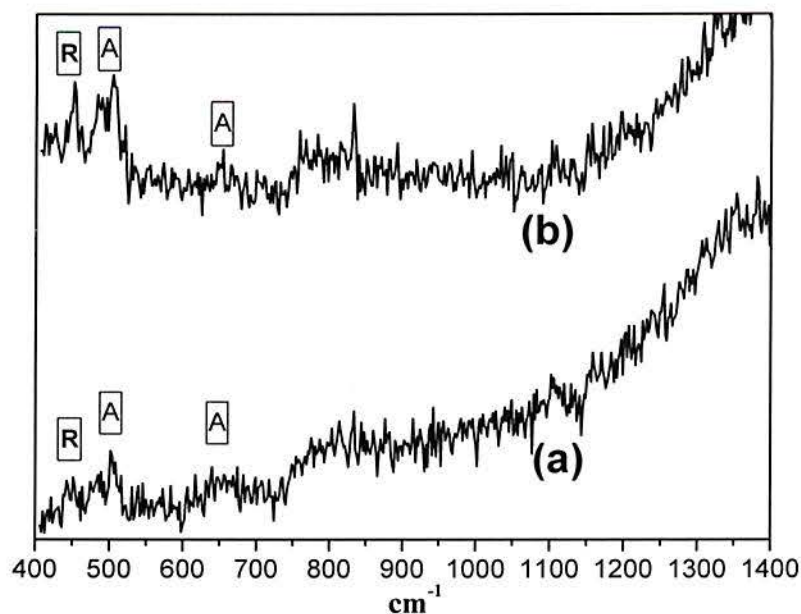


Figura 39 Espectros de Raman de Ti Cp anodizado galvanostaticamente a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em ácido fosfórico. Potenciais máximos aplicados (a) 190V (b) 160V (c) 145V. Os picos característicos de Rutilo e anatásio estão presentes nos três espectros (ver Tabela 1).

$\lambda_0$  632,8 nm. R Rutilo, A anatásio.

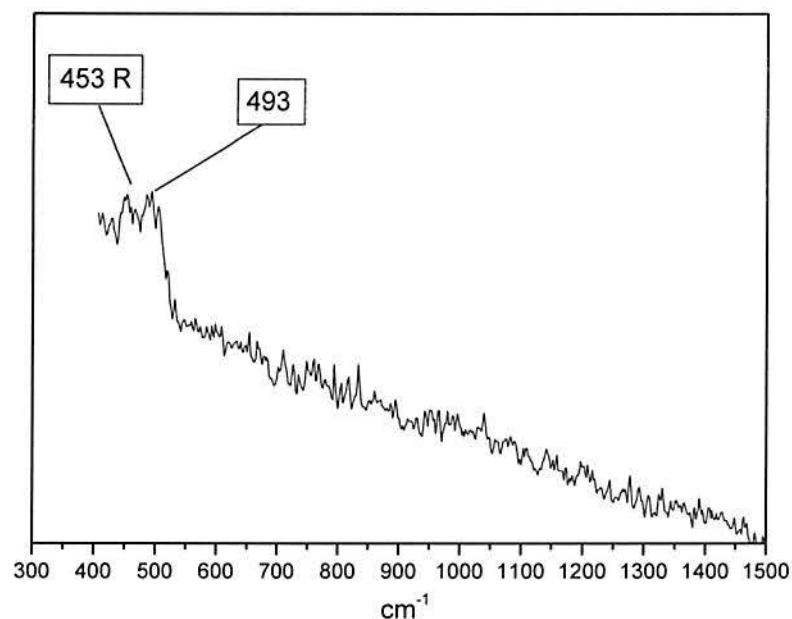




**Figura 40 - Espectros de Raman de Ti Cp anodizado galvanostaticamente a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em ácido fosfórico. Potenciais máximos aplicados (a) 25V (b)75V. Os picos característicos do Rutilo e anatásio estão presentes nos espectros (ver Tabela 14).**

$\lambda_0$  632,8 nm. R Rutilo, A anatásio.

A Figura 41 mostra o análise Raman feito um ano após a anodização de titânio em modo galvanostáticos a  $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em ácido fosfórico. Foram achadas mudanças significativas no espectro Raman. O espectro apenas mostra a fase rutilo,  $453\text{ cm}^{-1}$  e mais um pico bem definido no numero de onda  $493\text{ cm}^{-1}$  de uma fase desconhecida. Este comportamento pode ser associado ao relaxamento das tensões do óxido, o qual pode ser chamado de “envelhecimento”.



**Figura 41 - Espectro Raman realizado 1 ano após, sobre amostra de Ti Cp anodizado galvanostaticamente a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em ácido fosfórico. R Rutilo.  $\lambda_0$  632,8 nm**

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos durante as medidas Raman. Em todas as análises aparecem duas fases, o Anatásio e Rutilo. Foram feitas medidas Raman um ano depois sobre as mesmas amostras anodizadas em titânio em modo galvanostáticos a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em ácido fosfórico. Observou-se a mudança de fases no óxido, achando-se apenas um pico de rutilo no numero de onda  $453\text{ cm}^{-1}$  e outro pico em  $493\text{ cm}^{-1}$  de uma fase desconhecida.

**Tabela 14.-. Análises de Raman da estrutura de óxidos de Ti Cp obtidos por anodização galvanostática a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .**

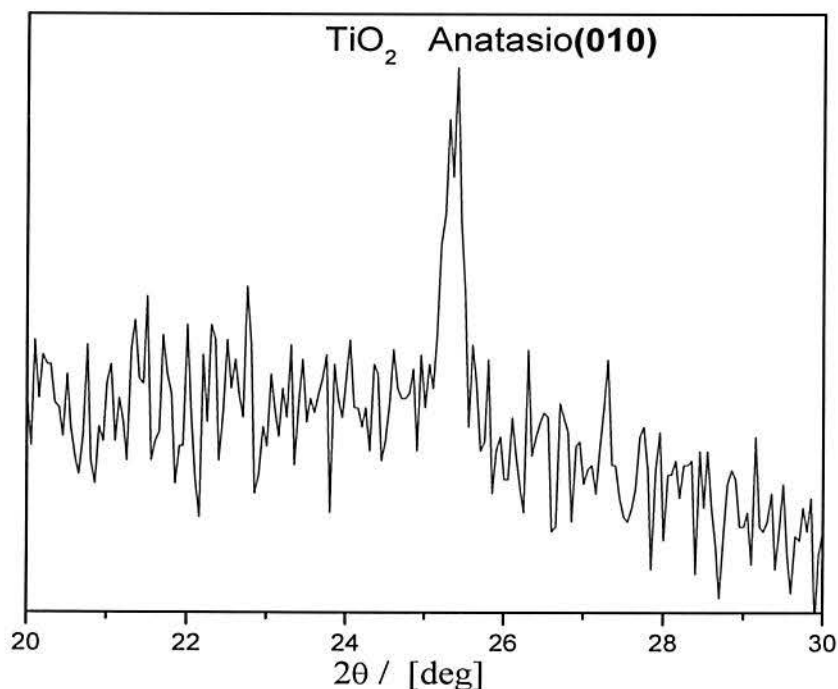
Potencial máximo /V	amostra	Rutilo	anatásio	Referencias de Rutilo	Referencias de anatásio
	1	447	508-640		
190	2	448	507-638	232-447-612(74)	151m-397m-518m-630m(71)
160	1	453	510-639	143-447-612-826(72)	
	2	453	508-639		
145	1	449	514-641		
	2	453	508-637		
75	1	449	503-658		
	2	450	503-652		
25	1	448	506-65		
	2	449	505-644		

### 5.3.10 Análises por difração de Raios-x

Esta técnica foi utilizada para identificar a formação de fases cristalinas de óxido de Ti Cp crescidas durante a anodização em modo galvanostático a  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em ácido fosfórico até potenciais maiores que 200 V, ou seja na condição de forte centelhamento..

No espectro da Figura 42 ficou claramente definida o pico mais forte da fase Anatásio (101) em  $2\theta=25^\circ$ .

As análises de difração de Raios-x para potencial final de anodização de 160V, não mostrou fases cristalinas de óxidos de titânio.



**Figura 42 - Padrão de difração de Raios-x ( $\theta$ - $2\theta$ ) de titânio anodizado a 10 mA/cm<sup>2</sup> na condição de forte centelhamento. Apenas foi achado o pico (101) do anatásio. Radiação da fonte CuK $\alpha$ 1,  $\lambda=1,54060$**

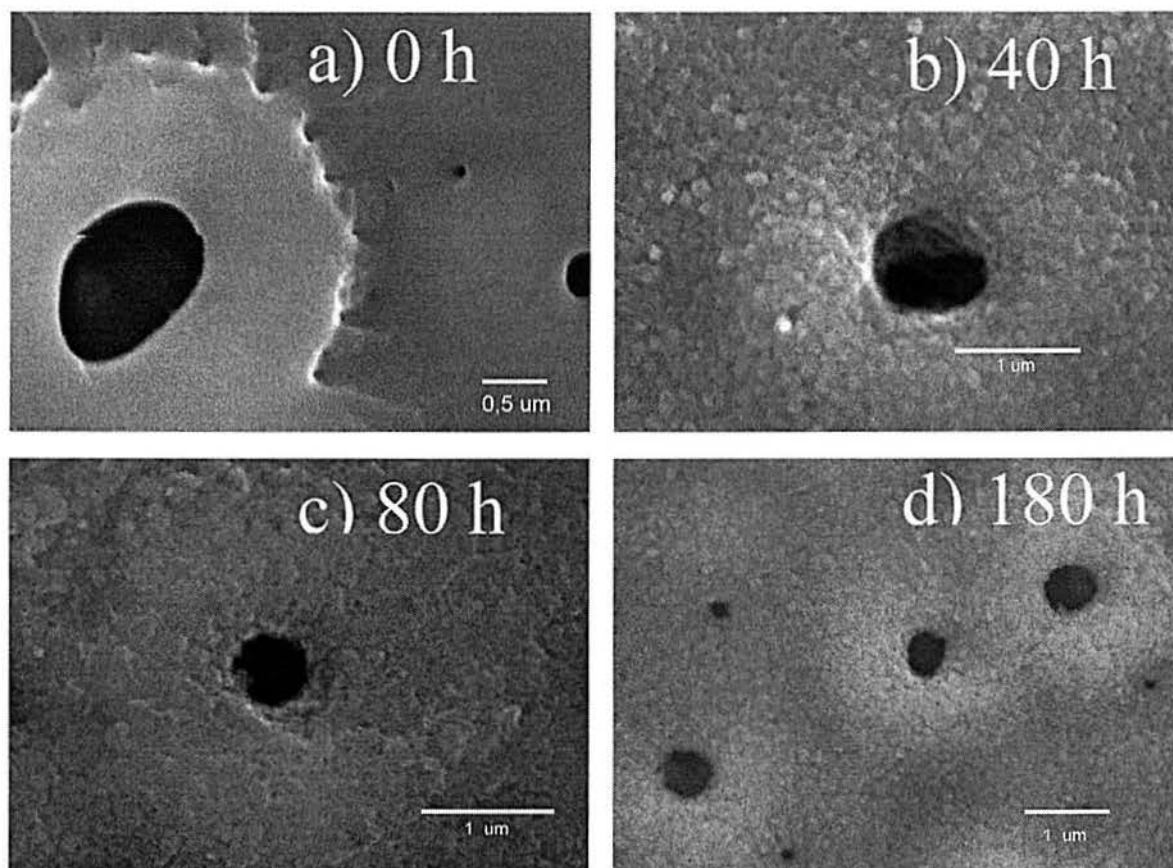
### 5.3.11 Selagem

A selagem consiste em aquecer a amostra em água destilada por um período de 40, 80 e 180 horas a 60°C o qual causa a hidratação do óxido, portanto, um aumento do volume o que diminui o diâmetro dos poros.

Durante o processo de selagem foi observado que pequenas bolhas de ar saíram dos poros, talvez devido ao aumento de volume do óxido, o qual diminui o volume do poro. Isto indica que grande parte do filme tem sido protegida do contato com o eletrólito através de bolhas de ar retidas dentro dos poros, sendo, portanto, que a camada de óxido criada dentro desses poros é mais fina e mais fácil de romper pelo aumento de volume do óxido. (75)

### 5.3.12 Morfologia do óxido selado.

As micrografias por MEV da Figura 43(a) (b) (c) e (d) mostram a morfologia da superfície de titânio anodizado galvanostaticamente a  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  em ácido fosfórico e selada por diferentes períodos de tempo. Observa-se visualmente uma textura tipo escamosa, com uma marcada diminuição do diâmetro do poro. Pode ser observado, também, que a superfície do óxido sem selar, se apresenta lisa, com uma rugosidade imperceptível aos 30.000 aumentos. A cratera produzida pelo centelhamento tem limites bem definidos, com bordas bem definidas, o qual contrasta nas outras condições de selagem, onde não é possível observar esses limites devido à modificação superficial do óxido.

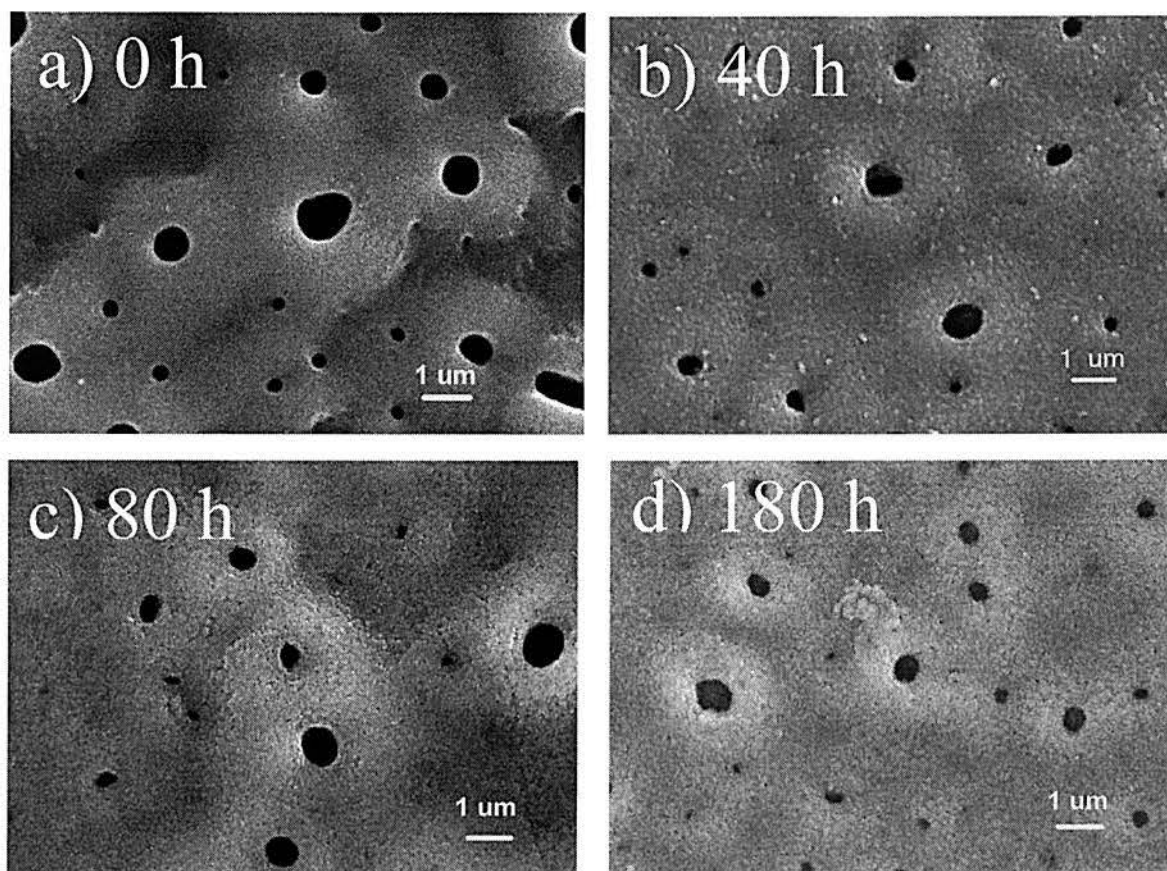


**Figura 43 - Fotomicrografias por MEV da morfologia de Ti Cp anodizado em ácido fosfórico, A) não selada, B) selada por 40 horas, C) selada por 80 horas, D) selada por 180 horas**

### 5.3.13 Influência do tempo de selagem na geometria dos poros.

Foi realizada uma avaliação estatística da distribuição de poros nas diferentes condições de selagem. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

As fotomicrografias de MEV-SEI da Figura 44 mostram a modificação dos diâmetros na medida em que aumenta o tempo de selagem



**Figura 44 – Fotomicrografias por MEV da morfologia de Ti Cp anodizado em ácido fosfórico, A) não selada, B) selada por 40 horas, C) selada por 80 horas, D) selada por 180 horas**

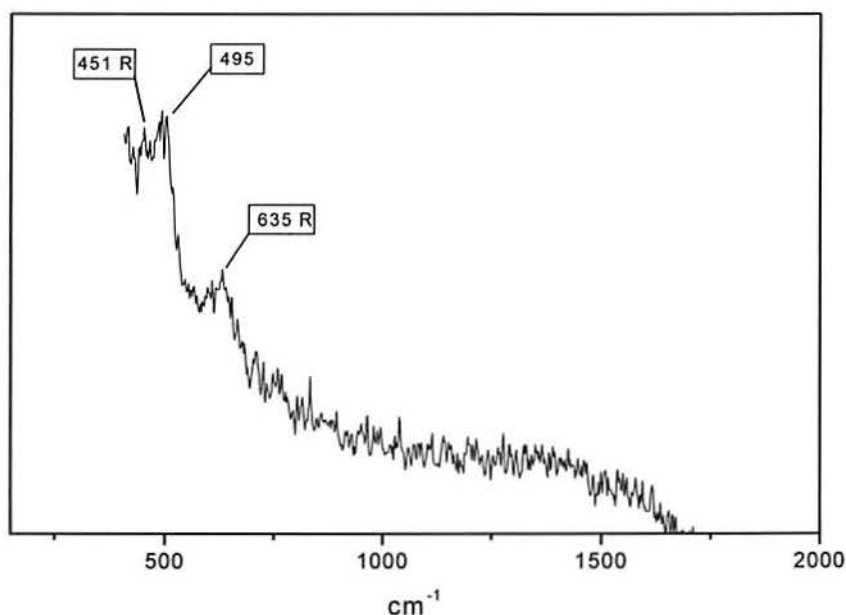
Das análises dos dados da Tabela 15 surge o fato já observado visualmente nas fotos acima: os diâmetros dos poros diminuem, mas a densidade permanece constante.

**Tabela 15.- Diâmetros e densidades de poros obtidas por anodização de Ti Cp ate forte centelhamento em acido fosfórico. Selagem em água (60°C).**

Tempo de selagem / Hs	Ø médio nm	Ø máximo nm	Ø mínimo nm	Densidade de poros $\mu\text{m}^2$
Sem selagem	546 ( $\pm 314$ )	1340	$\approx 110$	0,11353
80	355 ( $\pm 203$ )	990	$\approx 80$	0,12614
180	337 ( $\pm 207$ )	990	$\approx 95$	0,16398

### 5.3.14 Análise por Espectroscopia Raman após selagem

Nas amostras seladas em água quente durante 180 horas, foi utilizada a técnica de Raman para identificar as estruturas formadas. As análises de  $\mu$ -Raman para filmes obtidos por anodização a potenciais de maiores que 200V com ocorrência de forte centelhamento da Figura 45, mostram picos característicos bem definidos nos números de onda 451 e 635 $\text{cm}^{-1}$  para o Rutilo e um pico não identificado aos 495 $\text{cm}^{-1}$ .

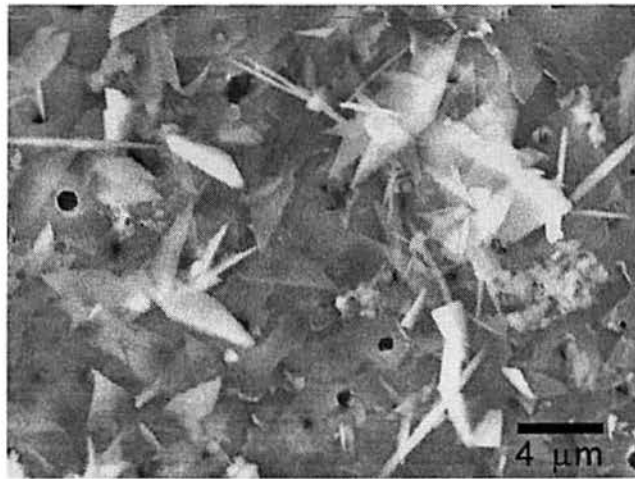


**Figura 45 - Espectro de Raman de Ti Cp anodizado em acido fosfórico após a selagem em água (60°C).**

### 5.3.15 Selagem de poros através de deposição química de fosfato de cálcio por imersão.

Para a selagem dos poros produzidos por anodização de Ti Cp até forte centelhamento, foram utilizadas uma solução saturada de Fosfatos de cálcio e uma outra solução de hidróxido de cálcio. O objetivo foi obter nucleação de Fosfatos de cálcio nos poros, os quais poderiam atuar como centros de nucleação. A Figura 46 apresenta a superfície de Ti Cp anodizada até centelhamento, com depósitos de Fosfatos de cálcio na superfície. Observaram-se partículas alongadas sobre a superfície do óxido e a análise do EDS sobre os cristais brancos, mostrou:

P= 10,37 átomo %, Ca= 1,69 átomo %, O= 43,03 átomo%, Ti= 44,86 átomo%.



**Figura 46 – Fosfatos de cálcio depositados quimicamente sobre Ti Cp anodizado até centelhamento.**



### 5.3.16 Caracterização da interface óxido / eletrólito através de Mott-Schottky

Foram realizadas medidas de capacitância em função do potencial, para caracterizar as propriedades semicondutoras do óxido crescido por anodização sobre o Ti em função do potencial final de anodização e da carga. Os parâmetros que caracterizam o comportamento de um semiconductor chamem-se potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) e densidade de doadores ( $N_D$ ), podem ser determinados através do gráfico de Mott-Schottky. A equação que origina o gráfico de Mott-Schottky é a seguinte:

$$(C_{CE})^{-2} = [2 / e \epsilon \epsilon_0 N_D] [-\Delta\phi - K.T/e] \quad (67)$$

Sendo:

$C_{CE}$  = capacitância da região de carga espacial /  $\mu F^2.cm^{-4}$

$\epsilon_0$  = permissividade do vácuo

$\epsilon$  = constante dielétrica do óxido

$N_D$  = densidade de transportadores de carga /  $cm^{-3}$

$\Delta\phi = E_{aplicado} - E_{banda\ plana}$

$E_{aplicado}$  = potencial aplicado com respeito ao eletrodo de referencia / V

$E_{banda\ plana}$  = potencial banda plana / V

$KT/e$  = termo dependente da temperatura

$K$  = constante de Boltzman / J.K

$T$  = temperatura / K

$e$  = carga do elétron / C

Portanto, utilizando  $N_D$  em  $cm^{-3}$ ,  $\Delta\phi$  em Volts e  $C_{CE}$  em  $\mu F.cm^{-2}$ , a equação de Mott-Schottky torna-se mais simples:

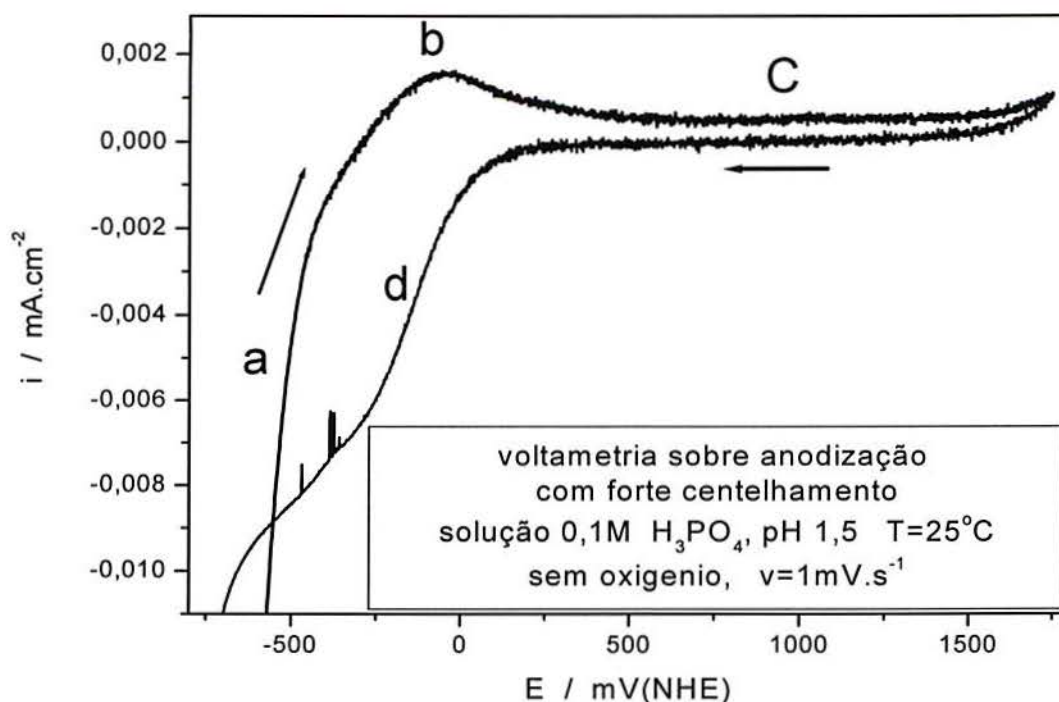
$$(C_{CE})^{-2} = [1,41.10^{20} / \epsilon \cdot N_D] [-\Delta\phi - 0,0257] \quad (75)$$

Como  $-\Delta\phi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{banda plana}}$ , o gráfico de Mott-Schottky de  $(C_{CE})^{-2}$  versus  $E_{\text{aplicado}}$  deveria ser uma reta.

O potencial de banda plana de um semiconductor pode ser calculado através do prolongamento da reta de ajuste originada da extrapolação da parte linear do gráfico de Mott-Schottky. Utilizando este valor de interseção, pode se calcular o potencial de banda plana levando em conta que o termo dependente da temperatura  $kT/e$  é  $0,0257V$ . Quando a reta de ajuste no gráfico de Mott-Schottky apresenta declividade positiva, o semiconductor é tipo n, e se a declividade é negativa, o óxido é um semiconductor tipo p. A densidade de transportadores pode ser obtida da declividade da reta de Mott-Schottky. Para isso, utiliza-se a seguinte expressão:

$$\text{Valor da declividade da reta de ajuste} = [1,41 \cdot 10^{20} / \epsilon \cdot N_D], (\epsilon = 60^{(67)})$$

Os óxidos anódicos foram crescidos sobre Ti Cp em  $1M H_3PO_4$  aplicando uma densidade de corrente igual a  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sobre amostras recozidas em alto vácuo ( $10^{-5}$  Torricelli). Posteriormente, estes óxidos anódicos foram analisados através de medidas de impedância eletroquímica para determinar a sua capacitância. A solução utilizada nos ensaios de Mott-Schottky foi  $0,1 M H_3PO_4$   $25^\circ C$ , em atmosfera de Nitrogênio. Para poder escolher uma região de potenciais adequados para realizar as medidas de Mott-Schottky, foi feito um voltamograma do óxido a ser analisado. A Figura 47 mostra uma voltametria cíclica realizada sobre um óxido crescido por anodização até forte centelhamento em  $H_3PO_4$ ,  $0,1M$ ,  $pH 1.5$  em temperatura aproximada de  $25^\circ C$ , em atmosfera de  $N_2$ . Nesta Fig pode ser observado que para valores de potencial entre  $0$  e  $1500mV$  não ocorrem reações, além das de formação do óxido, sendo que a densidade de corrente nesta situação é de  $1\mu A\cdot\text{cm}^{-2}$ . Portanto, neste intervalo de potenciais espera-se a inexistência de correntes faradaicas que é a condição necessária para o procedimento de Mott-Schottky.

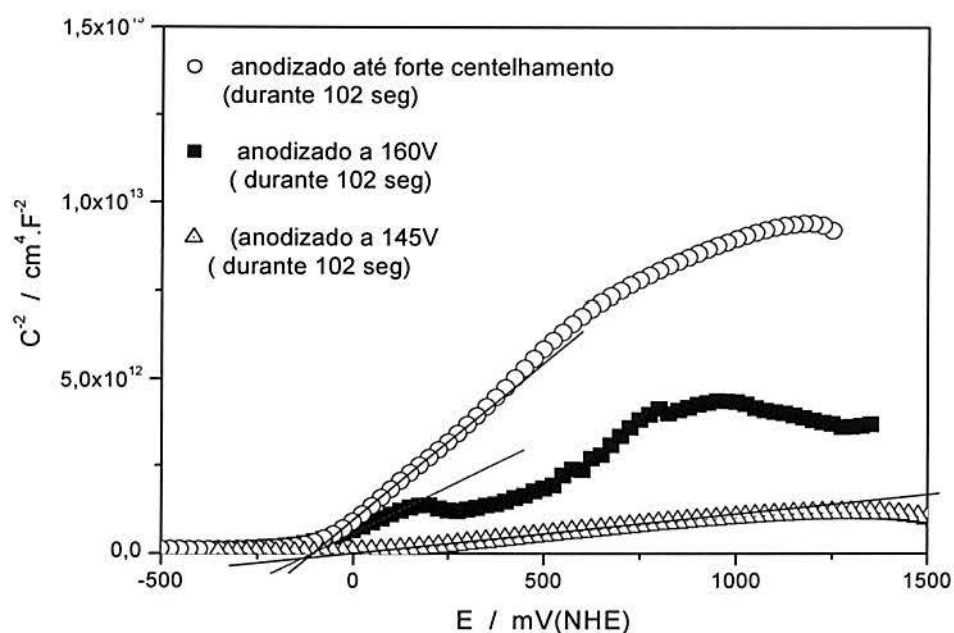


**Figura 47.-. Voltamograma de um óxido crescido por anodização de Ti Cp em ácido fosfórico, até forte centelhamento.**

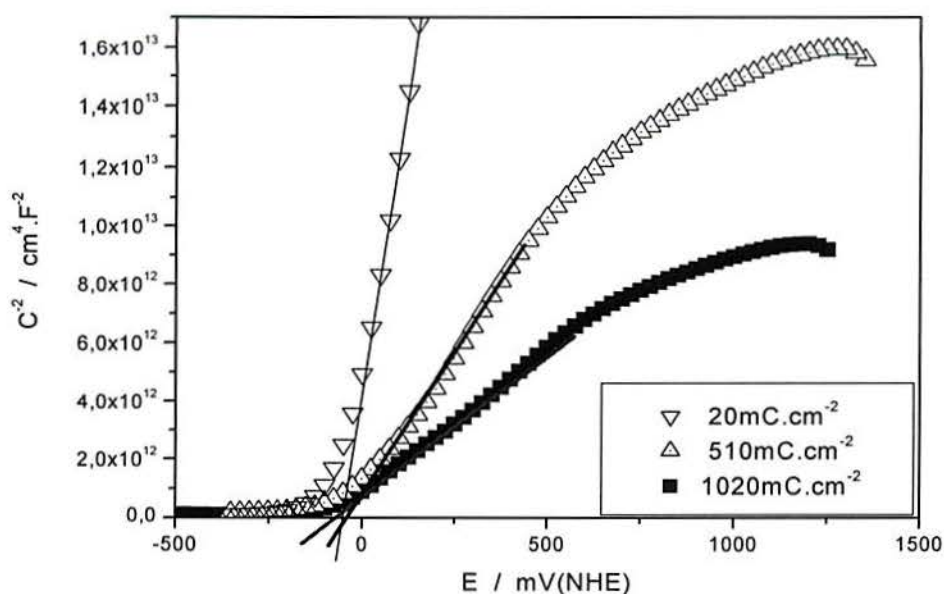
A Figura 48 apresenta os gráficos de Mott-Schottky obtidos em 0,1 M  $H_3PO_4$  25°C, em atmosfera de Nitrogênio para um óxido crescido por anodização sobre Ti Cp, recozido. Estas curvas mostram o comportamento da capacitância do óxido anódico, antes e depois do centelhamento. Pode ser observado que os valores de capacitância diminuem quando aumenta o potencial final aplicado. De acordo com a relação entre a capacitância e a espessura do óxido, segundo a equação:  $C = \epsilon \cdot \epsilon_0 / d$ , onde  $d$  é a espessura do óxido. Na medida em que o potencial final aplicado é maior, o valor da capacitância diminui, indicando um possível aumento da espessura do óxido. Os óxidos crescidos até potencial final de 145V terão o maior valor de capacitância devido a uma menor espessura de óxido

A Figura 49 mostra o comportamento capacitivo do óxido durante o centelhamento. Os óxidos anódicos foram crescidos sobre Ti Cp recozidos em 1M  $H_3PO_4$  aplicando uma densidade de corrente igual a  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ , na região de centelhamento. As análises de Mott-Schottky foram feitas nos segundos iniciais do centelhamento (para uma carga de  $20 \text{ mCm}^{-2}$ ), aos 51 segundos (para uma carga de  $510 \text{ mCm}^{-2}$ ) e aos 102 segundos (para uma carga de  $1020 \text{ mCm}^{-2}$ ). Observa-se que há um aumento da capacitância quando aumenta o valor carga fluída no óxido. Este comportamento da capacitância sugere que o óxido nos segundos iniciais do centelhamento teria a sua maior espessura, devido a que o centelhamento intenso

ainda não começou, portanto a porosificação esta no estagio inicial e o óxido será menos poroso. No decorrer do teste sempre região de centelhamento, este óxido começa a diminuir a sua espessura devido às fusões e vaporizações do óxido produto do centelhamento. Este aumento da intensidade do centelhamento forma um óxido cada vez mais fino, o qual explica o aumento da capacitância, através de relação  $C = \epsilon \cdot \epsilon_0 / d$ . Todo isso tem como resultado final um aumento do numero de portadores de carga, para a condição de forte centelhamento o qual torna o óxido mais condutor e menos resistente à corrosão. O potencial de banda plana calculado nas duas condições de anodização, mostra valores similares, em torno de: -125,7 mV.



**Figura 48.-.Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1M, sobre óxidos crescido por anodização, antes e depois do centelhamento.**



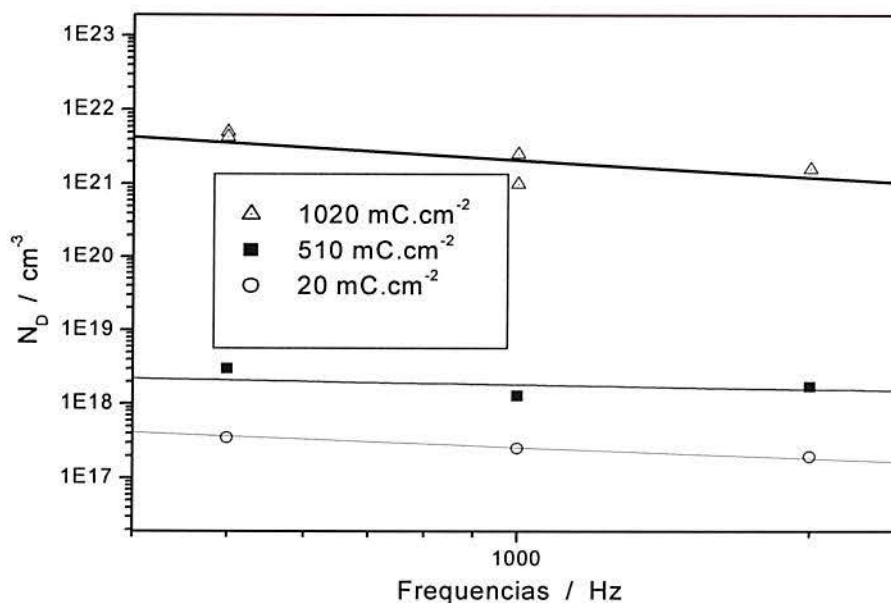
**Figura 49 - Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1M, sobre óxidos crescidos por anodização, durante o centelhamento.**

O gráfico de Mott-Schottky é uma ferramenta importante para caracterizar uma interface semicondutora, mas deve ser levado em conta que pode haver efeitos perturbadores, como aqueles atribuíveis aos estados superficiais que podem induzir a interpretações erradas. Portanto, é conveniente verificar se os parâmetros  $E_{bp}$  e  $N_D$  são independentes da frequência utilizada nas medidas de capacitância (75).

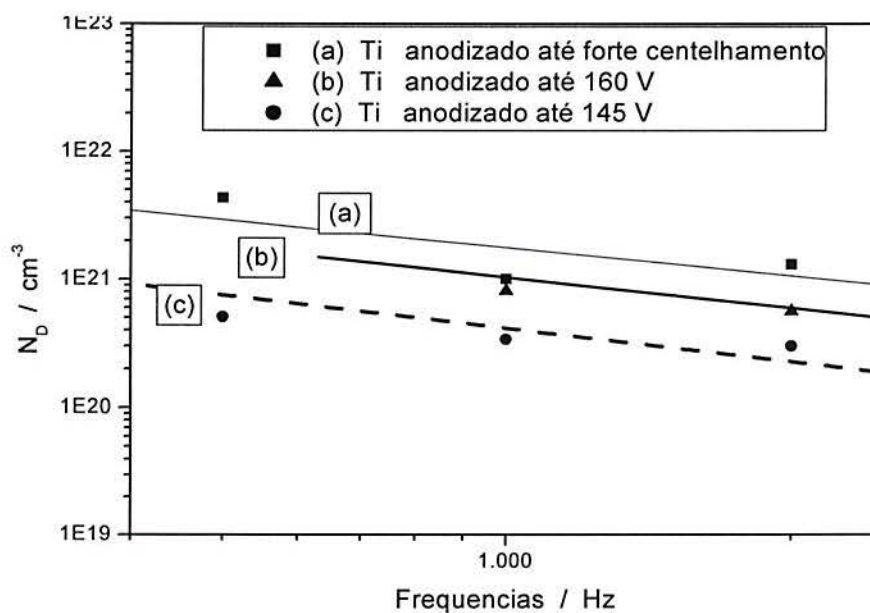
A Figura 50 mostra o gráfico da densidade de portadores de carga versus a frequência para óxidos crescidos por anodização sobre Ti Cp recozido, durante o centelhamento. Pode-se observar que os óxidos crescidos por anodização, na condição de forte centelhamento (aos  $1020 \text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), apresentam uma leve dependência da frequência. Mas, por outra parte, é observado do gráfico 4 que tanto nos segundos iniciais (em  $20 \text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) quanto aos 51 segundos após do começado o forte centelhamento, (em  $510 \text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), a densidade de portadores de carga não depende da frequência. Este comportamento mostra que nas faixas de frequências de 0,5Khz até 2KHz e apesar dos óxidos ser porosos, se pode caracterizar as suas propriedades semicondutoras, já que os efeitos perturbadores são mínimos.

Tem-se um comportamento mais dependente da frequência nos óxidos crescidos por anodização sobre de Ti Cp recozidos, em solução de 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aplicando uma densidade de corrente igual a  $10 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , para potenciais aplicados em forma crescente. As análises de Mott-Schottky foram feitas em solução de 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 25°C, em atmosfera de Nitrogênio.

Para todas as condições de ensaios, achou-se que a densidade de doadores depende da frequência.



**Figura 50 - Densidade de doadores ( $N_D$ ) como função da frequência para óxidos de Ti Cp crescidos por anodização em ácido fosfórico. As condições de anodização foram cargas variáveis e potencial. constante**



**Figura 51 – Densidade de doadores ( $N_D$ ) como função da frequência para óxidos de Ti Cp crescidos por anodização em ácido fosfórico. As condições de anodização foram: carga constante e potenciais variáveis.**

## 6 CONCLUSÕES

### Corrosão por Pites em Titânio.

- Os ensaios de polarização potenciodinâmicos realizados sobre amostra com diferentes graus de acabamentos superficiais indicam que a nucleação sobre titânio Cp em 1M, NaBr, 25°C é extremamente difícil e não apenas depende da rugosidade superficial senão também da deformação plástica acumulada na superfície e do tempo. As análises de morfologia mostraram apenas pites repassivados, com diâmetros da ordem de 0,5-2 $\mu$ m e formato irregular.
- Os testes potencioestáticos em brometo de sódio a diferentes temperaturas mostram que as superfícies de Ti Cp sem recozimento apresentam pites amarrados à superfície nas temperaturas de 20 e 40 °C, indicando que o frente de dissolução segue a região de deformação plástica acumulado no polimento mecânico.
- O aspecto de forma para pites achados em superfícies de Ti Cp sem recozimento, indica que na medida em que aumenta a temperatura, a forma do pite muda de um pite com fundo plano, sem aprofundar e com crescimento lateral para uma forma, mais côncava, mais aprofundada. Este comportamento não é apresentado por amostras com superfícies recozidas, onde a forma mantém-se constante as diferentes temperaturas.
- A velocidade de penetração dos pites em superfícies sem recozimento é sempre maior, quando comparada com amostras com recozimento.
- A energia de ativação para produzir 1 mol de pites em Ti Cp em brometo de sódio é 4 vezes maior em amostras com recozimento da superfície. Os valores achados foram: 38,11K.J.mol<sup>-1</sup> para pites em amostras sem recozimento contra 154,91 J.mol<sup>-1</sup> para pites em amostras com recozimento.
- Os pites achados em Ti Cp em brometo de sódio para amostras sem recozimento apresentaram produto de corrosão ocluindo-os. As análises de Raman desses produtos indicaram só a fase Anatásio. Entretanto que nas amostras

com pites gerados em superfícies com recozimento, não foram achados esses produtos de corrosão.

### **Anodização de Titânio.**

#### Transientes de potencial

- Para anodização de Ti Cp em ácido fosfórico, com carga constante e densidade de corrente variável, conclui-se o seguinte:

$E_{\text{centelhamento}} \approx 180 \pm 10\text{V}$  (tanto para amostras com e sem recozimento)

$E_{\text{centelhamento}}$  não é função da corrente aplicada.

$E_{\text{centelhamento}}$  não é função da carga (Q)

$E_{\text{centelhamento}}$  não é função do acabamento superficial.

#### Morfologia do poro

- Para potencial tão baixo como 145V é detectado centelhamento por análises de MEV apesar de não observar emissão de luz e som, o qual percebe-se a partir dos 180V.
- Obtém se uma alta densidade de poros, quando é aplicado o menor potencial (145V) para condições de carga constante.
- A condição de potencial constante durante o anodizado, observa-se uma menor densidade e um maior tamanho meio de poros quando é aplicada uma carga aplicada.
- Oscilações de corrente, emissão de luz e som são devido aos poros de  $1\mu\text{m}$  aos 180V, mas a formação de nano poros acontece a partir de potencial de 145V.
- Obtém se uma estrutura porosa, irregular e interconectada, tipo queijo, com diâmetros de poros entre  $50\text{nm} > \varnothing > 1\mu\text{m}$ .



### Estrutura do óxido

- Através das análises de Raman DR-X observa-se que os óxidos de Ti crescidos por anodização apresentam maior cristalinidade na condição de forte centelhamento. Com o aumento do potencial de 25V para 75V observa-se suave crescimento de Rutilo e depois forte crescimento do Anatásio, o que deve estar ligado ao crescente centelhamento.
- As análises de composição química do óxido mostram que as superfícies de Ti Cp anodizadas a carga constante e potencial variável, apresentam uma grande incorporação de Fósforo. A relação P/O aumentou um 12% comparando amostras anodizadas aos 145V com aquelas com forte centelhamento, produzidas a potenciais de anodização maiores que 200V. Já em amostras anodizadas a potencial constante e carga variável, observam-se que a relação P/O aumentou um 18,75%, comparando entre começo do centelhamento ( $20\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), e forte centelhamento ( $1020\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).
- A partir do começo do centelhamento ( $180\pm 10\text{V}$ ) há uma forte incorporação de P no óxido
- A caracterização da interface óxido / eletrólito através de Mott-Schottky mostra um óxido tipo n, onde os parâmetros  $E_{bp}$  e  $N_D$  não dependem da frequência em óxidos crescidos por anodização até centelhamento na faixa de 0,5 a 2KHz. Porém quando esses óxidos são crescidos a diferentes potenciais finais, mantendo a carga constante, acha-se uma leve dependência da frequência.

### Selagem

- Na análise de morfologia, a selagem em  $\text{H}_2\text{O}$  ( $60^\circ\text{C}$ ) provocou modificações no óxido crescido por anodização, apresentando aspecto de flocos, entanto que as amostras sem selagem apresentam superfícies lisas, com as bordas dos poros de centelhamento bem definidas. A selagem em  $\text{H}_2\text{O}$  ( $60^\circ\text{C}$ ) não é efetiva, apenas diminui o diâmetro dos poros, mas a densidade permanece alta,

portanto, não é possível fechar os poros através desta técnica, mas é possível por deposição química de Fosfatos de cálcio.

### **Considerações finais**

Com este trabalho demonstro ser possível rugosar a superfície do titânio com microporos para melhora a adesão dos implantes.

Por outro lado, desenvolveu-se um método de porosificação em escala nanométrica de óxidos de titânio, os quais foram crescidos sobre o metal.

Desta forma se desenvolveram dois processos que podem ser importantes para melhorar a velocidade de osseo-integração dos implantes de titânio, os quais deverão ser testados (*em vivo*) no futuro.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1 - Van Noort, R. Titanium: The Implant Material of Today. **Journal of Materials Sci**, v.22, p.3801-3811, 1987.

2 - Steinemann, G. Metals Implants and Surface Reactions. **Injury**, v.27, S-C16, suppl. 3, 1996.

3 - Shirkhazadeh, M. Electrochemical Preparation of Protective Óxide Coatings on Titanium Surgical Alloys. **Journal of Materials Sci: Materials in Medicine**, v.3, p.322-325, 1992.

4 - Naidoski, M.Z.; Majhi, P.; Grozdanov, I.S. A Simple Chemical Method for Preparation of Hidroxyapatite Coatings on Ti6Al4V Substrate. **Journal of Materials Sci: Materials in Medicine**, v.12, p.479-483, 2001.

5 - Teraoka, K; Nonami, T; Dóí, Y; Taoda, H; Naganuma, K; Yokogawa, Y; Kameyam, T. Hydroxiapatite Implantation on the Surface of Pure Titanium for Orthopedic Implants. **Materials Science and Engineering**, C13, p.105-107, 2000.

6 - Fijisawa, A; Noda, I; Nishio, Y; Okimatsu, H. The Development of the New Titanium Arc-Sprayed Artificial Joints. **Materials Science and Engineering**, C2, p.151-157, 1995.

7 - Cheroudi, B; McDonell, D; Brunette, D.M. The Effects of Micromachined Surfaces on Formation of Bonelike Tissue on Subcutaneouss Implants as Assessed by Radiography and Computer Image Processing. **Journal of Biomedicals Materials Research**, v.34, p.279-290, 1997.

8 - Galvele, J. **Passivity of Metals** Pennington: R.P.Frenkenthal and J.Krueger, 1978, 285p.

9 - Shreir, L.L. **Metal: environment reactions** London, Boston: Newnes-Butterworths, 1976.v.1-2.

---

10 - Szklarska-Smialowska, Z. Pitting Corrosion on Aluminium. **Corrosion Science**, v.41, p.1743-1767, 1999.

11 - Beck, T.R. A Review: Pitting Attack of Titanium Alloys. In: Conference on Localized Corrosion, 1971, Williamsburg. **Williamsburg: NACE, 1971. 3v v.1, p.644-652.**

12 - Huo, S.; Meng, X. The State of Bromide on Titanium Surface Prior to Pit Initiation. **Corrosion Science**, v.31, p.281-286. 1990.

13 - Petit, J.A.; Kondro, B.; Dabosi, F. Ion Beam Analysis Investigation of Pit Nucleation on Titanium in Bromide Media. **Corrosion-NACE**, v.36, n.3, p.145-151, 1980.

14 - Shibata, T.; Takeyama, T. Stochastic Theory of Pitting Corrosion. **Corrosion-NACE**, v.33, n.7, p.243-251, 1977.

15 - Reatzer-Scheive, H.J. The Relationship between Repassivation Behavior and Pitting Corrosion for Ti and Ti6Al4V. **Corrosion**, v.34, n.12, p.437-442, Dec 1978.

16 - Smialowska, S.; Czachor. The Analysis of the Electrochemical Methods for the Determination of Characteristic Potential of Pitting Corrosion. In: Conference on Localized Corrosion, 1971, Williamsburg. **Williamsburg: NACE, 1971. 3v v.1., p.353-362.**

17 - Schutz, R.W.; Thomas, D.E. **Corrosion**, 9ed. Metals Park, Ohio: ASME, 1990. 669p. (Metals Handbook, 13)

18 - Abd Rabboh, A.F.; Boden, P.J. The Breakdown of Passivity of Titanium, Zirconium and Tantalum in Halide Media. In: Conference on Localized Corrosion, 1971, Williamsburg. **Williamsburg: NACE, 1971. 3v v.1, p.653-660.**

19 - Dugdale, J.; Cotton, J.B. The Anodic Polarization of Titanium in Halide Solutions. **Corrosion Science**, v.4, 1964.

20 - Guiñon, J.L.; Garcia-Anton, J.; Perez-Herranz, V.; Lacoste, G. Corrosion of Carbon steel, Stainless Steel, and Titanium in Aqueous Lithium Bromide Solution, **Corrosion Engineering**, v.50, n.3, p.240-246, mar 1994.

- 
- 21 - Posey, F.A.; Bohlmann, E.G. **Desalination**, v3, p269-274, 1967.
- 22 - Casillas, N.; Charlebois, S.; Smyrl, W.H.; White H.S. Pitting Corrosion of Titanium. **Journal of Electrochemical Society**, v141, n.3, p.636-642, mar 1994
- 23 - Garfia-Mesias, L.F.; Alodan, M.; Jamaes P.I.; Smyrl, W.H. Determination of Precursor Sites for Pitting Corrosion of Polycrystalline Titanium by Using Different Techniques. **Journal of Electrochemical Society**, v.145, n.6, p.2005-2010, 1998.
- 24 - Szklarska-Smialowska Z. Mechanism of pit Nucleation by Electrical Breakdown of the Passive Film. **Corrosion Science**, v.44, p.1143-1149, 2002.
- 25 - Frankel, G.S.; Stockert, L.; Hunkeler, F.; Boehni, H. Metastable Pitting of Stainless Steel. **Corrosion –NACE**, v.43, n.7, p.429-436, Jul 1987.
- 26 - Laycock, N.J.; Moayed, M.H.; Newman, R.C. Metastable Pitting and the Pitting Temperature. **Journal of Electrochemical Society**, v.145, n.8, p.2622-2628, 1998.
- 27 - Galvele, J.R. Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals. **Journal of Electrochemical Society**, v.123, p.464-474, 1976.
- 28 - Beck, T.R. Pitting of Titanium. **Journal of Electrochemical Society**, v.120, n.10, p.1317-1324, 1973.
- 29 - Xu, Y.; Wang, M.; Pickering, H.W. A Mechanism of pitting Corrosion. **Journal of Electrochemical Society**, v.140, p.3448-486, 1993.
- 30 - Ernst, P.; Newman, R.C. Pit Growth Studies in Stainless Steel Foils .I. Introduction and Pit Growth Kinetics. **Corrosion Science**, v.44, p.927-941, 2002.
- 31 - Yahalom, J.; Ives, L.K.; Kruger, J. On the Nature of films Over Corrosion Pits in Stainless Steel. **Journal of Electrochemical Society**, v.120, n.3, p.384-386, mar 1973.
- 32 - Hoar, T.P.; Jacob, J. Breakdown of Passivity of Stainless Steel by Halide Ions. **Nature**, v.216, p.1299-1301, Dec 1967.

---

33 - Beck, T.R. Pitting of Titanium **Journal of Electrochemical Society**, v.120, n.10, p.1310-1316, Oct 1973.

34 - Guo, R.; Ives, M.B. Pitting Susceptibility of Stainless Steel in Bromide Solutions at Elevated Temperatures. **Corrosion**, v.46, n.2, p.125-129, Feb 1990.

35 - Brigham, R.J.; Tozer, E.W. Temperature as a Pitting Criterion. **Corrosion-Nace**, v.29, n.1, p.33-36, Jan 1973.

36 - Neville, A.; Xu, J. An Assessment of Instability of Ti and its Alloy in Acid Environments at Elevated Temperature. **Journal of Light Metals**, n1, p.119-126, 2001.

37 - Piccinini, R.; Marek, M.; Pourbaix, A.J.E.; Hochman, R.F. A study of Simulated Stress Corrosion Crack Tip Electrochemical Reactions. In: Conference on Localized Corrosion, 1974, Houston. **Houston: NACE, 1974. 1v., p.179-183.**

38 - Pouilleau, J; Devillers, D; Garrido, F; Durand-Vidal, ; Mahé, E. Structure and Composition of Passive Titanium Oxide Films. **Materials Sci and Eng**, v.B47, p.235-243, 1997.

39 - Young-Taeg Sul.; Johansson, C.B.; Yongsoo, J.; Albrektson, T. The Electrochemical Oxide Growth Behavior on Titanium in Acid and Alkaline Electrolytes. **Medical Eng & Physics**, v.23, p.329-346, 2001.

40 - Critchlow, G.W.; Brewis, D.M. Reviews of Surface Pretreatments for Titanium Alloys. **Int. J. Adhesion and Adhesives**, v.15, n.3, 1995.

41 - Xiaolong Zhu, Kyo-Han Kim, Yongsoo Jaeong. Anodic Oxide Films Contains Ca and P of Titanium Biomaterials. **Biomaterials**, v.22, p.2199-2206, 2001.

42 - Oliveira, E.M.; Marino, C.B.; Biaggio, S.R.; Rocha-Filho, R.C. Reactivation of passive Titanium: the Enhancement of O<sub>2</sub> Evolution After Potentiodynamic Cyclings. **Electrochemical Communications**, v.12, p.254-258, 2000.

43 - Lohrengel, M.M. Thin Anodic Oxide Layers on Aluminium and Other Valve Metals: High Field Regime. **Material Science and Engineering**, v.11, n.6, p.243-294, 1993.

- 
- 44 - Schultze, J.W.; Lohrengel, M.M. Stability, Reactivity and Breakdown of Passive Films. Problems of Recent and future Research. **Electrochemical Acta**, v.45, p.2499-2513, 2000.
- 45 - Sharma, A.K. Anodizing Titanium for Space Applications. **Thin Solids Films**, 208p.48-54, 1992.
- 46 - Cabrera, N; Mott, N.F. Theory of the Oxidations of Metals. **Rep. Progr. Phys**, v.12, p.163-184, 1948-49.
- 47 - Smeltzer, W.W.; Haering, R.R.; Kirkaldy J.S. Oxidation of Metals by Short Circuit and Lattice Diffusion of Oxygen. **Acta Metallurgica**, v.9, p.880-885, Sep 1961.
- 48 - Gleaves, G.H.; Dearnaley, G.; Collins, R.A. A Phenomenological Model for the Anodization of Titanium. **Thin Solids Films**, v.135, p.L5-L8, 1986.
- 49 - Fini, M.; Cigada, A.; Rondelli, G.; Chiesa, R.; Giardino, R.; Giavaresi, G.; Aldini, N.N.; Torricelli, P.; Vicentini, B. In Vitro and in Vivo Behaviour of Ca- and P-Enriched Anodized Titanium. **Biomaterials**, v.20, p.1587-1594, 1999.
- 50 - Ohtsuka, T.; Guo J.; Sato, N. Raman Spectra of the Anodic oxide Film on Titanium in Acid Sulfate and Neutral Phosphate Solutions. **Journal of Electrochemical Society**, v.133, n.12, p.2473-2476, Dec 1986.
- 51 Delplancke, J.L.; Winand, R. Galvanostatic Anodization of Titanium-I. Structures and Compositions of the Anodic Films. **Electrochimica Acta**, v.33, n.11, p.1539-1549, 1988.
- 52 - Lausmaa, J.; Kasemo, B.; Mattsson, H.; Odelius, H. Multiple-Technique Surface Characterization of Oxide Films on Electropolished and Anodically Oxidized Titanium. **Applies Surface Science**, v.45 p.189-200, 1990.
- 53 - Lu, Q; Mato, S; Skeldon, P; Thompson, G; Masheder, E.D; Habazahi, H; Shimizu, K. Anodic Film Growth on Tantalum in Dilute Phosphoric Acid Solutions at 20 and 85°C. **Electrochimica Acta**, v.47, p.2761-2767, 2002.

---

54 - Ferdjani, S.; David, D.; Berenger, G. Anodic oxidation of Titanium in Phosphoric Acid Baths: Phosphorous Incorporation into the Oxide. **Journal of Alloys and Compound**, v.200, p.191-194, 1993.

55 - Albella, J.M.; Montero, I.; Martinez-Duart, J.M. A Theory of Avalanche Breakdown during Anodic Oxidation. **Electrochimica Acta**, v.32, n.2, p.255-258, 1987.

56 - Montero, I.; Albella, J.M.; Martinez-Duart, J.M. Influence of Electrolyte Concentration on the Anodization and Breakdown Characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Films. **Journal of Electrochemical Society**, v.132, n.4p.814-818, April 1985.

57 - Ikonopisov, S.; Girginov, A.; Machkova, M. Electrical Breakdown of Barrier Anodic Films during their Formation. **Electrochimica Acta**, v.24, p.451-456, 1979.

58 - Schreckenbach, J.P.; Marx, G.; Schlottig, F.; Textor, M.; Spencer, N.D. Characterization of Anodic Spark-Converted Titanium Surfaces for Biomedical Applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.10, p.453-457, 1999.

59 - Ikonopisov, S. Theory of Electrical Breakdown during Formation of Barrier Anodic Film. **Electrochimica Acta**, v.22, p.1077-1082, 1977.

60 - Albella, J.M.; Montero, I.; Fernandez, M.; Gomez-Alexandre, C.; Martinez-Duart, J.M. Double Anodization Experiments in Tantalum. **Electrochimica Acta**, v.30, n.10, p.1361-1364, 1985.

61 - Climent, F.; Capellades, R. Anodic Anodization of Titanium up to 100v. **Electrochimica Acta**, v.33, n.3, p.433-434, 1988.

62 - Shimizu, K.; Thompson, G.E.; Wood, G.C. The Electrical Breakdown during Anodizing of High Purity Aluminium in Borate Solutions. **Thin Solids Films**, v.92, p.231-241, 1982.

63 - Schreckenbach, J.P.; Meyer, N.; Marx, G.; Lee, B.T.; Kriven, W.M. Strontium Hafnate Phases by Anodic Spark Conversion. **Applied Surface Science**, v.205, p.97-101, 2003.



---

64 - Bensandon, E.O.; Nascente, P.A.P.; Olivi, P; Bulhões, L.O.S.; Pereira, E.C. Cubic Stabilized Zirconium Oxide Anodic Films Prepared at Room Temperature. **Chemical Material**, v.11, n.2, p.277-280, 1999.

65 - Shimizu, K.; Brown, G.M.; Habazaki, H; Kobayashi, K.; Skeldon, P.; Thompson, G.E.; Wood, G.C. Direct Observation of Anodic Films Formed on Tantalum in Concentrated Phosphoric and Sulphuric Acid Solutions. **Corrosion Science**, v.40, n.6, p.963-973, 1998.

66 - Blackwood, D.J.; Choi, S.K.M. Stability os Protective Oxide Films Formed a Porous Titanium. **Corrosion Science**, v.44, p.395-405, 2002.

67 - Metikos-Hukovic, M. Anodic Oxidation of Titanium: Mechanism of Non-Stoichiometric Óxide Formation. **Surface technology**, v.24, p.273-283, 1985.

68 - Peksheva, N.; PVoronsov, E.S. Electrochemical Polishing of Titanium Alloys in Solutions Consisting of Sulphuric Acid, Hydrofluoric Acid, and Glycerol. **Journal Applied Cem-USSR**, v.48, n.1, p.220-221, 1975.

69 - Mussini,T.; Longhi, P. **Standard Potentials in Aqueous Solution**. New York: Marcel Dekker, 1985, 427p.

70 - Taylor, J.R. **An Introduction to Error Analysis**. Mill Vally: University Science Books, 1982, 243p.

71 - Young-Taeg Sul; Johansson, C.B; Petronis, S; Krozer, A; Wennenberg, A; Albrektsen, T. Characteristic of the Surface Oxides on Turned and Electrochemically Oxidized Pure Titanium Implants up to Dielectric Breakdown: the Oxide Thickness, Micropore Configurations, Surface Roughness, Crystal Structure and Chemical Composition. **Biomaterials**, v.23, p.491-501, 2002.

72 - Felske, A; Plieth, W.J.Raman Spectroscopy of Titanium Dioxide Layers **Electrochemical Acta**, v.34, n.1, p75-77, 1989.

73 - Eppler, R.A; Spencer-Strong. Role of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in TiO<sub>2</sub>-Opacified Porcelains Enamels. **Journal of American Ceramics Soc.**, v.52, n.5 p.263-268, 1969.

---

74 - Porto, S.; PFleury, P.; Damen, T.C. Raman Spectra of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ , and  $\text{MnF}_2$ . **Physical Reviews**, v.154, n.2, p.522-526. Feb 1967.

75 - Bard A.J; Faulkner, L.R. **Electrochemicals Methods**. New York: Wiley, 1980. 629p.