

5/2/1994

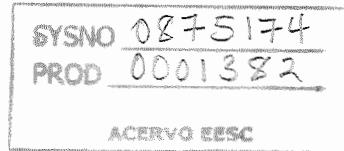
EBRATS 94
VIII Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície
17 - 20 de outubro de 1994
Centro de Convenções - Hotel Transamérica
São Paulo - Brasil

ANNAIS

Volume 1

Páginas 1 - 382

APOIO
FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos



Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície
ABTS

Diretoria Executiva

Carlo Berti	Presidente
Roberto Motta de Sillos	Vice-presidente
Alfredo Levy	1º Secretário
Maria Luisa Carollo Blanco	2º Secretário
Wady Millen Jr.	Tesoureiro
Amadeu dos Santos C. Fº	Diretor Cultural

Conselho Diretor

Airi Zanini	Gilmar de Oliveira Pinheiro
Antonio Magalhães de Almeida	M. Manfredo Kostmann
Cassia M. R. dos Santos	Roberto Constantino
Célio Hugueneyer Jr.	Orlando Corraini Fº
Geraldo Bueno Martha	Volkmar D. Ett

Delegados Regionais

Antonio Gomes de Souza	Amazonas
Célio Wilson Moreira Andrade	Paraná
Gilmar de Souza Cupolillo	Rio de Janeiro
Heitor de Barros Benatti	Rio Grande do Sul
José Ruben Belatto	Santa Catarina
Odilon da Silva Ribeiro	Minas Gerais
Walter Barbieri Fº	Campinas

Avenida Paulista 1313 - 9º andar - Conj. 913
01311-923 - São Paulo - Brasil
Fone (55-11)-251-2744 - Fax (55-11)-251-2558

Os trabalhos publicados nestes Anais são a reprodução dos originais dos autores.

Copyright © 1994 - Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície - Todos os direitos reservados.

/BIOCORROSÃO/DO REVESTIMENTO DE NITRETO DE TITÂNIO (TiN)

Lauralice de Campos Franceschini Canale *
Orivaldo Lopes da Silva *
Ovídio Richard Crnkovic *

RESUMO

Com o objetivo de analisar o comportamento à biocorrosão do revestimento de TiN, no presente trabalho foram ensaiadas amostras de aço inoxidável austenítico (AISI 316L) e aço carbono comum (1015) com e sem revestimento.

As análises foram feitas a partir de curvas potenciodinâmicas realizadas em meio fisiológico com adição de 10% de soro bovino.

As amostras revestidas apresentaram uma menor taxa de corrosão com relação às suas respectivas sem revestimento. O melhor desempenho foi encontrado nas amostras de aço AISI 316L revestidas com TiN.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Biomateriais - Aspectos Gerais

A utilização de materiais artificiais em aplicações clínicas tem crescido muito nos últimos anos tornando-se cada vez mais complexa e diversificada. Na especialidade médica de ortopedia, são implantados materiais para a estabilização de partes ósseas. Para este fim são usados parafusos, placas, fios, hastes intramedulares, etc, confeccionados a partir de diversos materiais, metálicos, cerâmicos, poliméricos e mais recentemente, materiais compostos (1).

Os materiais adequados a este fim são denominados "biomateriais" muito embora o termo biomaterial apareça na literatura com uma definição mais ampla (2).

As propriedades desses biomateriais devem naturalmente ir de encontro a requisitos especiais. Isto se aplica principalmente a resistência à corrosão no meio fisiológico e também a resistência mecânica e, neste aspecto, a característica à fadiga é um dos requisitos principais. Para a classe dos implantes permanentes, estes pontos (corrosão e fadiga) são de fundamental importância, embora já se tenha constatado falhas por fadiga mesmo em implantes temporários (3).

* Departamento de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos
Universidade de São Paulo

Dentre os materiais metálicos mais comuns usados como implantes, estão as ligas a base de cobalto, titânio e os aços inoxidáveis. estes últimos muito procurados pelo seu baixo custo e boa trabalhabilidade (4), embora sejam susceptíveis a corrosão por "crevice" (corrosão localizada) (5). O meio fisiológico com sua alta concentração de íons cloro é um dos mais hostis (6, 7) devido às reações químicas e eletroquímicas envolvidas, oferecendo-se como um ambiente altamente agressivo em termos de corrosão, tanto a generalizada quanto às mais diversas formas de corrosão localizada.

Os biomateriais poliméricos e cerâmicos são mais adequados, respectivamente, para componentes de prótese e revestimentos (1). Os revestimentos cerâmicos são feitos com a finalidade de proporcionar uma fixação biológica do implante (8, 11), pois tecidos orgânicos crescem através dos poros cerâmicos, fixando-o. Esta técnica permite, por exemplo, que uma prótese total de quadril seja fixada sem a utilização de cimento cirúrgico (11).

Os revestimentos em implantes são utilizados, na maioria dos casos, com a finalidade descrita acima. Existem diferentes técnicas de aplicação e composições de revestimentos cerâmicos, onde as preocupações com porosidade e biocompatibilidade devem estar sempre presentes.

1.2. Biocompatibilidade (12)

A ciência da biocompatibilidade investiga situações onde tecidos e materiais existem lado a lado e estuda as suas interações mútuas.

É verificado não só as interações do material com tecidos duros ou moles mas também o impacto sobre o sistema imunológico, o efeito sobre a manutenção e integridade do DNA (mutagenicidade), a reação com o sangue e outros corpos fluidos, o efeito sobre a homeostase de todo o animal e todos os efeitos produzidos, não só pelo próprio material, mas por contaminantes que são produzidos pelo uso desse material.

Estes testes são bastante importantes na medida em que crescem as necessidades de diferentes tipos de materiais para as mais diversas aplicações. Só nos EUA são feitos anualmente 280000 implantes cardiovasculares, 20000 implantes dentários, 100000 próteses mamárias, 300000 implantes oftálmicos, 130000 próteses ortopédicas 21000 implantes neurológicos, entre outros.

Dependendo do implante utilizado, determinados testes ganham maior importância. Por exemplo, no caso de próteses vasculares, a trombogenicidade é de fundamental importância.

No caso de metais a biocorrosão é o primeiro teste que deve ser realizado para os estudos de sua biocompatibilidade.

1.3. Corrosão (13)

Nos metais, os elétrons de valência não são muito presos ao núcleo, podendo ser removidos facilmente. Quando isto acontece o equilíbrio é destruído e a corrosão acontece.

As regiões com diferenças na concentração de eletrólito e oxigênio podem iniciar um processo corrosivo onde a região de menor concentração se torna anódica. Diferenças microestruturais em um mesmo material também desencadeiam tal processo em nível microscópico.

Os locais de um mesmo material que apresentam distorções ou tensões se comportariam como regiões anódicas com relação às menos distorcidas ou menos tensionadas. Isto devido ao maior nível de energia contido nas regiões deformadas. Este fato explica a razão porque a cabeça ou porção flexionada de prego é a mais rapidamente corroída.

Há basicamente duas razões porque a corrosão de metais ou a deterioração dos materiais ce implante é importante. A primeira delas está na perda de resistência mecânica. O segundo ponto é o efeito dos subprodutos de corrosão nos tecidos e que podem causar desde a irritabilidade até a oncogênese dos tecidos.

1.4. Revestimento de TiN

O revestimento de TiN é um revestimento duro, \pm 2000 HV, aplicável pelo método PVD (Physical Vapour Deposition) em espessuras da ordem de 2 a 3 μm . É usado principalmente em ferramentas de corte, aumentando em muito a sua vida útil (14, 15). A sua utilização tem crescido muito em função de sua efetividade em estender a vida dos componentes que trabalham sob condições severas de abrasão, erosão e adesão (16).

Como revestimento de material biomédico, se aplica a instrumentais cirúrgicos e também nos mais variados tipos de instrumentos odontológicos.

No Brasil, o uso do revestimento de TiN em implantes, não é comumente, causado, quiçá pela ausência de estudos de sua interação biológica.

Neste contexto, é objetivo do trabalho verificar a performance quanto à corrosão desse tipo de revestimento quando em contato com o meio fisiológico, através de curvas potenciodinâmicas.

EBRATS 94

As amostras foram confeccionadas de dois tipos diferentes de aços, (AISI 316L e SAE 1015) com e sem revestimento de TiN, e os ensaios realizados em solução fisiológica com 10% de soro bovino.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram confeccionadas amostras retangulares de aço AISI 316L e de aço SAE 1015, com área exposta à corrosão de aproximadamente 1cm². As faces úteis foram lixadas e polidas, sendo algumas amostras posteriormente revestidas com TiN*. Estas amostras constituíram os eletrodos de trabalho.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um Potenciómetro/Galvanostato EG&G PARC modelo 273.

As técnicas utilizadas são controladas por um programa de EG&G PARC M342C via interface com computador tipo IBM PC. os ensaios dos corpos de prova foram levados a cabo em uma célula eletroquímica formada por um sistema de 3 eletrodos. O eletrodo auxiliar foi de platina, o eletrodo de referência, de calomelano saturado e o eletrodo de trabalho constituído pelas amostras.

Os ensaios foram feitos à temperatura de 37°C, em meio fisiológico (0,9% NaCl) com adição de 10% de soro bovino.

Este sistema eletroquímico fornece as curvas de polarização com a determinação dos seguintes parâmetros:

E_{corr} potencial de corrosão ($I = 0$) [mV]

I_{corr} densidade de corrente de corrosão [$\mu A/cm^2$]

T_{corr} taxa de corrosão [m/ano]

Em aços inoxidáveis, caso do aço AISI 316L o potencial de quebra (potencial de pite- E_p) e a faixa de potencial passivo também são parâmetros importantes de serem avaliados (16).

* Revestimento de TiN, processo PVD realizado na BRASIMET Indústria e Comércio S.A. Santo Amaro, SP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As figuras 1 e 2 representam, respectivamente, as curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras dos aços SAE 1015 e AISI 316L. As curvas das amostras revestidas (A,B rev) e sem revestimento foram superpostas para melhor visualização.

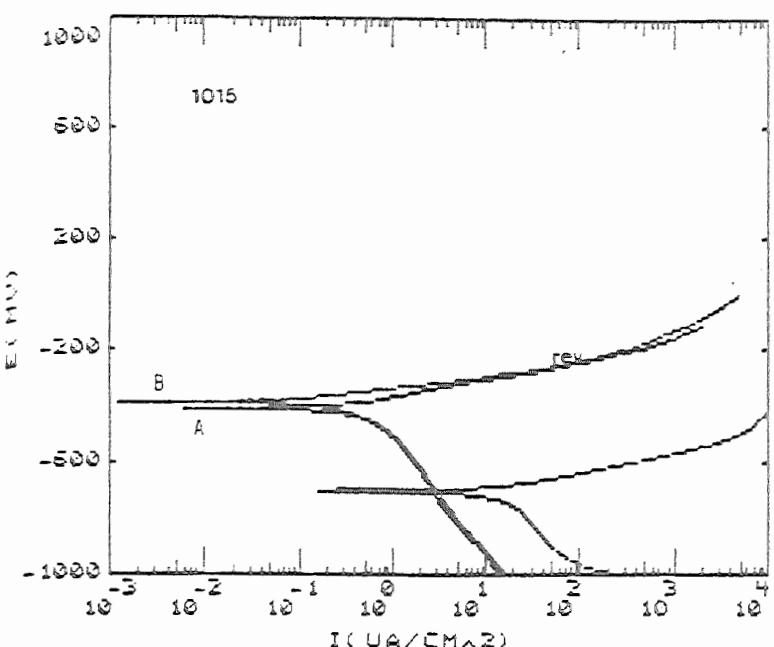


Fig.1- Curvas de corrosão do aço SAE 1015 sem revestimento e com revestimento (A,B rev.)

para o alto indica que houve proteção do substrato pelo revestimento.

O revestimento é tanto mais protetivo quanto mais adesivo, denso e isento de poros for.

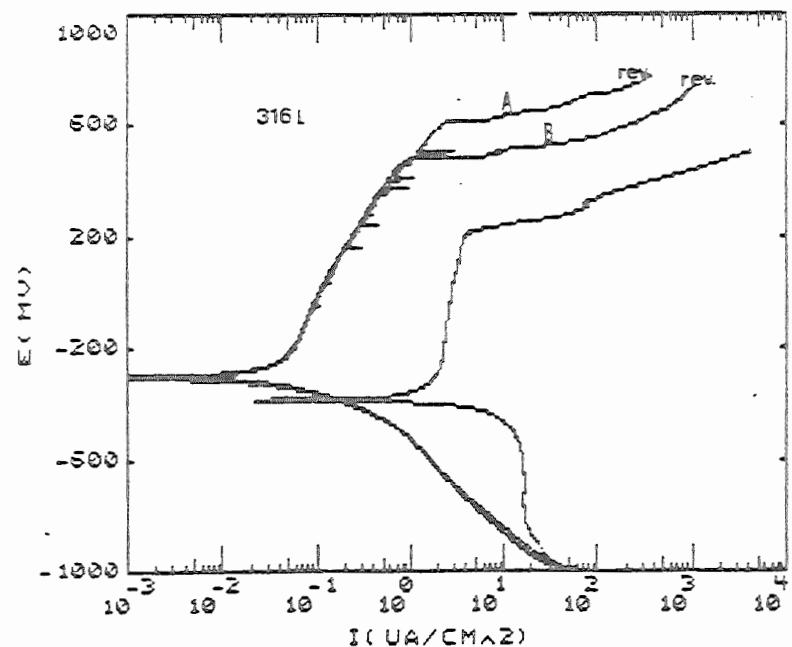


Fig.2- Curvas de corrosão do aço AISI 316L sem revestimento e com revestimento (A,B rev.)

As figuras 1 e 2 representam, respectivamente, as curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras dos aços SAE 1015 e AISI 316L. As curvas das amostras revestidas (A,B rev) e sem revestimento foram superpostas para melhor visualização.

Tanto para o aço inoxidável austenítico (316-L) quanto para o aço carbono comum (1015) as amostras revestidas apresentaram um melhor desempenho.

O deslocamento das curvas para a esquerda e

Neste sentido o controle da qualidade do revestimento é de fundamental importância no comportamento de resistência à corrosão.

Embora o revestimento de TiN tenha oferecido um caráter protetivo ao substrato, a resistência à corrosão desse substrato é que vai determinar o desempenho à corrosão do conjunto substrato-revestimento.

Na tabela I onde são apresentados os

EBRATS 94

principais parâmetros de corrosão extraídos das curvas das figuras 1 e 2, pode-se também verificar que mesmo revestido, o aço SAE 1015 não atinge um comportamento nobre.

TABELA I - Parâmetros Eletroquímicos dos Ensaios de Corrosão para os Aços SAE 1015 e AISI 316L

Aços	E _{corr}			I _{corr}			T _{corr}		
	(mV)	S/Rev.	Rev.A	Rev.B	S/Rev.	Rev.A	Rev.B	(m/Ano)	Rev.A
1015	-699,99	-406,55	-382,32	13,12	0,38	0,2	6,2	0,1792	0,0969
316L	-378,52	-302	-294,53	1,69	0,02	0,02	0,7999	0,0107	0,0114

As taxas de corrosão indiscutivelmente mostram o aumento da vida útil dos substratos revestidos com TiN.

Nas amostras de aço inoxidáveis verifica-se que os potenciais de quebra atingiram valores maiores para as amostras revestidas, evidenciando o efeito benéfico do revestimento.

4- CONCLUSÕES

- O revestimento de TiN pode reduzir显著mente a biocorrosão nos aços analisados.
- O revestimento sozinho não é capaz de responder pela resistência à corrosão, sendo o conjunto substrato-revestimento responsável pelo comportamento à biocorrosão.
- São necessários estudos posteriores dos parâmetros eletroquímicos comparando às características de adesividade, densidade e porosidade do revestimento estabelecendo assim os requisitos de qualidade para as aplicações em engenharia biomédica.

É importante salientar que este comportamento do material revestido à biocorrosão não é requisito suficiente para qualificá-lo como biocompatível.

5. AGRADECIMENTOS

- . Ao Prof. Pedro de Lima Neto, da Universidade Federal do Ceará, pelo apoio nos ensaios de corrosão.
- . À BRASIMET Ind. e Com. S.A. pela confecção dos revestimentos de TiN.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- CANALE, L.C.F.; SANTOS, H.M. O estudo dos fenômenos básicos metalúrgicos na especialidade de cirurgia ortopédica. In: SEMINÁRIO SOBRE ENSINO DE METALURGIA E MATERIAIS, São Paulo, 1991. São Paulo, ABM, 1991. p.30-5.
- 2- CONFERENCE OF THE EUROPEAN SOCIETY FOR BIOMATERIALS, Chester, England, March 3-5, 1986. Definitions in biomaterials. New York, 1987.
- 3- KALLFASS, M. et al. Fractographic and metallographic failure analysis of a stainless steel implant. Practical Metallography. v.28, p.51-61, 1991.
- 4- FRAKER, A.C.; RUFF, A.W. Metallic surgical implants: State of art. Journal of Metals, v.28, p.22-8, 1977.
- 5- CIGADA, A. et alii. Localized corrosion susceptibility of work-hardened stainless steels in a physiological saline solution. In: SYRETT, B.C.; ACHARYA, A., eds. Corrosion and degradation of implant materials. Philadelphia, ASTM, 1979. p.144-60. (ASTM-STP 684).
- 6- CRIMINS, D.S. The selection and use of materials for surgical implants. Journal of Metals, v.21, p.38-42, 1969.
- 7- BRUCK, S.D. Properties of biomaterials in the physiological environment. Florida, CRC Press, 1980. 142p.
- 8- TONI, A. et. al. Experimental bone ingrowth study of 3-D porous ceramic coating for cementless hip prosthesis. In: PIZZOFERRATO, A. et.al., eds. Proceedings of the European Conference on Biomaterials, 6, Bologna, 1986. Amsterdam, Elsevier, 1987.
- 9- DICHIARA, J.F.; HIGHAM, P.A. Histological examination of the bone/metal interface in removed porous coated human prosthesis using a new processing method. In: PIZZOFERRATO, A. et.al.,

- eds. Proceedings of the European Conference on Biomaterials, 6, Bologna, 1986. Amsterdam, Elsevier, 1987.
- 10- OONISHI, H. et al. Hydroxylapatite coating on Ti and Al₂O₃ - Studies on the biological fixation. In: PIZZOFERRATO, A. et.al., eds. Proceedings of the European Conference on Biomaterials, 6, Bologna, 1986. Amsterdam, Elsevier, 1987.
- 11- TRENTANI, C.; MONTAGNANI, A.; VICENZI, G. Ten year follow up of uncemented total hip prosthesis with alumina acetabulum and titanium femoral stem by plasma jet technique. In: PIZZOFERRATO, A. et.al., eds. Proceedings of the European Conference on Biomaterials, 6, Bologna, 1986. Amsterdam, Elsevier, 1987.
- 12- WILLIAMS, D.F. Techniques of biocompatibility testing. Florida, CRC Press, 1986. 202p. v.1. (CRC series in biocompatibility)
- 13- PARK, J.B. Biomaterials: an introduction. New York, Plenum Press, 1979.
- 14- POSTI, E.; NIEMINEN, I. Influence of coating thickness on the life of TiN - coated high speed steel cutting tools. Wear, v.129(2), 273-83, 1989.
- 15- BRAZA, J.F. Sliding wear evaluation of various coating processes on AISI 52100 and M50 steels. Materials Science and Technology, v.8(7), 582-88, 1992.
- 16- DEAN Jr., S.W. et al. Electrochemical Methods. In: ATLOR, W.H. ed. Handbook on corrosion testing and evaluation. New York, Willey, 1971. Cap.8.

ABSTRACT

In order to analyse TiN coating biocorrosion performance, in the present work austenitic stainless steel (AISI 316L) and carbon steel (SAE 1015) samples with and without coating have been examined.

Potentiodynamic polarization tests using fisiological medium with 10% bovine serum addition were done.

The findings show smaller corrosion rates for coated samples compared to the uncoated samples. The best performance was find for the AISI 316L stainless steel TiN coated samples.