

ESTUDO DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA DE REVESTIMENTOS DE LIGAS METÁLICAS EM LÍQUIDOS BIOMIMÉTICOS

M.S.D. Costa^{1*}, V.A. Christino¹, F.S. Lopes¹, V.J. Trava-Airoldi², A.O. Lobo¹, F.R. Marciano¹

¹ Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), Laboratório de Nanotecnologia (NANOBIO), Av. Shishima Hifumi 2911, São José dos Campos, 12244-000, SP, Brasil.

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), Av. dos Astronautas 1758, São José dos Campos, 12227-010, SP, Brasil.
e-mail: mariliadrmond@hotmail.com

Resumo: Atualmente o estudo de filmes de carbono tipo-diamante (*diamond-like carbon*, DLC) vem crescendo devido as suas propriedades como inércia química, baixo coeficiente de atrito, elevada dureza, e especialmente a alta aderência obtida em superfícies de matérias ferrosas. Hoje são utilizados na área odontológica/médica, como em revestimentos de próteses ortopédicas, pontas odontológicas e cateteres. Porém quando nanopartículas são incorporadas na estrutura dos filmes, sua resistência à corrosão aumenta. Este projeto estuda o processo de corrosão eletroquímica em solução de simulado de plasma humano (SBF) dos filmes de DLC contendo nanopartículas de diamante cristalino (NDC-DLC) incorporadas. O processo de deposição dos filmes foi realizado pela técnica de deposição química da fase vapor assistida por plasma. As nanopartículas foram incorporadas aos filmes em diferentes concentrações (0,01; 0,03; 0,06; 0,09 g/L). Para a análise do processo de corrosão eletroquímica do filme, foi utilizado o potenciostato PGSTAT 302N, utilizando o SBF como eletrólito, Ag/AgCl como eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra eletrodo. Os resultados mostram a existência de uma faixa de concentração ótima a fim de se maximizar o efeito protetor contra a corrosão das ligas metálicas biomédicas.

Palavras-chave: Carbono tipo-diamante, nanopartículas de diamante cristalino, corrosão eletroquímica, ligas metálicas.

Abstract: *The study of diamond-like carbon (DLC) films has been growing due to their properties such as chemical inertness, low friction coefficient, high hardness, and especially high adhesion obtained on surfaces of ferrous materials. They are now used in the dental/medical area, such as in orthopedic implant coatings, dental tips and catheters. However, when nanoparticles are incorporated in the film structure, their corrosion resistance increases. This project studies the electrochemical corrosion process in simulated body fluid (SBF) of DLC and DLC containing incorporated crystalline diamond nanoparticles (CDN-DLC) films. The film deposition was performed using plasma enhanced chemical vapor deposition. The nanoparticles were incorporated in the films at different concentrations (0.01, 0.03, 0.06 and 0.09 g/L). The*

electrochemical corrosion process was performed on PGSTAT 302N potentiostat, using SBF as the electrolyte, Ag/AgCl as reference electrode and a platinum electrode as the counter electrode. The results show the existence of an optimum concentration range in order to maximize the protective effect against corrosion of biomedical alloys.

Keywords: *Diamond-like carbon, crystalline diamond nanoparticles, electrochemical corrosion, metallic alloys.*

Introdução

Alguns materiais que são mais comuns de serem utilizados para implantes artificiais são os materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos, no qual apresenta cada um deles suas vantagens e desvantagens e também podendo ser consideradas as inúmeras combinações de materiais na produção das próteses articulares [1].

Atualmente, tem crescido o interesse pela modificação de superfícies como filmes de carbono tipo-diamante (DLC). Os filmes de DLC apresentam elevada dureza e promovem o aumento da resistência ao desgaste e a corrosão de materiais metálicos [2], além de serem biocompatíveis. Porém podem ocorrer falhas, tais como, fraca adesão ao substrato, grande sensibilidade às condições de contato e elevadas tensões, podendo ocorrer delaminação e falha dos revestimentos em serviço. Tem-se como destaque para a resolução desses problemas a incorporação de nanopartículas na estrutura dos filmes [1].

Em especial, nanopartículas de diamante cristalino (NDC) [3]. As principais justificativas desse projeto residem no fato das NDC terem aumentado a resistência à corrosão de filmes de DLC quando imersos em solução de cloreto de sódio (NaCl) [4-6]. Desta forma, espera-se ampliar o potencial de aplicação dos filmes de NDC-DLC, na área biomédica, como camada protetora de alta durabilidade (como em próteses ortopédicas, por exemplo) estudando o processo de corrosão eletroquímica dos filmes de NDC-DLC em solução de simulado de plasma humano (*simulated plasma fluid*, SBF), que é o objetivo deste trabalho.

Materiais e métodos

Os substratos utilizados para a realização dos experimentos foram amostras de aço inoxidável 304, que é um tipo de aço muito utilizado em próteses ortopédicas e em sistemas biomédicos. Porém, a preparação e a limpeza dos substratos são processos de extrema importância para a eficiência da deposição e a aderência do filme de DLC às superfícies dos mesmos. Neste processo é que se removem as impurezas presentes no aço, tais como óleos, óxidos, poeiras e entre outros que possam comprometer a aderência dos filmes de DLC à sua superfície.

Os substratos metálicos foram limpos utilizando acetona P.A durante 10 minutos em banho ultrassônico. Em seguida as amostras foram lixadas mecanicamente em politriz passando pela sequência de lixas 600, 1200 e 2000, e finalizando com o polimento em feltro com uma solução de Alumina 0,25 μ m. Após o polimento, as amostras foram lavadas com detergente neutro e foram novamente ultrassônicas em banho de Acetona durante 10 minutos.

A deposição dos filmes de DLC e NDC-DLC foi realizada através da técnica de deposição química da fase vapor assistida por plasma (PECVD) [7]. Após a limpeza dos substratos, os mesmos foram colocados sobre o catodo refrigerado no interior da câmara. Então se fez um pré-vácuo até uma pressão de fundo de 3,33 Pa com o objetivo de remover a maior parte do oxigênio e de outros gases presentes no interior da câmara do reator. A Tabela 1 mostra a sequência dos gases que foram utilizados no processo para o crescimento do filme de DLC.

Tabela 1: Sequência de passos para a deposição dos filmes pela técnica de PECVD.

Passos	Gases (1,0 sccm)	Tensão (V)	Pressão (Pa)	Tempo (min)
1°	Ar	-715	11,86	30
2°	SiH ₄	-720	16,00	30
3°	C ₂ H ₂	-735	12,00	30
4°	C ₆ H ₁₄	-740	12,40	180

Para a deposição dos filmes de NDC-DLC, utilizou-se o pó de diamante cristalino comercial (De Beers) de granulometria de 500 nm. As nanopartículas de diamante foram previamente funcionalizadas em atmosfera de oxigênio (O₂) durante 5 minutos com uma tensão de autopolarização de aproximadamente -720 V. Repetiu-se o procedimento após a homogeneização das nanopartículas a fim de que todo o conteúdo ficasse exposto ao plasma de oxigênio. Após o tratamento das nanopartículas, as mesmas foram dispersas em hexano em quatro diferentes concentrações (0,01; 0,03; 0,06 e 0,09 g/L). Essas dispersões substituíram o hexano (passo 4 da Tabela 1) para a produção dos filmes de

NDC-DLC em diferentes concentrações de diamante.

Para a realização dos testes de corrosão deste experimento, utilizou-se uma solução de SBF 1,5x. O SBF (*SimulatedBodyFluid*) é um fluido corporal simulado acelular que possui concentrações de íons inorgânicos semelhantes às do líquido extracelular humano, com um pH 7,4. A solução utilizada cuja concentração é uma vez e meia maior que a solução original proposta por Kokubo (1990) [8].

Realizou-se a corrosão imediatamente após a imersão das amostras na solução SBF 1,5x para todas as amostras, utilizando um potenciostato do modelo PGSTAT 302N com módulo de impedância eletroquímica.

A cela eletroquímica foi constituída por um béquer de 250 mL e tampa de acrílico com adequados orifícios para a acomodação dos eletrodos que foram utilizados. A área do eletrodo que foi exposta à solução tem uma área circular de aproximadamente 0,38 cm². Como eletrodo de referência foi utilizado Ag/AgCl e um outro eletrodo em disposição de rede de platina como contra eletrodo. Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em potencial de circuito aberto aplicando um sinal de excitação AC de 10 mV de pico a pico por década de frequência, num intervalo de frequência entre 0,01 Hz e 10⁵ Hz.

Resultados

Em seguida, estão os gráficos que foram plotados a partir dos dados obtidos após a corrosão dos filmes de DLC e NDC-DLC com imersão 0 hora na solução de SBF. Nas Figuras 1, 2 e 3 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do aço sem revestimento e revestidos por filmes de DLC e NDC-DLC nas diferentes concentrações.

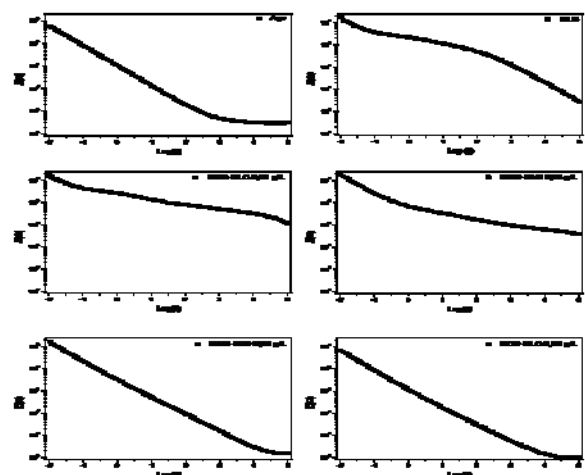


Figura 1: Diagrama Bode (módulo de Z) das amostras de aço 304 sem revestimento e revestido por filmes de DLC e NDC-DLC em diferentes concentrações quando imersos em solução de SBF a 37°C.

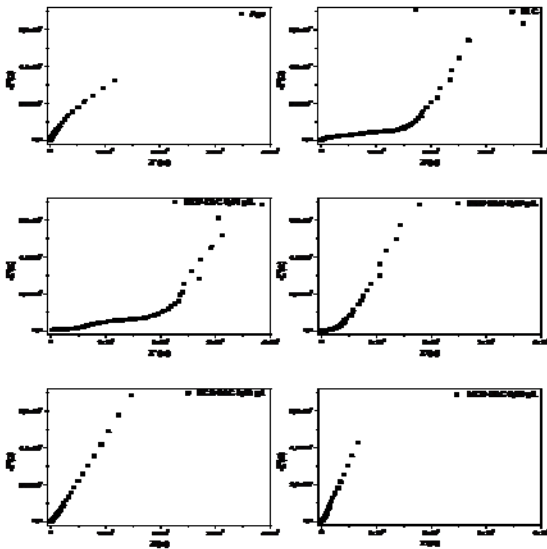


Figura 2: Diagrama Nyquist das amostras de aço 304 sem revestimento e revestido por filmes de DLC e NDC-DLC em diferentes concentrações quando imersos em solução de SBF a 37°C.

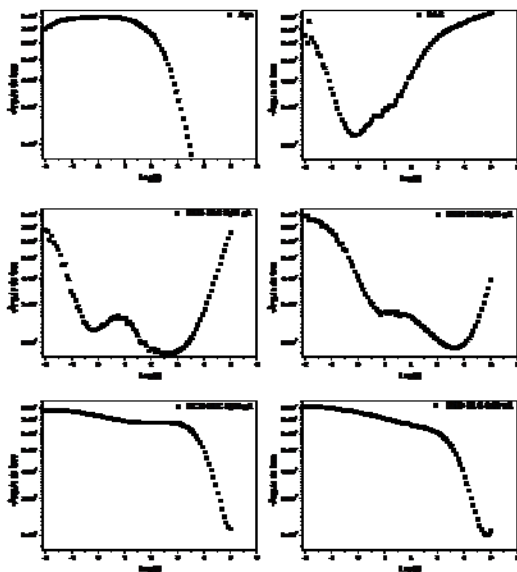


Figura 3: Diagrama Bode (ângulo de fase) das amostras de aço 304 sem revestimento e revestido por filmes de DLC e NDC-DLC em diferentes concentrações quando imersos em solução de SBF a 37°C.

O gráfico de barras a seguir mostra a resistência a corrosão filmes de DLC e NDC-DLC com imersão 0 horas na solução de SBF, podendo extrair no mesmo qual filme é o mais resistente a corrosão.

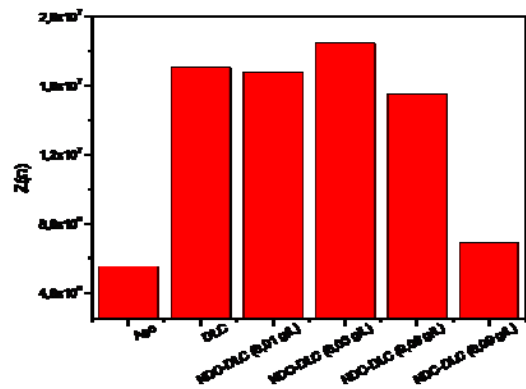


Figura 4: Resistência (módulo de Z) das amostras de aço 304 sem revestimento e revestido por filmes de DLC e NDC-DLC em diferentes concentrações quando imersos em solução de SBF a 37°C.

Discussão

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Assim, o processo de corrosão é caracterizado pela existência de processos anódicos e catódicos ocorrendo na interface metal/solução bem como, no caso de existência de um óxido na superfície metálica, na interface óxido/solução. [9]. Os gráficos a seguir foram plotados a partir dos dados obtidos após a corrosão dos filmes de DLC e NDC-DLC. Todas as medidas foram realizadas imediatamente após a imersão das amostras em SBF. Nas Figuras 1, 2 e 3 são mostrados os diagramas de impedância (Bode e Nyquist) do aço sem revestimento e revestidos por filmes de DLC e NDC-DLC nas diferentes concentrações.

Os filmes de NDC-DLC apresentam impedância superior à dos filmes de DLC e à do substrato (aço). O aumento da resistência à corrosão das amostras de NDC-DLC pode ser atribuído à redução na condutividade elétrica [10] causada pela inércia química intrínseca dos filmes de NDC-DLC comparados ao substrato. Além do mais, os filmes de NDC-DLC agem como um filme passivador prevenindo que íons reativos ataquem o substrato, aumentando a resistência à corrosão dos aços. Os íons cloreto (Cl^-) do SBF atacam preferencialmente as camadas de óxido presentes na superfície dos aços, penetrando na matriz austenítica, o que resulta na corrosão por pites [11].

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostrados na Figura 3 mostram que o aço apresentou um comportamento capacitivo com valores de ângulo de fase próximos a -80° na região de baixas frequências. Este comportamento é típico de metais passivos, tendo sido observado por outros autores para o aço [8]. Com a deposição dos filmes de DLC, o formato dos ângulos de fase apresentou brusca variação. Para frequências menores (abaixo de 1 Hz), houve uma diminuição

brusca no ângulo da fase, com a deposição dos filmes de DLC. Conforme a concentração de NCD aumentava nos filmes, essa diminuição nos ângulos das fases tornou-se menos intensa. Para todos os filmes de DLC, houve uma mudança na inclinação na região de médias frequências em duas regiões. Essas regiões (ombros) apresentaram valores crescentes de frequência conforme aumentou-se a concentração de NCD nos filmes de DLC.

Com relação aos diagramas de Bode (módulo de impedância), a diminuição do valor de impedância evidencia a deterioração da capacidade protetora dos filmes. O diagrama de Nyquist mostra resistência real pela resistência imaginária, portanto observa-se que na concentração 0,03 g/L é que se tem o ponto mais alto de todos os gráficos na Figura 2, podendo dizer esta concentração tem maior resistência a corrosão, e sendo possível a plotagem da Figura 4 através de dados do diagrama de Nyquist.

A Figura 4 mostra um comparativo entre os valores de módulo de impedância de acordo com a concentração de NCD nos filmes, mostrando que as propriedades dos filmes de DLC como a resistência à corrosão pode ser melhorada com a presença de nanopartículas em sua estrutura [12,13] que no caso foi especialmente nanopartículas de diamante [14]. A princípio, os resultados mostram a existência de uma concentração ótima para se maximizar o efeito protetor contra a corrosão, em torno de 0,03g/L.

O aumento da resistência à corrosão das amostras NCD-DLC pode ser atribuída à redução na condutividade elétrica [10] causada pela inércia química intrínseca dos filmes de NCD-DLC comparados ao substrato. Além do mais, os filmes de NCD-DLC agem como um filme passivador prevenindo que os íons reativos ataquem o substrato, aumentando a resistência à corrosão dos aços. Mas os testes precisam ser exaustivamente repetidos a fim de se confirmar sua reprodutibilidade.

Conclusão

Os resultados mostram que a incorporação de nanopartículas de diamante nos filmes de DLC aumenta a resistência à corrosão, tendo a existência de uma concentração ótima, em torno de 0,03g/L. A redução na taxa de corrosão é um parâmetro muito importante no recobrimento de ligas metálicas, pois aumenta-se o tempo de vida útil dessas em ambientes corrosivos, como o corpo humano.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (Processos 2011/17877-7, 2011/20345-7 e 2013/17415-9) pelo suporte financeiro.

Referências

[1] A.I.C. Escudeiro. Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica, Universidade de Coimbra,

Coimbra, 2010.

[2] C. Jin et al., In: Narayan, R. (eds.) *Biomedical Materials*, Springer (2009) 183-200.

[3] J.C. Sanchez-Lopez et al. In: C. Donnet, A. Erdemir (eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, 311-338.

[4] F.R. Marciano. Tese de Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2011.

[5] F.R. Marciano et al., *Suf. Coat. Technol.* 206 (2011) 434.

[6] F.R. Marciano et al., *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 64-68.

[7] P. A Longeway, *Plasma Kinetics, in Semiconductor and Semimetals*, 21A, Edited by J. I. Pankove, 179-193, (1984).

[8] F.J. Pérez, M.P. Hierro, C. Gómez, L. Martínez, P.G. Viguri, Ion implantation as a surface modification to improve localised corrosion of different stainless steels, *Surface and Coatings Technology*, v. 151, p. 250-259, 2002.

[9] MANHABOSCO, T.M. Tribocorrosão da liga Ti6Al4V, liga nitretada, Ti6Al4V revestida por filmes Diamond-Like Carbon (DLC) e obtenção eletroquímica de filmes DLC. Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

[10] SUI, J.H.; ZHANG, Z.G.; CAI, W. Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of fluorinated diamond-like carbon (F-DLC) films on the NiTi alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 267, p. 2475-2479, 2009.

[11] FENG, H.P.; HSU, C.H.; LU, J.K.; SHY, Y.H. Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 347, p. 123-129, 2003.

[12] WANG, Q.; YU, H.; ZHONG, L.; LIU, J.; SUN, J.; SHEN, J. Incorporation of Silver Ions into Ultrathin Titanium Phosphate Films: In situ Reduction to Prepare Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Activity. *Chemistry of Materials*, v. 18, p. 1988-1994, 2006.

[13] MORRISON, M.L.; BUCHANAN, R.A.; LIAW, P.K.; BERRY, C.J.; BRIGMON, R.L.; RIESTER, L.; ABERNATHY, H.; JIN, C.; NARAYAN, R.J. Electrochemical and antimicrobial properties of diamond-like carbon-metal composite films. *Diamond and Related Materials*, v. 15, p. 138-146, 2006.

[14] LIAN, G.D.; DICKEY, E.C.; UENO, M.; SUNKARA, M.K. Nanocrystalline Diamond in Rugged DLC Films. *Microscopy and Microanalysis*, v. 8, p. 1146-1147, 2002.