

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE CAMADAS PASSIVAS EM FILMES FINOS DE Ti-Nb PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

E.D. Gonzalez*, P.A.P. Nascente

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais e
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos,
SP, Brasil

(*) E-mail: davidgonzalez182@gmail.com

RESUMO

O estudo do crescimento de filmes finos (revestimentos) passivantes em condições atmosféricas e da sua resistência à corrosão, visando a sua utilização em implantes ortopédicos, é de grande importância, devido à vida útil do dispositivo e à nocividade dos processos de corrosão que ocorrem no organismo vivo. Neste estudo, filmes finos de Ti-Nb foram depositados sobre um substrato de aço inoxidável AISI 316L por meio de pulverização magneto-catódica (magnetron sputtering) e então foram caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e por ensaios potenciodinâmicos sob uma solução biológica de Hank e uma solução de cloreto de sódio. Os resultados mostraram que o ambiente tem um efeito nos revestimentos de Ti-Nb, evidenciando o crescimento de camadas de óxidos a partir dos metais constituintes; além disto, os resultados mostraram amplas regiões de passivação e não apresentaram sinais de formação de pite na faixa dos potenciais característicos do corpo humano.

Palavras chaves: biomateriais, filmes finos, revestimentos, titânio-nióbio.

STUDY OF THE FORMATION OF PASSIVE LAYERS ON Ti-Nb THIN FILMS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

The study of the growth of passive films under atmospheric conditions and their corrosion resistance, aiming at their use as orthopedic implants, is of great importance, due to the device service life and the harmfulness of the corrosion processes that occur in the living organism. In this study, Ti-Nb thin films were deposited on AISI 316L stainless steel substrates by magnetron sputtering and then were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and potentiodynamic tests under Hank and NaCl solutions. The results showed that the environment has an

effect on the Ti-Nb thin films, evidencing the growth of oxide layers from the constituent metals; furthermore, the results showed wide passivation regions and did not show signs of pit formation for the potential range that is characteristic to human body. Key-words: biomaterials, thin films, coatings, titanium-niobium.

Introdução

No campo dos biomateriais, a procura por próteses para implantes de melhor adaptação ao corpo humano é uma das questões de maior interesse no mundo inteiro. A pesquisa e a inovação de novos tipos de substituições ortopédicas estão orientadas na busca de alternativas de custos mais baixos, assim como materiais que possuam um comportamento melhor frente ao meio agressivo de nosso organismo [1]. O titânio e as suas ligas são sistemas amplamente utilizados em dispositivos biomédicos, especialmente na substituição de tecidos duros e em aplicações cardíacas e cardiovasculares, devido às suas propriedades altamente favoráveis. A combinação de fatores, tais como a baixa densidade, a elevada resistência mecânica, a excelente resistência à fadiga, as boas propriedades citogênicas, a excepcional resistência à corrosão e a elevada biocompatibilidade, torna o titânio a melhor opção para o uso como implantes em relação a outros materiais metálicos, como os aços inoxidáveis e as ligas à base de cromo e cobalto [2].

O titânio comercialmente puro e a liga Ti-6Al-4V (Ti64) são os biomateriais para implantes mais utilizados atualmente devido às suas características relativas à resistência à corrosão, biocompatibilidade e produção comercial. Contudo, no caso da liga Ti64, o vanádio e o alumínio apresentam problemas associados a efeitos citotóxicos, reações adversas nos tecidos e doenças como Alzheimer e outras neuropatias, portanto é importante o desenvolvimento de ligas que não tenham esses elementos; assim, elementos como Nb, Zr, Mo e Ta, entre outros, estão sendo objeto de estudo.

No caso de materiais para próteses ortopédicas, o sucesso ou o fracasso da cirurgia de implantação dependem da integração do dispositivo com o osso a seu redor (osseointegração), que, por sua vez, dependem das condições da superfície durante a conformação (interação com o ambiente). Portanto, quanto melhor for a osseointegração, maior será a estabilidade mecânica e menor será as probabilidades de afrouxamento do dispositivo.

O corpo humano pode ser considerado um ambiente físico e quimicamente pouco hospitaleiro para metais, tendo uma temperatura média de 37°C, meio salino, altamente oxigenado, pH em torno de 7,4. Além disso, a superfície do metal exposta pode sofrer dissolução eletroquímica como resultado do contato com fluidos biológicos (plasma, linfa, sangue e saliva). Estes fluidos contêm íons inorgânicos (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , $\text{H}_n\text{PO}_4^{3-n}$, HCO_3^-) e compostos orgânicos ácidos ou básicos (aminoácidos, proteínas e ácidos orgânicos). O pH deste fluido é ligeiramente alcalino, variando entre 7,15 a 7,4, mas podendo haver uma diminuição para 5,2 em um processo inflamatório [3]. Dependendo da parte do corpo, o teor de oxigênio, que desempenha um papel no processo de corrosão metálica, pode variar de acordo com o ambiente em que o dispositivo se encontra. Levando em consideração a composição ambiente do ar como padrão, o teor de oxigênio no líquido intercelular é de 1,25 a 25% deste valor, enquanto nas artérias sanguíneas, chega a 67%. Devido a estas condições físico-químicas, e ao fato de que os implantes permanecem em contato prolongado com o tecido, a resposta do tecido ao implante nem sempre é favorável. Qualquer superfície de um implante metálico pode sofrer corrosão, o que provoca o desgaste do implante e a liberação de íons metálicos prejudiciais no organismo, o que poderá produzir inflamações. Além disso, a deterioração da superfície poderá levar à fratura do dispositivo, sendo, então, necessária uma cirurgia de revisão para a sua troca.

Muitos pesquisadores vêm estudando as mudanças na superfície em diferentes ambientes ou soluções que simulam as condições no corpo, mostrando que o ambiente atmosférico tem um efeito no crescimento das camadas passivantes de ligas metálicas, em que as características das mesmas dependem de fatores como a umidade relativa no ar, entre outros [4]. Além disso, a adição de elementos de liga bem como o tipo de fabricação modificam a formação e características das camadas passivantes e o seu potencial de corrosão; por último, o uso destes tipos de ligas gera o crescimento de camadas passivantes estáveis ao longo do tempo quando são submetidas às soluções biológicas simuladas [5-9]. Com o avanço da tecnologia e o surgimento dos materiais na escala nanométrica, a necessidade no entendimento dos processos corrosivos nos diferentes ambientes adquire novas dimensões. Este trabalho foca no estudo do crescimento de camadas passivantes sobre filmes finos (revestimentos) de Ti-Nb sob atmosferas de solução biológica de Hank e de solução de NaCl (3.5%), que simula o ambiente marítimo, com o objetivo

de se entender os seus comportamentos para o possível uso destes sistemas em dispositivos de implantação médica.

Materiais e Métodos

Para a sínteses dos revestimentos de TiNb, utilizou-se um sistema de deposição magneto-catódica (*magnetron sputtering*) com corrente contínua (dc), instalado no CNPEM/LNNano, modelo Sputtering AJA Orion 8 Phase II J. Como substratos dos filmes, foram utilizados discos de 15 mm de diâmetro de aço AISI 316L com uma composição em peso (%-p) de 0.022 C, 0.53 Si, 0.93 Mn, 0.024 P, 0.0042 S, 16.5 Cr, 9.53 Ni, 1.945 Mo, 0.2935 Cu e 71.95 Fe. Posteriormente, as amostras foram polidas com papel abrasivo de carvão de silício entre 1000-2000 μm e, depois, foram polidas usando-se um pano metalográfico e pasta de diamante até se obter uma superfície espelhada. Finamente, as amostras foram lavadas em água corrente, submetidas a ultrassom com acetona durante 15 min e mergulhadas (1 *dip*) em solução HF/HNO₃ (1:1), para retirar a camada de óxido, e limpas com álcool isopropílico, obtendo-se superfícies limpas sem nenhum tipo de contaminação. A potência aplicada ao alvo de Ti foi mantida em 300 W, ao passo que variou para o alvo de Nb: 70, 80, 100 e 140W, para a produção de filmes finos de quatro composições: Ti₈₅Nb₁₅ (Ti-26%-p Nb), Ti₈₀Nb₂₀ (Ti-33 %-p Nb), Ti₇₀Nb₃₀ (Ti-45 %-p Nb) e Ti₆₀Nb₄₀ (Ti-56 %-p Nb), respectivamente.

As análises microestruturais foram feitas empregando-se dois microscópios eletrônicos: um modelo Philips XL-30 FEG e outro modelo FEI Magellan 400 L, ambos instalados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

As análises de XPS foram realizadas sob ultra alto vácuo (10^{-7} Pa) empregando-se um espectrômetro K-Alpha (Thermo Scientific) com uma fonte monocromática de raios X K α de Al ($h\nu = 1486,6$ eV), instalado no CNPEM/ LNNano. O espectrômetro foi calibrado com as energias de ligação de referência (BEs) das amostras de Cu (Cu 2p_{3/2} a 932,6 eV), Ag (Ag 3d_{5/2} a 368,2 eV) e Au (Au 4f_{7/2} a 84,0 eV). A área analisada tinha um diâmetro de cerca de 500 μm . Os espectros foram adquiridos a um ângulo de 90°. Os efeitos de carregamento eletrostático na superfície foram corrigidos utilizando-se o pico de C 1s do carbono adventício como

padrão a uma energia de ligação de 284.8 eV. As análises dos dados foram realizadas empregando-se o programa CasaXPS[®]. A erosão iônica realizada nas amostras foi feita com íons de argônio sobre uma área de 2 x 2 mm² (pressão parcial de 8 x 10⁻⁵ Pa).

Foram obtidas curvas polarização usando o sistema Potenciostato–Galvanostato com módulo de impedância acoplado para os recobrimentos das ligas Ti-Nb depositadas sobre o aço AISI 316L. O equipamento utilizado foi um Autolab, modelo AUT302N.FRA32M interfaceado com um microcomputador, instalado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) do DEMa/UFSCar. Foram usados um eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo), constituído de uma chapa de platina com 1,5 cm² de área, e um eletrodo de Ag/AgCl saturado com eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho consistiu em discos. A área geométrica das superfícies estudadas, que ficava exposta ao eletrólito, era de 1,0 cm².

Resultados e Discussão

Primeiramente, foram obtidos os espectros exploratórios das amostras (figura 1), que apresentam apenas os picos referentes a Ti, Nb, O e C. Não foram detectados quaisquer traços de Fe, Cr e/ou Ni nas superfícies dos revestimentos, sugerindo um bom recobrimento dos substratos com os filmes das diferentes ligas metálicas. Cabe mencionar que o carbono aparece em praticamente todas as superfícies de ligas metálicas e é advindo da exposição ao ar [10].

As análises quantitativas (tabela 1) foram realizadas para se verificar as composições dos quatro filmes produzidos, mostrando uma variação na composição da superfície entre 3 e 5 %-at em comparação aos resultados obtidos por EDS no volume (*bulk*) do filme, nos quais a variação entre as medidas experimentais e os teores propostos é de aproximadamente 2 %-at. Assim, pode-se observar que a composição se manteve praticamente constante com a profundidade dos recobrimentos, corroborando o bom controle da técnica de deposição, confirmado que esses filmes são interessantes para a aplicação em interações moleculares.

Tabela 1. Porcentagem atômica dos filmes de Ti-Nb e as razões entre as composições atômicas obtidas por XPS EDS.

Thin Films	Nb / (Nb + Ti)	
	EDS	XPS

Ti₈₅Nb₁₅	0.17	0.10
Ti₈₀Nb₂₀	0.25	0.23
Ti₇₀Nb₃₀	0.30	0.27
Ti₆₀Nb₄₀	0.41	0.36

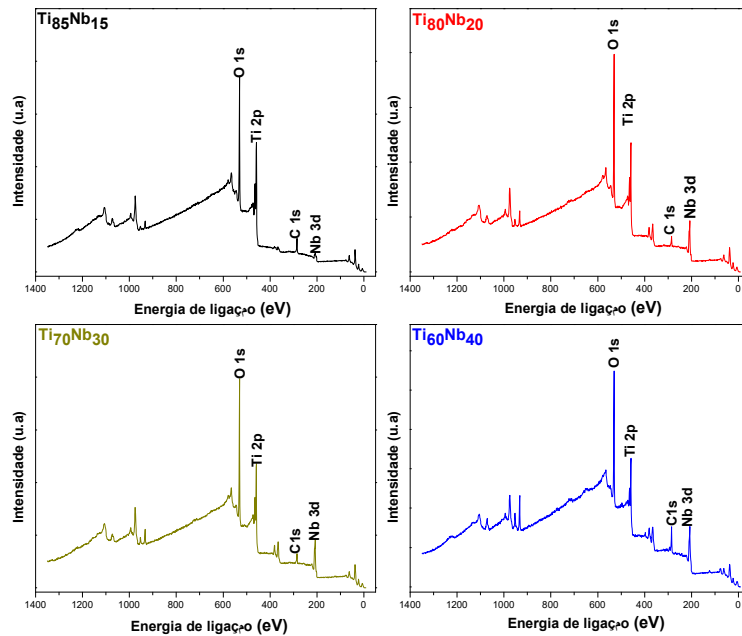


Figura 1 Espectros exploratórios dos revestimentos de (a) Ti₈₅Nb₁₅, (b) Ti₈₀Nb₂₀, (c) Ti₇₀Nb₃₀ e (d) Ti₆₀Nb₄₀.

Posteriormente, foram obtidos espectros de alta resolução para investigar o efeito do ar na oxidação. As figuras 2 e 3 apresentam os espectros de alta resolução de Ti 2p e Nb 3d para os filmes depositados sobre o aço AISI 316L. Decompondo-se os espectros Ti 2p, foram identificados os componentes correspondentes ao titânio metálico (Ti⁰) e aos óxidos TiO (Ti⁺²), Ti₂O₃ (Ti⁺³) e TiO₂ (Ti⁺⁴). Observa-se que TiO₂ está em maior quantidade para todas as amostras devido ao fato deste óxido ser termodinamicamente mais estável. Também foi evidenciado um deslocamento dos dubletos de titânio, devido provavelmente à contribuição do oxigênio [8, 9]. No caso da decomposição dos picos Nb 3d, foram identificados Nb metálico (Nb⁰) e os óxidos NbO (Nb⁺²), NbO₂ (Nb⁺⁴), Nb₂O₃ (Nb⁺³) e Nb₂O₅ (Nb⁺⁵), em que Nb₂O₅ se encontra em maior quantidade para todas as amostras, uma vez que este óxido de nióbio é o mais estável.

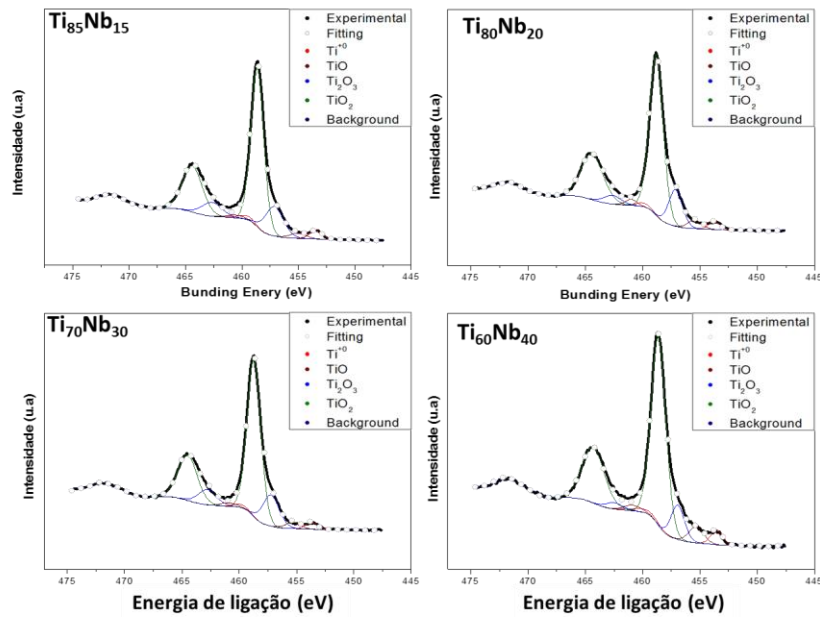


Figura 2. Espectros de alta resolução de Ti 2p dos revestimentos.

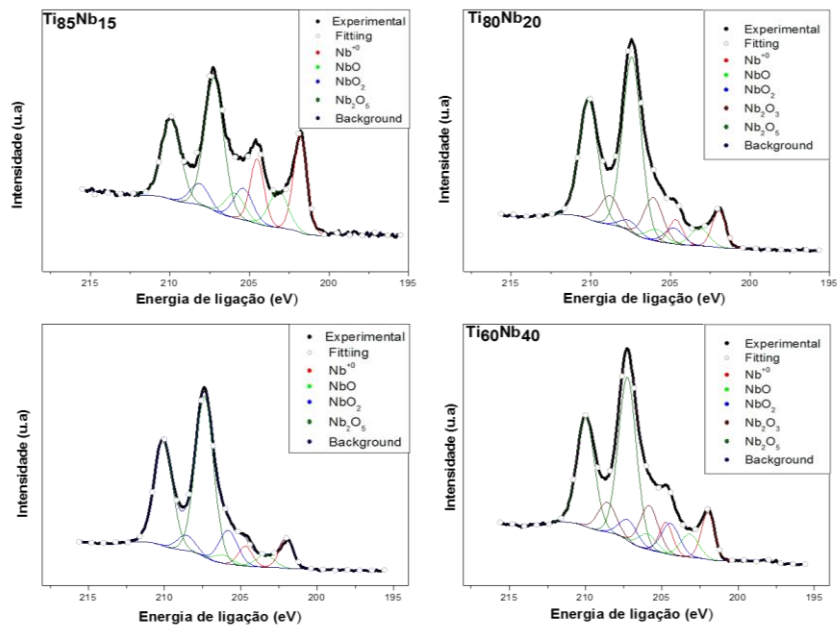


Figura 3. Espectros de alta resolução de Nb 3d dos revestimentos.

Baseados nos resultados anteriormente mostrados, podemos afirmar que o ambiente tem um efeito nos filmes finos de Ti-Nb. Isto é evidenciado no crescimento de camadas de óxidos dos metais que compõem as ligas: óxidos de titânio e, em menor proporção, óxidos de nióbio. Estes podem ser formados quando a superfície do revestimento fica exposta ao meio ambiente e o material absorve a água da atmosfera, a qual forma uma película altamente oxigenada que ataca a superfície metálica, gerando o crescimento de camadas oxidadas, as quais podem aumentar

as suas espessuras com o tempo, dependendo da reatividade do material [4, 7]. Podem ocorrer, também, reações com O_2 , CO , CO_2 e outras moléculas da atmosfera. Os óxidos termodinamicamente menos estáveis poderiam ser formados pelo efeito do *sputtering* na limpeza das amostras, já que os átomos de argônio poderiam remover o oxigênio [7, 11, 12]. Não foi observada qualquer tendência na formação de óxidos com o aumento de nióbio. Todos os óxidos formados apresentam características biocompatíveis e os mais estáveis, como TiO_2 e Nb_2O_5 , são bioativos, já que fomentam o crescimento de osteoblastos, o que é ótimo para as aplicações biomédicas [13].

Foram obtidas curvas de polarização linear com o intuito de se caracterizar eletroquimicamente as ligas de Ti-Nb em um ambiente agressivo (NaCl 3,5%), que simula o ambiente marinho, e soluções fisiológicas, que simulam as condições as quais estão expostos os materiais de implantes médicos (Hank). As figuras 3 e 4 mostram as curvas potenciodinâmicas para os recobrimentos de $Ti_{85}Nb_{15}$, $Ti_{80}Nb_{20}$, $Ti_{70}Nb_{30}$ e $Ti_{60}Nb_{40}$, assim como para o aço inoxidável AISI 316L e o titânio comercial grau 2 polido, que foi usado como referência. As amostras dos revestimentos sobre os substratos de aço comercial, nas condições de chegada do material, sem controle da rugosidade e polimento antes da deposição, foram analisadas para se avaliar o comportamento dos filmes com substratos sem tratamento prévio.

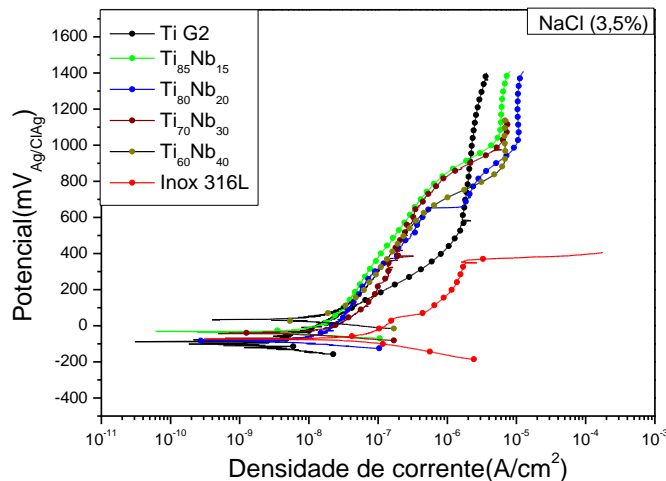


Figura 3. Curvas de polarização para os diferentes recobrimentos, o aço inoxidável e o titânio grau 2 em solução de NaCl 3,5%.

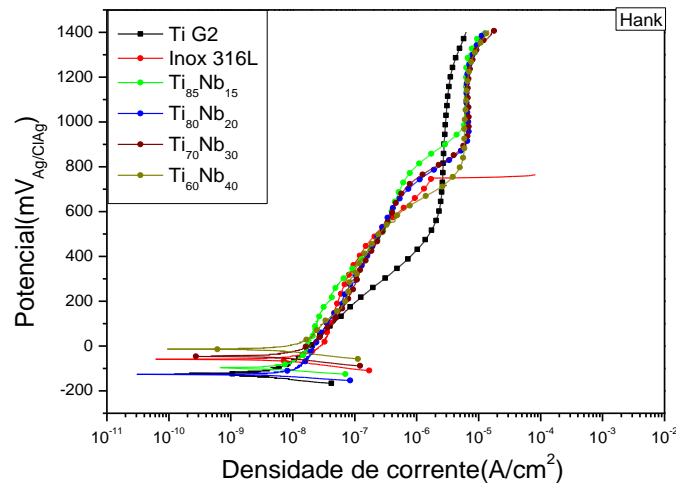


Figura 4. Curvas de polarização para os diferentes recobrimentos, o aço inoxidável e o titânio grau 2 em solução de Hank.

Das curvas anteriores, podem-se identificar as regiões ativas e passivas dos materiais expostos aos diferentes eletrólitos, a partir das quais são determinados os potenciais de corrosão e pite. A região de passivação é caracterizada por ser a zona onde a densidade de corrente permanece quase constante. Quando a passivação é destruída, é gerado um aumento significativo na densidade de corrente devido aos processos de segregação do material; esta zona corresponde à região de pite. Nas amostras testadas, pode-se observar um comportamento quase similar para todas as composições, com valores de E_{corr} muito próximos e regiões de passivação amplas, nas quais, para a faixa de potencial avaliado (ao redor de 1,4 mV), o qual corresponde ao potencial gerado pelo corpo humano [14], os diferentes recobrimentos não apresentaram sinais de pite, conforme pode ser observado na figura 5 A, B, C, D, que apresenta micrografias obtidas por microscopia óptica e SEM. Este comportamento é similar ao do titânio polido. Em contraste, o aço inoxidável falhou para os potenciais na faixa de 0,4 a 0,8 mV (figura 5 E, F). Os valores de E_{corr} calculados estão registados na tabela 2.

As variações presentes na região de passivação para todas as amostras avaliadas nas diferentes soluções podem ser devido a dois fatores: (a) a dissolução dos óxidos menos estáveis do titânio e do nióbio, a qual altera as características do filme passivante, ou (b) a topografia irregular devido às condições do substrato não polido [15].

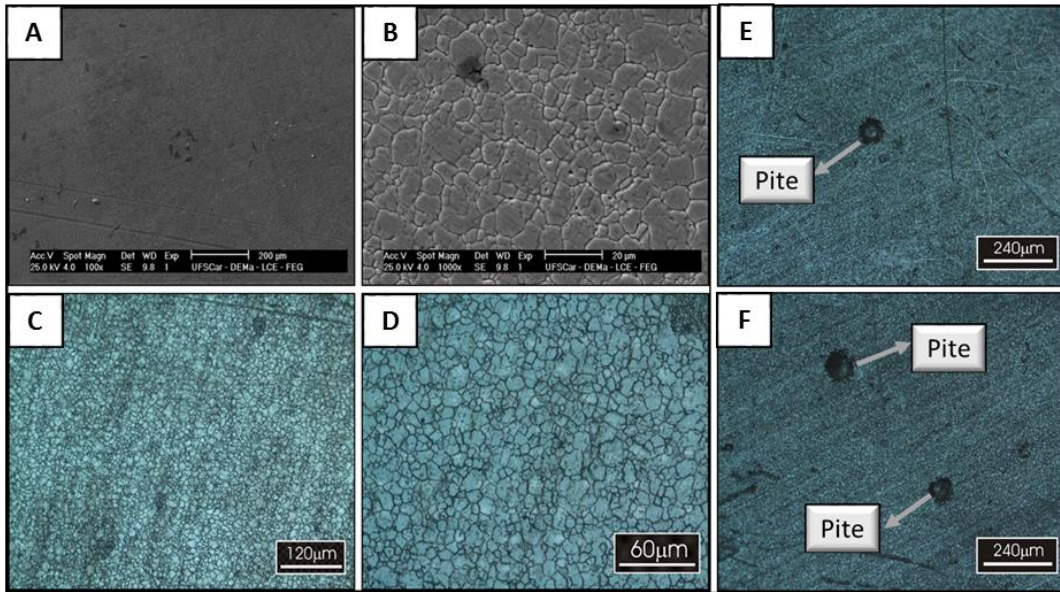


Figura 5. Imagens de microscopia ótica e eletrônica para os diferentes recobrimentos das ligas titânio nióbio (A, B, C, D) e do aço AISI 316L após as medida de polarização mostrando potencial de pite (E, F).

As análises por XPS feitas após o processo corrosivo em solução de hank confirmaram a dissolução dos óxidos menos estáveis, já que os espectros de alta resolução para todas as amostras analisadas apresentam os componentes correspondentes a TiO_2 para o titânio, que é o elemento mais reativo, e principalmente Nb_2O_5 para o nióbio, com pequenas quantidades dos elementos metálicos (figuras 7 e 8).

Tabela 2. Potenciais de corrosão para o aço AISI 361L, o titânio grau 2 e para os recobrimentos das ligas de Ti-Nb.

Amostras	Hank	NaCl 3,5%
	E _{corr} (mV) (Ag/ClAg)	E _{corr} (mV) (Ag/ClAg)
Ti G2	-128,80	-0,1154
Inox	-234,40	-0,0710
8515,00	-101,20	-0,0359
8020,00	-128,40	-0,0844
7030,00	-47,00	-0,0395
6040,00	-14,60	0,0315

Os resultados indicam que as camadas passivantes são compostas, em grande parte, pelos óxidos de titânio e, em menor quantidade, pelos óxidos de nióbio. Estes resultados apresentados aqui mostram que os recobrimentos das ligas de Ti-Nb

foram eficazes como tratamento superficial do aço AISI 316L, já que causaram uma melhora significativa no comportamento eletroquímico do aço, colocando-o no nível do titânio puro e de suas ligas [9, 15].

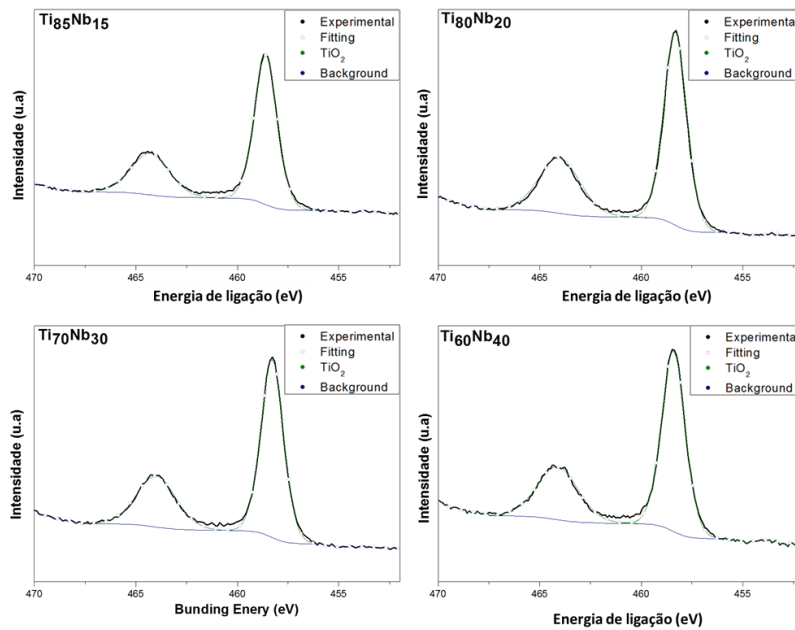


Figura 7. Espectros de alta resolução de Ti 2p dos revestimentos submetidos às medidas de polarização na solução de Hank.

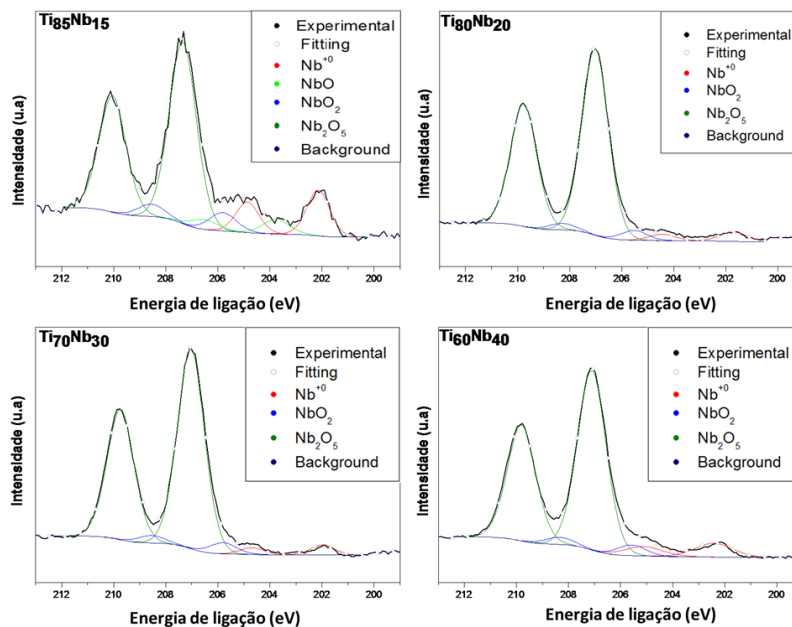


Figura 8. Espectros de alta resolução de Nb 3d dos revestimentos submetidos às medidas de polarização na solução de Hank.

Conclusões

Foram avaliadas as composições de superfície e as propriedades eletroquímicas dos revestimentos de titânio-nióbio submetidos a diferentes

ambientes. Dos resultados obtidos, pode-se depreender que o ambiente tem um efeito nos revestimentos de Ti-Nb, causando o crescimento de camadas de óxidos a partir dos metais constituintes, principalmente de óxidos de titânio e, em menor proporção, óxidos de nióbio. Os revestimentos das ligas de Ti-Nb nas diferentes concentrações mostraram amplas regiões de passivação e não apresentaram sinais de formação de pite na faixa dos potenciais característicos do corpo humano. Isso mostra que estes revestimentos são alternativas interessantes para o tratamento superficial do aço AISI 316, uma vez que o recobrimento pelos filmes causou uma melhora no comportamento eletroquímico deste aço, situando-o no nível do titânio puro e de suas ligas. A análise por XPS realizada após o processo corrosivo em solução de Hank confirmou a dissolução dos óxidos menos estáveis, uma vez que os espectros de alta resolução para todas as amostras analisadas apresentaram os componentes correspondentes a TiO_2 , para o titânio, que é o elemento mais reativo, e majoritariamente Nb_2O_5 , para o nióbio, com pequenas quantidades dos elementos metálicos.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer a Angelo L. Gobbi e Cristina A. Silva, ambos do CNPEM/LNNano, pela ajuda no crescimento e caracterização dos filmes, e a Nilson T. C. Oliveira, da UFSCar/DEMa/CCDM, pela ajuda na realização das curvas de corrosão, e a CAPES, CNPq, FAPESP, PPGCEM e CNPEN, pelo suporte.

REFERÊNCIAS

- [1] PICAS BARRACHINA, J.A. Caracterización y optimización de La aleación Ti-0,2Pd para aplicaiones clínicas, 2000, p. 220, Tese de doutorado, Universitat Politècnica de Catalunya, Department de Ciència dels Materials i Enginyeria Metalúrgica, Barcelona, Espanha.
- [2] PARK, J.; LAKES, R.S. Biomaterials: an introduction, 3rd edition, Berlin: Springer Science & Business Media, 2007.
- [3] GEETHA, M.; SINGH, A.K; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti–13Nb–13Zr alloy. J. Alloys Compd., v.39, n.1-2, p.264-271, 2001.
- [4] OLSSON, C.O.A.; LANDOLT, D. Atmospheric oxidation of a Nb–Zr alloy studied with XPS. Corros. Sci., v.46, n.1, p. 213-224, 2004.

- [5] OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; NASCENTE, P.A.P.; ROCHA-FILHO, R.C. Investigation of passive films grown on biocompatible Ti-50Zr and Ti-13Zr-13Nb alloys by XPS. *Surf. Interface Anal.*, v.38, n.4, p. 410-412, 2006.
- [6] VASILESCU, C.; DROB, S.I.; NEACSU, E.I.; MIRZA ROSCA, J.C. Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids. *Corr. Sci.*, v.65, p. 431-440, 2012,
- [7] TANAKA, Y.; NAKAI, M.; AKAHORI, T.; NIINOMI, M.; TSUTSUMI, Y.; DOI, H.; HANAWA, T. Characterization of air-formed surface oxide film on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy surface using XPS and AES. *Corros. Sci.*, v.50, n. 8, p.2111-2116, 2008.
- [8] LAUSMAA, J. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, v.81, n.3, p.343-361, 1996.
- [9] MILOSEV, I.; KOSEWC, T.; STREHBLOW, H.H. XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution. *Electrochim. Acta*, v.53, n.9, p.3547-3558, 2008.
- [10] NASCENTE, P.A.P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 228, n.1-2, p.145-150, 2005.
- [11] BABELON, P.; DEQUIEDT, A.S.; MOSTEFA-SBA, H.; BOURGEOIS, S.; SIBILLOT, P.; SACILOTTI, M. SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films*, v.322, n.1-2, p.63-67, 1998.
- [12] MARINO, C.E.B.; NASCENTE, P.A.P.; BIAGGIO, S.R.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions. *Thin Solid Films*, v.486, n.1-2, p.109-112, 2004.
- [13] CASALETTO, L.; INGO, G.M.; KACIULIUS, S.; MATTOGNO, G.; PANDOLFI, L.; SCAVIA, G. Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings. *Appl. Surf. Sci.*, v.172, n.1-2, p.167-177, 2001.
- [14] ASTM F2129-15. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, www.astm.org.
- [15] YAN, Y. (editor). *Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants*. Sawston: Woodhead Publishing, 2013.