

ESTUDO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS Ti-13Nb-13Zr E Ti-6Al-7Nb PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

P. C. L. VALERETO
¹S. L. Assis, ²I. C. Lavos-Valereto, ²S. Wolynech, ¹I. Costa*

¹Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais IPEN/CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-900, Caixa Postal 11049, Pinheiros, São Paulo, Brasil, icosta@ipen.br

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463 – CEP 05508-900 - São Paulo, SP, Brasil.

RESUMO

O comportamento eletroquímico das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb foi investigado em solução de Hank, naturalmente aerada a 37 °C, utilizando curvas de variação do potencial de corrosão em função do tempo, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As técnicas eletroquímicas utilizadas indicaram que no meio de ensaio as duas ligas apresentam alta resistência à corrosão, mostrando-se passivas na faixa de potencial de ensaio. Os espectros de impedância foram interpretados utilizando um circuito elétrico equivalente que simula um modelo de filme de óxido constituído por uma camada compacta interna e fina tipo barreira, de maior impedância, e uma camada porosa externa, de menor impedância, onde geralmente se aceita que os poros estão preenchidos com eletrólito.

Palavras chave: ligas de titânio, biomaterial, ensaios eletroquímicos, corrosão.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-7Nb alloys was investigated in naturally aerated Hank's solution at 37°C by means of the variation of the corrosion potential as a function of time, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance measurements. The results from the electrochemical tests indicated high corrosion resistance for both alloys in the test solution. The impedance diagrams were interpreted using an equivalent circuit that simulates a double layer oxide containing an inner thin barrier layer and an external thick porous layer filled with electrolyte.

Key words: titanium alloys, biomaterials, electrochemical techniques, corrosion.

INTRODUÇÃO

A aplicação de materiais metálicos como biomateriais é favorecida por propriedades apropriadas, tais como boa resistência mecânica, boa conformabilidade e elevada resistência à fadiga, principalmente quando utilizados como implantes ortopédicos. Entretanto, o principal inconveniente do uso de biomateriais metálicos é a degradação que ocorre devido à sua interação com os fluidos fisiológicos [1], principalmente devido à complexa composição desses fluidos [2]. Materiais metálicos utilizados como biomateriais, tais como: ligas de titânio, titânio puro, ligas de cobalto-cromo e aço inoxidável são protegidos por uma camada de óxido, que assegura a resistência à corrosão. A ocorrência de corrosão, além de provocar a degradação do material,

produtos que podem gerar reações adversas ao organismo. Dentre os vários materiais usados como biomateriais, a liga Ti-6Al-4V destaca-se como a mais utilizada na fabricação de dispositivos implantáveis, entretanto, essa liga contém o vanádio que é classificado, por vários autores, como elemento tóxico[3,4,5]. Para atender a demanda de materiais sem elementos tóxicos em sua composição, ligas de titânio destinadas especificamente para uso em aplicações biomédicas e não contendo vanádio foram desenvolvidas. Como exemplo, têm-se as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr que foram padronizadas como biomaterial pela ASTM[6,7]. A liga Ti-6Al-7Nb é do tipo $\alpha+\beta$, estruturalmente semelhante à liga Ti-6Al-4V, onde o elemento vanádio (estabilizador da fase β), que é considerado tóxico, foi substituído pelo nióbio. A liga Ti-13Nb-13Zr, que foi desenvolvida por Davidson [8], é uma liga “near- β ” com elementos considerados de excelente biocompatibilidade[3].

Nesse estudo o comportamento eletroquímico das ligas de titânio Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr, foi avaliado em solução de Hank a 37°C utilizando curvas de variação do potencial de corrosão com o tempo, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

MATERIAIS E METODOS

As ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb utilizadas nesse estudo possuem estruturas “near β ” e “ $\alpha+\beta$ ”, respectivamente. A liga Ti-13Nb-13Zr foi obtida em escala laboratorial, através da fusão de Ti e Nb puros (99,9%) e Zr contendo até 4,5% de Hf, em forno a arco, com eletrodo não consumível, em atmosfera inerte de argônio [9]. Depois de fundido, o lingote foi submetido a tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C, por 1 hora, e em seguida foi resfriado em água. Subseqüentemente, esta liga foi forjada a frio até o diâmetro de 6,5 mm, e nesta etapa de forjamento, foi realizado mais um tratamento térmico[9]. A liga Ti-6Al-7Nb foi obtida da IMI Titanium Limited England, sendo denominada comercialmente como IMI-367.

Os eletrodos de trabalho de Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb foram embutidos em resina epóxi de cura a frio, expondo uma área de 0,33 cm² e 0,25 cm², respectivamente. A preparação metalográfica foi realizada por lixamento com papel de carbetto de silício, até grana # 2000, seguido por polimento com pasta de diamante de 1 μ m.

Após a preparação metalográfica e antes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) os eletrodos de trabalho permaneceram imersos durante 72 horas na solução de ensaio e o potencial de circuito aberto foi monitorado até que um potencial estável (estado estacionário) fosse alcançado. O potencial de circuito aberto e sua variação com o tempo foram medidos desde os minutos iniciais de imersão. Células eletroquímicas com capacidade para 150 mL de solução foram utilizadas, usando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, e um fio de platina como contraeletrodo. Os ensaios de polarização e EIE foram realizados em triplicata.

O eletrólito usado para simular o meio fisiológico foi a solução de Hank naturalmente aerada a 37 °C. As células eletroquímicas foram esterilizadas em autoclave na temperatura de 121 °C e pressão de 1 atm durante 30 minutos, para evitar a contaminação bacteriológica da solução de Hank. A temperatura do ensaio (37 °C) foi controlada por um banho termostático. Os ensaios de polarização foram realizados utilizando o potenciostato EG&G PARC 273A na faixa de potencial de -800 mV(ECS) a 3000 mV(ECS) com taxa de varredura de 1 mV/s. Os ensaios de EIE foram obtidos potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de 100 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV, com 6 pontos por década, utilizando-se um analisador de respostas em frequências, Solartron SI-1255, acoplado ao potenciostato EG&G PARC 273A e controlado pelo software Zplot.

RESULTADOS

A Figura 1 mostra a variação do potencial de circuito aberto com o tempo para as duas ligas de titânio em solução de Hank a 37 °C. Observa-se que nos momentos iniciais o eletrodo de Ti-6Al-7Nb assume o potencial de -647 mV(ECS). Esse potencial aumenta rapidamente para potenciais mais nobres, alcançando valor em torno de 120 mV(ECS) após 3 horas de imersão. Após 56 horas de imersão o potencial de corrosão (E_{corr}) estava estável em 127 mV(ECS). Para a liga Ti-13Nb-13Zr o potencial, imediatamente após imersão em solução de Hank a 37 °C era -558 mV(ECS). Após 24 horas de imersão o valor estava praticamente estável em 180 mV(ECS). O potencial aumentou lentamente até ao final da 56 horas de ensaio. Após esse período o potencial de corrosão (E_{corr}) estava estável em 192 mV(ECS).

A Figura 2 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas de titânio após 72 horas de imersão em solução de Hank a 37 °C.

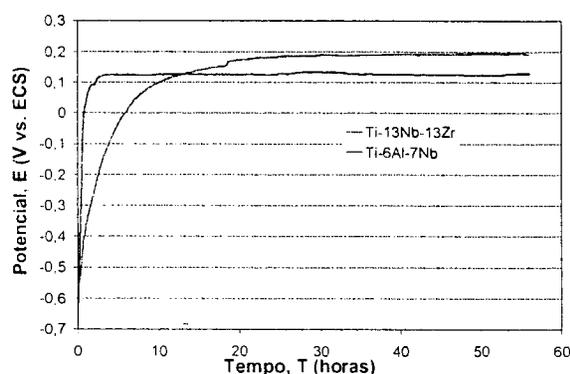


Figura 1. Variação com o tempo do potencial de corrosão em solução de Hank a 37 °C.

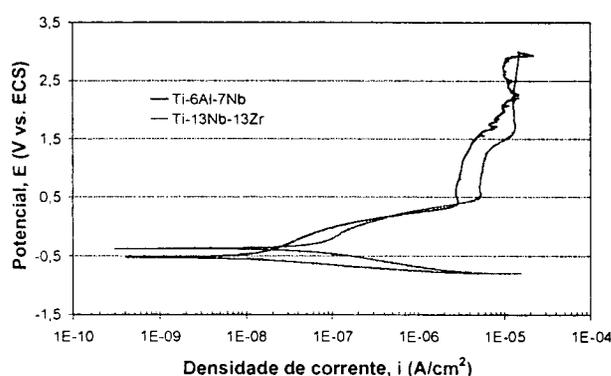


Figura 2. Polarização potenciodinâmica após 72 horas de imersão em solução de Hank a 37 °C.

Os potenciais de corrosão, E_{corr} , estimados das curvas de polarização para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb, foram -380 mV(ECS) e -530 mV(ECS), respectivamente. Desse valor de potencial de corrosão até aproximadamente 580 mV(ECS) e 390 mV(ECS) para Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb, respectivamente, as curvas mostraram aumento da densidade de corrente com o potencial, notando-se duas regiões de inclinações diferentes. As baixas densidades de corrente observadas nesta faixa de potenciais (da ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sugerem que este comportamento não se deve a um estado ativo das ligas de titânio. É possível que o espessamento da camada passiva não seja suficiente para compensar o aumento no potencial de polarização, resultando no aumento de corrente observado. Na faixa de potencial de 580 mV(ECS) a 1300 mV(ECS), a curva de polarização para Ti-13Nb-13Zr apresenta um comportamento tipicamente passivo, com uma densidade de corrente passiva, i_{pp} , de aproximadamente $5,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. No potencial de aproximadamente 1320 mV(ECS) a densidade de corrente começa a aumentar e alcança um valor máximo de $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no potencial de 1670 mV(ECS), que se mantém até o final da polarização. Este aumento de corrente pode estar relacionado com a oxidação de TiO_2 a Ti_2O_5 , ou mesmo com a formação de outros compostos de titânio com outras espécies em solução [11]. A curva de polarização da liga Ti-6Al-7Nb apresenta um comportamento passivo na faixa de potencial de 390 mV(ECS) a 700 mV(ECS), com um densidade de corrente passiva, i_{pp} , de aproximadamente $2,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir de 700 mV(ECS) a densidade de corrente aumenta com o aumento do potencial, alcançando no potencial de 2250 mV(ECS), uma densidade de corrente de $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Esse valor de densidade de corrente é mantido até o potencial de 2880 mV(ECS), onde se observa um aumento da densidade de corrente.

A Tabela 1 mostra a média dos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}), para as duas ligas de titânio. Os valores de densidade de corrente de corrosão foram obtidos pela extrapolação da curva catódica até o potencial de corrosão. Os baixos valores obtidos são típicos de materiais com comportamento passivo.

Tabela 1. Valores médios do potencial de corrosão e da densidade de corrente de corrosão em solução de Hank a 37 °C. obtidos a partir das curvas de polarização. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=3).

| Ti-13Nb-13Zr | | Ti-6Al-7Nb | |
|----------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| E_{corr} [mV(ECS)] | i_{corr} [nA/cm ²] | E_{corr} [mV(ECS)] | i_{corr} [nA/cm ²] |
| -412.1 (44.8) | 40.0 (15.4) | -408,4 (43.0) | 13.2 (4.5) |

A Figura 3 apresenta os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb, no potencial de corrosão após 72 horas de imersão em solução de Hank a 37 °C. Esse diagrama exibe um comportamento altamente capacitivo, típico de material passivo, indicado por um ângulo de fase próximo de 90° na quase totalidade da faixa de frequência, sugerindo um filme bastante estável, com elevada resistência à corrosão.

As Figuras 5a e 5b apresentam os espectros de impedância que foram obtidos para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb, e o ajuste dos dados utilizando o circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 4. Esse circuito contém elementos de resistência e elementos de fase constante, o quais representam o desvio de um capacitor ideal. Nesse circuito, que foi proposto por Mansfeld [10] para alumínio anodizado, R_b e C_b representam a resistência e a capacitância da camada barreira, e R_p e C_p representam a resistência da camada porosa com o eletrólito em seu interior e capacitância da camada porosa, respectivamente, e R_s a resistência da solução. A qualidade dos ajustes com o circuito equivalente foi julgada pelos valores de chi-quadrado (ordem 10^{-3}), que indicaram um bom ajuste com o circuito proposto, conforme também ilustram as Figuras 5a e 5b.

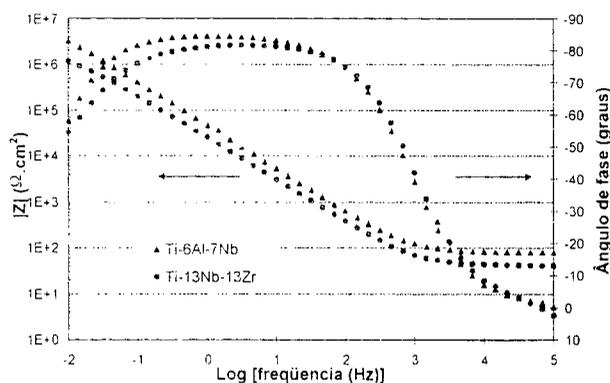


Figura 3. Diagrama de Bode após 72 horas de imersão em solução de Hank a 37°C.

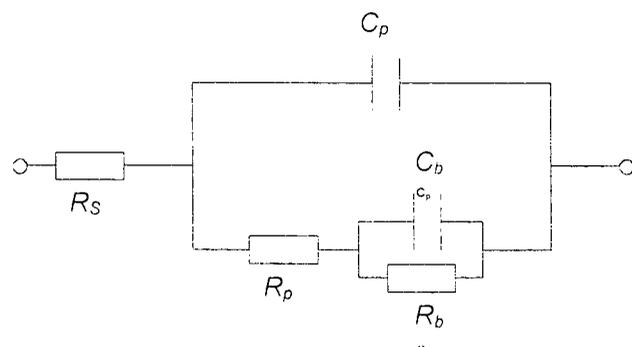


Figura 4 Circuito elétrico equivalente usado para simular os dados experimentais.

A impedância de um elemento de fase é definida por $Z_{CPE} = [C(j\omega)^n]^{-1}$, onde $-1 \leq n \leq 1$. O valor de n está associado com a distribuição não uniforme de corrente devido à rugosidade e imperfeições na superfície e quanto mais próximo de 1, maior a proximidade do comportamento capacitivo ideal. Os valores de n para as camadas porosa e barreira, respectivamente, foram 0,89

e 1,0 para a liga Ti-13Nb-13Zr, e 0,95 e 0,93 para a liga Ti-6Al-7Nb. Na Tabela 2 são apresentados os valores de resistência e capacitância das camadas porosa e barreira, obtidos com o ajuste dos dados experimentais através do circuito elétrico equivalente da Figura 4.

Tabela 2. Valores da resistência e da capacitância das camadas barreira e porosa, obtidos através do ajuste do circuito equivalente aos resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica. Na última coluna estão indicados os valores do chi-quadrado correspondentes a esse ajuste.

| Liga | R_s ($\Omega.cm^2$) | C_p ($\mu F.cm^{-2}$) | R_p ($\Omega.cm^2$) | C_b ($\mu F.cm^{-2}$) | R_b ($M\Omega.cm^2$) | Chi-quadrado |
|--------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------|
| Ti-13Nb-13Zr | 41 | 7,1 | 115,3 | 0,7 | 2,3 | 9,8E-4 |
| Ti-6Al-7Nb | 80 | 2,9 | 478,0 | 0,9 | 6,6 | 2,1E-3 |

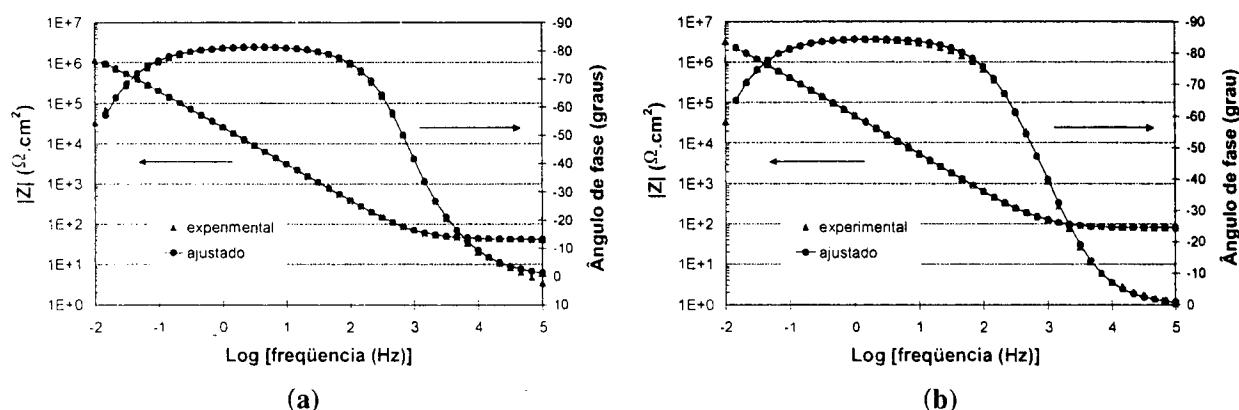


Figura 5. Diagramas de Bode para dados experimentais e resultados de simulação após 72 horas de imersão em solução de Hank a 37 °C: (a) liga Ti-13Nb-13Zr e (b) liga Ti-6Al-7Nb.

DISCUSSÃO

A variação do potencial de circuito aberto com o tempo, para as duas ligas, (Figura 1), apresenta o comportamento típico observado para materiais passivos em soluções aeradas, onde o potencial de corrosão é definido pela intersecção das curvas anódica passiva e catódica de redução do oxigênio, na região de polarização por ativação [11]. O aumento do potencial é devido, possivelmente, ao aumento da espessura do filme de óxido na superfície do eletrodo, o que produz uma diminuição no valor da densidade de corrente e proporciona uma melhor proteção à corrosão. O aumento inicial e a rápida estabilização do potencial, observada para as duas ligas sugerem que o filme protetor se forma rapidamente na superfície do metal, e permanece estável durante todo o período de imersão.

Os valores dos potenciais de corrosão obtidos com as curvas de polarização (Figura 2) são significativamente diferentes dos valores obtidos das medidas de potencial de corrosão com tempo (Figura 1). Isto se deve ao fato de o ensaio de polarização haver se iniciado em um potencial bem mais catódico do que o potencial de corrosão; com isso a película de óxido presente na superfície deve ter sido pelo menos parcialmente reduzida [11].

Os diagramas de EIE na forma de diagramas de módulo da impedância versus logaritmo da frequência (diagrama de Bode) apresentam altos valores de impedância (da ordem de $10^6 \Omega.cm^2$) associados à região de baixa e média frequência, indicando uma elevada resistência à corrosão. Este resultado apóia o comportamento passivo das ligas estudadas. Os diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de Z, são caracterizados por duas regiões distintas: (a) na região de alta

freqüência (1-100 KHz), o diagrama exibe um valor constante de módulo de Z e ângulo de fase próximo de 0°. Isto está associado com a resposta da resistência da solução, R_s (região resistiva) e (b) na região de baixa e média freqüência o diagrama do módulo de Z apresenta uma inclinação de cerca de -1, enquanto o ângulo de fase se aproxima de -90°. Isto constitui uma resposta característica de um óxido compacto [12].

Os espectros de impedância foram interpretados utilizando o programa Zview e a qualidade do ajuste foi avaliada pelo valor de chi-quadrado, o qual forneceu um valor da ordem de 10^{-3} , indicando que o espectro pode ser bem ajustado pelo circuito elétrico equivalente da Figura 4. Observando a Tabela 2 tem-se que os valores de resistência da camada barreira (R_b) são extremamente mais altos (10^4 vezes) comparados com os valores da resistência da camada porosa (R_p). Isso significa que a proteção frente à corrosão é fornecida pela camada barreira. Acredita-se que a presença da camada porosa no óxido de titânio seja responsável pela facilidade de osseointegração observada para esta liga [13].

CONCLUSÕES

- As curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo e de polarização potenciodinâmica indicaram um comportamento passivo para as duas ligas de titânio estudadas. A grande estabilidade do potencial de circuito aberto e as taxas de corrosão extremamente baixas (da ordem de 10^{-8} A/cm²) são consistentes com esse comportamento passivo.
- A alta resistência à corrosão, no meio de ensaio, também foi comprovada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde se observa um comportamento altamente capacitivo, que é indicativo de materiais passivos.
- Os resultados obtidos com a simulação dos espectros de impedância utilizando o modelo de duas camadas de óxido, barreira e porosa, conduziram a altos valores de resistência para a camada tipo barreira, mostrando que a proteção à corrosão é fornecida predominantemente por essa parte da camada de óxido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio financeiro concedido a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. López, M. F., Gutiérrez, A., Jiménez, J. A., *Electrochim. Acta*, 2002, 47, 1359.
2. Aragon, P. J., Hulbert, S. F., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1972, 6, 155.
3. Okazaki, Y., Ito, Y., Kyo, K. and Tateishi, T., *Mater. Sci. Eng., A*, 1996, 213, 138.
4. Rao, S., Okazaki, Y., Tateishi, T., Ushida, T., Ito, Y., *Mater. Sci. Eng., C*, 1997, 4, 311.
5. López, M. F., Gutiérrez, A., Jiménez, J. A., *Surf. Sci.*, 2001, 482/485, 300.
6. ASTM F1295-97 Standard Specification for Wrought Ti-6Al-7Nb alloy for surgical implant.
7. ASTM F1713-96 Standard Specification for Wrought Ti-13Nb-13Zr alloy for surgical implant.
8. Davidson, J., Kovacs, P., U.S. Patent No. 5.169.597, 1992.
9. Schneider, S. G., Tese de Doutorado, IPEN/CNEN, Brasil, 2001, 39.
10. Mansfeld, F. and Kendig, M. W.; *J. Electrochem Soc.*, 1988, 135(4), 828.
11. Lavos-Valereto, I. C., Costa, I., Wolyneec, S., *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002, 63, 664.
12. González, J. E. G.; Mirza-Rosca, J. C., *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 471, 109.
13. Lavos-Valereto, I. C., Ramires, I., Guastaldi, A. C. Costa, I., Wolyneec, S., submetido para publicação em *J. Mater. Sci. Mater. Med.*

Faculty of Chemistry and Biology, Department of Chemistry of Materials
Faculty of Engineering, Department of Metallurgy
UNIVERSITY OF SANTIAGO OF CHILE



Institute of Chemistry, CATHOLIC UNIVERSITY OF VALPARAISO

School of Civil Construction, CATHOLIC UNIVERSITY OF CHILE

First Announcement

LATINCORR-2003

8th IBERO-AMERICAN CONGRESS OF CORROSION AND PROTECTION
5th NACE LATIN-AMERICAN REGION CORROSION CONGRESS

OCTOBER 20-24, 2003

About the Meeting:

The Congress builds on the highly successful meetings held in Venezuela (1991), Brazil (1994), Mexico (1997) and more recently in Colombia (2000). The aim of this Congress is to continue the tradition of the previous Meetings, focussed on the new results obtained in the area of Corrosion Science and Engineering and Protection of Materials. Not only fundamental and applied research and development but also industrial applications are covered. The technical program will consist of plenary conferences, oral and poster communications and technical exhibitions. The social program considers a gala dinner at one evening and tours to different places of general interest.

We are looking forward to welcome you to the fifth edition of LATINCORR, to be held at the Diego Portales Conference Center in Santiago, Chile, on October, 20-24, 2003.

Languages

The languages of the Conference are Spanish, Portuguese and English.

Technical Topics:

The Conference will include the following topics:

- Aeronautics
- Atmospheric Corrosion
- Aqueous Corrosion
- Cathodic/Anodic Protection
- Chemical and Petroleum Industry
- Coating/Surface Modification
- Conservation and restoration
- Concrete
- Erosion
- Electrochemical Techniques
- Embrittlement
- Environmental Induced Cracking
- Failure Analysis
- High Temperature
- Inhibitors
- Localized Corrosion and Passivity
- Microbial Influence
- Resistant Materials
- Testing Inspection and Monitoring

CIA

IPEN/CNEN-SP
BIBLIOTECA
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

Formulário de envio de trabalhos produzidos pelos pesquisadores do IPEN para inclusão na
Produção Técnico Científica

AUTOR(ES) DO TRABALHO:

S. L. Assis, I. C. Lavos -Valereto, S. Wolyneq, I. Costa

LOTAÇÃO: CCTM

RAMAL:9359

TIPO DE REGISTRO:

art. / períod.:
cap. de livro

Publ. IPEN
Art. conf

. resumo
outros

(folheto, relatório, etc...)

TITULO DO TRABALHO:

ESTUDO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS Ti-13Nb-13Zr E Ti-6 Al-7Nb PARA
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.

APRESENTADO EM: (informar os dados completos - no caso de artigos de conf., informar o título
da conferência, local, data, organizador, etc..)

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Ligas de titânio, biomaterial, ensaios eletroquímicos, corrosão.

ASSINATURA: _____

DATA: 9/12/2003