INTERCORR2008_032

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Comportamento Electroquímico da Liga de NiTi

N. Figueira[1], T. Moura e Silva [2], M. J. Carmezim[3], J.C.S. Fernandes[4]

Abstract

The electrochemical behaviour of NiTi alloy was evaluated in physiological solutions at 37ºC and at different pH values to simulate "in vivo" conditions. For comparison purposes, alloys usually used as biomaterials (Ti-6Al-4V and 316L stainless steel) were also studied. In order to understand the effect of the alloying elements in NiTi behaviour, pure titanium and nickel were included in this study. From this work it was possible to conclude that the corrosion resistance of NiTi was similar to Ti-6Al-4V alloy and superior to 316L SS, as stainless steel is susceptible to pitting corrosion in the same conditions. Moreover, it was found that NiTi behaviour is independent of the pH of the aggressive medium in the studied range (pH from 3 to 10). Surface analysis was carried out by XPS for NiTi alloy after mechanical polishing and after 3 days of immersion in Hank's solution. The spectra revealed the presence of an oxide film presenting a Ti:Ni ratio of ~ 95:5, for the immersed sample, indicating that the oxide film was mainly constituted by Ti(IV). Also, it was found that immersion in physiological medium leads to an increase in film thickness

Key-words: NiTi alloy, corrosion, passive films, biomaterials

Resumo

O comportamento electroquímico da liga NiTi foi avaliado em soluções fisiológicas a 37ºC e para diferentes valores de pH a fim de simular as condições "in vivo". Para efeitos comparativos ligas usualmente utilizada como biomateriais (Ti-6Al-4V e aço inoxidável 316L) foram também estudadas. De modo a compreender o efeito dos elementos de liga no comportamento do Nitinol, incluiu-se neste trabalho titânio e níquel puros.
Este estudo permitiu concluir que a resistência à corrosão do Nitinol é semelhante à da liga Ti--6Al-4V e superior ao aço 316L uma vez que este, nas mesmas condições, é susceptível à corrosão por picadas. Concluiu-se também que o comportamento do Nitinol é independente do pH do meio agressivo na gama estudada (pH de 3 a 10).
A análise da superfície da liga NiTi for realizada por XPS após polimento mecânico e após 3 dias de imersão na solução de Hank. Os espectros obtidos revelaram a presença dum filme de óxido, apresentando um quociente Ti:Ni ~ 95:5 para o caso da amostra imersa, indicando que o filme passivo é maioritariamente constituído por Ti(IV). Verificou-se também que a imersão na solução fisiológica conduz a um aumento da espessura do filme.

Palavras-chave: NiTi, corrosão, filmes passivos, biomateriais

[1] Licenciada em Química, Bolseira de Investigação– ICEMS/DEQB, IST, Lisboa, Portugal
[2] PhD, Professora Adjunta – Depart. Eng. Mecânica, ISEL, Lisboa, Portugal
[3] PhD, Professora Coordenadora - Depart. Eng. Mecânica, ESTSetúbal, Setúbal, Portugal
[4] PhD, Professor Auxiliar – ICEMS/DEQB, IST, Lisboa, Portugal

Introdução

O Nitinol é uma liga de composição aproximadamente equiatómica de níquel e titânio, caracterizada por uma combinação única de propriedades, onde se incluem a superelasticidade e o efeito de memória de forma [1], o que a torna muito atractiva em aplicações biomédicas. No entanto, o alto teor em níquel desta liga pode provocar consequências nefastas em termos da sua biocompatibilidade. De facto o níquel pode conduzir a efeitos alérgicos, tóxicos ou mesmo carcinogénicos.

Foram encontrados na literatura diferentes pontos de vista em relação à resistência à corrosão do Nitinol e, consequentemente, à libertação de iões Ni [2]. Um dos parâmetros que pode influenciar este comportamento é o pH do meio agressivo. O pH dos fluidos fisiológicos é tamponizado a um valor que ronda um pH de 7,4. No entanto, após as cirurgias, esse valor pode ser temporária e localmente alterado, uma vez que as células dos tecidos que estão em contacto com o implante (agente estranho) reagem à presença desse material, o que resulta numa diminuição do pH do meio [3]. Por outro lado, a saliva humana apresenta um valor de pH próximo de 7, mas esse valor pode alterar-se por influência do alimento ingerido. Após consumo de açúcar, por exemplo, o pH pode diminuir para valores de 4, existindo alimentos e bebidas que podem levar o pH da saliva a valores desde pH 2 até pH 11.Recentemente, têm sido vários os estudos relacionados com estes parâmetros na liga de NiTi. Huang *et al*. [4], realizaram estudos de caracterização de superfície, associadas a técnicas electroquímicas, tendo concluído que valores de pH baixos conduzem a uma diminuição do potencial de picada e da susceptibilidade à corrosão intersticial. Simultaneamente, nestas mesmas soluções, verificou-se um aumento do potencial de corrosão e da velocidade de corrosão da liga de NiTi.

Este trabalho teve como objectivo estudar o comportamento electroquímico do Nitinol em soluções fisiológicas, a 37ºC, e a diferentes valores de pH de solução, de modo a simular as condições "*in vivo*". O mesmo estudo foi realizado com ligas habitualmente utilizadas para fins biomédicos, Ti-6Al-4V e aço inoxidável 316L, bem como com os elementos de liga, Ti e Ni puros, de modo a entender a contribuição de cada um no Nitinol.

Parte Experimental

Testaram-se os seguintes materiais: titânio 99,99%, níquel 99,98%, aço inoxidável 316L, liga Ti-6Al-4V (Goodfellow) e liga de NiTi (50,2% a 50,4% em Ni) da Memory-Metalle GmbH.

As amostras foram montados em resina epoxídica e desbastadas com lixas SiC até 2400 mesh, seguindo-se o polimento com pasta de diamante até 1μm. De forma a minimizar os fenómenos de corrosão intersticial entre a resina e o metal, as amostras metálicas foram delimitadas com uma mistura de cera de abelha e colofónia.

Nos ensaios electroquímicos utilizou-se uma célula de três eléctrodos com um contra--eléctrodo de platina e um eléctrodo de calomelanos saturado (ECS) como eléctrodo de referência. Os ensaios foram realizados a 37ºC, em solução de Hank e em soro fisiológico (0.9% NaCl).

Para o traçado das curvas de polarização anódica, após estabilização do potencial de circuito aberto, o potencial foi varrido na direcção positiva desde um valor ligeiramente catódico em relação ao OCP até 1,2 V, usando-se uma velocidade de varrimento de 1mV/s.

A caracterização analítica da superfície de Nitinol foi efectuada através Espectroscopia de Fotoelectrões Raio-X (XPS) usando-se um sistema FISONS, MICROLAB 310 F.

Resultados e Discussão

O estudo comparativo entre os diferentes materiais mais vulgarmente utilizados em aplicações biomédicas foi efectuado através do traçado de curvas de polarização anódica. Na Figura 1 apresentam-se os resultados obtidos em solução de Hank (pH=7,4) para o Nitinol, para o aço inoxidável 316L e para a liga Ti-6Al-4V. Nesta figura encontram-se também sobrepostas as curvas de polarização obtidas para os elementos de liga (Ti e Ni puros), de modo a entender a contribuição de cada um para o comportamento da liga NiTi.
Dos resultados obtidos pode observar-se que todas as ligas apresentam um comportamento passivo, embora a liga de aço inoxidável 316L e o Ni apresentem um patamar de passivação mais pequeno do que os restantes materiais. Este comportamento está relacionado com o aparecimento de picadas, sendo possível determinar um potencial de picada de aproximadamente, 0.3 V/ECS para estes materiais. Por outro lado, na liga de NiTi o aumento de corrente ocorre a potencial bastante elevado (~1 V/ECS), sendo provavelmente devido à libertação de O_2 e não estando, por isso, associado a uma situação de corrosão por picadas. Nas amostras de Ti e Ti-6Al-4V não se detecta zona transpassiva.
É assim possível concluir que o comportamento face à corrosão do Nitinol é mais próximo do observado para o titânio, o que pode indicar que o filme formado na região passiva deverá ser maioritariamente constituído por Ti. Por outro lado é também possível observar que a resistência à corrosão do Nitinol é superior à do aço 316L, já que este último é susceptível à corrosão por picadas.

De forma a avaliar o efeito do pH do electrólito no comportamento face à corrosão da liga de NiTi, foram realizados ensaios de polarização anódica numa solução de NaCl 0.9% com diferentes valores de pH (Figura 2). Os diferentes valores de pH testados pretendem simular a possível ocorrência de uma inflamação ou de uma reacção alérgica.
Como se pode observar na Figura 2 não existem diferenças significativas entre as diversas curvas obtidas, sendo possível observar para todas elas um patamar de passivação com densidades de corrente semelhantes.
Um outro aspecto a ter em conta da observação da Figura 2 é que a diminuição do pH da solução se traduz num aumento do E_{corr}. Este facto é facilmente justificável pelo aumento do potencial de equilíbrio do processo catódico com a diminuição de pH. Com efeito, dado que o potencial de corrosão é um potencial misto, ao qual se verifica a igualdade entre a corrente produzida no sistema anódico e a corrente consumida no processo catódico, e tendo em conta que o processo catódico corresponde essencialmente à evolução do hidrogénio, é de esperar que uma variação nos parâmetros desta reacção seja sentida no valor de E_{corr}. Atendendo ao comportamento Nernestiano da reacção de redução, traduzido pela relação

$$E_{H_2/H^+} = 0{,}000 - 0{,}0591.pH \qquad (1)$$

quanto mais alto for o pH menor será o valor do potencial de equilíbrio desta reacção. Por seu lado, o comportamento do sistema anódico (metal) na zona passiva é praticamente independente do pH. Desta forma, e de acordo com a Figura 3, o potencial de corrosão do sistema passivo reflectirá apenas a dependência da reacção catódica, pelo que um sistema a pH mais alto terá um E'_{corr} inferior ao medido para um sistema a pH inferior, E_{corr}.

Numa primeira abordagem os resultados da Figura 2 permitem concluir que a resistência à corrosão do Nitinol será devida à presença de um filme passivo maioritariamente constituído por óxido de titânio. Com efeito, de acordo com o diagrama de Pourbaix do titânio, é de esperar uma elevada estabilidade deste óxido em toda a gama de pH, uma vez que a zona de

passivação engloba o domínio de estabilidade da água, o mesmo não se passando com o níquel.

A caracterização superficial do filme passivo formado no Nitinol, logo após o processo de polimento ou depois de imersão na solução de Hank a 37ºC, foi efectuada por Espectroscopia de Fotoelectrões Raios-X (XPS). Na Figura 4A e 4B apresentam-se os espectros correspondentes às regiões Ti2p e Ni2p.
Como se pode observar na Figura 4A, a região Ti2p é caracterizada pela presença de um sinal duplo, correspondente às ionizações $Ti2p_{1/2}$ e $Ti2p_{3/2}$. A cada uma das ionizações foram ajustados dois picos, correspondentes a dois estados de oxidação diferentes, indicando a presença de Ti(IV) e Ti(0), sendo este último sinal originado pelo substrato metálico.
A desconvulsão da região Ni2p (Figura 4B) permitiu também o ajuste de dois picos, correspondentes às forma metálica (substrato) e à forma oxidada. No entanto, para esta ionização verifica-se que o pico correspondente ao Ni(II) se encontra desviado para energias de ligação superiores no caso da amostra imersa, podendo ser associado com a presença de hidróxido de níquel, enquanto que as menores energia de ligação no caso do filme natural poderão ser indicativas da presença de um óxido não hidratado.
Da análise da Figura 4 é também possível observar que a intensidade dos sinais relativos aos elementos metálicos é menor no caso da amostra que esteve imersa em solução de Hank. Este resultado aponta para uma maior espessura do filme passivo após imersão em solução de Hank.
A quantificação dos espectros permitiu chegar a um quociente Ti:Ni ~ 95:5, para a amostra imersa, indicando que o filme é predominantemente constituído por Ti o que está em acordo com o previsto através das curvas de polarização anódica.

Conclusões

O estudo realizado permitiu chegar às seguintes conclusões:
- A resistência à corrosão do Nitinol em meios fisiológicos é semelhante à da liga Ti-6Al-4V sendo superior à do aço 316L, já que, nas mesmas condições, este último é susceptível à corrosão por picadas.
- Verificou-se que o comportamento do Nitinol é independente do pH da solução agressiva, numa gama entre 3 e 10.
- A análise de superfícies realizada por XPS permitiu chegar a um quociente Ti:Ni ~ 95:5, no caso da amostra imersa, indicando que o filme é predominantemente constituído por Ti na forma oxidada o que está em acordo com os resultados obtidos por polarização anódica. Verificou-se também que a imersão em meio fisiológico conduz a uma maior espessura do filme passivo.

Referências bibliográficas

[1] T. DUERIG, A. PELTON, D. STÖCKEL, An overview of nitinol medical applications, **Materials Science and Engineering**, A 273-275, p.149-160, December 1999.
[2] S. SHABALOVSKAYA, Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material, **Biomedical Materials Engeneerings**,12, p.69-109, January 2002.
[3] T. HANAWA, In vivo metallic biomaterials and surface modification, **Materials Science and Engineering**, A 267, pp. 260–266, 1999.
[4] HUANG H.-H., Surface characterizations and corrosion resistance of nickel–titanium orthodontic archwires in artificial saliva of various degrees of acidity, **Journal Biomedical Materials Research*;*** 74A, p.629–639, January 2005.

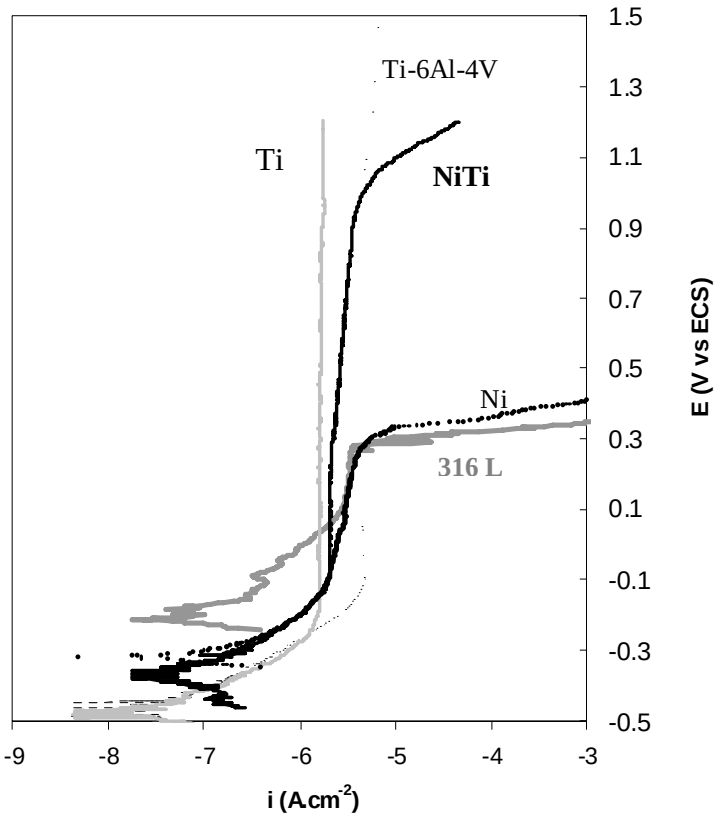

Figura 1. Curvas de polarização anódica obtidas em solução de Hank a 37ºC.

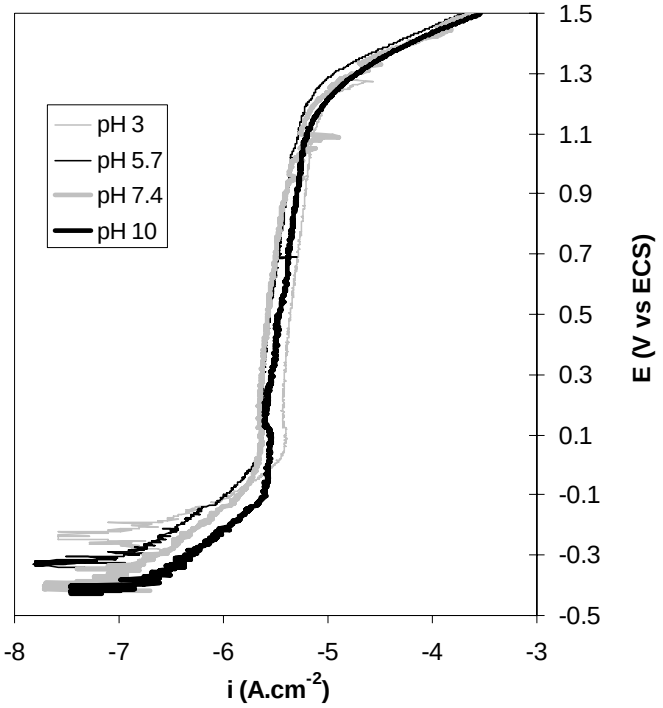

Figura 2. Curvas de polarização anódica de NiTi em solução de NaCl a 0,9%, a vários valores de pH (indicados na figura).

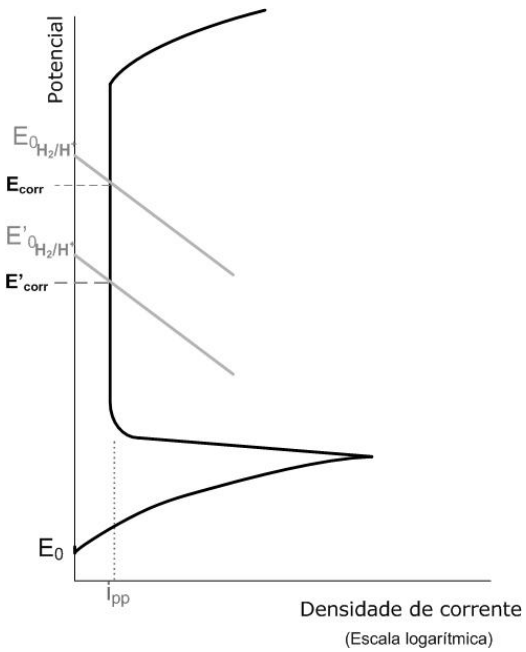

Figura 3. Representação esquemática do efeito do pH da solução no potencial de corrosão de um metal.

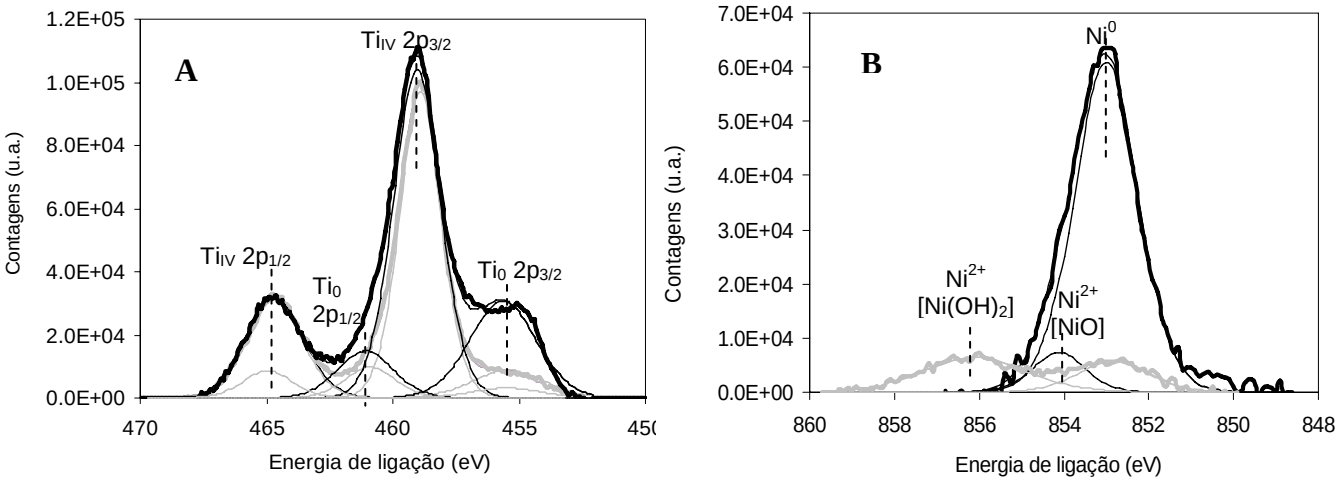

Figura 4. Espectros de XPS das regiões Ti 2p (A) e Ni 2p (B) obtidos para a liga de NiTi após polimento (negro) e após imersão na solução de Hank (cinza).