INTERCORR2008_181

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).

Avaliação de ligas do sistema Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas

Danielle Q. Martins[1], Maria E. P. Souza[2], Diego C. Andrade[3], Flávia F. Cardoso[4], Conrado. R. M.Afonso[5], Célia M. Freire[6], Rubens Caram[7]

Abstract

Beta titanium alloys have shown excellent applicability as surgical implants due their superior mechanical properties, good conformability besides of superior biocompatibility with reduced elastic modulus and enhanced corrosion resistance. It is well known that Fe is β phase stabilizers and a low-cost alloying element as compared to other beta stabilizers as Zr and Ta. In this sense, this work aims to evaluate the iron addition in the system Ti-Nb with respect to microstructure and corrosion behavior. For this purpose, four alloys of system Ti-Nb-Fe were studied (Ti-6Nb-3Fe, Ti-12Nb-6Fe, Ti-16Nb-8Fe e Ti-26Nb13Fe). The characterization of samples was done by optical microscopy and X-Ray diffraction. The corrosion behavior was studied by Tafel extrapolation and cyclic polarization using NaCl 0.9% as electrolytic solution. The microstructures reveal the presence of β phase in all samples; nevertheless the complete stabilization of beta phase occurs just to the last composition (Ti-26Nb-13Fe). The corrosion potential and corrosion current density showed dependence of composition. By cyclic polarization tests it was observed that the Fe increment induces the pitting corrosion on Ti-Nb alloys. This fact shows that addition of iron in alloys to biomedical applications have to be done carefully, the quantities of Fe have to be limited in order to avoid pitting corrosion.

Keys words: cyclic polarization, corrosion, titanium alloys.

Resumo

A aplicação de ligas de titânio tipo β na confecção de implantes cirúrgicos vem se mostrando bastante favorável uma vez que essas ligas possuem alta resistência mecânica, boa conformabilidade além de combinarem baixo módulo de elasticidade com uma boa resistência à corrosão. Sabe-se que o ferro é um forte estabilizador da fase β além disso, seu valor monetário é inferior a de outros β estabilizadores como Zr e Ta. Neste sentido, o objetivo deste trabalho está na avaliação da adição de Fe no sistema Ti-Nb no que diz respeito à microestrutura e o comportamento à corrosão. Para isso, ligas do sistema Ti-Nb-Fe foram

1 Mestre, Engenheiro Mecânico - UNICAMP
2 Doutor, Engenheiro Químico – UNICAMP
3 Graduando, Engenharia Mecânica – UNICAMP
4 Mestre, Físico - UNICAMP
5 Doutor, Engenheiro de Materiais – LNLS
6 Doutor, Engenheiro Químico – UNICAMP
7 PHD, Engenheiro Mecânico - UNICAMP

estudadas (Ti-6Nb-3Fe, Ti-12Nb-6Fe, Ti-16Nb-8Fe e Ti-26Nb13Fe). As amostras foram caracterizadas através de microscopia óptica e análise de difração de raios-X. Ensaios de Extrapolação de Tafel e polarização potenciodinâmica cíclica também foram realizados em solução de NaCl 0.9% para se obter a respostas destes materiais em termos de corrosão quando em meio fisiológico. A avaliação da microestrutura revela a presença da fase β em todas as composições, sendo que a estabilização completa desta fase ocorre somente para a última composição (Ti-26Nb-13Fe). O potencial de corrosão, bem como a densidade de corrente de corrosão, apresentam dependência da adição de Fe. Já os resultados dos ensaios de polarização cíclica mostraram que o aumento na quantidade de ferro leva ao surgimento de corrosão por pontos (*pit*) na liga Ti-Nb. Este fato mostra que ao se pensar na incorporação de ferro em ligas para aplicação biomédica é preciso estabelecer as quantidades limites deste elemento, para evitar a corrosão por pontos.

Palavras-chave: polarização cíclica, corrosão, ligas de titânio.

Introdução

As ligas de titânio do tipo β vêm mostrando uma grande versatilidade na família do titânio. Uma vez que tais ligas apresentam uma alta taxa de resistência especifica e uma boa dureza, as mesmas podem ser utilizadas em uma grande variedade de aplicações. O titânio e suas ligas são amplamente utilizados em implantes ortopédicos, odontológicos e cardiológicos devido as suas propriedades tais como sua alta resistência mecânica aliadas a biocompatibildade, uma boa resistência à fadiga e um alto nível de hemocompatibilidade. Neste contexto, as ligas do titânio tipo beta tem sido estudadas e desenvolvidas como materiais biocompativeis devido ao seu baixo módulo de elasticidade e sua superior resistência à corrosão (1).

Trabalhos recentes mostraram que a síntese de novas ligas de Ti para aplicações como implante buscam na sua constituição elementos de liga mais biocompativeis, como Nb, Ta, Zr e Mo (2). Uma das chaves para o sucesso da aplicação de liga do tipo beta, se dá ao seu desenvolvimento em condições de processo apropriadas.

O estudo e desenvolvimento de ligas do sistema Ti-Nb, com altos níveis de Nb é muito interessante economicamente para o Brasil, já que o mesmo é amplamente reconhecido mundialmente pela sua grande reserva. Este depósito de mineral representa economicamente mais de 70% da extração mundial e por volta de 60% de consumo. (3).

Estudos apresentaram que o elemento metálico ferro se mostrou como um forte beta estabilizador (4) e como conseqüência disto, a introdução deste elemento leva a uma significativa influência nas propriedades mecânicas em sistemas de ligas de titânio (5). Além do mais, tais ligas contendo ferro não apresentaram reações de toxicidade no organismo implantado (6).

Como o Brasil apresenta grandes jazidas de depósito mineral de Fe e Nb, tornou-se viável a elaboração de um estudo em função de tais constituintes para a produção de ligas para implantes ortopédicos, a fim de se buscar alternativas mais economicamente viáveis na produção das mesmas.

Procedimento Experimental

As amostras foram obtidas através de fusão em forno a arco voltaico, com eletrodo de tungstênio não consumível, em atmosfera de argônio e cadinho refrigerado a água. Os materiais metálicos utilizados na confecção de tais amostras se constituíram de lâminas em alta pureza de Ti (99.84%) e os elementos de Nb e Fe na forma de liga na proporção de 2:1. O procedimento de fusão foi repetido por 5 vezes, no intuito de se garantir a homogeneidade química às amostras. Após a fusão, as ligas preparadas foram submetidas ao tratamento térmico de homogeneização a uma taxa de 1000°C/8h e foram resfriadas dentro do forno até atingirem a temperatura ambiente. Em seguida, foram levadas ao processo de conformação a quente pela laminação e posteriormente ao processo mecânico de usinagem, obtendo-se corpos em forma de paralelepípedos. Logo depois a usinagem, foi realizado um segundo tratamento térmico, no entanto, na taxa de 780°C/1h seguido de resfriamento em água (Fig. 1). A composição química das ligas foram medidas por meio da análise de espectrometria de florescência de raios-X (Rigaku RIX 3100), objetivando certificar as composições obtidas (Tabela 1) e a detecção de elementos intersticiais foram feitas através da absorção de radiação infravermelha (Leco TC-436 DR). As amostras foram preparadas para análise metalográfica por meio da utilização de lixas em grana até 1200, posteriormente, antes do polimento, foram devidamente lavadas com o auxilio de ultra-som por três minutos (Bransonic 220). Em seguida, polidas com o auxilio da pasta de diamante de 6 a 1 μm em pano de nylon com o uso de álcool etílico como lubrificante. A caracterização das fases presentes nas amostras foi confirmada com o uso do difratômetro de raios-X (XRD) Rigaku DMAX 2200, com fonte de radiação Cu-Kα. As amostras foram atacadas com uma solução de Kroll, constituída de HF 5%vol, HNO_3 30%vol e H_2O 65%vol para que a análise de microscopia óptica (Olympus BX60M) fosse realizada. Para os ensaios de polarização potenciodinâmica (Tafel) e polarização cíclica, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, platina como contra-eletrodo, calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência e eletrodo de trabalho com área de $0.33cm^2$. As medidas foram realizadas em uma solução eletrolítica, NaCl 0.9% com 250ml, usado para simular os fluidos do corpo humano (7). Os testes foram conduzidos em um potenciostato EG&G 273A (Princeton Applied Research- PAR) com o programa PowerCorr (PAR) para controle eletroquímico e análise dos dados. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram iniciados a -0.25V do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) até 0.25V, com uma taxa de varredura de 0.16mV/s. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) foram obtidos através da extrapolação de Tafel das curvas de polarização. A polarização cíclica foi iniciada em E_{OCP} tendo como corrente limite 5mA, potencial final o potencial de circuito aberto novamente a uma taxa de varredura de 10mV/s. Antes do ensaio de polarização as amostras foram deixadas em imersão por 30 minutos, sendo realizados dois ensaios para cada amostra.

Resultados e Discussões

As micrografias ópticas das amostras laminadas e resfriadas em água de (a) Ti-6Nb-3Fe, (b) Ti-12Nb-6Fe, (c) Ti-16Nb-8Fe e (d) Ti-26Nb-13Fe são apresentadas na Figura 2. As amostras após o tratamento de homogeneização, foram laminadas a quente e logo depois levadas a um novo tratamento térmico com intuito de se aliviar tensões residuais, em seguida, sendo as mesmas são submetidas a um resfriamento rápido, em água. As Figuras 2a a 2c mostram microestruturas das ligas de Ti-6Nb-3Fe, Ti-12Nb-6Fe e Ti-16Nb-8Fe, nas quais as fases α e β não são bem identificadas devido a estarem bem refinadas. A microestrutura da liga Ti-

26Nb-13Fe (Fig. 2d) é composta somente por grãos de β, confirmado pelos padrões de raios-X (Fig. 3). Isso significa que a estabilização da fase β se deu somente com o maior teor dos elementos Nb e Fe em peso para esse tipo de processo termomecânico. Apesar da estabilização da fase β, a liga paresentou uma maior dureza e modulo de elasticdade

Ensaios de polarização: Extrapolação de Tafel e Polarização Cíclica

A Figura 4 apresenta os gráficos obtidos para a polarização potenciodinâmica para as quatro ligas na solução de NaCl 0.9%. O potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos pela extrapolação de Tafel são apresentados na Tabela 2. O E_{corr} encontrado para as ligas de ferro estão bem distintos para cada composição, a liga de Ti-6Nb-3Fe foi a que apresentou o potencial mais negativo, já a liga de Ti-12Nb-6Fe foi a que apresentou um melhor potencial de corrosão. Já em termos de i_{corr} as ligas Ti-6Nb-3Fe e Ti-26Nb-13Fe apresentaram os maiores valores, enquanto que as duas restantes resultaram em i_{corr} mais baixo. No entanto, verificou-se que não há uma relação direta com a quantidade teores de Nb e Fe em conjunto com alterações nos parâmetros de corrosão avaliados.

A tendência à corrosão por pontos (pite) pode ser investigada através da polarização cíclica. Neste tipo de avaliação a partir da curva resultante, parâmetros como potencial de pite (E_{pit}) e potencial de proteção (E_{prot}) podem ser obtidos. E_{pit} é o potencial no qual se inicia a formação dos pontos de corrosão, ou onde se observaria um aumento contínuo na densidade de corrente anódica (8-9). Já o E_{prot} é obtido no ponto onde a curva reversa encontra a curva inicial, abaixo deste potencial não existe possibilidade de quebra da camada passiva (10).

Na Figura 5, são apresentadas as curvas de polarização cíclica obtidas para as quatro ligas em solução de NaCl 0.9%. A primeira observação que pode se feita é em relação a formação de filme passivo, uma vez que as ligas com as menores proporções de Nb-Fe apresentam a formação de um filme passivo na faixa de 10^{-5} a 10^{-4} A/cm^2 (Figs. 5a e 5b), este comportamento também é observado na liga Ti-26Nb-13Fe, porém este filme sofre a quebra relativa a corrosão por pite (Fig. 5d). Já na liga Ti-16Nb-8Fe, o aumento no potencial promove a formação de um filme instável, comprovado pela descontinuidade da curva na região de passivação (Fig.5c). A segunda observação feita é em relação ao comportamento das curvas durante a reversão do potencial. Observa-se que as duas ligas com menores teores dos elementos Nb e Fe, não apresentam E_{pit}, a reversão acontece em potencial próximo de 3,5V com uma histerese reversa, o que demonstra que as ligas apresentam uma boa resistência à corrosão por pite. Já para as ligas Ti-16Nb-3Fe e Ti-26Nb-13Fe a reversão acontece próximo a potenciais de 3V e ambas as ligas apresentaram o potencial de pite, 3.08V e 2,56V, respectivamente. O E_{prot} foi encontrado com valores de 2,54V para a liga Ti-16Nb-8Fe e 2,39V para a Ti-26Nb-13Fe. Estes resultados mostram que a medida que o aumento na composição de ferro propicia o aparecimento de pite no meio estudado (13).

Conclusões

Dos resultados obtidos através dos difratogramas de raios-X em conjunto com as micrografias ópticas, podemos concluir que somente com o teor máximo dos elementos Nb e Fe estudados, ocorreu a estabilização da fase β. Dos ensaios eletroquímicos pode-se concluir que as ligas estudadas do sistema Ti-Nb-Fe, apresentam resultados dependentes da composição sendo que não há uma relação entre teor Nb-Fe e potencial de corrosão e densidade de corrosão. A liga com menor teor de ferro apresentou resultado inferior na extrapolação de Tafel.

Já em termos de corrosão localizada, mais especificamente por pite, as quatro ligas se subdividiram em dois grupos com comportamento dissimilares. As ligas com os menores teores de Nb e Fe, não apresentaram a susceptibilidade à corrosão por pite, demonstrada pela histerese inversa obtida na curva de polarização cíclica. Por outro lado, as duas ligas com teores mais elevados de Nb e Fe apresentam a tendência ao aparecimento de pite verificado pelo quebra do filme passivo em potenciais positivos.

A formação de uma superfície passiva também foi verificada somente nas duas ligas de menor teor de Fe e Nb. O filme passivo formado sobre estas ligas parece ser mais estável o que confirma a sua não tendência ao ataque por corrosão por pite.

Desta forma, a partir das observações feitas, pode-se dizer a proporção 2:1 de Nb e Fe não é viável para obtenção de ligas do tipo β por este meio de processamento, uma vez que, a estabilização da fase β só ocorre com um teor muito alto de Nb e Fe. Teor este que propiciou o aparecimento da corrosão por pite. Desta maneira, para tal processo termomecânico deveria ser estabelecido um teor fixo de Nb e variar o somente o teor de Fe, ou realizar o estudo de outros meios de obtenção da liga como por fundição por centrifuga.

Referências bibliográficas

(1) KOBAYASHI, S., NAKAGAWA, S., NAKAI, K., OHMORI, Y., Phase Decomposition in a Ti-13Nb-13Zr Alloy During Aging at 600ºC, **Mater Trans**. v.43, p. 2956, 2002.

(2) PARAÍSO, O.S., FUCCIO, R., BETZ, E.W., Mining, Ore Preparation, and Niobium-Based Materials Production at Araxa - Brazil, **High Temp. Mat. Pr.** v.11, p. 119, 1993.

(3) KURODA, D., KAWAZAKI, H., YAMAMOTO, A., HIROMOTO, S., HANAWA, T., Mechanical Properties and Microstructure of New Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr System Alloys, **Materials Science and Engineering C**, v. 25, p. 312-320, 2005.

(4) LEE, C.M., HO, W.F., JU, C.P., CHERN LIN, J.H., Structure and properties of Titanium-25 Niobium-x iron alloys, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 13, p. 695-700, 2002.

(5) PIMENOVA, N.V., STARR, T.L., Electrochemical and corrosion behavior of Ti-xAl-yFe alloys prepared by direct metal deposition method, **Electrochemical Acta**, v.51, p. 2042-2049, 2006.

(6) BUNDY, K.J., In Vivo in: CORROSION TESTS AND STANDARDS – application and interpretation, ed. R. BABOIAN, ASTM: manual series, p.411, 1995.

(7) HSU WEN-WEI R., YANG C-C, HUANG C.-A, CHEN Y.S., Electrochemical corrosion studies on Co–Cr–Mo implant alloy in biological solutions, **Materials Chemistry and Physics,** v. 93, p. 531–538, 2005.

(8) W.H. PETER, R.A. BUCHANAN, C.T. LIU, P.K. LIAW, M.L. MORRISON, J.A. HORTON, C.A. CARMICHAEL JR., J.L. WRIGHT, Localized corrosion behavior of a zirconium-based bulk metallic glass relative to its crystalline state, **Intermetallics**, v.10, p. 1157–1162, 2002.

(9) KELLY R. G., Pitting. In: CORROSION TESTS AND STANDARDS, ed. R. BABOIAN, ASTM: Philadelphia, p. 166-74, 1995.

(10) POTGIETER J. H., Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels, **British corrosion journal**, v. 27, n. 3, p. 219-23, 1992.

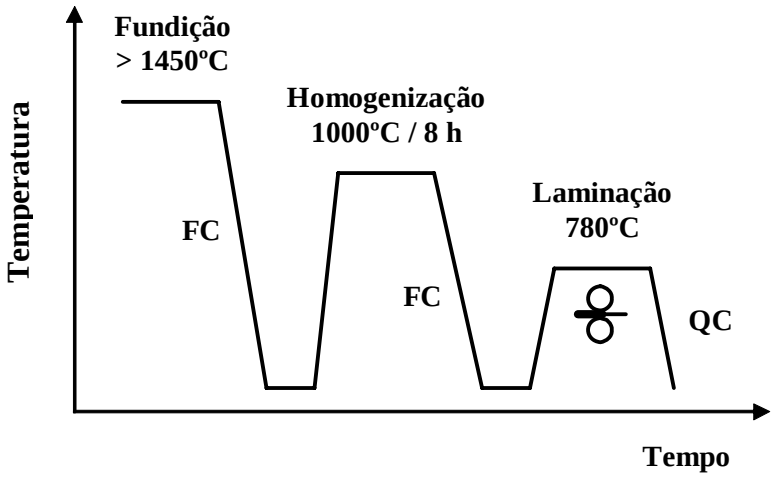

Figura 1: Diagrama esquemático do procedimento experimental para preparação das amostras através da fusão em forno a arco, tratamento térmico de homogeneização e processo termomecânico de laminação a quente para as ligas do sistema Ti-Nb-Fe (FC: resfriado ao forno; QC: resfriado em água).

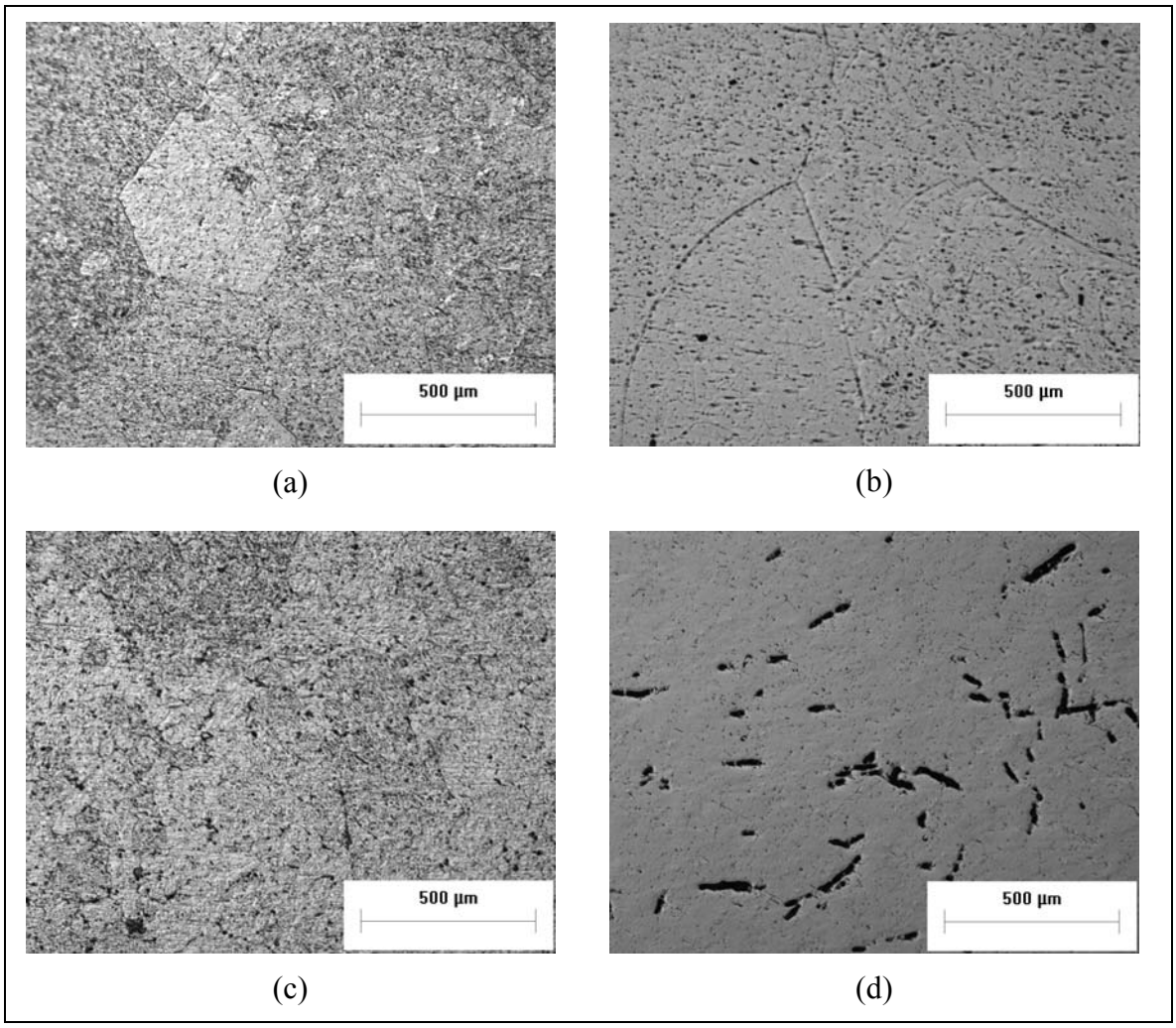

Figura 2: Micrografias Ópticas: (a) Ti-6Nb-3Fe, (b) Ti-12Nb-6Fe, (c) Ti-16Nb-8Fe e (d) Ti-26Nb-13Fe. Fases presentes: α e β.

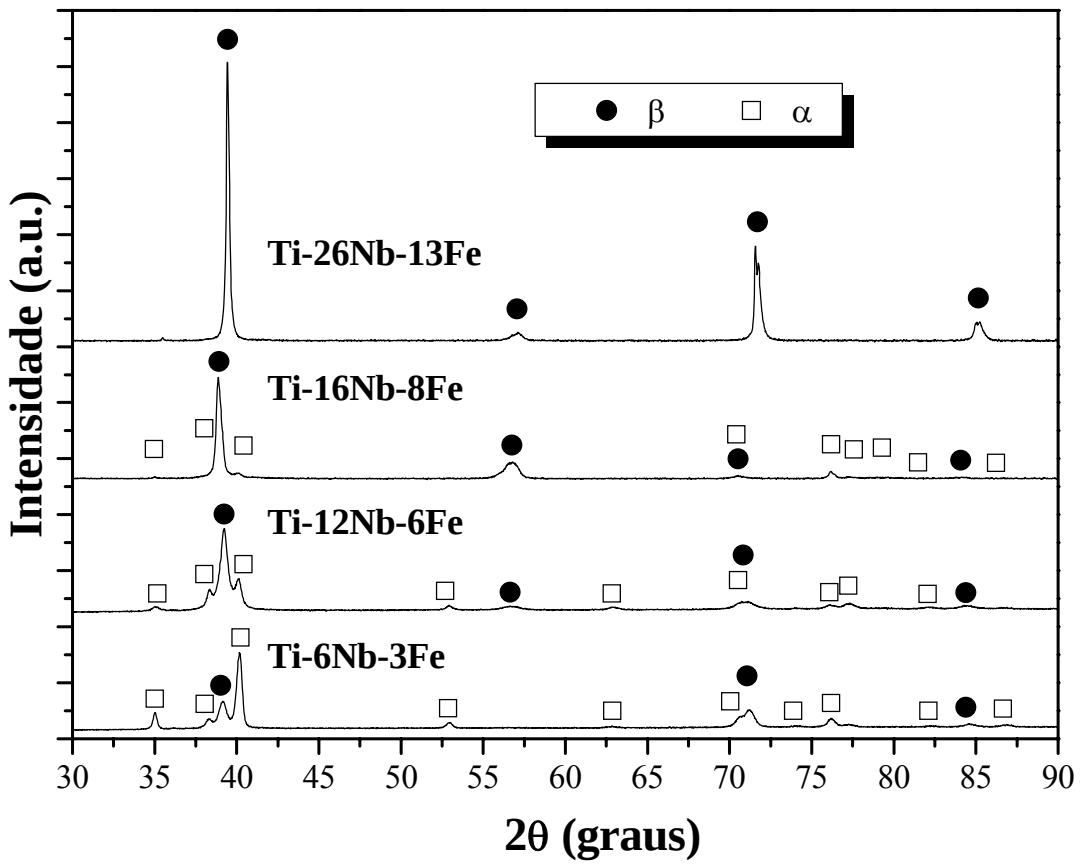

Figura. 3: Difratograma de raios-X para as ligas resfriadas em água de Ti-6Nb-3Fe, Ti-12Nb-6Fe, Ti-16Nb-8Fe e Ti-26Nb-13Fe. Fases identificadas: α e β.

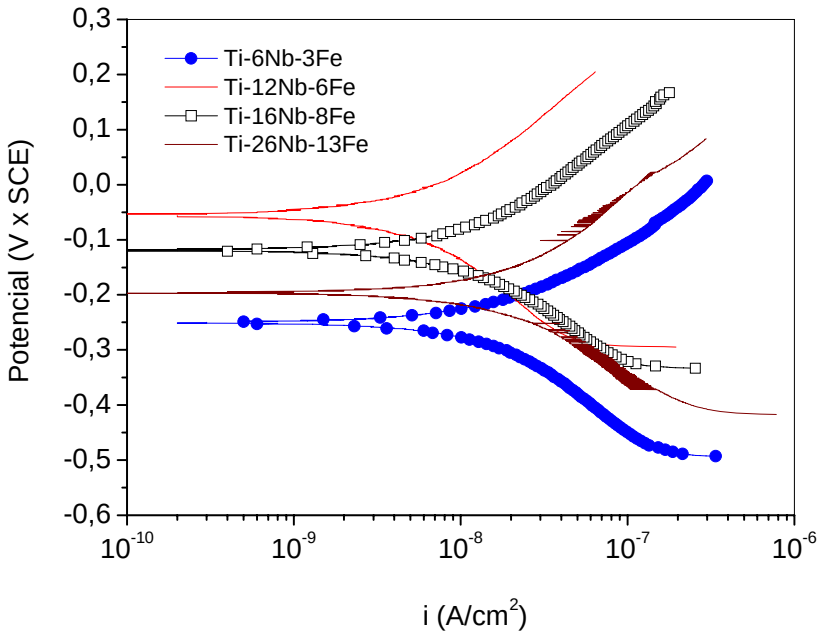

Figura 4: Curvas de polarização potenciodinâmica (Tafel) para as ligas do sistema Ti-Nb-Fe.

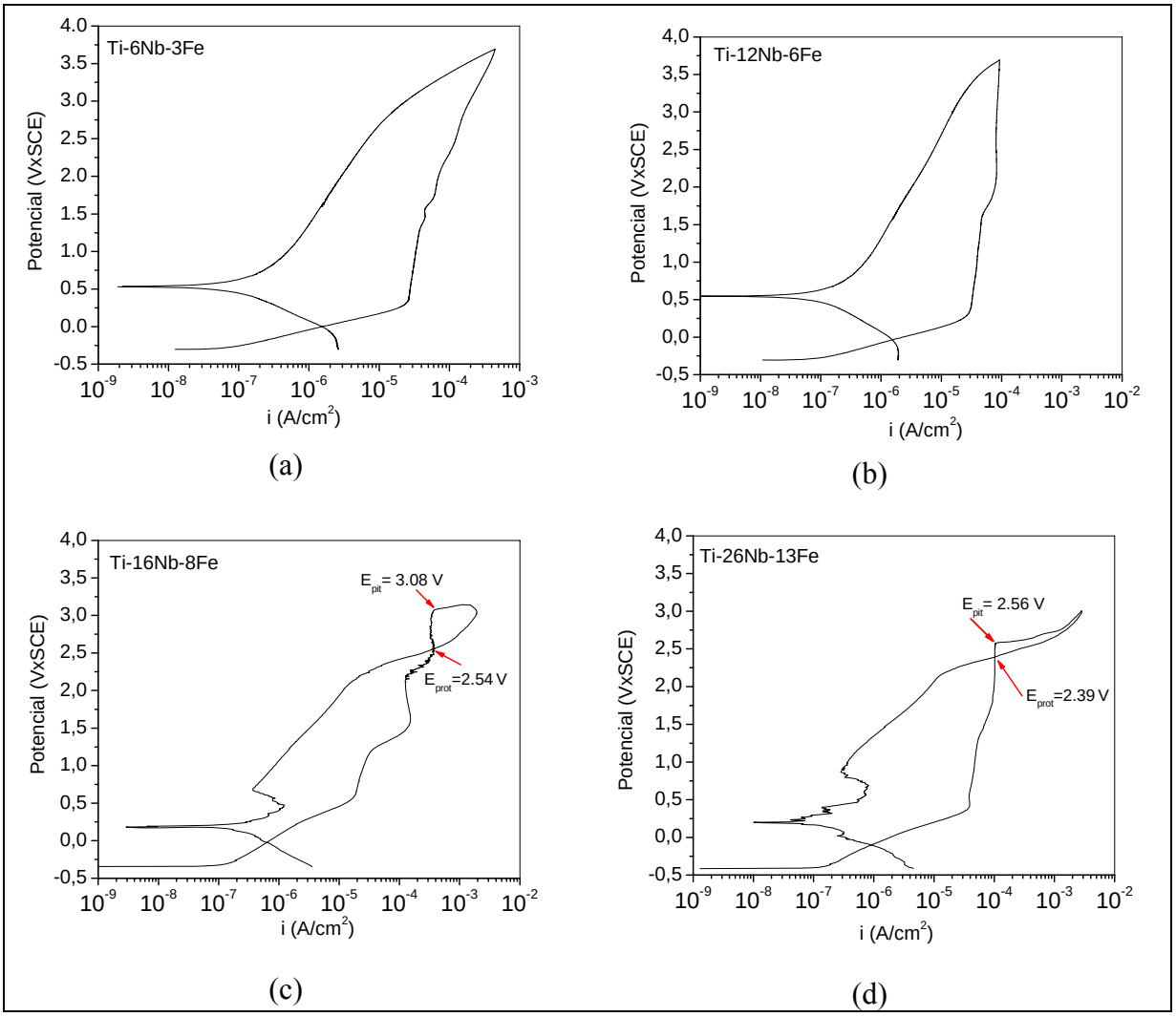

Figura 5: Curvas de polarização cíclica para as ligas do sistema Ti-Nb-Fe.

Tabela 1: Composição química dos metais (wt.%) e interstícios (ppm) para as ligas de Ti.

Liga	Composição	Ti	Nb	Fe	O	H	C
8.4	**Ti-6Nb-3Fe**	Bal.	8,1	3,9	0,0796	0,0003	0,0166
12.6	**Ti-12Nb-6Fe**	Bal.	13,1	6,0	0,1043	0,0002	0,0230
18.9	**Ti-16Nb-8Fe**	Bal.	18,7	8,6	0,1139	0,0002	0,0154
26.13	**Ti-26Nb-13Fe**	Bal.	24,6	13,8	0,1120	0,0003	0,0167

Tabela 2: Parâmetros de corrosão obtidos pela extrapolação de Tafel para as ligas do sistema Ti-Nb-Fe.

	Parâmetros	
Liga	i_{corr}(μA.cm^{-2})	E_{corr}(V)
Ti-6Nb-3Fe	1.92E-02 ± 0.005	-0.255 ± 0.02
Ti-12Nb-6Fe	5.70E-03 ± 0.002	-0.061 ± 0.00
Ti-16Nb-8Fe	1.21E-02 ± 0.001	-0.120 ± 0.02
Ti-26Nb-12Fe	6.13E-03 ± 0.006	-0.185 ± 0.01