*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).*

# Estudo das Ligas Titânio – Zircônio Resultantes do Processo de Fundição Plasma – Skull para Aplicações como Biomateriais

Iêda N. S. Montenegro[1], Antônio C. Guastaldi[2], Paulo Sérgio G. da Silva[3], Walney S. Araújo[4], Waydson M. Ferreira[5].

## Abstract

The aim of this work was to study a series of 11 different compositions of Ti-Zr binary alloys resistance to aggressive environment, i. e., their ability to keep their surface properties and mass when exposed to them as a way to evaluate their performance as biomaterials. The first stage was devoted to the fabrication of tablets from these alloys by Plasma-Skull casting method using a Discovery Plasma machine from EDG Equipamentos, Brazil. In a second stage, the chemical composition of each produced tablet was verified. In a third stage, the specimen were submitted to: as-cast microstructure analysis via optical and scanning electron microscopy (OM and SEM), x-ray dispersive system (EDS) chemical analysis via SEM, Vickers hardness tests for mechanical evaluation and corrosion resistence tests in a 0.9% NaCl solution to simulate exposition to human saliva monitored by open circuit potential and polarization curves. From the obtained results, it was possible to infer that specimens A 01 (94,07 wt% Ti and 5,93% wt% Zr), A 04 (77,81 wt % Ti and 22,19 wt % Zr) and A 08 (27,83 wt% Ti and 72,17 wt% Zr), presented best performance regarding to corrosion resistance, homogeneity and hardness which are necessary issues for biomaterials to be applied as orthopedic and odontological prosthesis.

## Resumo

Este trabalho teve como finalidade estudar uma série de onze ligas metálicas binárias, titânio – zircônio, quanto à capacidade de resistirem às deteriorações sem sofrerem modificações de suas propriedades iniciais de massa e superfície quando expostas em meios agressivos, como condição fundamental para que as mesmas sejam aplicadas como biomateriais. A primeira etapa tratou da confecção das amostras das ligas em forma de pastilhas, empregando-se o processo de fundição Plasma – Skull realizado na máquina Discovery Plasma, produzida no Brasil pela EDG Equipamentos. Na segunda etapa, as amostras confeccionadas foram submetidas aos ensaios para a determinação da composição química resultante de cada liga da série após a fusão. E durante a terceira etapa foram feitos os procedimentos de avaliações das amostras quanto à homogeneidade e apresentação da microestrutura de cada uma das ligas no estado bruto de fusão, como resultados dos ensaios metalográficos por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por energia dispersiva de raios-x; quanto à propriedade mecânica de dureza medida em escala Vickers (HV); e quanto às propriedades químicas de resistência à corrosão, quando expostas em solução de cloreto de sódio 0,9 %, para simular a saliva, empregando-se o monitoramento do potencial de circuito

[1] Doutora, Química Industrial - NUTEC
[2] Pós-Doutor, Engenheiro Metalurgista – UNESP-Araraquara
[3] Doutor, Químico Industrial – CENTEC
[4] Pós-Doutor, Engenheiro Químico - UFC
[5] Mestre, Engenheiro Mecânico - UFPB

aberto e as curvas de polarização. A partir dos resultados obtidos foi possível identificar as pastilhas de composições químicas A 01 (94,07% de Ti e 5,93% de Zr), A 04 (77,81% de Ti e 22,19% de Zr) e A 08 (27,83% de Ti e 72,17% de Zr) que resultaram como maiores detentoras do conjunto de propriedades de resistência à corrosão, homogeneidade e dureza, as quais são mais necessárias em biomateriais dos tipos próteses ortopédicas ou odontológicas.

***Palavras Chave:*** ligas de titânio – zircônio, biomateriais, resistência à corrosão, microestrutura das ligas no estado bruto de fusão, dureza, próteses ortopédicas, próteses odontológicas.

## 1. Introdução

Para o desenvolvimento deste trabalho, juntou-se o elemento químico zircônio presente em uma liga de zircônio comercialmente puro – Zr-cp, em onze composições diferentes, a uma liga de titânio comercialmente puro – Ti-cp. A escolha do zircônio [1,2] deveu-se a sua conhecida solubilidade nas fases alfa e beta, sendo possível uma avaliação das ligas, também, como produto do processo de fusão realizado no forno Plasma – Skull de fabricação nacional. Concomitante, a escolha do zircônio deveu-se ao interesse de se estudar a resistência à corrosão desta série de ligas, quando são imersas em uma solução de NaCl 0,9% como simulação da saliva; quanto as propriedades da química e da mecânica, respectivamente, a homogeneidade e a dureza do seus produtos bruto da fusão e quanto a apresentação da microestrutura destes produtos brutos da fusão.

O caráter inovador do trabalho existe porque sempre haverá a necessidade de se complementar o estudo teórico e prático da variedade de ligas compostas por diversos metais e obtidas por algum dos diferentes processos de fundição, ou obtidas por outras formas de preparação para utilização como biomateriais. Principalmente, frente ao atual e acelerado avanço tecnológico e conseqüente surgimento de novos melhores e mais viáveis resultados relativos aos biomateriais, os quais aumentam as justificativas para se desenvolver pesquisas constantes desta natureza.[3-7]

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1 - Confecções das Ligas da Série Ti-Zr [8]

Os materiais utilizados como matéria prima para confeccionar as amostras a serem pesquisadas, Ti - cp e de Zr – cp, foram cortados por meio de disco com lâmina de diamante. Pedaços menores foram arrumados juntos dentro do cadinho a ser injetado no forno Discovery Plasma da EDG Equipamentos. Neste forno foram utilizados: arco-plasma, eletrodo não-consumível como meio de transmissão de energia; e cadinho de cobre sob atmosfera de argônio, os quais juntos compõem as condições suficientes para fundir o titânio e outros metais. O procedimento de fusão aplicado às amostras 01 a 11 foi repetido quatro vezes para cada amostra, sempre retirando a amostra do cadinho para depois virar a face da pastilha antes de cada fusão ser reiniciada. O resfriamento natural do produto da fusão dentro do cadinho acontece no forno fechado e ao ser retirado, a massa bruta da fusão se apresenta em formato de pastilha. Foi feita uma pastilha para cada liga e foram feitas as observações quanto à comparação visual entre as pastilhas confeccionadas e a fotodocumentação. Foram confeccionadas mais duas amostras com as concentrações muito aproximadas às da Amostra 02. Porém, para a Amostra 2F foram efetuadas apenas duas fusões consecutivas e para a Amostra 4F foram efetuadas quatro fusões consecutivas.

### 2.2 – Ensaios Realizados

#### 2.2.1. Determinação da Composição Química das Ligas

Tendo em vista, principalmente, as restrições dos métodos de espectrometria de absorção atômica de chama para determinações de elementos metálicos com concentrações elevadas, optou-se pelos resultados dos ensaios de EDS, os quais foram bastante satisfatórios, uma vez que os valores determinados de titânio e zircônio em todas as amostras, depois de confeccionadas, foram muito próximos dos valores calculados para serem pesados. De acordo

com as referências bibliográficas [9-11], os elementos químicos Ti e Zr apresentam energia dispersiva de raios-X dentro da melhor faixa possível para serem quantificados com segurança por esta técnica de ensaio químico quantitativo, devido às propriedades destes elementos químicos de não possuírem elevado coeficiente de absorção massica e possuírem número atômico com valor de médio a elevado. Esta segurança foi confirmada durante o ensaio através do MEV, pela reprodução dos resultados detectados em vários diferentes pontos para cada amostra de pastilha confeccionada.

**2.2.2 - Análise Metalográfica**

**2.2.2.1. - Microscopia Óptica - MO**

Pedaços das amostras foram cortados transversalmente da borda para o centro, depois de identificados foram lixados, polidos e desengraxados. E foi efetuado um ataque químico superficial por meio de imersão em uma solução de ataque de mistura de ácidos (acrescenta-se 2 mL de HF a um volume de 98 mL de água, misturar e adicionar mais 1 mL de HF, 2 mL de $HNO_3$ e 97 mL de água), com duração de 3 a 10 segundos. As amostras secas foram observadas em aumentos diversos através do microscópio óptico e depois foram microfotodocumentadas.

**2.2.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)**

Pedaços cortados, transversalmente da borda para o centro foram embutidos em baquelite e foram feitos os tratamentos de: lixamento, polimento e desengraxe. Tiveram, então, suas microestruturas observadas em aumentos diversos, analisadas, mapeadas quimicamente através da técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e foram microfotodocumentadas.

A partir desta técnica de ensaio estudou-se, também, a variação das tonalidades apresentadas na coloração das pastilhas após o processo de fusão como função da composição química.

**2.2.3 - Dureza**

Neste trabalho, aplicou-se o método de medição da microdureza na escala Vickers (HV), com o objetivo de estudar as possíveis variações entre os valores medidos em função da composição química das ligas fundidas.

**2.2.4 - Ensaios Eletroquímicos [12,13]**

Para avaliação da resistência à corrosão das amostras em questão foram realizados o Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto e as Curvas de Polarização.

**2.3.4.1 – Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto**

Neste ensaio foi utilizada como eletrólito uma solução aquosa de cloreto de sódio 0,9 %. Durante o primeiro ciclo de medições, para cada amostra (eletrodo de trabalho) foi feita a imersão em uma célula contendo 100 mL do eletrólito, por um período de 30 minutos. Logo depois, fez-se a imersão do eletrodo de referência (calomelano saturado) e, em seguida, foram conectados os eletrodos, o de trabalho e o de referência, respectivamente, aos pólos positivo e negativo do multímetro de alta impedância para ser possível medir diretamente o potencial de corrosão. As medidas foram sucessivamente repetidas nos treze ciclos seguintes apresentados na Tabela 1 e o período total de duração do experimento foram 504 horas.

O comportamento quanto à corrosividade para cada amostra em estudo é concluído do somatório dos seguintes resultados: (a) Monitoramento da variação das medidas do potencial de circuito aberto das amostras durante o tempo de imersão dos treze ciclos, a fim de se conhecer o intervalo de tempo em que se verifica a estabilidade destas medidas; (b) Observação dos aspectos das amostras, ou seja, do produto de corrosão, caso esteja presente, o qual é observado por microscopia óptica e as imagens microscópicas fotodocumentadas e interpretadas.

A faixa em que se encontram determinados os valores medidos do monitoramento do potencial de corrosão das amostras define a faixa de varredura do espectrograma a ser aplicado no procedimento das curvas de polarização destas amostras.

**TABELA 1 -** Descrição dos Ciclos do Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto

| **Número** | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Duração (h)** | 0,5 | 2 | 4 | 6 | 8 | 24 | 48 | 72 | 144 | 192 | 240 | 336 | 504 |

### 2.2.4.2 - Curvas de Polarização

Este ensaio foi conduzido sob controle potenciostático conectado a um computador com programa de aquisição de dados GPES – 4, o qual permite o tratamento dos dados experimentais a velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$, com o auxílio de uma célula eletroquímica clássica de três eletrodos. Após a montagem, o sistema de eletrodos deverá ser fixado para imersão em uma célula contendo uma solução de cloreto de sódio 0,9% utilizada como eletrólito para simular a saliva. Através de um potenciostato é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Assim, obtiveram-se as curvas de polarização experimentais, as quais representam uma relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato.

### 2.4 – Materiais e Equipamentos

- Titânio (Ti - cp) - Ti min. 99,5 %, elementos adicionais Fe, O, H, N, C, produzido por fusão pela DENTAURUM - Germany, ponto de fusão – 1668°C;
- Zircônio (Zr - cp) – em forma de tiras, sem maiores detalhamentos quanto ao grau de pureza. Segundo ressaltado no relatório [105], o zircônio sem a presença de háfnio corresponde ao grau nuclear que por razões de segurança, não é fornecido comercialmente;
- Máquina de corte ISOMET-1000;
- Ultra-som para limpeza desengraxante;
- Acetona usada como solução de limpeza desengraxante;
- Balança Analítica, modelo AS – 210;
- Forno Discovery Plasma da EDG Equipamentos;
- Lixas de água N$^{os}$ 180; 280; 320; 360; 400; 500; 600; 1000; e 1200 (em mesh);
- Máquina de polimento circular (elétrico / mecânico) e polimento vertical (manual);
- Alumina;
- Microscópio Ótico Leica DMR;
- Microscópio Eletrônico de Varredura, PHILIPS, modelo XL;
- Microdurômetro - HMV Micro Hardness Tester SHIMADZU**;**
- Multímetro Digital – Dawer dm – 3340 Multimeter;
- Célula eletroquímica clássica de vidro, sistema de três eletrodos;
- Potenciostato / galvanostato, AUTOLAB – PGSTAT 30, conectado a um computador com programa de aquisição de dados GPES – 4;

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 – Observações Visuais das Pastilhas Confeccionadas

Foram comparadas as pastilhas das diferentes ligas confeccionadas e apresentadas na **FIGURA 1**:

Então, foi possível observar-se as diferenças entre os aspectos (tonalidade, brilho e incandescência), os quais similarmente aconteceram nas faces superiores (frente) e faces inferiores (verso) destas pastilhas e são sugestivas de haver algumas relações entre as proporções das concentrações dos elementos químicos, titânio e zircônio, presentes nas pastilhas e as suas respectivas colorações e demonstraram uma possível ocorrência do desenvolvimento de reação de óxido-redução [14] durante o processo da fusão que resultou na

formação destes filmes coloridos que foram distribuídos uniformes superficialmente muito finos sobre as amostras.

**FIGURA 1 -** Pastilhas das ligas Ti-Zr, resultantes do processo de fundição em forno plasma-skull (frente).

Também, foram efetuados cortes transversais em todas as pastilhas e não foi verificado aprofundamento da camada do filme. As partes internas, em todas as amostras, se apresentaram iguais quanto a serem não incandescentes e quanto à coloração e ao brilho, os quais são, respectivamente, prateados e metálicos.

### 3.2 - Composições Químicas das Pastilhas das Ligas Confeccionadas da Série Ti-Zr

**TABELA 2 –** Composições Químicas das Amostras das Pastilhas

| Identificações das Amostras | Ligas Ti-Zr Fundidas | RESULTADOS (% m/m) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Massa Antes da Fusão | | Valores Obtidos (Medidas por EDS) | |
| | | Titânio (Ti-cp) | Zircônio (Zr-cp) | Titânio (Ti-cp) | Zircônio (Zr-cp) |
| **A 01** | **Ti-5Zr** | *94,87* | *5,13* | *94,07* | *5,93* |
| **A 02** | **Ti-10Zr** | *90,04* | *9,96* | *87,48* | *12,52* |
| **A 03** | **Ti-15Zr** | *84,88* | *15,12* | *82,73* | *17,27* |
| **A 04** | **Ti-20Zr** | *80,09* | *19,91* | *77,81* | *22,19* |
| **A 05** | **Ti-30Zr** | *70,12* | *29,88* | *66,94* | *33,06* |
| **A 06** | **Ti-40Zr** | *60,02* | *39,98* | *56,04* | *43,96* |
| **A 07** | **Ti-50Zr** | *50,08* | *49,92* | *46,77* | *52,84* |
| **A 08** | **Ti-70Zr** | *30,14* | *69,86* | *27,83* | *72,17* |
| **A 09** | **Ti-90Zr** | *10,06* | *89,94* | *9,38* | *90,62* |
| **A 10** | **Ti-cp** | *100,00* | *0,00* | *100,00* | *0,00* |
| **A 11** | **Zr-cp** | *0,00* | *100,00* | *0,00* | *99,58* |
| **A 2F** | **Ti-10Zr** | *91,37* | *8,63* | *90,45* | *9,55* |
| **A 4F** | **Ti-10Zr** | *91,06* | *8,94* | *89,69* | *10,31* |

Com base nos resultados dos ensaios por microscopia eletrônica de varredura e das análises químicas através do EDS realizados em vários pontos de cada uma das amostras das pastilhas foram obtidos os espectrogramas e as respectivas composições dos elementos químicos presentes (em valor percentual) foram calculadas e estão apresentadas na **TABELA 2,** acima.
Portanto, dos resultados do mapeamento com o EDS em várias partes de todas as amostras foram confirmadas as presenças apenas de dois elementos químicos, Ti e Zr. Ou seja, as amostras são ligas binárias do sistema Ti-Zr.

Na **FIGURA 2 (**gráficos de Ti e de Zr) observam-se as similaridades existentes entre as curvas representativas dos valores das massas dos elementos de ligas que foram pesadas para preparação de cada amostra a ser fundida pelo processo plasma-skull e a curva representativa dos valores destas massas resultantes das análises por energia dispersiva realizadas nas pastilhas que foram fundidas.

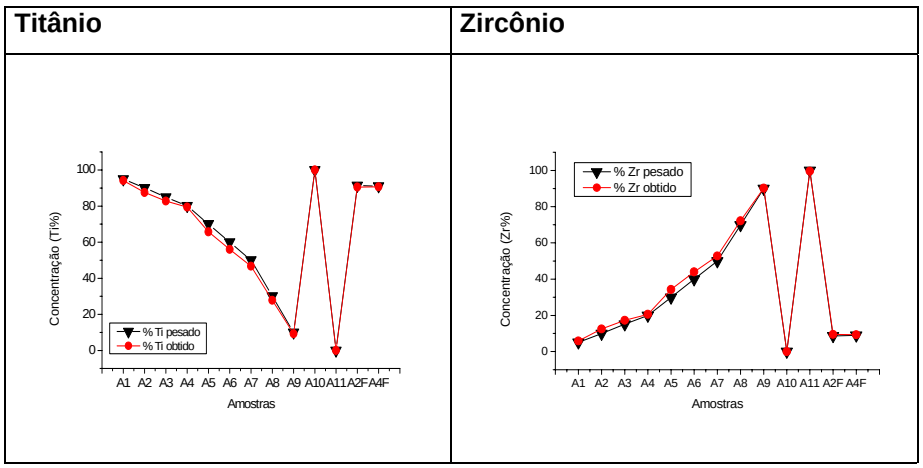



**FIGURA 2** – Representações gráficas dos dados da Tabela 3 - Composições Químicas das Amostras das Pastilhas.

### 3.3 – Análises Metalográficas

Cada uma das amostras foi observada através da microscopia eletrônica, sem ataque químico e com aumento de 3500 x, cada estrutura distinta apresenta uma forma mais definida do que por microscopia óptica e, aparentemente, não deformada. Ao comparar os picos presentes nos espectrogramas resultantes de cada composição, é possível perceber, semi-quantitativamente, a proporcionalidade entre os elementos que compõem cada uma das ligas e pelo mapeamento tem-se o resultado da analise quantitativa quanto à composição química e homogeneidade da microestrutura em estudo, conforme os resultados apresentados na **TABELA 2**.

Por meio da **FIGURA 3** objetivo-se apresentar as informações quanto às microestruturas características para efeito comparativo das distinções entre as ligas confeccionadas para esta pesquisa. Através da observação dos resultados das microfotografias percebe-se que para cada amostra de liga que foi confeccionada, existe uma microestrutura diferente. Esta microestrutura pôde ser distinguida por microscopia óptica, com aumento de 100 x, como também, por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 1000 x ou de 3500x.

Ainda como resultado observado das comparações realizadas entre as imagens dos diferentes pedaços de uma mesma pastilha, foi possível ser verificado que após a realização das fusões consecutivas, as quais, com exceção da AMOSTRA 2F, todas foram igualmente processadas, obteve-se uma microestrutura cristalina distribuída em uma fase homogênea que é característica e específica de todos os pedaços retirados da Região de Centro (miolo) de cada uma das pastilhas.

Contudo, em algumas das amostras da pesquisa foi possível se observar pequenas distinções entre as partes de uma mesma pastilha que são representativas da Região da Borda ao serem comparadas com as da Região do Centro. Estas observações foram sugestivas do resultado da formação micro-estrutural da liga como conseqüência do procedimento aplicado no processo de fusão plasma-skull, tipo $\alpha$ case.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **AMOSTRA 01 - Liga Titânio (5,93% Zr)** | **AMOSTRA 02 - Liga Titânio (12,52% Zr)** | **AMOSTRA 03 - Liga Titânio (17,27% Zr)** | **AMOSTRA 04 - Liga Titânio (22,19% Zr)** |

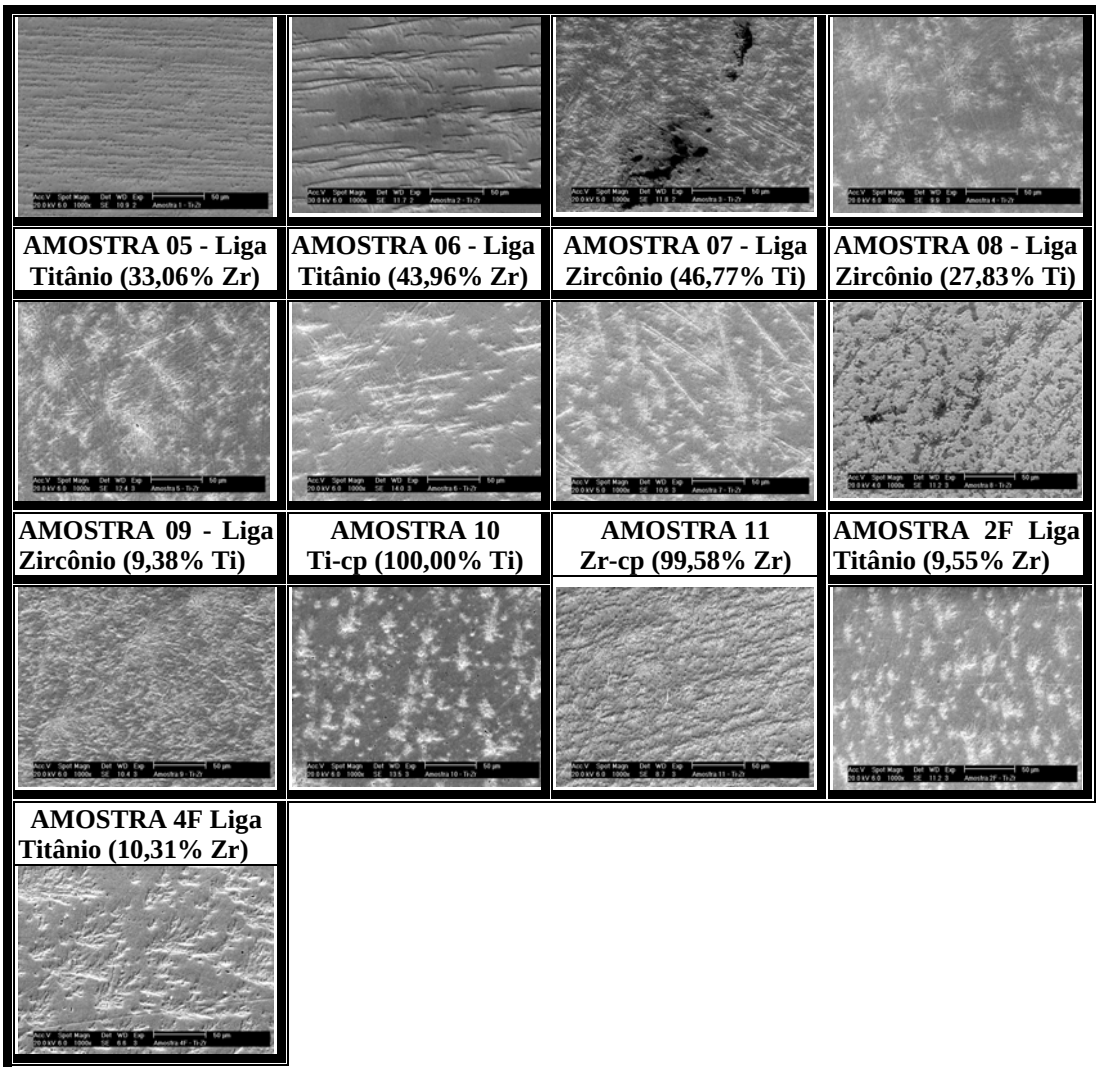



**FIGURA 3 -** Microestruturas brutas de Fusão da série Ti-Zr. MEV (1000 X). Sem ataque.

### 3.4 - Dureza

Dos resultados obtidos das medidas da dureza do Ti – cp e do Zr-cp, foi percebido que a dureza de A10 (**Ti** – cp) foi o menor valor entre as medidas de dureza das ligas da pesquisa. Depois, foi feita a avaliação da variação da dureza de cada uma das ligas da série binária Ti-Zr em função da variação do elemento de liga, **FIGURA 4**.

Os teores crescentes do zircônio como elemento de liga adicionado para a formação das ligas A01; A02; A2F; A4F e A03 elevaram os valores da dureza destas ligas de forma que se tornaram superiores à dureza de A10 (**Ti** – cp). Mas, as durezas destas ligas continuaram menores ou iguais à dureza de A11 (**Zr** – cp).

Os valores crescentes do zircônio como elemento de liga adicionado para a formação das ligas A04; A05; e A06 elevaram os valores da dureza destas ligas de maneira que se tornaram superiores à dureza de A10 (**Ti** – cp) e, também, superiores à dureza de A11 (**Zr** – cp).

Os teores crescentes de titânio como elemento de liga adicionado para a formação das ligas A09; A08; e A07 elevaram os valores das durezas destas ligas, de maneira que a dureza cresce de A09 para A08. Esta tendência de crescimento continua como verdadeira até as proporções entre os dois elementos presentes em uma liga binária se igualarem, ou seja, até formar a liga Ti50 Zr50. As ligas A09; A08 e A07 se tornaram superiores à dureza de A11 (**Zr** – cp) e, também, superiores à dureza de A10 (**Ti** – cp). Porém, ao se adicionar titânio, em teor superior a 50%, a dureza das ligas que vão se formar tende a diminuir, conforme observado no gráfico em relação às durezas das ligas que estão à esquerda da liga A7.

As ligas A2; A2F; e A4F são ligas de titânio da série Ti-Zr que estão dentro da mesma faixa quanto à composição química, variando em torno de 90% de titânio e 10% de zircônio. Comparando-se os resultados das medidas de dureza destas ligas, **FIGURA 4,** observa-se que são muito próximos, na faixa de 170 a 190 HV.

| Amostra | Dureza | Desvio Padrão |
|---|---|---|
| **A 01** | *160* | *3,85* |
| **A 02** | *180* | *4,04* |
| **A 03** | *193* | *6,20* |
| **A 04** | *201* | *5,26* |
| **A 05** | *257* | *14,35* |
| **A 06** | *270* | *18,06* |
| **A 07** | *306* | *3,08* |
| **A 08** | *319* | *3,90* |
| **A 09** | *267* | *4,04* |
| **A 10** | *131* | *9,97* |
| **A 11** | *198* | *13,99* |
| **A 2F** | *159* | *6,78* |
| **A 4F** | *177* | *3,16* |

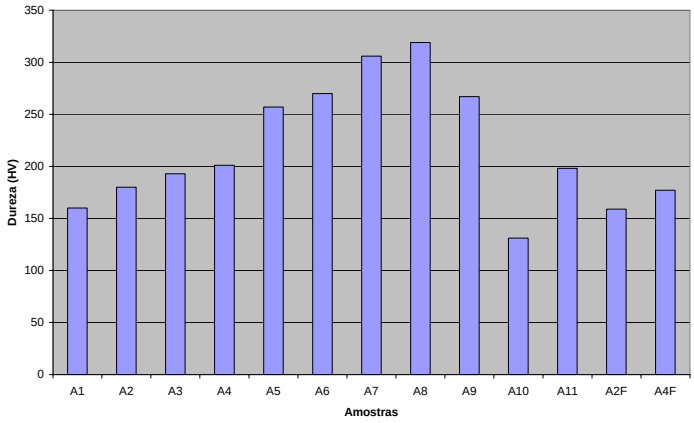



**FIGURA 4 -** Média das medidas da dureza (em HV) das pastilhas das ligas Ti-Zr.

### 3.5 Ensaios Eletroquímicos

#### 3.5.1 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto

O resultado do valor periodicamente medido do $\mathbf{E_{COR}}$ para cada uma das ligas da série imersa no eletrólito tem significação restrita e se aplica, tão somente, a composição química da liga analisada. Com estes resultados foram marcados os pontos da curva de cada uma das amostras representadas na **FIGURA 5 (a), (b) e (c).** Estes gráficos foram importantes para se constatar, amiúde, o crescimento similarmente desenvolvido com todas as treze amostras da pesquisa ao longo dos primeiros cinco ciclos do monitoramento. E, somente, a partir dos dados obtidos do sexto ciclo, ou seja, após vinte e quatro horas que as amostras permaneceram imersas no eletrólito. Então, se observou que mudanças foram se acentuando no comportamento individual destas amostras.

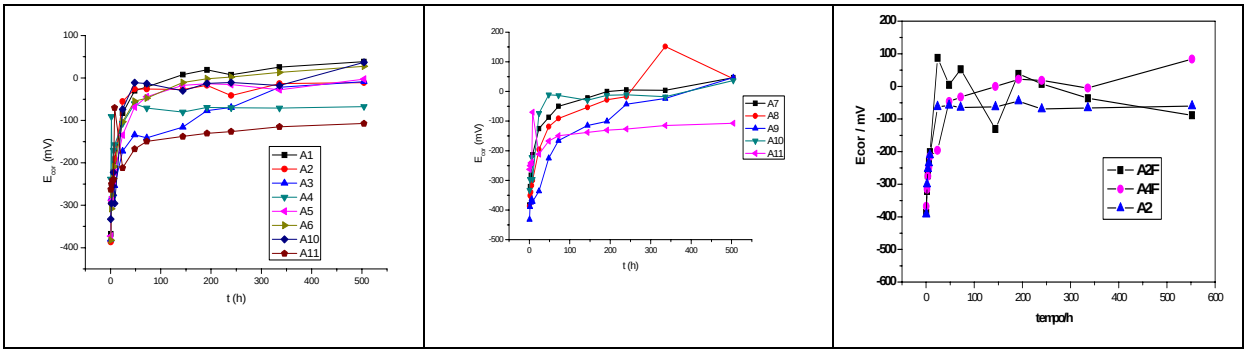



**FIGURA 5 -** Potencial de Circuito Aberto: **(a) –** A 01, A 02, A 03, A 04, A 05, A 06, A10 e A11; **(b) –** A 07, A 08, A 09, A10 e A11; e **(c) – A 02**, **A 2F** e **A 4F**.

Então, quando os valores das medidas consecutivas do potencial de corrosão para uma mesma amostra tenderem a serem constantes representam a tendência à estabilidade da reação de corrosão na superfície e no meio onde a amostra se encontra no respectivo intervalo de tempo.

Finalmente, dos resultados das medições do monitoramento do potencial de circuito aberto foram identificados para todas as amostras os respectivos intervalos de tempo em que seus potenciais tendem a valores constantes, **TABELA 3.**

**TABELA 3 –** Tendência à Estabilidade das Medidas do Potencial de Corrosão

| Amostras | Duração | Total de Horas | Comportamento do Potencial de Corrosão ($E_{COR}$) no Período Com Tendência de Estabilidade (mV) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Faixa de Variação $E_{COR\ (maior)}$ - $E_{COR\ (menor)}$ | $\Delta E_{COR}$ | Média | Desvio Padrão |
| **A1** | 144 h a 504 h | 360 | 7,75 a 38,45 | 30,70 | 19,80 | 12,93 |
| **A2** | 24 h a 504 h | 480 | - 55,50 a – 11,15 | 44,35 | - 27,18 | 12,35 |
| **A2F** | Não Identificado | Zero | Não estabiliza, tende a diminuir. | | | |
| **A4F** | 72 h a 336 h | 264 | - 36,85 a 16,50 | 53,35 | - 1,62 | 11,84 |
| **A3** | Não Identificado | Zero | Não estabiliza, tende a crescer. | | | |
| **A4** | 24 h a 504 h | 480 | - 90,85 a – 60,70 | 30,15 | - 72,55 | 5,08 |
| **A5** | 144 h a 504 h | 360 | - 27,65 a – 2,70 | 24,95 | - 15,42 | 8,93 |
| **A6** | Não Identificado | Zero | Não estabiliza, tende a crescer. | | | |
| **A7** | 192 h a 336 h | 144 | - 0,35 a 5,05 | 5,40 | 2,80 | 2,81 |
| **A8** | Não Identificado | Zero | Não estabiliza, tende crescer / diminuir. | | | |
| **A9** | Não Identificado | Zero | Não estabiliza, tende a crescer. | | | |
| **A10** | 48 h a 336 h | 288 | - 29,90 a – 10,80 | 19,10 | - 15,92 | 8,57 |
| **A11** | 72 h a 504 h | 432 | - 149,30 a – 107,10 | 42,20 | - 127,70 | 12,28 |

### 3.5.2. Curvas de Polarização

Com base nas variações dos potenciais das reações de corrosão de todas as amostras analisadas durante o monitoramento do potencial de circuito aberto, o valor de ± 1,00 V foi determinado como sendo um intervalo de garantia que contem as variações de potencial de corrosão das reações de todas as treze amostras. Então, deve ser aplicado a cada uma destas amostras nos respectivos procedimentos dos ensaios das curvas de polarização. A partir das curvas de polarização foi estudada a possibilidade quanto à ocorrência qualitativa de algumas das três situações de passividade das ligas da serie Ti-Zr desta pesquisa, as quais foram pré-definidas, de acordo com Guastaldi e Acciari [1], como sendo:

1 – Ligas Passiváveis: são aquelas formadas na obtenção das curvas de polarização, em um determinado meio agressivo, no qual o produto de corrosão reage com o eletrodo de trabalho, ficando totalmente aderente à sua superfície (passa a fazer parte do eletrodo de trabalho), esse material interpõe-se entre o eletrodo e o meio e, como conseqüência, a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação;

2 – Ligas "Pseudo-Passiváveis": são as formadas na obtenção das curvas de polarização, em um determinado meio agressivo, no qual parte do produto da corrosão torna-se semi-aderente à superfície do eletrodo de trabalho e a outra parte desse produto passa para o meio e, como conseqüência, a velocidade de corrosão é intermediária nesta região;

3 – Ligas Não Passiváveis: são aquelas formadas na obtenção das curvas de polarização, em um determinado meio agressivo, no qual o produto de corrosão não é aderente e nem semi-aderente ao eletrodo de trabalho, passando totalmente para o meio e, como conseqüência, há um aumento da velocidade de corrosão.

Estas situações estão diretamente ligadas às reações que possam ter ocorrido na superfície de qualquer uma das amostras com o meio, de maneira a ser estabelecida uma relação entre o tipo de ataque corrosivo (reação de oxidação) e a resistência à corrosão.

As Curvas de Polarização - $E_{ECS}$ (V) versus log I (A/cm$^2$) foram elaboradas em triplicata para cada uma das ligas. Com os resultados das avaliações destas curvas individuais estudou-se a reprodutibilidade dos resultados obtidos dos ensaios realizados em três pedaços diferentes de uma mesma amostra, a fim de se concluir quanto à homogeneidade oferecida pelo processo de

fusão de cada pastilha. Com a média dos resultados foram elaboradas as curvas de polarização representativas da média das três curvas resultantes de cada liga confeccionada, **FIGURAS 6 (1), (2) e (3),** as quais foram comparadas às condições que podem favorecer a algumas das três situações da formação de camada de passivação das reações anódicas das amostras das ligas de titânio (A 01, A 02, A 03, A 04, A 05, A 06 e A10 (Ti - cp)) e das ligas de zircônio (A 07, A 08, A 09 e A11 (Zr - cp)). E com a avaliação da **FIGURA 6 (3),** pretende-se comparar as condições que podem favorecer a algumas das três situações da formação de camada de passivação das reações anódicas das amostras das ligas de titânio (A2F; e A4F), como resultado da influencia da diferença em número de vezes que se repetiu a etapa de fusão na preparação destas amostras.

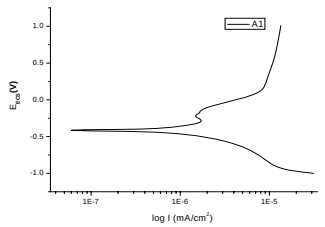
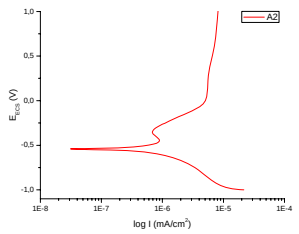
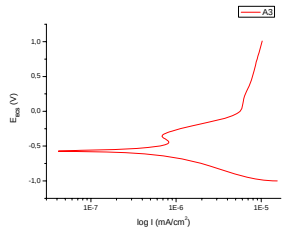
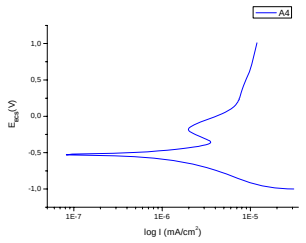
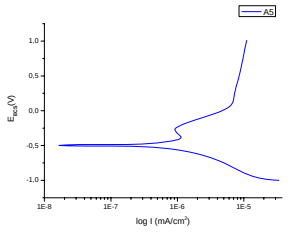
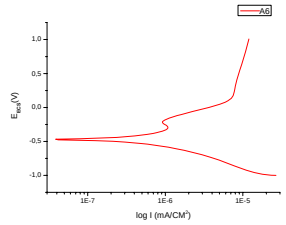
| **AMOSTRA 01**<br>**Liga de Titânio (5,93% Zr)** | **AMOSTRA 02**<br>**Liga de Titânio (12,52% Zr)** | **AMOSTRA 03**<br>**Liga de Titânio (17,27% Zr)** |
|---|---|---|
|  |  |  |
| **AMOSTRA 04**<br>**Liga de Titânio (22,19% Zr)** | **AMOSTRA 05**<br>**Liga de Titânio (33,06% Zr)** | **AMOSTRA 06**<br>**Liga de Titânio (43,96% Zr)** |
|  |  |  |

**FIGURA 6 (1) -** Curvas de polarização média obtidas das amostras das ligas de titânio **(A 01, A 02, A 03, A 04, A 05 e A 06)** imersas em NaCl 0,9% feitas a uma velocidade de 1mV.s$^{-1}$

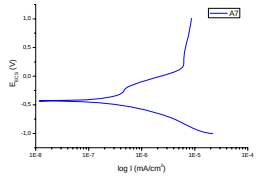
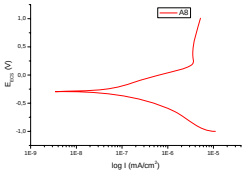
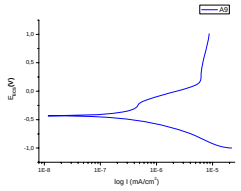
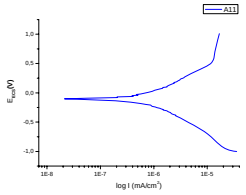
| **AMOSTRA 07**<br>**Liga de Zircônio (46,77% Ti)** | **AMOSTRA 08**<br>**Liga de Zircônio (27,83% Ti)** |
|---|---|
|  |  |
| **AMOSTRA 09**<br>**Liga de Zircônio (9,38% Ti)** | **AMOSTRA 11**<br>**Zr – cp (99,58% Zr)** |
|  |  |

**FIGURA 6 (2) -** Curvas de polarização média obtidas das amostras das ligas de zircônio **(A 07, A 08, A 09 e A 11 (Zr – cp))** imersas em NaCl 0,9% feitas a uma velocidade de 1mV.s$^{-1}$

| **AMOSTRA 10**<br>**Ti - cp (100,00% Ti)** | **AMOSTRA 02**<br>**Liga de Titânio (12,52% Zr)** |
|---|---|

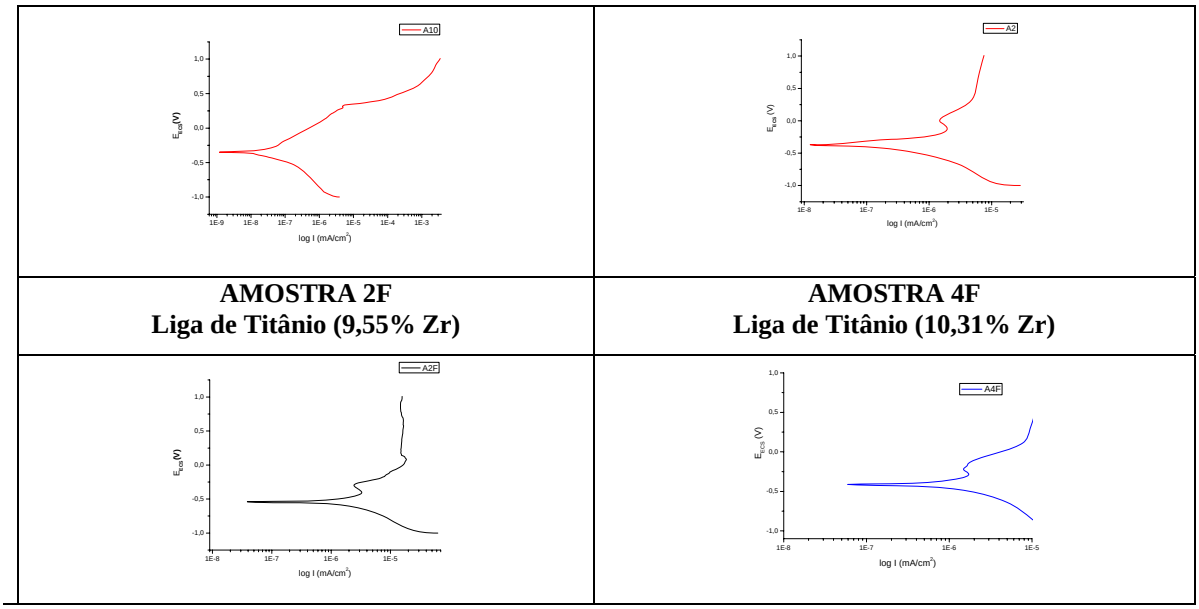



**FIGURA 6(3)** - Curvas de polarização média obtidas das amostras das ligas de titânio (**A10 (Ti – cp)**, **A 02,** A**2F** e A**4F**) imersas em NaCl 0,9% feitas a uma velocidade de $1mV.s^{-1}$.

Ao serem comparadas as curvas de polarização resultantes de três pedaços diferentes de uma mesma amostra, foram observadas existências de similaridades entre o comportamento quanto à corrosividade e concluímos que a massa bruta do material de cada pastilha era homogênea.

A **FIGURA 6 (1)** trata das ligas de titânio (A 01, A 02, A 03, A 04, A 05 e A 06), estas curvas apresentam comportamentos bastante similares, onde se verifica um pequeno processo de passivação em torno de (- 0,3 V), mas ficou comprovado que o filme formado não era suficientemente estável. As mesmas observações foram verificadas na **FIGURA 6 (3).** É importante salientar que a amostra A10 (Ti – cp) não apresentou esta pseudo-passivação, sugerindo que este processo está relacionado à presença do zircônio. Levando-se em considerações as ligas de zircônio, **FIGURA 6 (2),** não se verificou o processo de pseudo-passivação. Este resultado sugere que existe um sinergismo entre as amostras A10 (Ti - cp) e A11 (Zr - cp) em determinadas proporções quando o titânio sempre se encontra com a concentração maior do que cinqüenta por cento (50%). E este sinergismo favorece uma reação tida como pseudo-passivação.

Com os resultados das curvas de polarização identificadas como a média de cada triplicata teve-se o objetivo de estudar a relação entre o valor do potencial aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato, como uma relação E = f(I) e se obter os parâmetros de potencial de corrosão ($E_{oc}$), resistência à polarização ($R_p$) e densidade de corrente de corrosão ($I_{corr}$) para cada curva média de todas diferentes amostras das pastilhas, **TABELA 4.**

Conforme o resultado apresentado, **TABELA 4**, entre todas as amostras confeccionadas foi observada a liga de zircônio A 08 como a que apresentou o melhor desempenho com relação a maior resistência à corrosão, devido ao maior valor de resistência à polarização. E entre as ligas de titânio confeccionadas para esta serie, a liga A 01 foi a que apresentou o melhor desempenho com relação a maior resistência à corrosão, devido ao maior valor de resistência à polarização. Contudo, deve ser ressaltado que mesmo sendo a liga de titânio A 01 a de maior valor de resistência à polarização, mas, ainda assim, este valor é menor que o de Ti-cp.

Avaliando-se o efeito do número de fusões no processo de confecção das amostras, a A 4F, apresentou o melhor desempenho com relação a maior resistência à corrosão do que a amostra A 2F, devido ao maior valor de resistência à polarização. Mostrando desta maneira que um maior número de fusões efetuadas no processo de confecção das amostras influenciou de modo positivo a resistência à corrosão do material. Isto ocorreu, provavelmente, devido a maior homogeneidade da amostra confeccionada.

**TABELA 4 -** Parâmetros Obtidos das Curvas Médias de Polarização das ligas Ti-Zr.

| Pastilhas | $E_{cor}$ (mV) | Rp (kΩ) | $I_{cor}$ (μA/cm$^2$) |
|---|---|---|---|
| **A 01** | *-384* | *138,0* | *0,26* |
| **A 02** | *-543* | *69,71* | *0,90* |
| **A 2F** | *-531* | *58,20* | *1,53* |
| **A 4F** | *-404* | *89,70* | *0,94* |
| **A 03** | *-569* | *104,0* | *0,30* |
| **A 04** | *-525* | *60,50* | *0,73* |
| **A 05** | *-452* | *96,70* | *0,56* |
| **A 06** | *-472* | *67,80* | *0,75* |
| **A 07** | *-494* | *111,0* | *0,53* |
| **A 08** | *-292* | *902,0* | *0,03* |
| **A 09** | *-320* | *151,0* | *0,20* |
| **A 10** | *-434* | *170,0* | *0,29* |
| **A 11** | *-435* | *341,0* | *0,03* |

## Conclusões

Para aplicação das pastilhas como material na estrutura bruta de fusão para confecção de peças de finalidade nobre, tais como os biomateriais, sugere-se que seja desprezada a camada superficial (*α case)* das mesmas.

A composição química das partes internas (miolo) de cada pastilha preparada a partir da fusão por processo *Plasma Skull* foi semelhante à composição nominal das ligas da série Ti-Zr, **Figura 2.**

As pastilhas foram classificadas como ligas distintas em composição química e elas apresentaram microestruturas diferentes, **Figura 3.**

A perda (α case) do produto da massa bruta de fusão foi considerada proporcionalmente insignificante em comparação à massa total (miolo) das pastilhas.

As partes internas (miolo) das pastilhas foram consideradas homogêneas.

As técnicas de ensaios por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios-X somaram-se em resultados que foram considerados como os mais reprodutivos para a realização das análises químicas das ligas com elevadas concentrações dos elementos titânio e zircônio.

Os elementos químicos silício, carbono e oxigênio foram quantificados e comprovados que se tratava de impurezas presentes em algumas amostras. Estas impurezas foram originadas do processo de preparação para os ensaios metalográficos.

A amostra 08 (liga de zircônio com 27,83% de Ti) foi a pastilha mais homogênea, de composição química aproximadamente igual, em todos os pedaços analisados.

Existe um resultado diferente da composição química que foi especificada quantitativamente para cada amostra das pastilhas confeccionadas, Tabela 1.

Existe uma distinta microestrutura cristalina distribuída em uma fase específica para cada composição química das ligas confeccionadas a qual poderá ser modificada quando submetida à fusão.

Para cada pastilha que foi diferenciada por certa composição química existe um diferente valor correspondente da dureza.

O número de repetições da etapa de fusão não influenciou na propriedade de dureza.

No primeiro ciclo de medições do monitoramento do potencial de circuito aberto, após 0,5 horas de imersão, todas as amostras da série apresentaram comportamentos muito similares quanto à resistência à corrosão, mas, todos os respectivos potenciais de corrosão foram distintos.

Ao final do experimento do potencial de circuito aberto, as ligas de titânio A2 e A4 permaneceram com pequenas variações entre os valores das medições do potencial de corrosão

de um ciclo para outro que indica tendência à estabilidade (ΔE tende a zero) durante maior tempo (480 horas), isto é, maior tendência à formação de camada de passivação.
A liga de zircônio A08 (27,83% Ti) foi a de maior resistência à polarização (902 kΩ) entre todas da série Ti-Zr que foram confeccionadas. Então, foi a que apresentou o melhor desempenho quanto a resistência à corrosão.
As pastilhas (A 01, A 02, A 2F, A 4F, A 03, A 04, A 05 e A 06), classificadas pelas análises da composição química como ligas binárias de titânio, da série de ligas Ti-Zr estudadas neste trabalho, não apresentaram resistência à polarização e dureza maiores do que as de Ti-cp e de Zr-cp. Sendo assim, para as ligas de titânio A 01 e A 04 que se destacaram com os melhores resultados nos ensaios de resistência à corrosão, não devem ser aplicadas como biomateriais em substituição ao Ti-cp sem antes serem concluídos os resultados das pesquisas a serem sugeridas como futuros trabalhos, quanto aos testes "in vivo",.os quais, também devem ser seguidos de um estudo de viabilidade econômica quanto ao custo e benefício da aplicação destas ligas (A 01 e A 04) como biomateriais, principalmente, tendo em vista as considerações quanto a obtenção de zircônio como matéria-prima.
Contrários aos resultados obtidos referentes às ligas de titânio, encontram-se as ligas (A 07, A 08 e A 09) classificadas como ligas binárias de zircônio. Sendo que a amostra A 08 é a de maior valor de dureza (319 HV) e maior resistência à polarização (902 kΩ) entre todas da serie confeccionadas para este estudo e foi a que apresentou o melhor desempenho quanto à resistência à corrosão.
Portanto, é recomendado que a liga A 08 também seja incluída no estudo acima citado para a realização de testes "in vivo" e de viabilidade econômica da sua aplicação como biomateriais.
Pelo exposto acima (avaliações e conclusões referentes ao processo de fundição em máquina de fabricação nacional, propriedades das ligas da série Ti-Zr confeccionadas por fundição Plasma-*Skull*, somadas às apresentações e comentários da foto documentação, como parte integrante deste trabalho) foram considerados alcançados os objetivos planejados para esta tese.

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

As sugestões de futuros trabalhos estão relacionadas com a complementação da caracterização química, mecânica e biofuncional das ligas identificadas neste trabalho como A 01, A 04 e A 08. Para serem novamente obtidas, porém, por processo de fundição em fornos tradicionais montados pra fins de produção de biomateriais metálicos, tais como:

1. Preparação de corpos-de-prova para serem testadas as suas biocompatibilidades "*in vivo*";
2. Avaliações, antes e depois de submetidas aos testes "in vivo" do comportamento mecânico e de resistência à corrosão destas ligas somadas ao estudo de termo - análises e de difratometria de raios-x, para melhor compreensão das fases e microestruturas das diferentes ligas;
3. Avaliações, antes e depois de submetidas aos testes "*in vivo*" do comportamento das amostras quanto à tenacidade à fratura, a fim de ser estudado como uma possível trinca formada nestas amostras se comporta perante um esforço;
4. Estudo da redução de custos de produção das ligas A1, A4 e A8, avaliando, uma rota de fusão a partir de esponjas de titânio e zircônio;
5. Estudo das propriedades de fadiga de alto ciclo e de baixo ciclo e de resistência à corrosão simulando ambiente de fluido corpóreo;
6. Estudo de viabilidade econômica quanto ao custo e benefício da aplicação destas ligas A 1, A 04 e A 08 como biomateriais, principalmente, tendo em vista as considerações quanto à obtenção e à aplicação de zircônio como matéria-prima.

## Referências bibliográficas

1 GUASTALDI, A. C.; ACCIARI, H. A. **Estudo de corrosão em amálgamas dentários**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 1995. Relatório.
2 MURRAY, J. L. Ti-Zr (titanium-zirconium). **Binary alloy phase diagrams**. [S.l.: s.n.], 1987. p. 3502-3503.
3 MELLO, G. M. R. **Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos.** 113 f. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2004.
4 WILLIAMS, D. F. Consensus and definitions in biomaterials. In: DE PUTTER, C.; DE LANGE, K.; DE GROOT, K.; LEE, A. J. C. (Eds). **Advances in biomaterials**. Amsterdam: Elsevier Science, 1988. p. 11-16.
5 BLACK, J.; HASTINGS, G. W. **Handbook of biomaterials properties**. London: Chapman and Hall, 1998.
6 CRAIG, R. G.; LIMAVERDE, M. **Restorative dental materials**. 10th.ed. Michigan: Mosby-Year Book, 1997.
7 OKABE, T.; WATANABE, I.; WATANABE, E.; CAI, Z. Dental casting of commercial titanium alloys**. J. Dent. Res.**, v. 77, p. 165, 1998.
8 HALLEYDEMOULIN, I; CIOSMAK, D; LALLEMANT, M. Ti oxidation of TiZr alloys in air or oxygen environments .2. role of alloy composition in kinetic and morphological evolution from titanium to zirconium. **J. Chimie Phys. PCB**, v. 89, p. 799, 1992.
9 GREAVES, R. H.; WRIGHTON, H. B. **Metalografia microscópica práctica.** Espanha: Urmo, 1979.
10 PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise micro estrutural**. São Paulo: Hermus, 2005.
11 MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e micro análise**. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina. Laboratório de Caracterização Microestrutura e Análise de Imagens. 2006. 97 p. Apostila.
12 RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu controle. In: RAMANATHAN, L. V. **Aspectos eletroquímicos da corrosão**. São Paulo: Hemus, 1995. p. 33-74.
13 WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. (Acadêmica, 49).
14 GENTIL, V. Oxidação e corrosão em temperaturas elevadas. In: _____. Corrosão. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. p. 117-133.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, a minha família e aos amigos;
Aos que fazem o NUTEC, a CENTEC e a COELCE;
Aos Professores: Dr. Antônio Carlos Guastaldi, Dra. Maria Gorette Cavalcante, Dr. Marcus Aurélio Rabelo Lima Verde, Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Djalma Ribeiro da Silva, Dr. Walney Silva Araújo e Dr. Francisco Belmino Romero.