

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Ti-Mo: Caracterização E Estudo De Resistência À Corrosão Em Meio Fisiológico

Nilson T. C. Oliveira¹, Antonio C. Guastaldi²

Abstract

The Biomaterials Group have been develop Ti-Mo metallic alloys to be applied as biomaterials, from 6 to 20 Mo wt.%, using a arc melting furnace. Their chemical compositions and surfaces were analyzed by EDX, XRF, SEM, chemical mapping and showed that these alloys are homogeneous even in as cast conditions. The XRD analysis showed that the crystal structure of the alloys is sensitive to the Mo concentration; the α' phase is observed almost exclusively when the concentration of Mo added to the Ti reaches 6%. A significant retention of the β phase is observed for the alloy containing 10% Mo, while at higher Mo concentrations (15 and 20%), retention of phase β is only verified. These studies showed a significant retention of the β phase with the heat treatment. The electrochemical studies indicated that these treatments are not changing the corrosion resistance of the alloys. Analyses of the open-circuit potential in Ringer physiological solution indicated that all alloys present the same tendency to a spontaneous passivation, while cyclic voltammograms showed not pitting corrosion up to potentials of 8 V, indicating high corrosion resistance. These results suggest Ti-Mo alloys promissory to be applied as biomaterials.

Key words: Ti-Mo Alloys, Biocompatible alloys, Heat Treatment, Electrochemical studies.

Resumo

O Grupo de Biomateriais-UNESP vêm desenvolvendo ligas metálicas de Ti-Mo para serem aplicadas como biomateriais, com concentrações de Mo de 6 a 20 % m/m, obtidas por fusão em forno a arco voltaico em atmosfera de argônio. Essas ligas foram caracterizadas por XRF, EDS, mapeamento elementar, DRX e estudadas tanto no estado bruto de fusão como após tratamentos termomecânicos. Esses tratamentos consistiram em normalização a 1000oC por 10h em atmosfera de Argônio, laminação a quente em atmosfera ambiente e solubilização a 1000oC por 30 min em atmosfera de argônio, finalizando-se com resfriamento em água. A análise química, metalográfica e mapeamento de Mo comprovaram a homogeneidade das ligas e por DRX observa-se na estrutura bruta de fusão, predominantemente a fase alfa para 6% Mo, uma retenção de fase beta para 10% Mo (liga alfa+beta), e apenas a fase beta para 15% Mo. Após o tratamento termomecânico, constata-se retenção da fase beta em todas as ligas. Para os estudos de corrosão empregaram-se as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e potencial de circuito aberto em solução simulando o meio fisiológico, com a presença de íons cloreto. Estudos voltamétricos mostraram que estas ligas não apresentaram transpassivação, sem a presença de corrosão por pites, até 8,0V (ECS), mesmo em presença

1 - Doutor, Eletroquímico – Pós-Doutorado – Instituto de Química – UNESP – Araraquara

2 - Professor Adjunto – Grupo de Biomateriais - Instituto de Química – UNESP – Araraquara

dos íons Cl⁻, evidenciando resistência à corrosão em solução simulando o meio fisiológico. Os resultados sugerem que as ligas Ti-Mo são promissoras para uso em implantes ortopédicos, uma vez que a estabilidade eletroquímica é condição essencial para que ocorra a osseointegração.

Palavras-chave: Ligas Ti-Mo, ligas biocompatíveis, tratamentos termomecânicos, estudos eletroquímicos, biomateriais.

Introdução

Algumas ligas de Ti tornam-se materiais interessantes para pesquisas na área Biomédica, por apresentarem propriedades mecânicas apropriadas, resistência à corrosão, biocompatibilidade local e sistêmica [1-3].

Recentemente, grande interesse tem sido observado no desenvolvimento de uma nova geração de materiais biocompatíveis e resistentes ao desgaste e corrosão [1]. Pesquisas em muitos biomateriais são feitas focando ligas de Titânio do tipo β , porque algumas variáveis de processo podem ser melhor controladas visando a obtenção de propriedades mecânicas desejadas. Por exemplo, baixo módulo de elasticidade, aumento na resistência à corrosão e melhora na resposta com tecidos são obtidas mais facilmente quando comparadas com ligas do tipo $(\alpha+\beta)$ [4].

Muitos estudos verificaram que materiais com um baixo módulo de elasticidade podem simular melhor, por exemplo, um fêmur natural. As ligas a base de titânio possuem módulos de elasticidade baixos quando comparado com outros materiais, variando entre 75 e 120 GPa [1-3], porém ainda estão muito longe do valor do módulo de elasticidade do osso, variando entre 0,09 a 18,6 GPa [3].

Com isso, estão sendo desenvolvidas ligas de Ti do tipo β , apresentando baixo módulo de elasticidade e alta resistência, além de serem compostas de elementos não tóxicos tais como Nb, Ta, Zr, Mo, e Sn [1].

Considerando que existem poucos estudos sobre as ligas Ti-Mo e seu potencial para serem aplicadas como biomateriais, o objetivo deste trabalho foi obter ligas de Ti com diferentes concentrações de Mo, de 6 a 20 % (m/m), e realizar estudos de homogeneidade, estrutura e resistência à corrosão destas ligas em função em solução simulando o meio fisiológico, tanto para as ligas na estrutura bruta de fusão como após tratamento termomecânico.

Materiais e Métodos

As ligas utilizadas no presente trabalho foram preparadas por Dr. Nilson T.C. Oliveira dentro de um projeto de Pós-Doutorado, junto ao Grupo de Biomateriais da Unesp de Araraquara, por fusão a arco voltaico, em atmosfera de argônio a partir dos metais puros, no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, da faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP, seguindo um procedimento descrito na literatura [5, 6], e com as seguintes composições: Ti-6Mo, Ti-10Mo e Ti-15Mo (%m/m). Neste trabalho as ligas foram estudadas tanto na estrutura bruta de fusão como após tratamentos termomecânicos.

O tratamento termomecânico utilizado neste trabalho, esquematizado na Fig. 1, foi semelhante ao estudado e descrito por CARDOSO [7]. Após a obtenção das amostras em forno

a arco (Fig. 1a), as mesmas foram submetidas ao tratamento térmico de homogeneização química durante 10 horas à temperatura de 1.000°C e resfriadas ao forno (0,09 °C/s). Para este tratamento as amostras foram acondicionadas e lacradas em ampolas de quartzo, onde antes do fechamento das ampolas foi feito vácuo com posterior preenchimento de argônio até a pressão de 1 atm, Fig. 1b. Após esse tratamento, foram retiradas amostras das ligas para análises posteriores e os lingotes foram submetidos ao tratamento de laminação.

As ligas homogeneizadas foram deformadas a quente por laminação. Este procedimento consistiu em elevar a temperatura das amostras até 1.000°C em forno resistivo, seguido de redução da altura das amostras até 2,5 mm. Após cada passagem no laminador as amostras retornavam ao forno por 20 min. Este tratamento termomecânico se deu ao ar, Fig. 1c.

As amostras foram novamente embutidas em ampolas de quartzo e foram submetidas ao tratamento de solubilização, Fig. 1d. Este tratamento foi realizado à temperatura de 1.000°C, durante 30 min, visando aliviar as tensões geradas durante a laminação, além de elevar a temperatura da amostra até um campo onde somente a fase β estivesse presente. Após este período, as amostras foram resfriadas em água e polidas para total retirada da camada de óxidos, Fig. 1e.

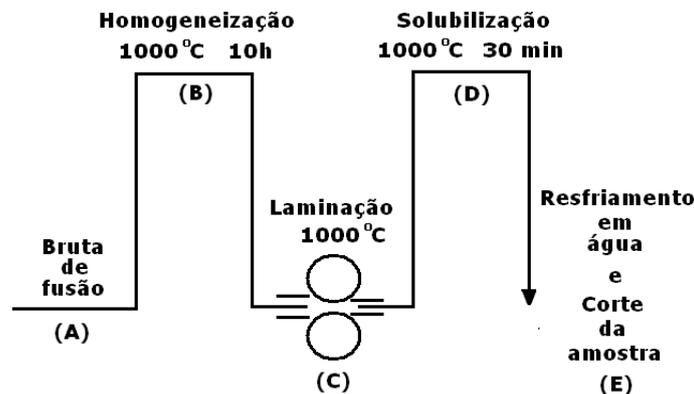


FIGURA 1: Esquema do tratamento termomecânico utilizado.

A composição, morfologia, estrutura e comportamento eletroquímico foram caracterizados por diferentes técnicas: Espectrometria de Energia Dispersiva; Fluorescência de raios X; Metalografia; Microscopia Eletrônica de Varredura; Mapeamento Elemental, Difractometria de raios X, Medidas de potencial de circuito aberto e voltametria cíclica.

Análise química

Amostras das ligas foram polidas com lixa de granulação 1500 e submetidas a análises de composição elemental por Espectrometria de Energia Dispersiva - EDS e Fluorescência de raios X - XRF. Os estudos por XRF foram realizados utilizando-se um espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX-800 RayNy), marca Shimadzu - Instituto de Química – UNESP/Araraquara.

Análise Metalográfica

Após o polimento das ligas até lixas com granulação 1500, as mesmas foram mergulhadas em solução específica (7,5 mL de HNO₃; 6,7 mL de HF; 37,5 mL de H₂O) por aproximadamente 20 segundos. Em seguida as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, mapeamento elementar e as análises de EDS utilizando-se um Microscópio LEO, modelo 440, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si(Li) com janela de Be, modelo 760 e resolução de 133eV espectroscópica por energia dispersiva – EDS do Instituto de Química – USP/São Carlos.

Difratometria de raios X - DRX

Para a identificação das fases presentes nas ligas Ti-Mo com estrutura bruta de fusão foi utilizado um difratômetro de raios X SIEMENS D5000, com varredura angular entre 20 e 80°, utilizando-se radiação de Cu (α_1) – Instituto de Química – UNESP/Araraquara.

Estudos eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional, com 0,44 cm² de área exposta ao eletrodo de trabalho, tendo como eletrodo de referência uma rede de platina e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência. A solução de trabalho foi a solução fisiológica de Ringer (NaCl 8.61 g/L, CaCl₂ 0.49 g/L, KCl 0.30 g/L), aerada naturalmente. Antes das análises, os eletrodos de trabalhos foram polidos com lixa de granulação 1500 e lavados com água destilada e deionizada (Milli-Q[®]).

a) Análise do potencial de circuito aberto

Medidas do potencial de circuito aberto, E_{oc} , para cada uma das ligas foram feitas imediatamente após o polimento das mesmas, em solução aquosa naturalmente aerada, sem agitação. Os valores de E_{oc} foram monitorados continuamente por uma hora.

b) Estudos por voltametria cíclica

Estudos por voltametria cíclica foram realizados imediatamente após o polimento das amostras. As varreduras de potencial foram feitas a 50 mV/s de -0,8 V para 8,0 V vs SCE usando um potentiostato/galvanostato Solartron 1287. Quando o potencial $E_F = 8,0$ V era atingido, fazia-se uma varredura inversa até voltar ao potencial inicial. Este procedimento era repetido até ser confirmada a reprodutibilidade das medidas.

Resultados e Discussões

Análise química

A composição real das ligas Ti-Mo foi obtida utilizando-se as técnicas de Espectrometria de Energia Dispersiva – EDS e Fluorescência de raios X – XRF. Os resultados obtidos por estas técnicas nas análises em diferentes pontos indicaram que a composição está próxima à nominal para todas as ligas (dentro do erro experimental), conforme mostrado na Tabela 1. A presença de ferro, principal contaminante encontrado para o Ti, também foi analisada e verificou-se que em todas as ligas foi encontrado Fe em pequenas quantidades, com valores menores do que o exigido pela norma ASTM F67-00 relativa utilização de Ti como biomaterial ($Fe < 0,30 \% \text{ m/m}$).

TABELA 1: Análise química das ligas Ti-Mo empregando-se EDS e XRF.

Liga	EDS	XRF
Composição nominal	Mo (m/m %)	Mo (m/m %)
Ti-6Mo	6,5	6,3
Ti-10Mo	9,7	10,1
Ti-15Mo	13,1	14,6

Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento Elementar

Para se verificar como era a distribuição do molibdênio nas ligas, foram feitos estudos por MEV e Mapeamento Elementar nas mesmas amostras, após ataque pela solução ácida. Para uma melhor visualização da distribuição do molibdênio sobre as ligas, as micrografias foram sobrepostas com o mapeamento deste elemento. Na Fig. 2, são apresentadas estas sobreposições, pode-se verificar que há uma distribuição uniforme de Mo, sem segregações em regiões preferenciais. Estes resultados confirmam a homogeneidade das ligas obtidas e estudadas neste trabalho.

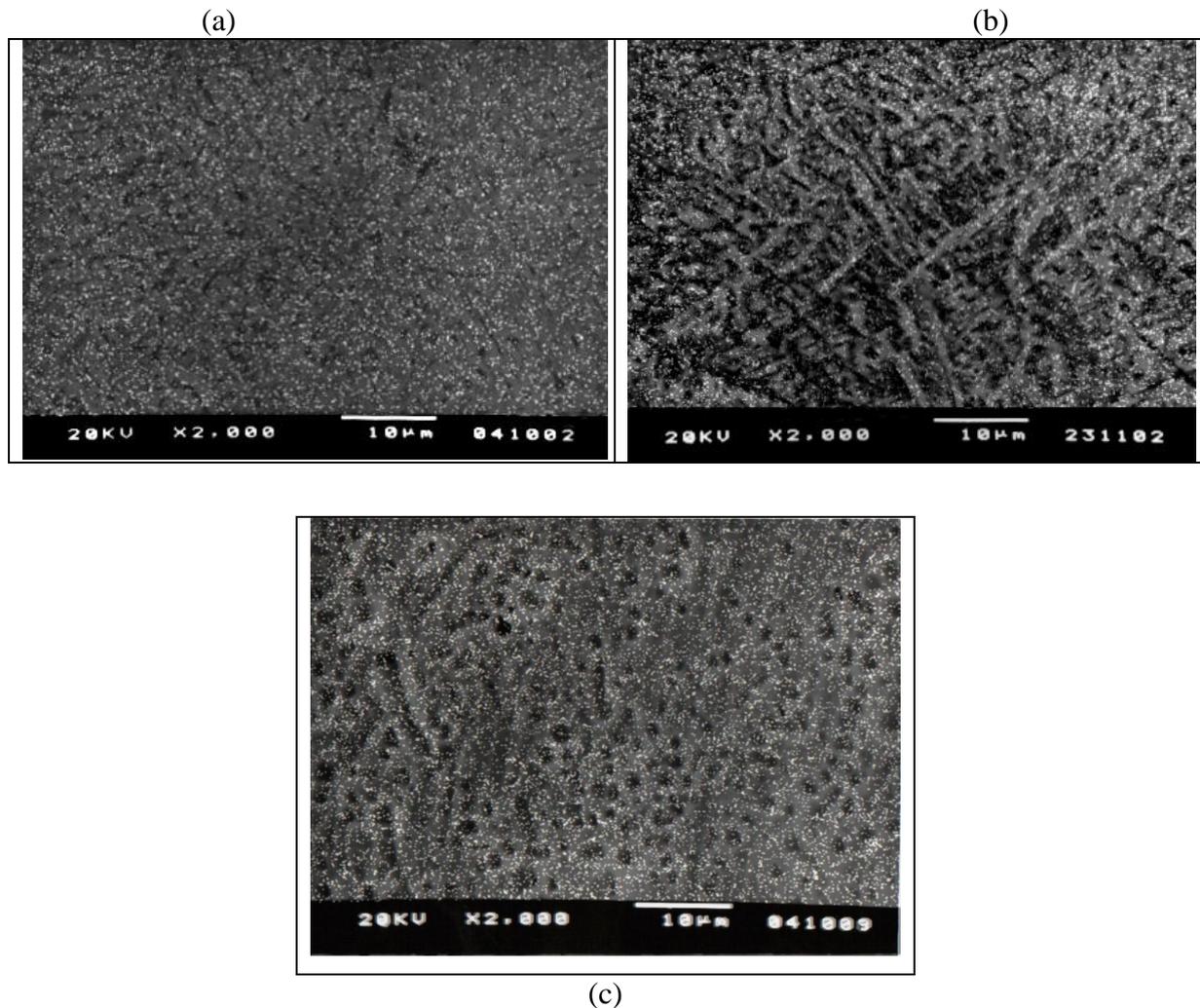


FIGURA 2: Sobreposição da micrografia das ligas (a) Ti-6Mo, (b) Ti-10Mo e (c) Ti-15Mo no estado bruto de fusão, e mapeamento elementar realizado nas mesmas condições para o Mo (2000x).

Caracterização das ligas por difração de raios X - DRX

Para as ligas sem tratamento termomecânico, verificou-se que a estrutura cristalina das ligas binárias Ti-Mo é sensível à porcentagem de molibdênio (Fig. 3). Observa-se predominantemente a fase alfa para 6% Mo, uma retenção de fase beta para 10% Mo (liga alfa+beta), e apenas a fase beta para 15% Mo [5].

Estes resultados estão coerentes com os apresentados por Ho *et al.* [8], onde os autores verificaram que a estrutura do Ti cp. consiste totalmente em uma fase hexagonal α' e quando a concentração de Mo adicionado ao Ti atinge 6% uma fase ortorrômbica α'' é observada nas ligas com estrutura bruta de fusão. Aumentando-se um pouco mais a quantidade de Mo (~ 8,0 %) tem-se quase que totalmente a fase α'' . Por fim, quando a quantidade de Mo está acima de 9 % é verificada a retenção de uma significativa quantidade

da fase β e em concentrações maiores de 10 % de Mo, apenas a fase β retida é verificada no espectro de raios X.

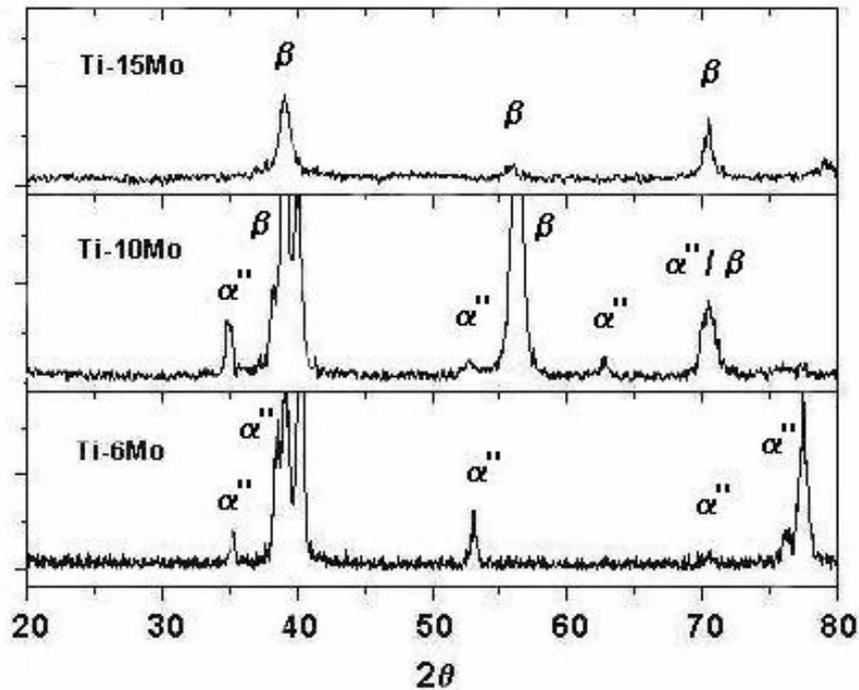


FIGURA 3: DRX obtidos para as ligas Ti-Mo na estrutura bruta de fusão.

As análises por DRX após as diferentes etapas do tratamento termomecânico, mostram retenção da fase β na liga Ti-6Mo, Fig. 4a, mas esta liga ainda continua apresentando quantidade significativa da fase α'' , mesmo com o tratamento de solubilização sendo realizado na região da fase β . Já para a liga Ti-10Mo nota-se que apenas uma pequena quantidade da fase α'' continua presente após a solubilização, enquanto que somente a fase β é verificada para as ligas Ti-15Mo (Fig. 4b) em todas as diferentes etapas.

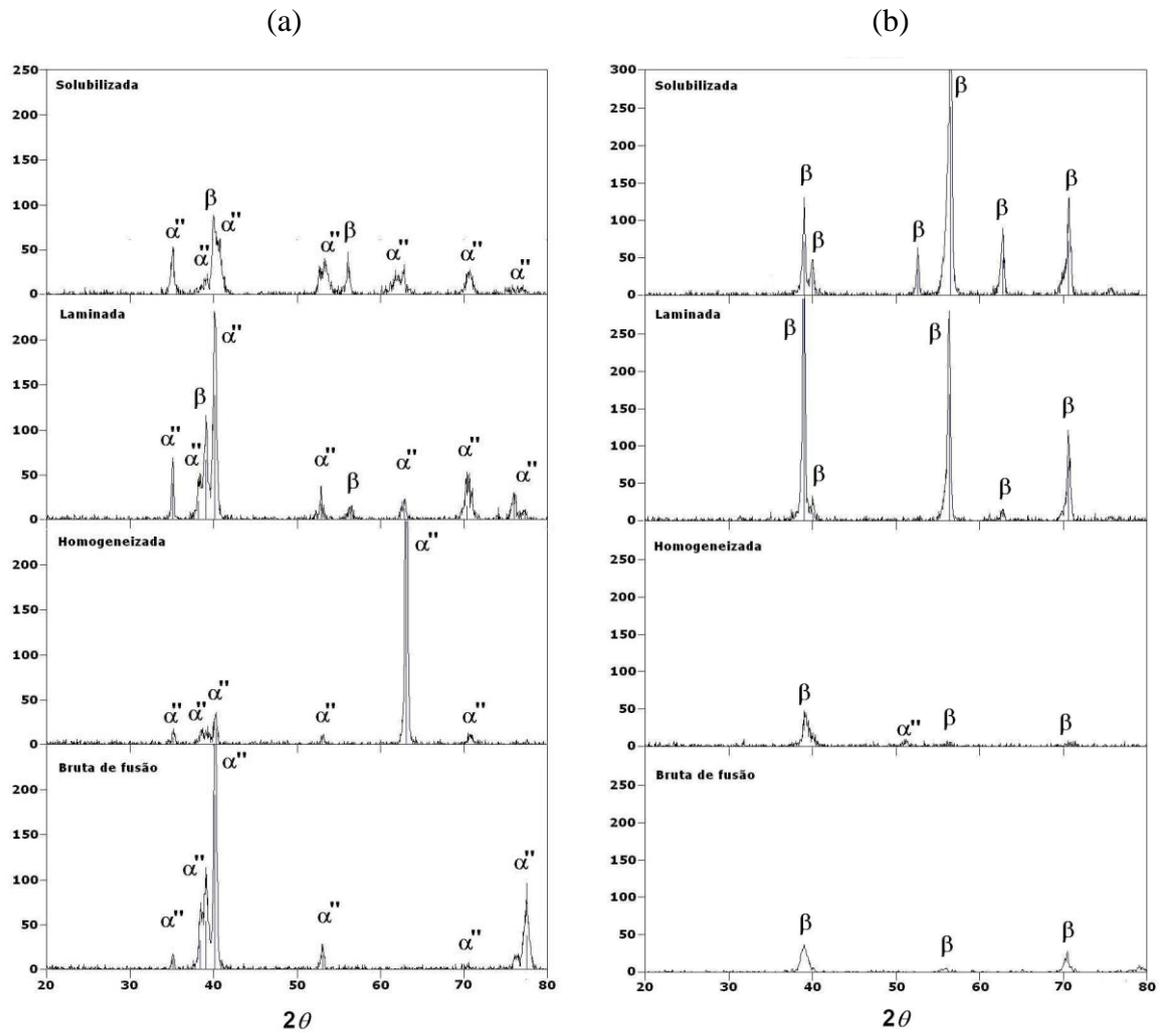


FIGURA 4: DRX para a liga (a) Ti-6Mo e (b) Ti-15Mo com diferentes tratamentos termomecânicos.

Estudos eletroquímicos

Como a liga Ti-15Mo apresentou os melhores resultados nos estudos por DRX, as análises apresentadas a seguir foram realizadas apenas sobre esta liga.

A variação do potencial de circuito aberto com o tempo durante 1 h de imersão na solução de Ringer, Fig. 5a, não apresentou mudança significativa com o tratamento térmico. Tanto a liga bruta de fusão como as tratadas termicamente apresentaram passivação espontânea em ambas as soluções com valores de potencial de circuito aberto próximos, dentro do erro experimental.

Os perfis voltamétricos i vs E das ligas com e sem tratamento térmico nas mesmas soluções citadas acima são semelhantes, Fig. 5b, apresentando comportamento dos metais válvula puros [5, 6, 9], sem a ocorrência de corrosão por pites, indicando que as diferentes etapas do tratamento termomecânico não afetaram a resistência à corrosão destas ligas em solução simulando o meio fisiológico.

Em todos os casos, a densidade de corrente passiva, i_{pas} , apresentou a mesma ordem de magnitude, indicando que as propriedades de resistência à corrosão dos filmes de óxidos anódicos formados sob a liga com Ti-15Mo não mudam significativamente com o tratamento térmico.

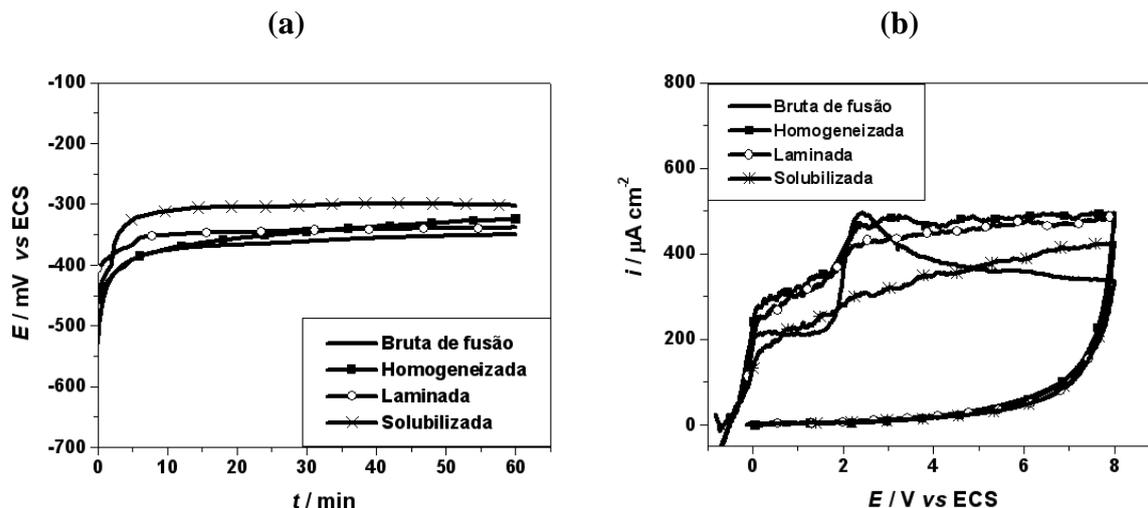


FIGURA 5: (a) Variação do potencial de circuito aberto e (b) Voltametrias cíclicas ($v = 50\text{mV/s}$), para a liga Ti-15Mo com diferentes tratamentos térmicos na solução de Ringer.

Conclusões

No presente trabalho foram fundidas ligas Ti-Mo, com diferentes concentrações, empregando-se o método de forno a arco voltaico.

As análises de composição química (XRF, EDS) e mapeamento elementar mostraram que a composição real das ligas é próxima da nominal. Estudos metalográficos indicaram que as fusões foram eficientes, com homogeneidade das ligas no estado bruto de fusão.

Os resultados das análises por DRX mostraram que a estrutura cristalina das ligas Ti-Mo no estado bruto de fusão é sensível à concentração de molibdênio, com a presença predominante da fase alfa para 6% Mo, uma retenção de fase beta para 10% Mo (liga alfa+beta), e apenas a fase beta para 15% Mo. Após tratamento termomecânico a liga Ti-6Mo apresentou retenção da fase β , mas ainda com quantidade significativa da fase α' . Para a liga Ti-10Mo notou-se que apenas uma pequena quantidade da fase α' continua presente após a solubilização; e para a liga Ti-15Mo em todas as etapas do tratamento foi encontrado somente a fase β .

Os estudos eletroquímicos indicaram que as propriedades de resistência à corrosão dos filmes de óxidos anódicos formados sob a liga com Ti-15Mo não mudam significativamente com o tratamento térmico. Tanto a liga bruta de fusão como as tratadas termomecanicamente apresentaram passivação espontânea em ambas as soluções com valores de potencial de

circuito aberto próximos, dentro do erro experimental. O perfil voltamétrico das ligas com e sem tratamento termomecânico são semelhantes, apresentando comportamento típico dos metais válvula puros, sem a ocorrência de corrosão por pites.

Estes resultados sugerem que e as ligas Ti-Mo são promissoras para ser aplicadas em implantes ortopédicos

Referências Bibliográficas

- [1] Niinomi M., Kuroda D., Fukunaga K., Morinaga M., Kato Y., Yashiro T. & Suzuki A. (1999), “Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys”, *Mat. Sci. Eng.*, A263, 193-199.
- [2] Okazaki Y., RAO S., Tateishi T. & Ito Y. (1998), “Cytocompatibility of various metals and desenvolvimento de new titanium alloys for medical implants”, *Mat. Sci. Eng.*, A243, 250-256.
- [3] Guastaldi, A.C. (2003), “Engenharia de superfície do titânio para aplicações biomédicas”, *Metalurgia & Materiais*, 59(Jul):442-444.
- [4] Kuroda D, Niinomi M, Masahiko M, Kato Y, Yashiro T. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implants materials. *J Biomed Mat Res* 1995;29:943-950.
- [5] OLIVEIRA N.T.C., ALEIXO G., CARAM R., GUASTALDI A.C., Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys applied as biomaterials. **J. Mat. Sci. Eng.**A, n. 452-453, p 727-731, 2007.
- [6] OLIVEIRA N.T.C., BIAGGIO S.R., PIAZZA S., SUNSERI C. & DI QUARTO F., Photo-electrochemical investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys, **Electrochim. Acta**, v. 49, n.26, p. 4563–4576, 2004.
- [7] CARDOSO F. F. “Análise de Parâmetros de Influência na Microestrutura e Propriedades de Ligas Ti-Mo-Zr Aplicadas em Próteses Ortopédicas”. Campinas - SP, FEM - Unicamp, 2007. Dissertação, 88 p.
- [8] HO W.F., JU C.P., CHERN LIN J.H., Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, n. 20, p. 2115-2122, 1999.
- [9] OLIVEIRA N.T.C., GUASTALDI A.C. Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys applied as biomaterial. **Corr. Sci.**, 2008; *in press*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.09.009>

Agradecimentos

Os autores agradecem à **FAPESP** pela bolsa (Processo no. 04/11751-8) e auxílios concedidos (processo no. 2005/04050-6), ao **CNPq** e a **PROPE-UNESP**.

