

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Estudo eletroquímico dos filmes formados sobre titânio em diferentes condições de anodização

Dimas L. Torres^a, Eduardo N. Codaro^b, Heloisa A. Acciari^c

Abstract

Different types of physical and chemical treatments of titanium surface have been proposed in order to promote the biological performance of implants by making the surface bioactive. Many metals when exposed to atmosphere undergo an oxidation process which leads to a thin oxide layer formation on its surface. These reaction products can protect the metal from further corrosion. The electrochemical process of metals anodization permits to obtain a relatively thin oxide layer and denser than that naturally formed in atmosphere. In titanium case, this layer has been used to promote apatites nucleation and therefore osseointegration. This study aimed to investigate effect of different anodization conditions of commercially pure titanium in morphology of films formed and evaluate their corrosion resistance in simulated physiological environment (0.9% NaCl). In analysis of profiles obtained by cyclic polarization it has been found that the observed changes in passivity limits may be related to changes in the films uniformity and thickness.

Keywords: titanium anodizing, biomedic implants, cyclic polarization, corrosion.

Resumo

Diferentes tipos de tratamentos físicos e químicos da superfície do titânio têm sido propostos com a finalidade de promover o desempenho biológico dos implantes por tornar a superfície bioativa. Muitos metais quando expostos à atmosfera sofrem um processo de oxidação que conduz à formação de uma fina camada de óxidos sobre a sua superfície. Estes produtos da reação podem proteger o metal de posterior corrosão. O processo eletroquímico de anodização de metais permite a obtenção de uma camada de óxidos relativamente fina e mais densa que aquela formada naturalmente na atmosfera. No caso do titânio, esta camada tem sido utilizada para favorecer a nucleação de apatitas e, por conseguinte, a osteointegração. Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito de diferentes condições de anodização do titânio comercialmente puro (Ti c.p.) na morfologia dos filmes formados e avaliar a resistência à corrosão destes em meio fisiológico simulado (NaCl 0,9%). Na análise dos perfis obtidos por polarização cíclica, verificou-se que as mudanças observadas nos limites de passividade podem estar relacionadas com alterações na morfologia e espessura dos filmes.

Palavras-chave: anodização do titânio, implantes biomédicos, polarização cíclica, corrosão.

^a Engenheiro Químico – Mestrando – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá / UNESP

^b Doutor em Ciências Químicas – Professor Adjunto – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá / UNESP

^c Doutora em Química, Professora Assistente Doutora – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá / UNESP

Introdução

Dentre os vários métodos para melhorar as propriedades interfaciais e aumentar o tempo de vida dos implantes, a anodização tem atraído grande atenção dos pesquisadores, devido à sua simplicidade e facilidade para manipular os parâmetros experimentais na obtenção de filmes microporosos ou nanoporosos (1, 2).

A anodização é uma técnica de modificação de superfície fundamentada na oxidação do metal para formar filmes uniformes e relativamente espessos à temperatura ambiente. Esta técnica também pode ser utilizada para incorporar elementos químicos do eletrólito com o objetivo de melhorar as propriedades protetoras do metal (3).

Muitos metais quando expostos à atmosfera sofrem um processo de oxidação que conduz à formação de uma camada muito fina sobre a sua superfície, constituída principalmente de óxidos, provenientes da reação do próprio metal com espécies gasosas ou aquosas presentes no ar. Estes produtos da reação podem proteger a superfície de posterior corrosão (4). O processo eletroquímico de anodização de metais permite a obtenção de uma camada de óxidos relativamente fina e mais densa que aquela formada naturalmente na atmosfera. No caso do titânio, esta camada tem sido utilizada para favorecer a nucleação de apatitas e, por conseguinte, a osteointegração (5).

Os parâmetros que mais afetam as características do óxido formado por anodização são as mudanças no eletrólito (concentração, pH e temperatura da solução) e diferença de potencial elétrico imposta entre o cátodo e o ânodo, além da densidade de corrente aplicada. Assim, o óxido formado poderá apresentar características variadas, com respeito à espessura, cor, compacidade, cristalinidade, homogeneidade e propriedades condutoras, como uma função da variação nos parâmetros do processo (1, 4).

Neste trabalho são propostos estudos eletroquímicos e de análise de superfícies para avaliar a influência da concentração do eletrólito e o tempo de anodização, na morfologia e resistência à corrosão do filme de óxidos formados pela anodização do titânio em meio de H_3PO_4 .

Metodologia

Chapas retangulares de titânio comercialmente puro, de dimensões 30 mm × 70 mm e espessura de 0,1 mm, foram utilizadas como ânodo em uma célula eletrolítica de dois eletrodos. Os filmes foram obtidos por anodização aplicando-se uma corrente de aproximadamente 10 mA/cm² por 34 min, em duas concentrações de H_3PO_4 (0,25 e 2,5) mol/L. As amostras utilizadas para a anodização foram preparadas por meio de polimento mecânico, iniciando-o com lixas de carvão de silício (SiC) de diferentes granulações (80, 200, 400, 600, 1200 e 1500 *mesh*), finalizando-o com pasta de diamante (partículas de 3 µm). A limpeza das amostras foi feita em banho de ultrassom, por 10 min em etanol e mais 10 min em água destilada.

Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (SEM) para a caracterização morfológica dos filmes, a fim de verificar a presença de porosidade, bem como a uniformidade dos mesmos no recobrimento dos substratos de titânio.

Foram obtidas curvas de potencial em circuito aberto (OCP) com o tempo e de polarização cíclica (CP). As medidas de polarização anódica foram registradas a uma velocidade de varredura de 1,0 mV/s, partindo-se de OCP alcançado no estado estacionário (após 4 h de imersão) para avaliar os limites de passividade das superfícies de titânio modificadas por anodização. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em NaCl 0,9%, por conter uma concentração de íons cloreto similar àquela encontrada no plasma sanguíneo. Para cada tipo de ensaio, foram realizadas duas replicatas de medidas. Foi utilizada uma célula convencional, tipo *'flat cell'*, com três eletrodos, sendo que cada chapa de titânio anodizado constituiu o eletrodo de trabalho. Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma rede de platina e, como referência, o eletrodo Ag|AgCl|KCl_{sat.}, conectado à solução através de um capilar de Luggin.

Resultados e discussão

Devido à dificuldade de se evidenciar a presença do filme de óxidos utilizando-se SEM com uma magnificação relativamente baixa (1000x), também foi realizada a anodização por 7 h, a fim de se produzir filmes mais espessos, da ordem de 1 µm a 10 µm. Na Figura 1 são mostradas as imagens obtidas por SEM da superfície do titânio polido, Figura 1(a), e anodizado, Figura 1(b). Verificou-se que a não-uniformidade do filme anódico formado sobre o substrato de titânio ainda pode ser notada mesmo após um longo período de anodização, utilizando o eletrólito mais concentrado.

Analisando-se as curvas de OCP para as três diferentes condições avaliadas, Figura 2, verificou-se um comportamento ascendente do potencial logo nos primeiros minutos de imersão até a estabilização do mesmo, típico de sistemas passiváveis, indicando crescimento e relativa estabilidade do filme no meio de cloreto. Variações de até $\cong 0,10$ V entre duas replicatas de uma mesma medida podem ser devidas à não uniformidade do mesmo sobre o substrato ou à heterogeneidade na sua composição, uma vez que estes filmes anódicos são frequentemente representados por uma mistura de óxidos de titânio de diferentes estequiometrias.

Por meio da análise dos perfis potenciodinâmicos utilizando-se CP, com aplicação de uma ampla faixa de potencial, é possível obter alguns parâmetros com informação quantitativa para avaliar o tipo de processo corrosivo. Valores de E_{pp} (potencial de passivação primária) e de E_{rp} (potencial de repassivação) foram muito similares, comparando-se as três condições experimentais investigadas. Entretanto, os valores de E_b (potencial de rompimento de filme) foram os mais afetados pelas mudanças nas condições de anodização, como pode ser observado de acordo com a Figura 2. Este resultado também está refletido na mudança de histerese das curvas obtidas. Para a chapa de titânio anodizada utilizando-se o eletrólito mais diluído (H_3PO_4 0,25 mol/L), a varredura reversa da curva de polarização iniciou-se a valores de corrente menores que aqueles registrados durante a varredura direta. Isto foi evidenciado até aproximadamente 2,0 V, quando uma inversão na histerese marcou o início de um processo de dissolução, o que não ocorreu nas demais condições experimentais.

A histerese negativa foi claramente evidente nas curvas de polarização cíclica das chapas anodizadas utilizando-se o eletrólito mais concentrado (H_3PO_4 2,5 mol/L), Figura 2(b, c), e as diferenças entre os valores de corrente das varreduras direta e reversa foram significativamente maiores, quando comparadas com a condição anteriormente descrita,

Figura 2(a). Esta região da curva também foi afetada pelo tempo de anodização, o que pode ser observado de acordo com a Figura 2(b, c), quando são comparados os perfis potenciodinâmicos dos filmes obtidos a uma mesma concentração de eletrólito (H_3PO_4 2,5 mol/L), porém em diferentes tempos de anodização (34 min e 7 h).

Estes resultados podem ser explicados pela diminuição da condutividade do filme, decorrente do aumento da espessura dos mesmos, quando foi utilizado um eletrólito mais concentrado, ou um tempo de anodização maior.

Conclusões

Valores de OCP alcançados no estado estacionário encontram-se dentro de uma faixa comum para as três condições avaliadas, indicando que as mudanças nos parâmetros da anodização não alteram significativamente a estabilidade do filme no meio considerado.

Diferenças nos perfis potenciodinâmicos podem estar relacionadas com o aumento na espessura dos filmes. Os potenciais de corrosão, passivação primária e repassivação não são alterados com as mudanças nas condições de anodização.

Referências bibliográficas

- (1) KIM, S. E.; LIM, J. H.; LEE, S. C.; NAM, S.; KANG, H.; CHOI, J. Anodically nanostructured titanium oxides for implant applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 14, p. 4846-4851, May 2008.
- (2) YU, X.; LI, Y.; WLODARSKI, W.; KANDASAMY, S.; KALANTAR-ZADEH, K. Fabrication of nanostructured TiO_2 by anodization: a comparison between electrolytes and substrates. **Sensors and Actuators B**, v. 130, n. 1, p. 25-31, Mar. 2008.
- (3) NARAYANAN, R.; SESHADRI, S. K. Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V – Structural and corrosion aspects. **Corrosion Science**, Oxford, v. 49, n. 2, p. 542-558, Feb. 2007.
- (4) DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. **Corrosion Science**, Oxford, v. 49, n. 2, p. 939-948, Feb. 2007.
- (5) ADAMEK, G.; JAKUBOWICZ, J. Mechanoelectrochemical synthesis and properties of porous nano-Ti-6Al-4V alloy with hydroxyapatite layer for biomedical applications. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 5, p. 653-656, May 2010.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FUNDUNESP e à PROPe-UNESP pelo auxílio financeiro.

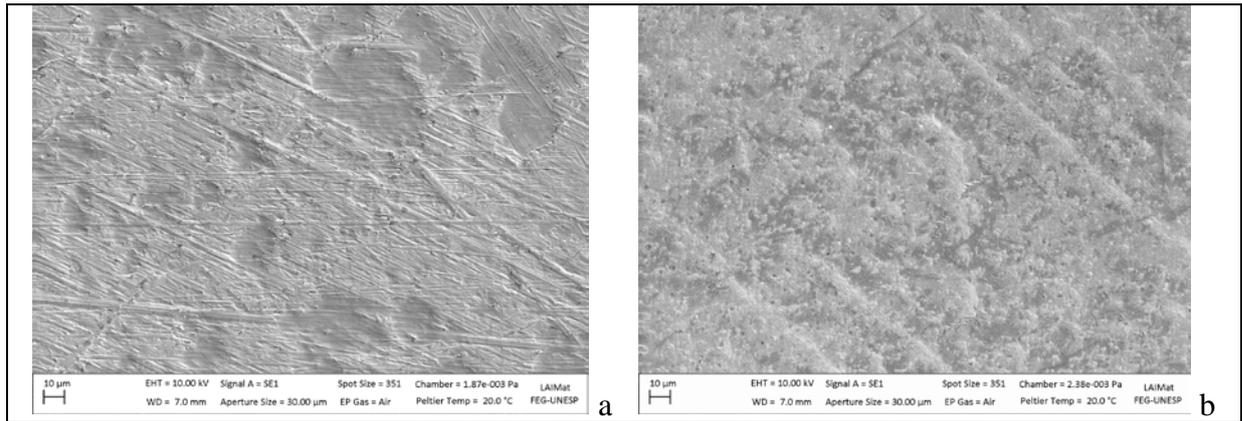


Figura 1 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de Ti c.p.: a) polido e b) após 7 h de anodização em H_3PO_4 2,5 mol/L.

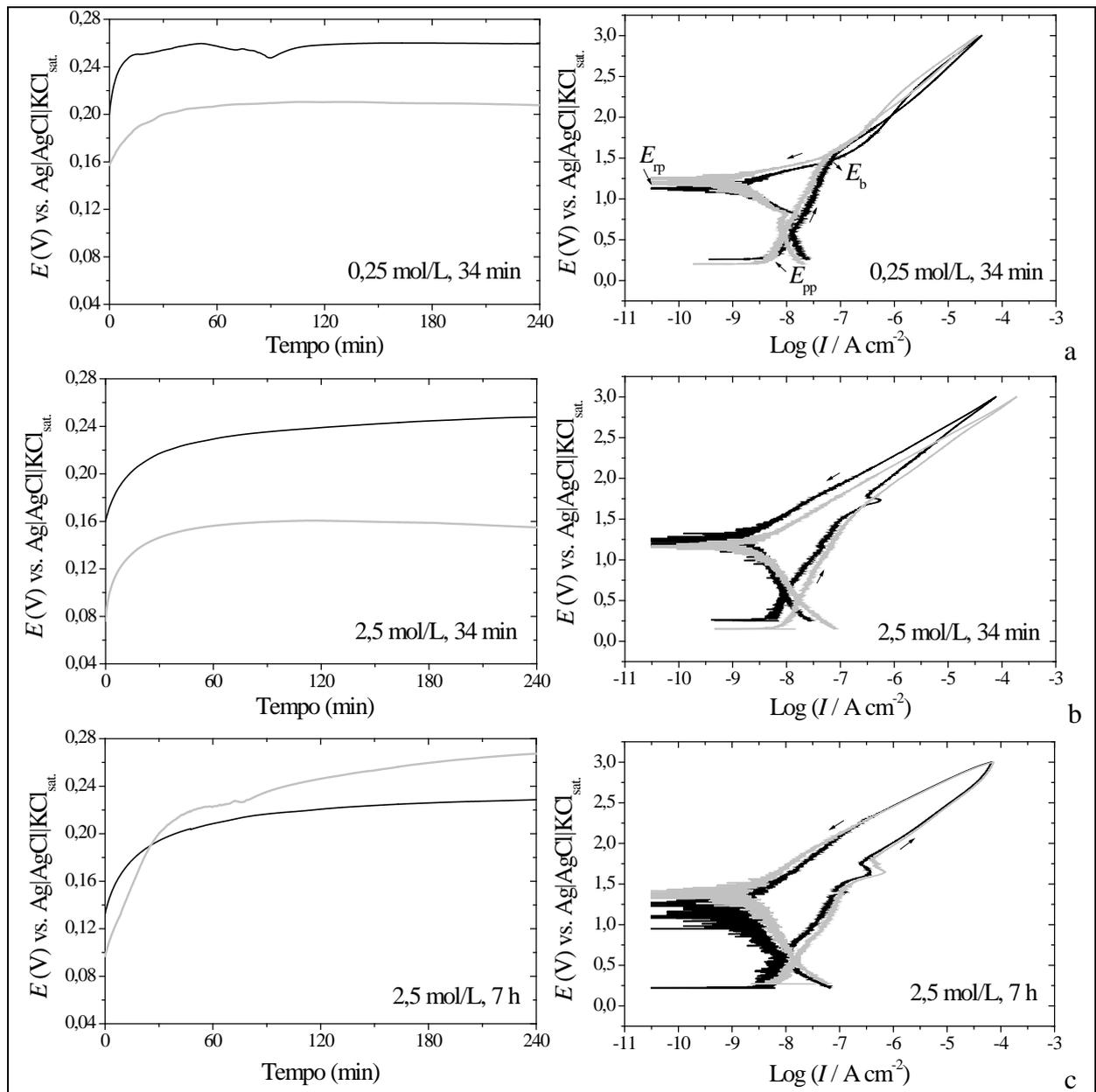


Figura 2 – Curvas de potencial em circuito aberto e curvas de polarização cíclica (1 mV/s) obtidas em NaCl 0,9% para titânio anodizado em diferentes condições experimentais: a) H₃PO₄ 0,25 mol/L, 34 min; b) H₃PO₄ 2,5 mol/L, 34 min; c) H₃PO₄ 2,5 mol/L, 7 h.