



CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA, ELETROQUÍMICA E TRIBO-ELETROQUÍMICA DA LIGA DE TITÂNIO Ti6Al4V NITRETADA EM SOLUÇÃO DE PBS¹

Sílvia Tamborim²

Táise Manhobosco³

Iduvirges Lourdes Müller⁴

Resumo

Biomateriais, como a liga de titânio Ti6Al4V, são introduzidos no corpo humano e expostos a ação química/eletroquímica e mecânica simultaneamente, isto é, expostos à tribocorrosão. Neste sentido considerando a importância comercial da liga Ti6Al4V com e sem camada superficial nitretada foi avaliado o comportamento tribológico e eletroquímico destes materiais em solução que simula o fluido humano. As amostras foram nitretadas a plasma pela empresa PLATEG (Siegen - Alemanha). Segundo informado, a pressão na câmara foi de 300 Pa, durante 10 horas com tensão elétrica pulsada. A temperatura de tratamento foi de 1.073 K, abaixo da temperatura de transição de fase α - β para a liga (1228 K). A atmosfera gasosa para o processo era composta de: 10% Ar, 50% H₂ e 40% N₂. O processo de degradação destes materiais foi avaliado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), curvas de polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e testes de tribocorrosão. Foi constatado que o óxido de titânio na superfície da liga oferece boa proteção a corrosão para a liga de Ti6Al4V o qual aumenta o tempo de vida do material devido ao crescimento de um filme de óxido compacto. A liga também apresenta tendência a repassar quando o óxido é danificado, o que é bastante interessante sob o ponto de vista da aplicação biomédica. Após o processo de nitretação foi possível observar um relevante aumento da dureza do material, além de maior resistência à tribocorrosão.

Palavras-chave: Ti6Al4V; Nitretação; Tribocorrosão; Impedância eletroquímica.

TRIBOLOGICAL, ELECTROCHEMICAL AND TRIBO-ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF BARE AND TRITRIDED Ti6Al4V IN PBS SOLUTION

Abstract

Biomaterials, such as Ti6Al4V titanium alloy, are introduced in human body and exposed to chemical/electrochemical and mechanical action simultaneous, that is., tribocorrosion. Considering the commercial relevancy of these alloys with and without superficial nitride layer it, the tribological and electrochemical behavior in simulated body fluid was evaluated. The samples were nitride by PLATEG company (Siegen - Alemanha). The pressure in the chamber was up to 300 Pa, during 10 hours with electric tension pulsed. The treatment temperature was to 1073 K under transition temperature from α - β phase for this alloy (1228 K). The vapour atmosphere for the process was composed of : 10% Ar, 50% H₂ e 40% N₂. These materials were evaluated by scanning electron microscope analysis (SEM), polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and tribocorrosion tests. It was observed that titanium oxide on the surface alloy promotes a good protection against corrosion for bare alloy due the growing of a compact oxide layer. The alloy shows a tendency to repassivate when the oxide is damaged, which is interesting to biomedical applications. After the nitrided process, it was observed a significantly increase of hardness of these materials, moreover the major tribocorrosion resistance.

Key words: Ti6Al4V; Nitrided; Tribocorrosion; Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

¹ *Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

² *Doutora em Ciência dos Materiais, UFRGS*

³ *Professora Doutora em Metalurgia, UFOP*

⁴ *Professora Doutora em Metalurgia, UFRGS*



1 INTRODUÇÃO

O titânio apresenta uma favorável combinação de elevada resistência mecânica e térmica, baixa massa específica, alta resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. A biocompatibilidade do Titânio é devida à sua estabilidade química no organismo, ocasionada pela presença de um filme fino e impermeável de óxido de titânio sobre a superfície do metal, que lhe confere boa resistência à corrosão. A utilização deste metal para dispositivos e implantes médicos é bastante recomendada devido às suas propriedades superiores, se comparadas às dos aços inoxidáveis, porém a principal contrapartida é o alto custo.

Apesar da apreciável resistência à corrosão, biocompatibilidade e hemocompatibilidade, a resistência ao desgaste do titânio e suas ligas ainda deixa a desejar. A fim de melhorar esta propriedade mecânica, tratamentos termoquímicos de endurecimento superficial podem ser realizados. Dentre estes, para o titânio e suas ligas pode-se citar os processos de oxidação, carburização e nitretação.

Existem diferentes tipos de nitretação que se baseiam em métodos físicos ou químicos. Na nitretação gasosa e líquida utiliza-se o método químico, enquanto que na nitretação a plasma, o método é físico. Neste último processo, faz-se uso da tecnologia de descarga incandescente para a introdução de nitrogênio (N) na superfície da amostra. Uma diferença de potencial é empregada para ionizar o gás e gerar a descarga incandescente, que é o plasma

Através deste plasma, íons de nitrogênio são acelerados e bombardeiam a superfície da amostra provocando a adsorção do N, difusão do mesmo em direção ao núcleo e formação de uma camada de compostos.

Zhecheva et al.⁽¹⁾ propuseram um modelo físico simplificado para a formação e crescimento de camadas nitretadas em Ti, baseado nas regras de reações de difusão para temperaturas abaixo da temperatura de transição β . Segundo o modelo, o N adsorvido na superfície difunde para dentro do Ti, formando uma solução intersticial na fase α -Ti (hcp) que recebe o nome de zona de difusão. Este processo continua enquanto a matriz consegue dissolver átomos de nitrogênio. Quando o limite de solubilidade é ultrapassado, ocorre a formação de uma nova fase, a fase Ti_2N .

Seguindo a mesma regra, quando a concentração de nitrogênio na interface metal/gás tornar-se maior que a aceitável pelo nitreto Ti_2N , ocorre outra transformação de fase na superfície e o Ti_2N transforma-se em TiN . A camada de compostos é formada pelos nitretos de titânio (Ti_2N e TiN).

Este tipo de tratamento termoquímico assistido por plasma possui muitas vantagens como o controle da formação das fases e da profundidade da camada nitretada, requer curtos períodos de nitretação e evita a oxidação superficial. No caso de Ti e suas ligas, diferentes experimentos têm sido realizados a baixas temperaturas (400°C a 950°C) por períodos de tempo que variam de 15 minutos a 32 horas.⁽¹⁻⁴⁾

Geralmente estes materiais de implantes biomédicos são passíveis de sofrer tribocorrosão, que pode ser definida basicamente como a deterioração ou transformação de material resultante da simultânea ação de desgaste e corrosão. Nestes sistemas, o desgaste pode resultar tanto do fluxo dos líquidos (cavitação), impacto de partículas (erosão), como do contato entre dois corpos sólidos em desgaste (fretagem e deslizamento). A corrosão é devido à presença de gases oxidantes ou de solução aquosa corrosiva.

A pesquisa em tribocorrosão é bastante intensa no campo dos materiais aplicados em implantes como titânio e suas ligas,⁽⁵⁻¹³⁾ Ti e ligas com tratamento superficial.^(2,5)

Neste trabalho procurou-se aliar ao estudo de tribocorrosão o comportamento eletroquímico destes materiais através de curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparação das Amostras

Neste trabalho foi utilizado como substrato a liga Ti6Al4V (Gr. V– ASTM F136) com composição especificada na Tabela 1. Amostras cilíndricas da liga, com diâmetro de 38 mm e altura de 17 mm, foram obtidas a partir de um tarugo do material.

Tabela 1. Composição da barra de Ti6Al4V conforme fornecedor (Gustoc - Alemanha)

ELEMENTO COMPOSIÇÃO	(%) p/p
N	0,004
C	0,004
H	0,0022
Fe	0,04
O	0,117
Al	5,97
V	4,03
Ti	Balanço

A preparação superficial foi realizada em uma politriz Motopol 12 (Buehler Metaserv) As amostras foram lixadas com lixas de SiC, granulometrias de 320, 500 e 800. Posteriormente, realizou-se o polimento em suspensão oleosa de diamante 16 μm seguido de sílica coloidal. Após o processo, as amostras foram desengraxadas em acetona, metanol, para a remoção da acetona, e água destilada, para remoção do metanol.

Parte das amostras preparadas no processo anterior foram nitretadas a plasma pela empresa PLATEG (Siegen - Alemanha). Segundo informado, a pressão na câmara foi de 300 Pa, durante 10 horas com tensão elétrica pulsada. A temperatura de tratamento foi de 1.073 K, abaixo da temperatura de transição de fase a-b para a liga (1228 K). A atmosfera gasosa para o processo era composta de: 10% Ar, 50% H₂ e 40% N₂.

2.2 Preparação dos Ensaio Eletroquímicos

A preparação da célula eletroquímica contendo a amostra (Ti6Al4V), o contra-eletródo de platina (CE) e o eletródo de referência de calomelano saturado (ER), foram imersos em solução salina tamponada com fosfato (solução PBS), conforme esquematizado na Figura 1. A ligação entre a célula e a amostra era realizada com resina epóxi. O aparelho em que foram realizadas as medidas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica foi um potenciostato (Autolab PGSTAT 30)

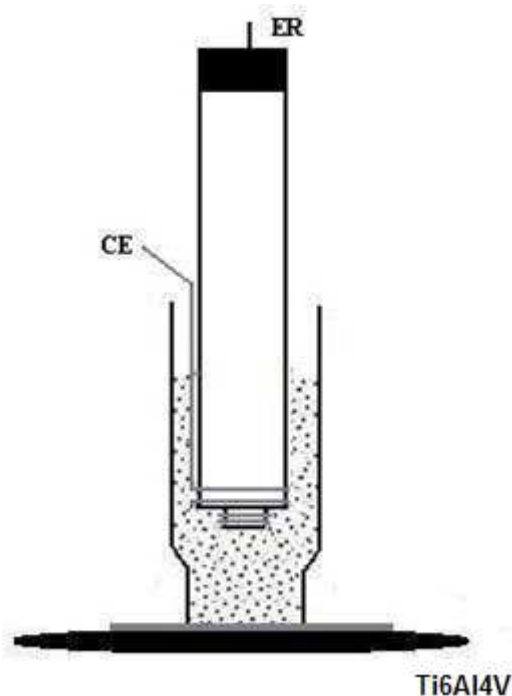


Figura 1: Desenho esquemático da célula utilizada nos ensaios de polarização e impedância eletroquímica.

2.3 Preparo das Amostras para Ensaios de Tribocorrosão

Os ensaios tribológicos de desgaste foram realizados com um tribômetro, controlado computacionalmente, do tipo pino sobre chapa desenvolvido no Instituto Fraunhofer (Stuttgart– Alemanha). O desgaste foi realizado com movimento linear de vai-e-vem (recíproco) por uma esfera de alumina (Saphirwerk) com diâmetro de 5 mm. Como parâmetro de desgaste, utilizou-se força normal de 4 N, velocidade de deslocamento de 8 mm/s e comprimento da trilha de desgaste de 8 mm.

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados acoplando-se uma célula eletroquímica ao tribômetro. Nos ensaios, o desgaste linear recíproco a 4N, 8 mm/s e 8 mm, atuou simultaneamente a um processo de corrosão a 400 mV_{ECS} em solução PBS.

3 RESULTADOS

Através da difração de raios X, observou-se a presença de uma camada de nitretos composta das fases Ti₂N (tetragonal) e TiN (CFC), conforme Figura 2.

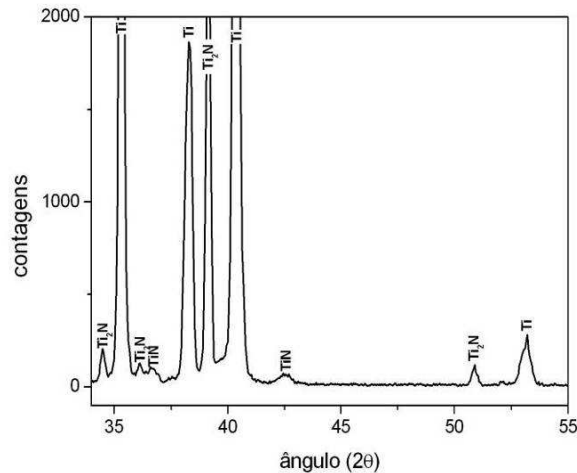


Figura 2: Diagrama de raios X da amostra de Ti6Al4V nitretada.

Conforme pode ser observado nas curvas de polarização potenciodinâmica apresentadas na Figura 3, a liga nua mostrou um comportamento passivo devido a formação de uma camada protetora e compacta de TiO_2 , com baixa densidade de corrente ($8 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) em uma ampla faixa de potencial (de 0 até $1,6 \text{ V}_{\text{ECS}}$). Após processo de nitretação as amostras apresentaram um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos e menores densidades de corrente. Tal comportamento foi atribuído a presença da camada de nitretos.

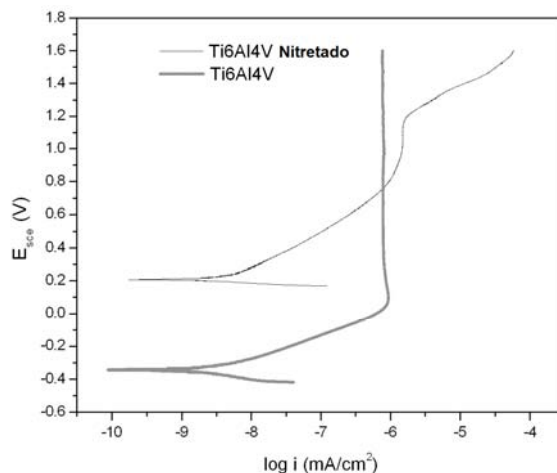


Figura 3: Curva de polarização potenciodinâmica em solução de PBS da amostra de Ti6Al4V nitretada e não nitretada. $V = 0,0167 \text{ mV/s}$.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras de Ti6Al4V com e sem nitretação, após 1 hora e 7 dias de imersão em solução de PBS estão mostradas nos Diagramas de Bode das Figuras 4 e 5, respectivamente.

É possível observar um perfil mais capacitivo nos diagramas da amostra nitretada, além de valores superiores de resistência na região das baixas freqüências (Tabela 2) tanto para 1 hora quanto para 7 dias de imersão.

O circuito equivalente simulado para a liga nitretada foi $R_1(\text{CPE}[R_2(\text{C}_B R_B)])$, enquanto que o circuito equivalente simulado para a liga não nitretada foi $R_1(\text{CPE}R_2)$, onde R_1 representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de trabalho (amostra) e o eletrodo de referência, CPE é a impedância relacionada a um elemento constante de fase e R_2 a resistência à polarização associada a camada de

óxido metálico. Os elementos de circuito R_B e C_B a resistência e a capacitância relacionada ao filme de DLC.

Os valores de resistência e capacitância foram obtidos por simulação dos espectros de impedância eletroquímica através do software da autolab (fitting and simulation), com o máximo de erro permitido de 5% para os elementos de circuito equivalente

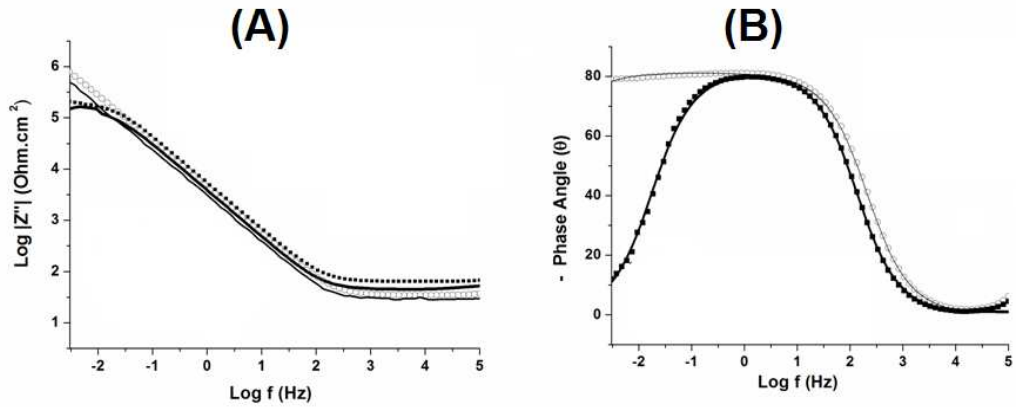


Figura 4: EIE da liga de Ti6Al4V nitretada (O) e não nitretada (■) após 1 hora de imersão em solução de PBS.

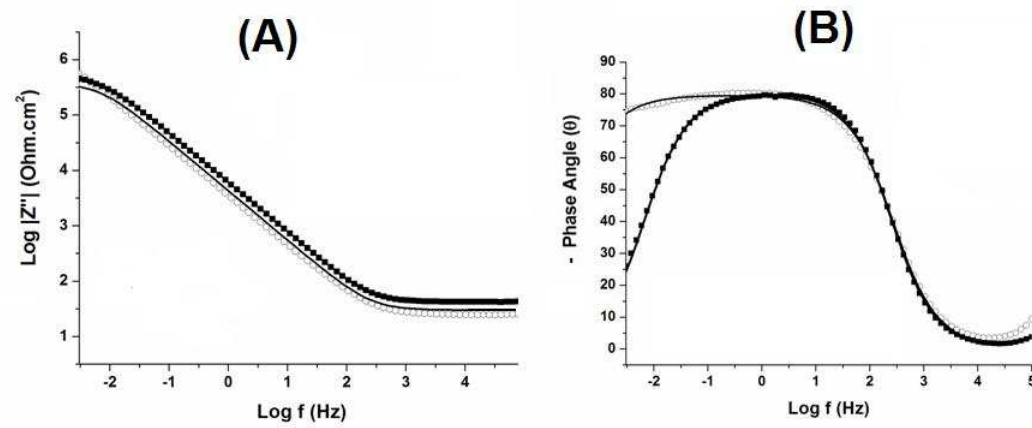


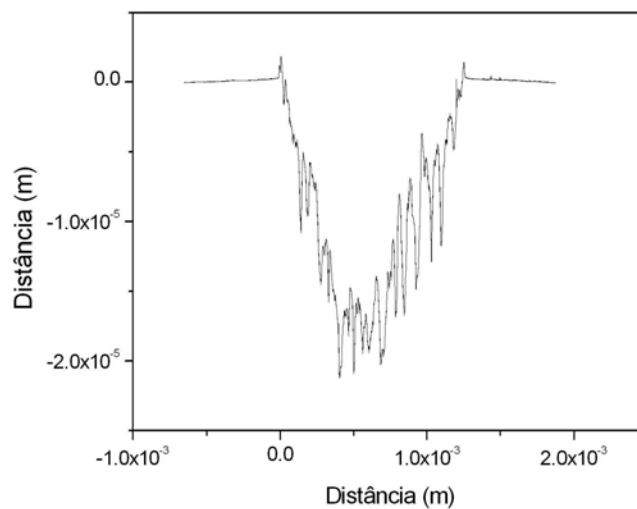
Figura 5: EIE da liga de Ti6Al4V nitretada (O) e não nitretada (■) após 7 dias de imersão em solução de PBS.

Tabela 2: Valores de elemento de circuito dos Diagramas de Bode mostrados nas Figuras 4 e 5.

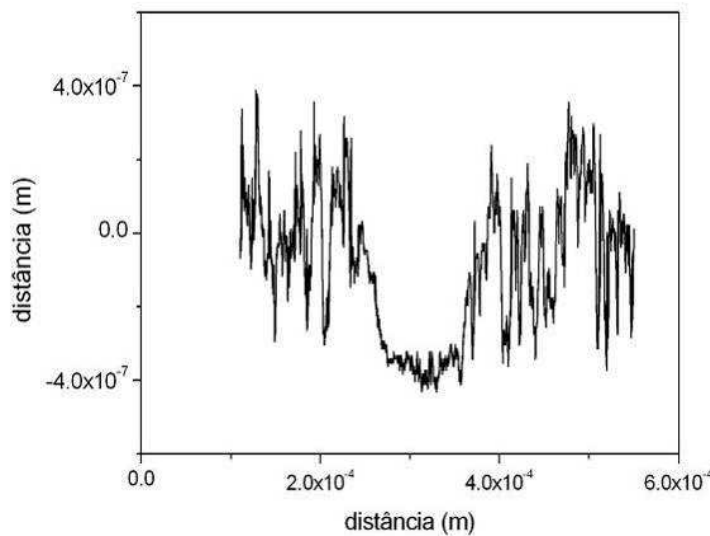
Amostras	Tempo de imersão	Ecorr (mV)	R_1 (Ohm.cm ²)	CPE (μF.cm ⁻²)	n	R_2 (kOhm.cm ²)	C_B (μF.cm ⁻²)	R_B (kOhm.cm ²)
Ti6Al4V	1 hora	-83	64	32	0.89	1430	1.2	245
Ti6Al4V Nitretado		-41	19	78	0.89	8900	-	-
Ti6Al4V	7 dias	+71	42	25	0.86	1084	5.63	1144
Ti6Al4V Nitretado		+14	13	99	0.89	3130	-	-

Dos ensaios de desgaste a seco, obteve-se os coeficientes de atrito para a liga nua e a liga nitretada. Após o processo de nitretação, o coeficiente de atrito que era de 0,38, passou para 0,41. Apesar deste incremento, conforme apresentado na Figura 6, a largura da trilha observada para a liga nua foi bastante mais larga que para a liga nitretada.

A Figura 7 apresenta imagens ao MEV das trilhas obtidas em ambos os materiais e o perfil destas. Observa-se que a trilha na liga nua apresenta deformação de asperezas e material esmagado, enquanto que a trilha na liga nitretada apresenta apenas um achatamento da rugosidade superficial, que ocorre devido ao processo de nitretação, e ausência de material deformado. Dos ensaios de desgaste pode-se dizer que o processo de nitretação melhorou substancialmente a resistência ao desgaste da liga nas condições testadas.



(a)

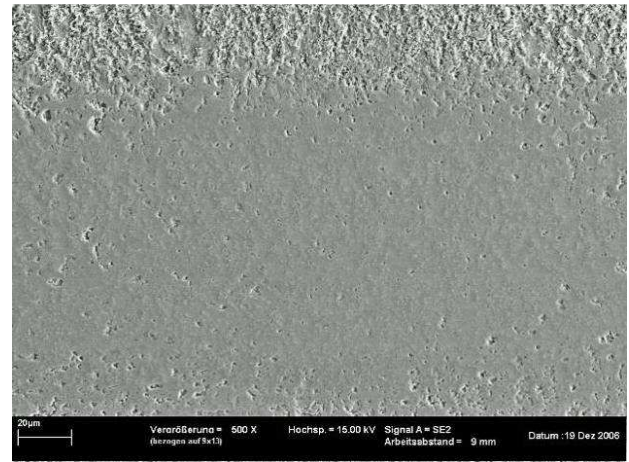


(b)

Figura 6. Perfil das trilhas em Ti6Al4V (a) e contraparte de alumina (b) obtidas em desgastes a seco a uma força normal de 2, 4 e 8 N e velocidade de 8 mm/s.



(a)



(b)

Figura 7: Imagens ao MEV da trilha desgastada para (a) liga nua e (b) nitretada após teste de desgaste a N, 8 mm/s, 8 mm.

Ensaio de tribocorrosão a potencial anódico de $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ indicaram que a atuação do processo de corrosão juntamente com o desgaste provoca um aumento da densidade de corrente de corrosão se comparado a testes de corrosão apenas, indicando que o processo de corrosão é incrementado pela ação mecânica de desgaste.

No caso da liga nua, o perfil da trilha obtida após o ensaio de tribocorrosão foi bastante parecido, em dimensões, com aquele obtido em desgaste a seco. Assim, pode-se inferir que o processo de corrosão, apesar de ter sido incrementado pelo desgaste, não é muito danoso para o material nas condições testadas.

A trilha de desgaste da liga nitretada (Figura 8), após teste de tribocorrosão, apresentou um dano mais significativo quando comparado ao processo de desgaste a seco, porém a trilha obtida ainda é bastante menor que a trilha formada na liga nua. Esta constatação mostra que o processo de nitretação, além de melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste, melhora também a resistência à tribocorrosão.

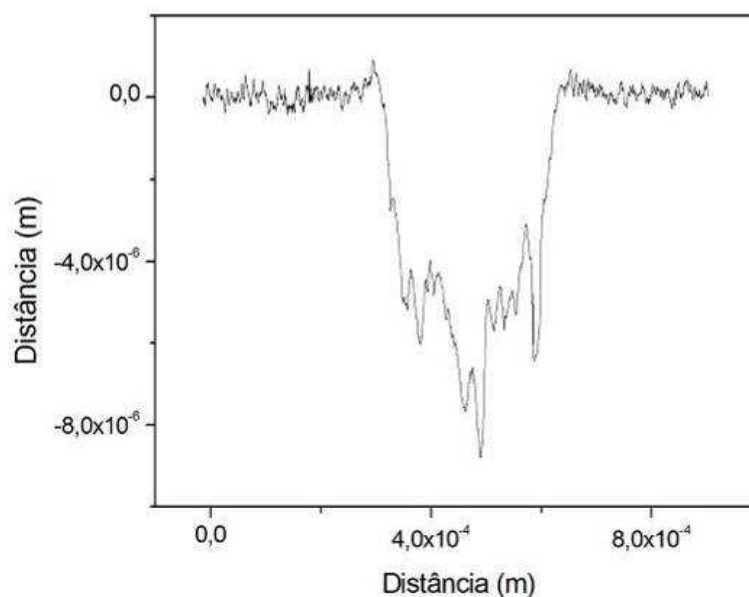


Figura 8: Perfil da trilha desgastada em ensaio de tribocorrosão a potencial anódico de $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, força normal de 4 N, 8 mm/s, 8 mm.



6 CONCLUSÃO

A eficiência do processo de deposição da camada nitretada sobre a liga Ti6Al4V composta das fases Ti₂N (tetragonal) e TiN (CFC) foi comprovada através da técnica de difração de raios X. As amostras nitretadas apresentaram um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, menores densidades de corrente segundo as curvas de polarização realizadas, além de um comportamento eletroquímico com perfil mais capacitivo observado nos Diagramas de Bode e um aumento da resistência à tribocorrosão.

Agradecimentos

À CAPES e ao CNPq pela ajuda financeira.

REFERÊNCIAS

- 1 Zhecheva, A.; Sha, W.; Malinov, S.; Long, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2192-2207, 2005..
- 2 Fernandes, A.C., Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma + oxidized Ti6Al4V alloy **Surface and Coatings Technology**, v 200, p 6218 – 6224, 2005.
- 3 Rahman, M; Reid, I.; Duggan, P.; Dowling, D.P; Hughes, G.; Hashmi, M.S.J. Structural treatment and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials : Influence of the temperature **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 4865-4872, 2007.
- 4 Galliano, F.; Galvanetto, E.; Mischler, S.; Landolt, D. Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution **Surface and Coatings Technology** v. 145, p. 121-131, 2001
- 5 Galliano, F.; Galvanetto, E.; Mischler, S.; Landolt, D. Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 245, p. 121-131, 2001
- 6 Böhni, H.; Suter, T.; Assi, F. Micro-electrochemical techniques for studies of localized processes on metal surfaces in the nanometer range. **Surface and Coatings Technology**, v. 130, p. 80-86, 2000.
- 7 Serre, I; Celati, N.; Pradeilles-Duval, R. M.; Tribological and corrosion wear of graphite ring against Ti6Al4V disk in artificial sea water. **Wear**, v. 252, p. 711-718, 2002.
- 8 Duisabeau, L.; Combrade, P.; Forest, B. Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants. **Wear**, v. 256, p. 805-816, 2004.
- 9 Contu, F.; Elsener, B.; Böhni, H. A study of the potentials achieved during mechanical abrasion and the repassivation rate of titanium and Ti6Al4V in inorganic buffer solutions and bovine serum. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 33-41, 2004.
- 10 Mischler, S.; Debaud, S.; Landolt, D. Wear-Accelerated Corrosion of Passive of Passive Metals in Tribocorrosion Systems. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, p. 750-758, 1998.
- 11 Barril, S.; Debaud, N.; Mischler, S.; Landolt, D. A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials. **Wear**, v. 252, p. 744- 754, 2002.
- 12 Vieira, A. C .; Ribeiro, A. R.; Rocha, L. A.; Celis, J. P. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. **Wear**, v. 261, p. 994-1001, 2006.
- 13 Komotori, J.; Hisamori, N.; Ohmori, Y. The corrosion/wear mechanisms of Ti-6Al-4V alloy for different scratching rates. **Wear**, v. 263, p. 412-418, 2007.