

# ESTUDO DA CORROSÃO E TRIBOCORROSÃO DO TITÂNIO ASTM-F67GR1 EM SOLUÇÃO DE RINGER\*

Danilo Fontes Ferreira<sup>1</sup>  
Vanessa de Freitas Cunha Lins<sup>2</sup>  
Luciano Juliani<sup>3</sup>  
Alexandre Queiroz Bracarense<sup>4</sup>  
Rosa Maria Rabelo Junqueira<sup>5</sup>

## Resumo

O presente trabalho estudou o comportamento de uma liga de titânio ASTM-F67Gr1 frente à corrosão e à tribocorrosão em meio fisiológico. Para a realização desta pesquisa foi desenvolvido um aparato experimental capaz de impor simultaneamente um desgaste mecânico e corrosivo às amostras testadas, visando avaliar o comportamento tribocorrosivo. O meio corrosivo selecionado foi a solução de Ringer. A partir de curvas de polarização potenciodinâmica foi possível obter os parâmetros eletroquímicos necessários à realização dos ensaios de tribocorrosão bem como comprovar a excelente resistência a corrosão do titânio na solução de Ringer. A partir dos ensaios de tribocorrosão foi constatada a influência da velocidade e da carga aplicada, no fenômeno de tribocorrosão. Os resultados evidenciaram uma maior influência da velocidade no incremento da corrosão e da carga aplicada no incremento da sinergia, durante o desgaste tribocorrosivo.

**Palavras-chave:** Tribocorrosão; Corrosão; Titânio; Biomateriais.

## STUDY OF CORROSION AND TRIBOCORROSION OF ASTM-F67GR1 TITANIUM IN RINGER'S SOLUTION

### Abstract

In this work it was studied the behavior of ASTM-F67Gr1 Titanium alloy considering the corrosion and tribocorrosion in a synthetic physiological solution. It was developed an experimental apparatus able to impose simultaneously a mechanical and corrosive wear to the tested samples in order to evaluate their tribocorrosive behavior. The corrosive medium selected was the Ringer's solution. The electrochemical parameters required to perform the tribocorrosion tests were obtained from the potentiodynamic polarization curves. From these curves it was possible to prove the excellent corrosion resistance of titanium in the Ringer solution. The influence of speed and load on tribocorrosion phenomenon was confirmed during the realization of tribocorrosion tests. The results showed a greater influence of the speed on corrosion during tribocorrosive wear and the effect of the applied load on the synergistic factor of tribocorrosive wear.

**Keywords:** Tribocorrosion; Corrosion; Titanium; Biomaterials.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalurgista, mestrando em Engenharia de Materiais, REDEMAT-UFOP/CETEC/UEMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira Química, doutora, professora, Departamento de Engenharia Química, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Mecânico, mestrando em Engenharia Mecânica, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

<sup>4</sup> Físico, Phd, professor, Departamento de Engenharia Mecânica, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheira Química, doutora, pesquisadora, Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Superfícies, CIT/SF - Campus CETEC/MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais desempenham um papel cada vez mais importante na medicina, demandando um constante desenvolvimento de novos materiais e metodologias capazes de atestar a eficiência dos mesmos. No presente trabalho, avaliamos o comportamento de uma liga metálica biocompatível, o titânio ASTM-F67Gr1, frente a dois dos fenômenos que mais comprometem a integridade de implantes, a corrosão e a tribocorrosão.

### 1.1 O Titânio como Biomaterial

O titânio e suas ligas são empregados como materiais biomédicos e ortodônticos devido a uma série de características, entre elas: excelente biocompatibilidade, baixa densidade, boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão. São muito usados na substituição de tecidos duros, sendo empregados em articulações do quadril, articulações do joelho e placas ósseas. São também muito utilizados na odontologia como implantes dentários, coroas, pontes e próteses.

### 1.2 Corrosão em Biomateriais

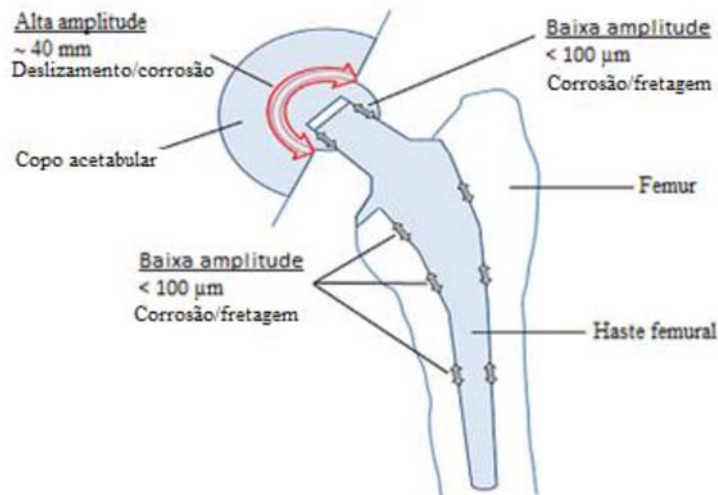
O ambiente corrosivo de fluidos corporais pode geralmente ser simulado por uma solução 0,9%NaCl contendo pequenas quantidades de outros sais inorgânicos. O meio químico do plasma sanguíneo é altamente agressivo para muitos metais e ligas, devido principalmente à presença de uma elevada concentração de íons cloreto e à sua capacidade para induzir a corrosão localizada. Outros íons também podem contribuir para o processo de corrosão, quer como aceleradores ou como inibidores. Além das espécies inorgânicas, os fluidos corporais contêm diferentes tipos de biomoléculas e células, que podem aderir à superfície do biomaterial e afetar as reações superficiais de corrosão [1].

### 1.3 Tribocorrosão em Biomateriais

A importância da pesquisa sobre tribocorrosão em aplicações biomédicas está relacionada ao seu uso clínico e ao crescimento gradual dos usuários de implantes. Os estudos sobre tribocorrosão na área biomédica se mostram muito relevantes em duas grandes áreas: a ortopedia e a odontologia.

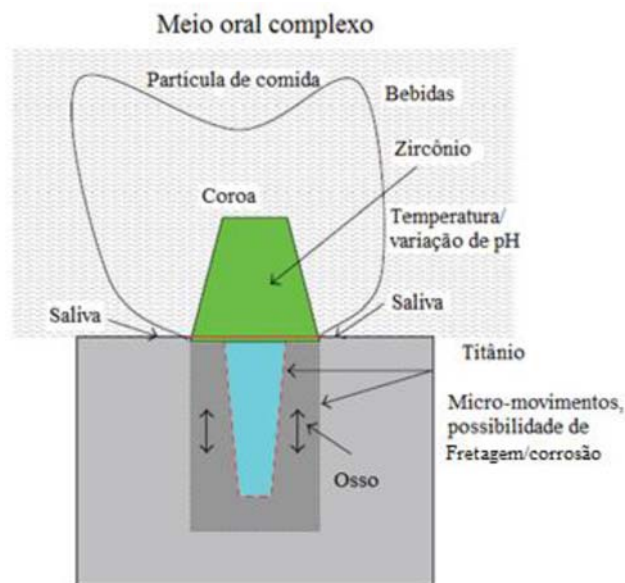
Na ortopedia, o comportamento das próteses de articulações em regime de tribocorrosão é explorado por muitos pesquisadores, visando aperfeiçoar o desempenho desses dispositivos, proporcionando uma melhor qualidade de vida aos pacientes e evitando as dispendiosas cirurgias de revisão.

As principais áreas sujeitas à tribocorrosão em uma articulação de quadril estão representadas na Figura 1.



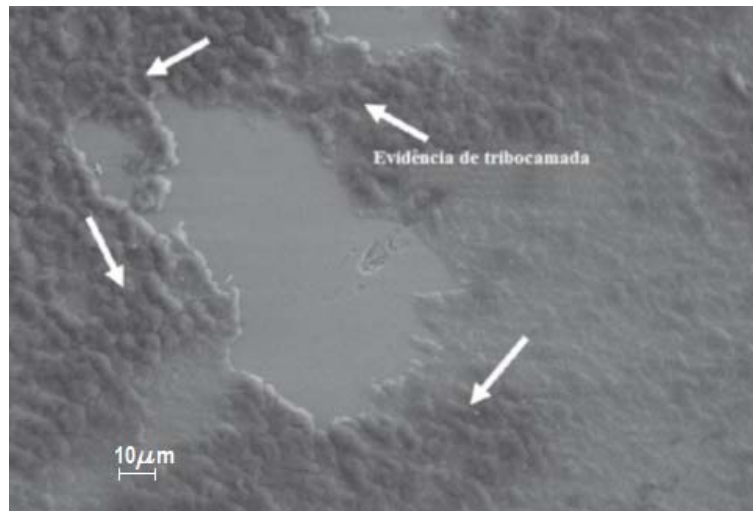
**Figura 1.** Locais sujeitos à tribocorrosão em uma prótese de quadril. Adaptado de [2].

Na odontologia, o próprio processo de mastigação se mostra como um ciclo de tribocorrosão, pois os dentes estão em constante fricção entre si e contra partículas de alimento na presença de um meio corrosivo, a saliva. Os possíveis focos de tribocorrosão em um implante dentário são mostrados na Figura 2.



**Figura 2.** Áreas possivelmente afetadas pela tribocorrosão em um implante dentário (linha vermelha pontilhada). Adaptado de [3].

Estudos recentes evidenciaram a formação de uma tribocamada na superfície de todos os tipos de articulações metálicas [4,5], sendo esta camada dinâmica uma mistura de óxidos metálicos, nanocristais metálicos e matéria orgânica proveniente dos fluidos das articulações e funcionando como um lubrificante sólido. Uma imagem desta tribocamada pode ser vista na Figura 3.



**Figura 3.** Micrografia eletrônica de varredura de uma superfície de implante com evidência de tribocamada. Adaptado de [6].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

O material estudado foi o titânio metálico ASTM F67 – Grau 1. Na Tabela 1 está apresentada a composição química nominal e as características mecânicas e metalográficas do material em estudo.

**Tabela 1.** Características químicas, mecânicas e metalográficas do titânio ASTM-F67Gr1.

<b>Composição Química (%m/m)</b>			
N= 0,002	C= 0,021	H= 0,023	Fe= 0,027
O <sub>2</sub> =0,044	Ti= saldo		
<b>Propriedades Mecânicas</b>			
Alongamento (%): 42		Tração: 319MPa	
Escoamento: 205MPa			
<b>Metalografia</b>			
Tamanho de grão: 7			
Microestrutura: Alpha-Beta			
Alpha Case: free Alpha-Case			

O titânio foi fornecido na forma de chapa de 2,00mm de espessura, laminado a frio e recozido. Foram confeccionadas amostras com as dimensões 13x13mm (testes eletroquímicos) e 20x5mm (testes de tribocorrosão), sendo estas embutidas a frio para utilização nos testes de tribocorrosão e parcialmente recobertas com cera para realização dos ensaios eletroquímicos. As amostras receberam um acabamento com lixa 1200 *mesh*.

O eletrólito utilizado foi a solução de Ringer e sua composição química está apresentada na Tabela 2. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de calomelano como referência, um contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho sendo as chapas de titânio.

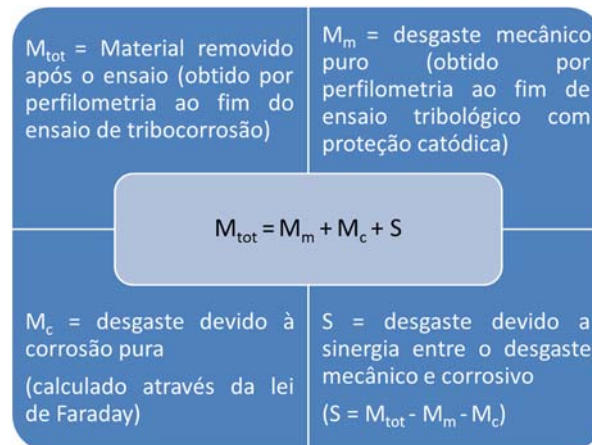
**Tabela 2.** Composição química da solução de Ringer.

<b>Cada 100ml da solução contém</b>	
Cloreto de sódio – NaCl	0,86g
Cloreto de potássio – KCl	0,03g
Cloreto de cálcio – CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,033g
Água para injeção q.s.p.	100ml

## 2.2 Métodos

O comportamento eletroquímico das amostras foi avaliado a partir de ensaios de polarização potenciodinâmica, em cinco repetições. A velocidade de varredura adotada para os ensaios foi de 1mV/s.

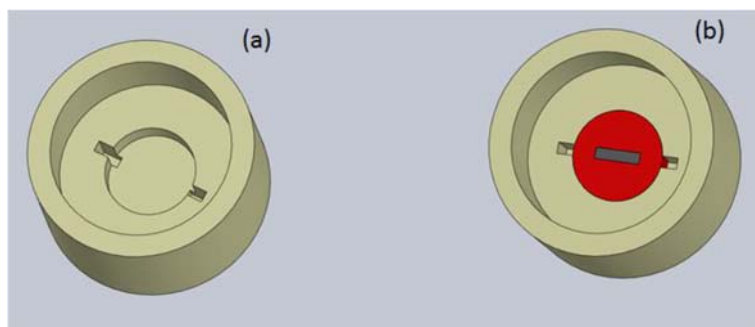
Visando avaliar o efeito da tribocorrosão no titânio foi selecionado o teste de desgaste com potencial controlado [7]. Nesse ensaio, o material é submetido a ensaios de desgaste em potenciais catódicos e anódicos, sob as mesmas condições de desgaste (velocidade, carga e tempo), a fim de diferenciarmos o desgaste tribocorrosivo em três componentes: desgaste mecânico, desgaste corrosivo e desgaste devido à sinergia existente entre o desgaste mecânico e corrosivo, como explicitado na Figura 4. Os ensaios de tribocorrosão também foram realizados com cinco repetições.

**Figura 4.** Cálculo da sinergia durante o desgaste tribocorrosivo.

O potenciostato utilizado nos testes eletroquímicos e de tribocorrosão foi o Autolab PGSTAT302N. O aplicativo dedicado ao sistema é o NOVA 1.8, utilizado para obtenção e processamento dos dados.

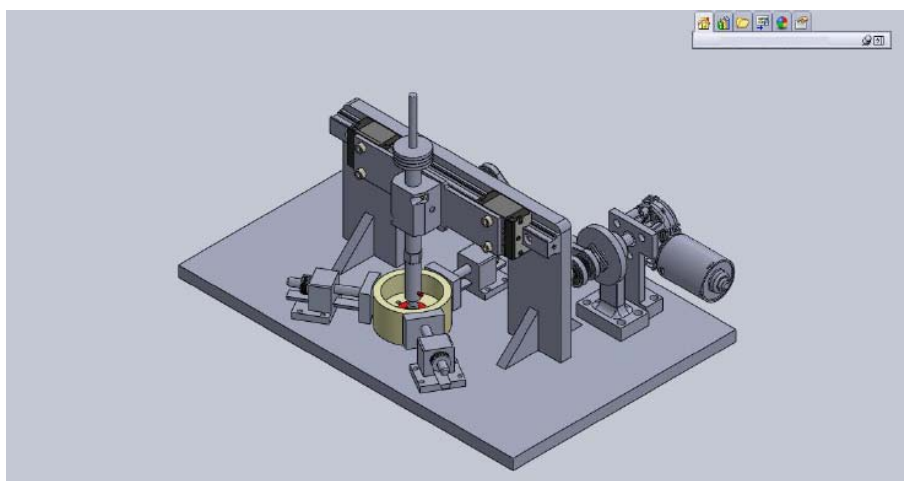
Para a realização dos testes de tribocorrosão foi projetado um sistema constituído de um dispositivo de desgaste linear bi-direcional (recíproco) e um pequeno tanque de nylon que se destina a armazenar o eletrólito e fixar a amostra (porta-amostras). Desta maneira, ao mergulharmos no eletrólito os eletrodos de referência e o contra eletrodo, teremos a formação da célula eletroquímica. A Figura 5 ilustra o porta-amostras.



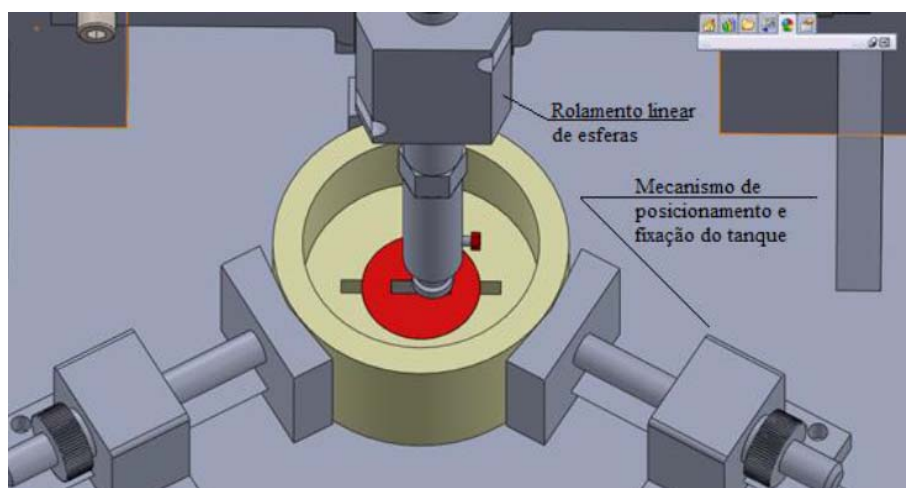


**Figura 5.** Porta-amostras para reações eletroquímicas. (a) porta-amostras vazio; (b) porta-amostras com amostra inserida para efetuação dos testes.

Neste dispositivo, o contato tribológico é realizado a partir de uma esfera de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de 6mm de diâmetro, gerando uma trilha de desgaste com 10mm de comprimento. Nas Figuras 6 e 7 estão representados detalhes do projeto do equipamento de desgaste.



**Figura 6.** Visão geral do dispositivo de desgaste.



**Figura 7.** Detalhe do sistema tanque de reações/penetrador.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica do titânio apresentadas na Figura 8 confirmaram sua excelente resistência à corrosão em meio fisiológico, não sendo observada a formação de pites diante das condições testadas. Através das curvas foi obtido um valor de potencial de corrosão igual a  $-0,368 \pm 0,082 V_{SCE}$  e uma faixa de potencial entre  $0,344 V_{SCE}$  e  $2,932 V_{SCE}$ , onde o material se encontra passivado. A partir de  $2,932 V_{SCE}$ , observa-se um aumento nos valores de corrente, porém tal aumento não foi suficiente para provocar o surgimento de pites, resultado que concorda com o observado em vários outros trabalhos [8,9].

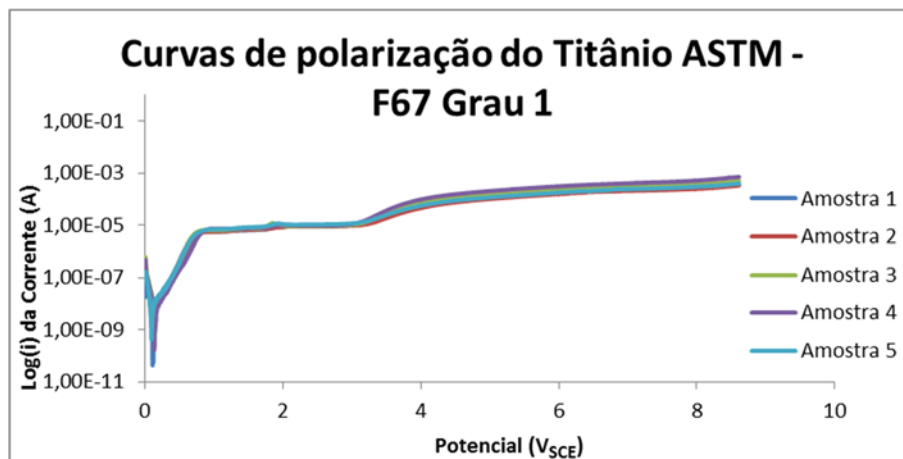


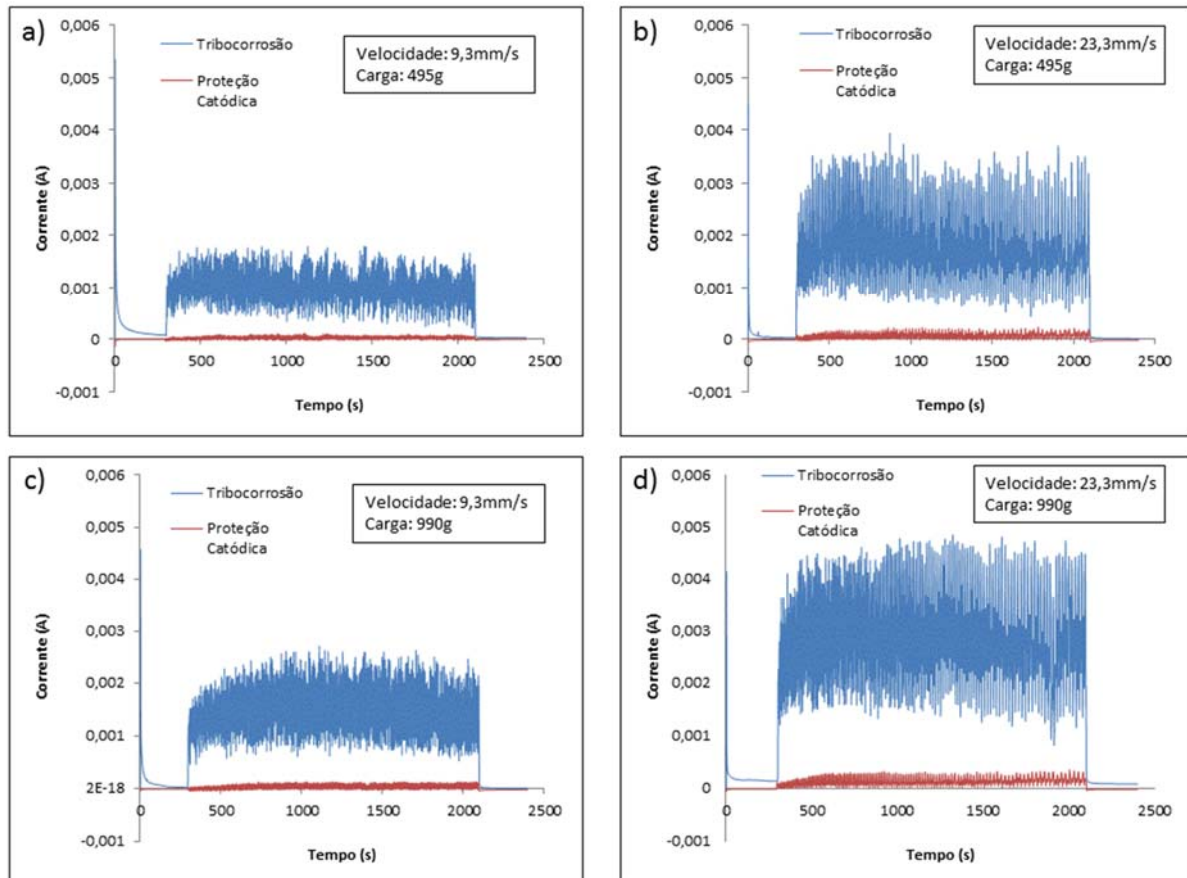
Figura 8. Curvas de polarização potenciodinâmica do titânio.

#### 3.2 Ensaio de Tribocorrosão

Na Figura 9 são apresentados alguns gráficos representativos dos testes de desgaste com potencial controlado nas quatro condições testadas. A partir da análise desses gráficos, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores obtidos a partir dos ensaios de desgaste sob potencial controlado.

Condição	Regime	Velocidade (mm/s)	Carga (g)	Volume Desgastado (mm <sup>3</sup> )	Área Desgastada, A <sub>w</sub> (cm <sup>2</sup> )	Corrente de Desgaste i <sub>w</sub> (mA)	Corrente de Passivação, i <sub>a</sub> (mA)
1	Anódico	9,3	495	0,32±0,06	12,9±0,9	1,11±0,15	0,064±0,020
	Catódico			0,17±0,03	11,4±1,1	0,05±0,04	-
2	Anódico	23,3	495	0,59±0,16	15,4±1,4	1,93±0,38	0,143±0,137
	Catódico			0,36±0,02	15,1±0,6	0,08±0,03	-
3	Anódico	9,3	990	0,50±0,03	14,9±0,8	1,44±0,15	0,093±0,056
	Catódico			0,21±0,02	11,4±1,1	0,06±0,02	-
4	Anódico	23,3	990	3,58±1,62	17,5±1,1	2,65±0,36	0,120±0,075
	Catódico			0,47±0,08	15,3±1,3	0,14±0,03	-



**Figura 9.** Ensaios potenciostáticos em regime de tribocorrosão e com proteção catódica. Em regime de tribocorrosão o potencial foi de  $2,3V_{SCE}$  e para a proteção catódica foi utilizado o potencial de  $-0,86V_{SCE}$ . a) Condição 1, b) Condição 2, c) Condição 3 e d) Condição 4.

A partir da análise dos parâmetros listados na Tabela 3, observa-se um incremento expressivo no desgaste quando comparados os volumes de material desgastado em regime de tribocorrosão frente aos valores encontrados quando o desgaste ocorre em potencial catódico (desgaste puramente mecânico) [10-12]. Também se observa que a corrente de corrosão durante o desgaste aumenta juntamente com o incremento da velocidade do penetrador e da carga aplicada sob o mesmo, apresentando os maiores valores nas condições 4 e 3, respectivamente (condições de maior velocidade) [10,13]. Partindo dos valores da Tabela 3, foram calculadas as diferentes parcelas do desgaste tribocorrosivo e seus resultados encontram-se na Tabela 4 e na Figura 10.

**Tabela 4.** Valores de material removido durante os testes de tribocorrosão.

Condição	$M_{tot}$ (kg)	$M_m$ (kg)	$M_c$ (kg)	S (kg)
1	1,46E-06	7,74E-07	1,13E-07	5,69E-07
2	2,68E-06	1,64E-06	1,93E-07	8,53E-07
3	2,28E-06	9,56E-07	1,16E-07	1,20E-06
4	1,63E-05	2,14E-06	1,53E-07	1,40E-05



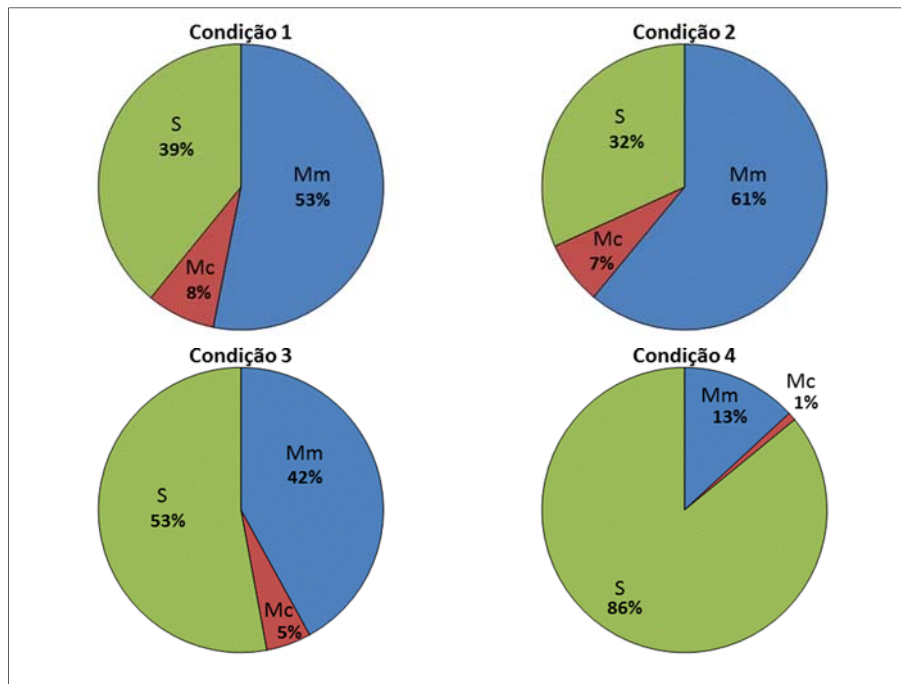


Figura 10. Análises do desgaste tribocorrosivo nas quatro condições testadas.

Pela análise da Tabela 4 e da Figura 10, indica que os maiores desgastes foram encontrados nas condições 4 e 2, respectivamente. Tal resultado evidencia a importância da velocidade de desgaste, já que essas condições foram submetidas às maiores velocidades de desgaste e a condição 2 apresentou um maior desgaste em relação à condição 3, sendo sujeita a uma carga muito menor e uma velocidade muito maior em relação àquelas encontradas na condição 3. Em contrapartida, a sinergia no processo tribocorrosivo parece sofrer maior influência da carga aplicada, visto que para as condições 1 e 2 (carga baixa) a sinergia foi mais baixa e não variou muito, mesmo sofrendo grande variação na velocidade. Já nas condições 3 e 4 a sinergia apresentou valores consideravelmente maiores, principalmente quando sob condições extremas (carga e velocidade altas), onde se mostrou responsável por 86% do desgaste total, comprovando a importância de tal fenômeno na análise do desgaste de materiais sujeitos à corrosão e desgaste mecânico simultâneos [13-14].

#### 4 CONCLUSÃO

O aparato experimental desenvolvido se mostrou totalmente adequado para a execução de ensaios de tribocorrosão. A partir das curvas de polarização potenciodinâmica foi confirmada a excelente resistência à corrosão do titânio em meio fisiológico. Finalmente, com os ensaios de tribocorrosão foi confirmada a importância da sinergia entre a corrosão e o desgaste mecânico na composição do desgaste de materiais em regime de tribocorrosão. Também foi constatada a influência da velocidade de desgaste e da carga aplicada no desenvolvimento do desgaste tribocorrosivo.

#### Agradecimentos

A FAPEMIG pela bolsa de mestrado concedida e ao Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Superfícies do CIT – SENAI/MG pela disponibilização da

infraestrutura laboratorial e apoio financeiro para realização do trabalho experimental.

## REFERÊNCIAS

- 1 Virtanen, S.; Milosev, I.; Gomez-Barrena, E.; Trebs, R.; Salo, J.; Konttinen, Y.T. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. *Acta Biomaterialia*, v.4, p.468-476, 2008.
- 2 Diomidis, N.; Mischler, S.; More, N.S.; Manish, R. Tribo-electrochemical Characterization of Metallic Biomaterials for Total Joint Replacement. *Acta Biomaterialia*, v.8, p.852-859, 2012.
- 3 Mathew, M.T.; Srinivasa Pai, P.; Pourzal, R.; Fisher, A.; Wimmer, M.A. Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status. *Advances in Tribology*, p.1-12, 2009.
- 4 Wimmer, M.A.; Fisher, A.; Busher, R.; Sprecher, C.M.; Hauert, R.; Jacobs, J.J. Wear Mechanisms in Metal-on-Metal Bearings: the Importance of Tribochemical Reaction Layers. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 28(4), p.436-443, 2010.
- 5 Wimmer, M.A.; Sprecher, C.; Hauert, R.; Tager, G.; Fisher, A. Tribochemical Reaction on Metal-on-Metal Hip Joint Bearings-a Comparison Between in-vitro and in-vivo Results. *Wear*, v. 255(7-12), p.1007-1014, 2003.
- 6 Mathew, M.T.; Uth, T.; Hallab, N.J.; Pourzal, R.; Fisher, A.; Wimmer, M.A. Construction of a Tribocorrosion Test Apparatus for the Hip Joint: Validation, Test Methodology and Analysis. *Wear*, v. 271, p.2651-2659, 2011.
- 7 Azzi, M. Tribocorrosion Test Protocols for Sliding Contacts. In: *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*. Landolt, D.; Mischler, S. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, p. 222-238, 2011.
- 8 Ishii, M.; Oda, T.; Kaneko, M. Titanium and Its Alloys As Key Materials for Corrosion Protection Engineering. NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT No. 87 JANUARY 2003.
- 9 Wang, K.; The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering*, A213, p.134- 137, 1996.
- 10 Manhabosco, Taíse Matte. Tribocorrosão da Liga Ti6Al4V, Liga Nitretada, Ti6Al4V Revestida por Filmes Diamond-LikeCarbon (DLC) e Obtenção Eletroquímica de Filmes DLC. 2009. 125 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - UFRGS, 2009.
- 11 Gil, R.A.; Muñoz, A.I. Influence of the sliding velocity and the applied potential on the corrosion and wear behavior of HC CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v.4, p.2090-2102, 2011.
- 12 Yan, Yu. Corrosion and Tribo-corrosion behavior of metallic orthopaedic implant materials. 2006. 255 folhas. Tese (Doctor of Philosophy) - The University of Leeds School of Mechanical Engineering, 2006.
- 13 Jang, K-I.; Nam, E.; Lee, C-Y.; Seok, J.; Min, B-K. Mechanism of synergetic material removal by electrochemomechanical magnetorheological polishing. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, v.70, p.88-92, 2013.
- 14 Mathew, M.T.; Uth, T.; Hallab, N.J.; Pourzal, R.; Fischer, A.; Jacobs, J.J.; Wimmer, M.A. About the Synergism of Wear and Corrosion in Metal-on-Metal (MoM) Joints. Poster No. 2263 • 56th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society.