

# RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA\*

Gabriel Ribeiro Barbosa<sup>1</sup>

Francielly Moura de Souza Soares<sup>2</sup>

Emília dos Santos Monteiro<sup>3</sup>

Carlos Nelson Elias<sup>4</sup>

## Resumo

As ligas de titânio são amplamente utilizadas para a fabricação de implantes odontológicos e ortopédicos. Seu uso é devido a alta resistência à corrosão, biocompatibilidade e resistência mecânica. A liga mais utilizada para a fabricação de implantes é a liga Ti-6Al-4V por esta ser uma liga com elevada resistência mecânica. Entretanto, esta liga apresenta elementos como o Al e V que podem causar efeitos deletérios à saúde. O Ti-cp é muito utilizado por ser totalmente biocompatível, porém não possui resistência mecânica adequada para determinadas aplicações. Estudos vem buscando ligas que possam suprir a carência de ligas totalmente biocompatíveis e com elevada resistência, como por exemplo, ligas que possuem em sua composição elementos como o Ti, Nb, Ta e Zr. A resistência à corrosão é outro importante parâmetro para mensurar o sucesso destas ligas para uso biomédico. Neste trabalho foram realizados ensaios de corrosão por meio da técnica de polarização potenciodinâmica das ligas Titânio grau 4 hard (TiG4), Ti-6Al-4V e Ti-30Nb-7Zr. As microestruturas destas ligas foram caracterizadas por microscopia óptica. Foi possível observar pelo ensaio de corrosão um comportamento similar das três ligas, em que a pequena diferença na corrente pode ser associada à diferença de composição destas. Observou-se precipitados globulares da fase  $\beta$  na matriz  $\alpha$  da liga Ti-6Al-4V, uma microestrutura composta totalmente pela fase  $\alpha$  com grão deformados na liga TiG4 e precipitados irregulares da fase  $\alpha$  na matriz  $\beta$  da liga Ti-30Nb-7Zr.

**Palavras-chave:** Corrosão; Ligas de Titânio; Biomateriais; Implantes.

## CORROSION RESISTANCE OF THE TITANIUM ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

### Abstract

Titanium alloys are widely used for the manufacture of dental and orthopedic implants. Its use is owing to high corrosion resistance, biocompatibility and mechanical resistance. The most used alloy for implant is the Ti-6Al-4V alloy because it is an alloy with high mechanical strength. However, this alloy has elements such as Al and V that can cause deleterious health effects. Cp-Ti is widely used because it is fully biocompatible, but does not have adequate mechanical resistance for some applications. Studies have been looking for alloys that can supply the lack of fully biocompatible and high strength alloys, such as alloys containing elements as Ti, Nb, Ta and Zr. Corrosion resistance is another important parameter to measure the success of these alloys for biomedical use. In this work, corrosion tests were carried out using the potentiodynamic polarization technique of titanium grade 4 hard (TiG4), Ti-6Al-4V and Ti-30Nb-7Zr alloys. The microstructures of these alloys were characterized by optical microscopy. It was possible to observe by the corrosion test a similar behavior of the three alloys, in which the small difference in the current can be associated to the difference of their composition. It was observed  $\beta$  globular precipitates in the  $\alpha$ -matrix of the Ti-6Al-4V alloy, a microstructure composed entirely of the  $\alpha$ -phase with deformed grains in the TiG4 alloy and irregular  $\alpha$ -phase precipitates in the  $\beta$ -matrix of the Ti-30Nb-7Zr alloy.

**Keywords:** Corrosion; Titanium alloys; Biomaterials; Implants.

<sup>1</sup> Engenharia (Curso Básico), Bacharelado, Aluno, Seção de Ensino Básico, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ e Brasil..

<sup>2</sup> Tecnóloga em Processos Metalúrgicos, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Química, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalúrgico, professor titular, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O titânio é um dos metais mais abundantes do mundo e pode ser encontrado em quase todas as rochas cristalinas. Ele começou a ser utilizado a partir da década 1960 e, desde então, o seu uso não parou de crescer [1]. Isto se deve à sua excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão, sua elevada razão resistência mecânica/peso e a manutenção de sua resistência mecânica em temperaturas elevadas [1-2]. Por conta dessas propriedades, o titânio e suas ligas estão sendo amplamente aplicados nas indústrias aeroespacial e biomédica, em ambientes bastante corrosivos e na geração de produtos industrialmente tecnológicos utilizados na produção de energia e em transportes [2].

Na biomedicina o titânio e suas ligas são cada vez mais utilizados na odontologia, como, por exemplo, na fabricação de aparelhos de correção dentária, maxilares, entre outros [1]. Esses biomateriais, quando implantados, estão sujeitos a esforços mecânicos em ambientes agressivos, como a placa bacteriana, a saliva na cavidade bucal e os fluidos fisiológicos do organismo. Devido a isso, pesquisas estão sendo realizadas para avaliar a resistência ao desgaste e à corrosão [3].

Quando o titânio é submetido a diferentes temperaturas é possível notar que ele oscila entre duas estruturas cristalinas, ou seja, o material apresenta alotropia. Uma destas estruturas é a fase  $\alpha$ , esta apresenta estrutura hexagonal compacta e é estável a temperatura ambiente, enquanto que a segunda, denominada fase  $\beta$ , possui estrutura cúbica de corpo centrado e é estável a temperaturas acima de 885°C. Além disso, assim como ocorre para os aços, é possível adicionar elementos de liga ao titânio com finalidade de facilitar a formação de uma das fases, como por exemplo, os elementos alumínio, estanho e gálio favorecem a estabilidade da fase  $\alpha$ , enquanto que os elementos nióbio, tálio e vanádio atuam na redução da temperatura de transformação alotrópica, favorecendo a fase  $\beta$  em temperaturas abaixo de 885°C. Em vista disso, a adição de elementos de liga ao titânio e a realização de tratamentos térmicos nestas ligas possibilita a obtenção de diversas microestruturas e propriedades, e permite notar a existência de três classes de ligas de titânio:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\alpha+\beta$ . Normalmente deseja-se a fase  $\alpha$  quando se necessita de resistência à fluência e a fase  $\beta$  quando se necessita de resistência mecânica e à fadiga. Já a liga  $\alpha+\beta$ , combina as melhores características de ambas as fases [4].

Há diversos tipos de titânio e ligas, um exemplo é o titânio comercialmente puro (Ti-cp) que é largamente usado na fabricação implantes dentários e ortopédicos, pois apresenta ótima biocompatibilidade e possui propriedades mecânicas favoráveis a esse uso [5-6]. Entretanto, em implantes dentários é necessário que se tenha um material resistente à fratura para os procedimentos de inserção e remoção, mas o Ti-cp possui baixa resistência à fratura [5], por isso a liga Ti-6Al-4V, que é uma liga de classe  $\alpha+\beta$  [7], com excelente resistência à fadiga e à fratura, é geralmente escolhida para ser utilizada na fabricação deste biomaterial [5]. No entanto, a resistência à corrosão da liga de Ti-6Al-4V é menor que a do Ti cp ocasionando liberação de íons metálicos que podem causar efeitos indesejados no organismo humano, como câncer e lesões renais [8].

As ligas utilizadas na fabricação de implantes odontológicos possuem alta resistência à corrosão. Esta alta resistência à corrosão é associada a formação de um filme passivo na superfície do material. Esse filme tem o  $TiO_2$  em sua composição, sendo responsável pela resistência à corrosão e biocompatibilidade. Além disso, a espessura e a composição química da camada de óxido de titânio são importantes na adsorção de proteínas provenientes dos fluidos biológicos e na

atração de células à sua superfície. Entretanto, a camada de óxido que se forma espontaneamente sobre a superfície do titânio não é suficiente para promover a adesão química do implante ao osso, pois esta é heterogênea e muito fina [9].

O  $TiO_2$  possui diferentes estruturas cristalográficas, mas as mais comuns são rutilo e anastásio. Em comparação com o rutilo, o anastásio possui propriedades muito importantes principalmente para aplicações na biomedicina como, por exemplo, maior absorção de  $OH^-$  e de  $PO_4^{3-}$  no fluido corporal, favorecendo a deposição óssea de apatita [9].

Esta pesquisa tem por finalidade analisar e comparar a resistência à corrosão do Titânio grau 4 hard (fase  $\alpha$ ), da liga Ti-30Nb-7Zr (fase  $\beta$ ) e da liga Ti-6Al-4V (fases  $\alpha+\beta$ ), para aplicações odontológicas. Com isso, foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de medida de potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica anódica. Para analisar a microestrutura das ligas foi utilizada a microscopia ótica (MO).

## 2.MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1.1 Materiais

As ligas de Titânio grau 4 hard, Ti-30Nb-7Zr e Ti-6Al-4V foram fornecidas pelo laboratório de Biomateriais do Instituto Militar de Engenharia. O titânio grau 4 hard (TiG4, como será referido neste trabalho) foi obtido pelo processo termomecânico através de deformação plástica severa (SPD) pelo método ECAP. A liga Ti-6Al-4V foi adquirida na condição recozida, enquanto a liga Ti-30Nb-7Zr foi adquirida na condição recozida com resfriamento lento. Para o ensaio eletroquímico, as amostras foram cortadas em discos de 2 mm, lixadas com lixas de granulometrias de 320, 400, 600 e 1200 mesh. Para a análise microestrutural, as amostras foram polidas em solução de sílica coloidal (70%) e peróxido de hidrogênio (30%) e atacadas com solução de Kroll.

### 2.1.2 Microscopia Óptica

A microestrutura das ligas foi estudada através do Microscópio Óptico da marca Zeiss modelo Scope.A1 acoplado a uma câmera AxioCam ICc 5 e a um software Zen lite versão 2.3 utilizando diferentes aumentos.

### 2.1.3 Polarização Potenciodinâmica

O ensaio de corrosão foi realizado em um Potenciostato Ominimetra modelo PG3901 em temperatura ambiente e em uma solução de NaCl 0,9%. As medições eletroquímicas foram realizadas em uma célula de três eletrodos: um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano e um eletrodo de trabalho constituído por uma amostra com superfície exposta. O sistema eletroquímico está representado pelo esquema na figura 1. A medição do potencial de circuito aberto (OCP) foi realizada durante 3600s, após a estabilização do OCP foram obtidas as curvas de polarização com potencial de -1,0V até 2,0V e velocidade de varredura de 0,01V/s.

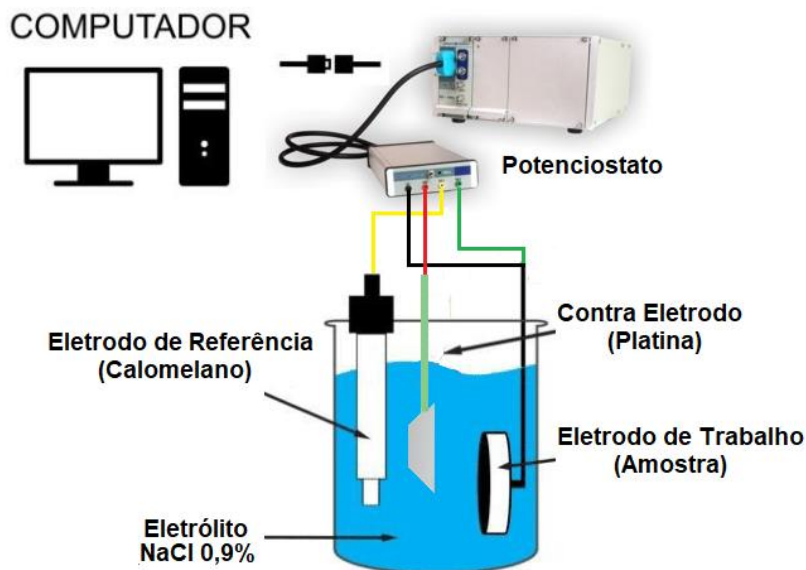


Figura 1. Sistema eletroquímico

## 2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.2.1 Ensaio de corrosão

Na figura 2 são apresentadas as curvas de potencial (E) vs densidade de corrente ( $\text{Log } I(\text{A}/\text{cm}^2)$ ), obtidas pelo ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica anódica.

A curva de polarização potenciodinâmica anódica mostra o comportamento eletroquímico das ligas Ti-6Al-4V, TiG4 e Ti-30Nb-7Zr em meio de NaCl 0,9%. Nota-se que as curvas possuem comportamento similares e todas as ligas apresentam região de passivação e ausência da região de aumento de densidade de corrente, isso mostra que não ocorreu formação de pite na superfície das ligas e os óxidos presente na superfície são estáveis. A liga que apresentou maior resistência à corrosão foi a TiG4 (titânio comercialmente puro), isto pode ser notado devido a menores valores de corrente no ramo anódico e catódico. A liga Ti-30Nb-7Zr apresentou maiores valores de corrente, que podem ser associados à presença de precipitados  $\alpha$  irregulares na matriz  $\beta$ . Este ligeiro aumento na corrente pode ter origem na diferença de potencial entre os elementos presentes nos precipitados e na matriz. Apesar disso, todas as ligas apresentaram alta resistência à corrosão e comportamento apropriado para a utilização na fabricação de implantes odontológicos e biomédicos, quando outros requisitos necessários forem encontrados nessas ligas.

As ligas Ti-6Al-4V e TiGr4 são ligas utilizadas comercialmente para a fabricação de implantes. Entretanto, a liga de Ti-Al-V apresenta problemas devido a presença de alumínio e vanádio que podem acarretar a longo prazo problemas no organismo. Por isso, novas ligas de titânio livres destes elementos são estudadas, como por exemplo ligas do sistema Ti-Nb-Zr. Ao observar as curvas de polarização obtidas, nota-se que a resistência à corrosão da liga Ti-30Nb-7Zr é similar à da liga Ti-6Al-4V, com a vantagem de apresentar somente elementos biocompatíveis, como o nióbio é o zircônio. A presença desses elementos pode ajudar a se ter um maior sucesso na utilização dos implantes.

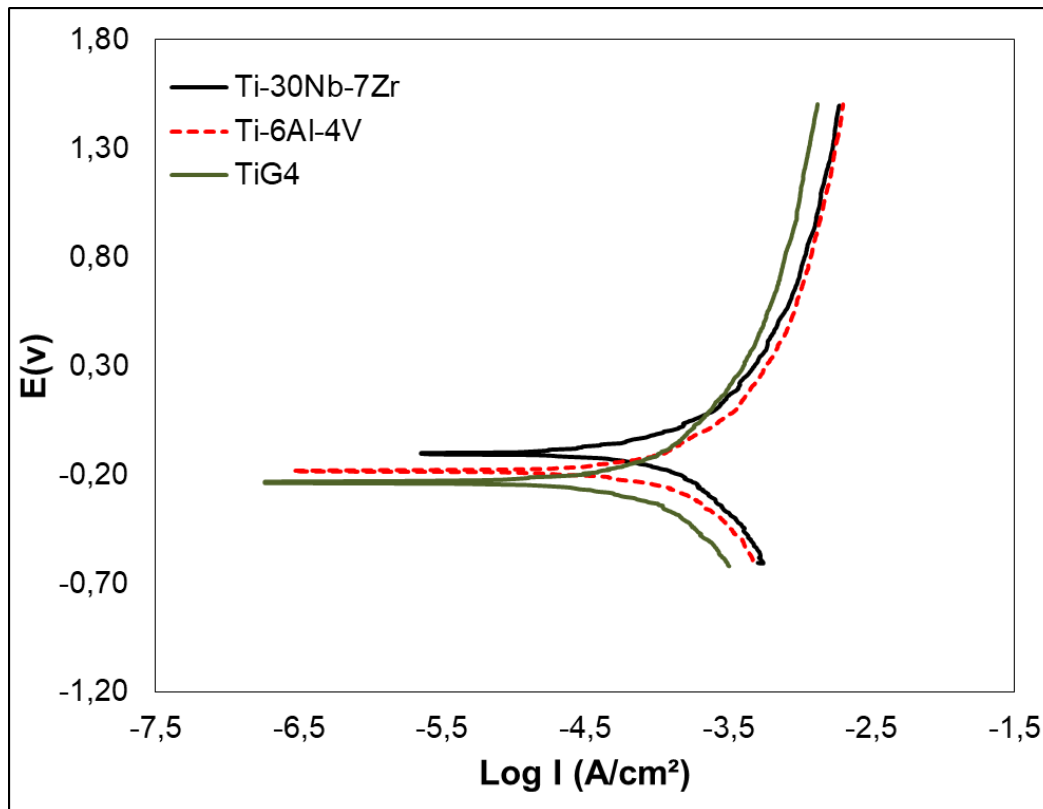


Figura 2. Curva de polarização potenciodinâmica anódica das ligas de titânio em meio de NaCl 0,9%.

### 2.2.1 Análise da microestrutura

As figuras 3, 4 e 5 apresentam microscopias ópticas das ligas Ti-6Al-4V, TiG4 e Ti-30Nb-7Zr, respectivamente. É possível observar na figura 3 a microestrutura característica da liga Ti-6Al-4V na condição recozida. Observa-se que o ataque revelou somente os precipitados globulares da fase  $\beta$  presentes nesta liga e esses precipitados estão homoganeamente distribuídos na matriz de fase alfa [10].

Na figura 4 tem-se a microestrutura do TiG4 que é uma liga composta inteiramente pela fase  $\alpha$ , na qual apresenta uma microestrutura composta por grãos totalmente aciculares. Os grãos apresentam altas deformações como resultado do processo do processo de deformação plástica severa que o TiG4 foi submetido.

Na figura 5 é apresentada a microestrutura da liga Ti-30Nb-7Zr. Pode-se observar uma grande quantidade de precipitados  $\alpha$  na matriz  $\beta$ . Como esta liga foi submetida ao tratamento térmico de recozimento com resfriamento lento (ao ar), precipitados da fase  $\alpha$  tiveram energia suficiente para crescerem, e ainda formarem pequenos aglomerações desta fase.

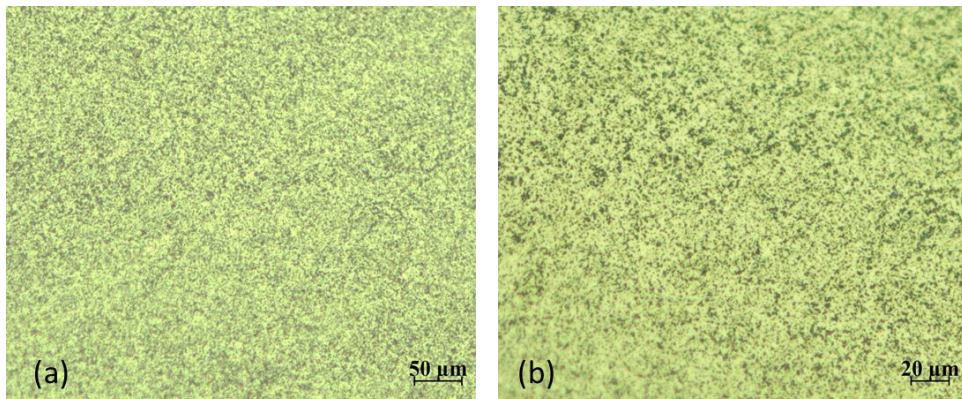


Figura 3. Microscopia óptica da liga Ti-6Al-4V nos aumentos (a) 100x e (b) 200x.

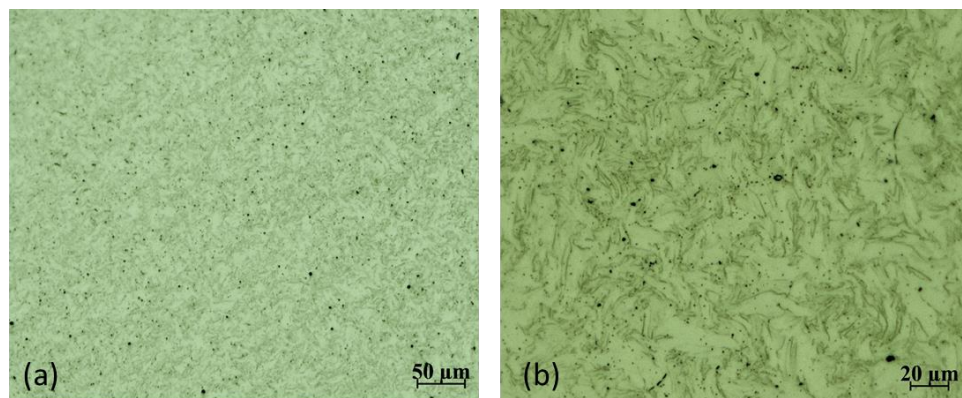


Figura 4. Microscopia óptica da liga TiG4 em dois aumentos (a) 100x e (b) 200x.

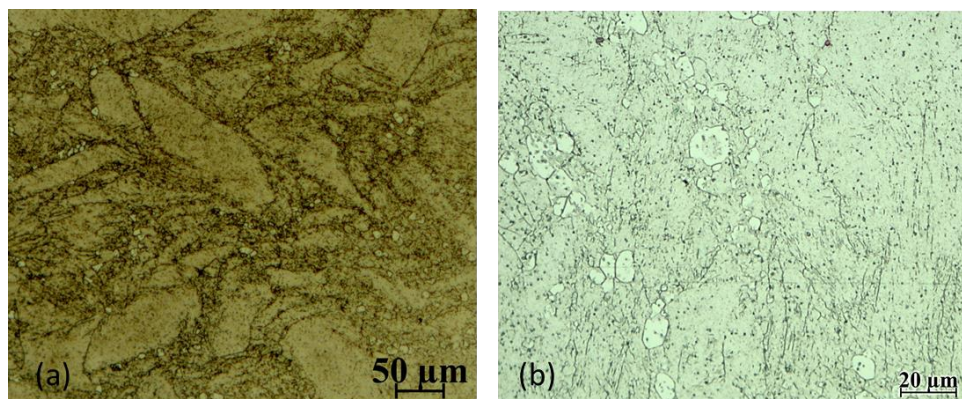


Figura 5. Microscopia óptica da liga Ti-30Nb-7Zr em dois aumentos (a) 100x e (b) 200x.

### 3 CONCLUSÃO

A análise comparativa da resistência à corrosão das ligas TiG4, Ti-6Al-4V e Ti-30Nb-7Zr mostrou que não há diferença significativa no comportamento destas ligas. As pequenas variações observadas nas curvas de polarização potenciodinâmica anódica podem ser associadas à presença de diferentes fases na microestrutura destas ligas.

Através da caracterização por microscopia óptica foi possível observar grãos deformados da fase  $\alpha$  na microestrutura do TiG4, precipitados globulares da fase  $\beta$  na liga Ti-6Al-4V e precipitados irregulares da fase  $\alpha$  na matriz  $\beta$  da liga Ti-30Nb-7Zr.

## Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ pelos recursos financeiros destinados ao programa de bolsa e à execução deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 Cleber Di Tano Camargo. Estudo comparativo da corrosão em ligas biomédicas . Minas Gerais, Dissertação de Mestrado do curso de Engenharia de Materiais, 2003.
- 2 Chiu, T., Mahmoudi, M., Dai, W., Elwany, A., Liang, H., Castaneda, H., Corrosion assessment of Ti-6Al-4V fabricated using laser powder-bed fusion additive manufacturing
- 3 ESTUDO DO BIOMATERIAL Ti-6Al-4V EMPREGANDO-SE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E XPS / Ivan Ramires e Antonio Carlos Guastaldi
- 4 FROES, F.H. Titanium: physical metallurgy, processing, and applications. :ASM International; 2015.
- 5 NIINOMI, M. Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys. *Materials Science and Engineering*.1998; v. A243, p. 231-236.
- 6 LATYSH, V., KRALLICS, G., ALEXANDROV, I., FODOR, A. Application of Bulk Nanostructured Materials in Medicine. *Current Applied Physics*.2006; v(6): 262-266.
- 7 Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão da Liga Ti-4Al-4V Obtida da Reciclagem da Liga Ti-6Al-4V / G.A. Jesuíno, L.M.F. Ribeiro, R.Z. Nakazato, E.N. Codaro, L.R. de O. Hein\*
- 8 Liberação *in vivo* de íons metálicos por mini-implantes ortodônticos de Ti-6Al-4V / Liliane S Morais<sup>I,II</sup>; Glaucio G Serra<sup>I,II</sup>; Carlos A Muller<sup>III</sup>; Elisabete F A Palermo<sup>IV</sup>; Leonardo R Andrade<sup>V</sup>; Marc A Meyers<sup>I</sup>; Carlos N Elias<sup>II</sup>
- 9 PRODUÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO POR OXIDAÇÃO ANÓDICA A MICROARCO Amanda dos Santos
- 10 Brooks, C. R. Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys. American Society for Metals, Ohio-EUA, 1982,420p.