

# FILMES SUPERFICIAIS EM UMA LIGA BIOCAMPATÍVEL Ti6Al4V <sup>1</sup>

Carlos A.R. Gouvêa <sup>2</sup>  
André Itman Filho <sup>3</sup>  
João Manuel D.A. Rollo <sup>3</sup>

## Resumo

A composição química e a estrutura dos filmes superficiais nos biomateriais estão relacionadas aos fenômenos que ocorrem na interface e às características dos meios biológicos. Um dos principais, a corrosão, é a principal responsável pelo comprometimento da biocompatibilidade. Com o objetivo de estabilizar a camada passiva da liga Ti-6Al-4V, material amplamente utilizado em implantes, foi realizada a técnica de ataque térmico sob vácuo de  $10^{-5}$  mbar. Amostras da liga foram submetidas a um ciclo térmico para provocar a vaporização seletiva dos átomos da superfície e a formação de um filme fino resistente à corrosão. Este filme foi submetido a ensaios de corrosão por meio das técnicas de Polarização Anódica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para determinar a capacidade de passivação e aderência da camada na superfície.

**Palavras-chave:** Filmes superficiais; Camada passiva; Biomateriais; Corrosão.

## SUPERFICIAL FILMS IN A ALLOY BIOCAMPATIBLE Ti6Al4V

### Abstracts

The chemical composition and the structure of the superficial films in the biomaterials are related to the phenomenons that happen in the interface and to the characteristics of the biological ways. One of the main ones, the corrosion, is the main responsible for the committed of the biocompatibility. With the objective of to stabilize the passive layer of the league Ti-6Al-4V, material thoroughly used in you implant, the technique of thermal attack was accomplished under vacuum of  $10^{-5}$  mbar. Samples of the league were submitted to a thermal cycle to provoke the selective vaporization of the atoms of the surface and the formation of a resistant fine film to the corrosion. This film was submitted the corrosion rehearsals by means of polarization Anodic techniques and Spectroscopic of Impedance Electrochemistry to determine the passives capacity and adherence of the layer in the surface.

**Key words:** Passive layer; Biomaterials; Corrosion.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Bacharel em Física Aplicada: Ciência dos Materiais.

<sup>3</sup> Prof. Dr. em Ciência dos Materiais.

<sup>4</sup> Prof. Dr. em Engenharia de Materiais.

## INTRODUÇÃO

Uma das limitações dos implantes metálicos está relacionado à formação de uma superfície biocompatível do material com o meio tecidual. As características da camada superficial relacionadas à composição e estrutura dos óxidos formados, têm importante função nos fenômenos que ocorrem na interface durante o tempo de tratamento.<sup>(1)</sup> Neste caso, os produtos de corrosão são os principais responsáveis pelo comprometimento da biocompatibilidade do material implantado.<sup>(2)</sup> Assim, a resposta biológica do tecido humano aos materiais de implante está diretamente relacionado com as propriedades físico-químicas da interface metal-meio. A resistência à corrosão, a liberação de íons metálicos e as propriedades de molhabilidade das ligas a base de titânio, cobalto e ferro cromo são características que determinam a biocompatibilidade do material. A liberação de íons metálicos, ou seja, os produtos das reações de corrosão, podem combinar-se com biomoléculas induzindo a toxidez, alergia e carcinogênese. A deterioração dos implantes metálicos é de natureza química e o meio tem uma composição bioquímica complexa que atua no processo corrosivo. Materiais quimicamente estáveis asseguram a biocompatibilidade do implante, isto é, apresentam alta resistência à corrosão, não liberam íons metálicos e exibem boa molhabilidade, ou seja, boas propriedades de autolubrificação. Esta última propriedade é muito importante em próteses que estão em partes que se movimentam, como cabeça de fêmur, joelho, cotovelo, etc. A molhabilidade pode ser medida através do ângulo de contato em solução que simula o meio fisiológico.<sup>(3,4)</sup> Assim, parâmetros eletroquímicos tais como, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, potencial crítico, densidade de corrente crítica, densidade de corrente passiva e extensão da região passiva, definem o comportamento de corrosão de um metal em meios que simulam o fluido fisiológico. A determinação destes parâmetros permite prever se os componentes implantados podem suprimir a liberação de íons metálicos no fluido corporal. A densidade de corrente de corrosão pode ser convertida em perda de material em gramas por ano e diminuição da espessura em microns por ano. A redução de íons liberados por processos corrosivos, o aumento da resistência ao desgaste e o aumento da molhabilidade dos implantes são propriedades fundamentais na preparação de um material biocompatível. Os parâmetros eletroquímicos podem ser obtidos por técnicas de polarização em estados quase-estacionários ou por impedância faradéica. É reconhecido que o comportamento corrosivo dos biomateriais é uma das características-chaves que determinam a biocompatibilidade do metal ou liga de implante.<sup>(3,4)</sup>

Um dos principais materiais utilizados em implante é a liga Ti6Al4V que apresenta estabilidade química no meio tecidual, em razão da natureza do filme passivo formado. Esta liga apresenta uma combinação de fases  $\alpha$  e  $\beta$ ; onde  $\alpha$  possui estrutura cristalina hexagonal compacta e  $\beta$ , estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Esta liga possui uma combinação adequada de resistência mecânica e à corrosão eletroquímica com resposta biológica favorável. A formação de uma camada de óxido de titânio  $TiO_2$  é responsável pela biocompatibilidade, pois a película formada é praticamente insolúvel ao meio fisiológico. Meira<sup>(1)</sup> comprovou que a camada formada nas ligas de titânio comercial, submetidas ao tratamento térmico em estufa sob atmosfera ambiente, consistia principalmente de um óxido ( $TiO_2$ ) associado a residuais de composição complexa com os elementos Zn, Na, Ca, Si, Pb, S, Sn, N e Cl. Os teores de residuais variaram com a temperatura e o tempo do tratamento térmico.

Ramanathan<sup>(5)</sup> considerou que uma camada está completamente passiva quando apresentava pouca condutividade iônica, solubilidade reduzida, boa adesão ao metal além de resistência à compressão e estabilidade termodinâmica. Ramanathan também propôs duas explicações sobre a natureza da camada passiva sobre os metais. A primeira é a “teoria da película de óxido”, na qual a película passiva é uma camada de produtos de reação, que separa os reagentes e atrasa a reação. A segunda é a “teoria de adsorção”, onde metais passivos são cobertos por uma película adsorvida de oxigênio ou íons passivantes. Estes íons desalojam moléculas de água necessárias para a dissolução anódica e retardam a reação. Assim, mesmo uma monocamada de espécies adsorvidas sobre a superfície pode ter um efeito passivante. De uma forma geral, um metal é considerado passivo em um meio, onde termodinamicamente, há um decréscimo acentuado de energia livre associado à transformação em produtos de corrosão (óxidos).<sup>(1)</sup>

Com relação aos tratamentos de superfície, Browne e Gregson<sup>(6)</sup> mostraram que a espessura da camada de óxido aumenta com a temperatura. Os autores avaliaram a liberação de íons em implantes confeccionado com liga de titânio, com diferentes tratamentos de superfícies. Foi observado que o tratamento térmico a 400°C resultou na formação de uma estrutura ordenada e densa, que é efetiva na redução da liberação de íons. A redução da liberação de íons é de grande importância, pois essas substâncias são transportadas rapidamente pela corrente sanguínea.

Assim, o principal objetivo deste trabalho é melhorar a resistência à corrosão da liga Ti6Al4V por meio da formação de filmes óxidos em altas temperaturas utilizando a técnica de ataque térmico sob vácuo que promove a vaporização seletiva dos átomos da superfície.

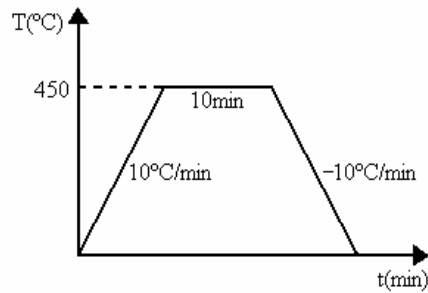
## MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram utilizadas amostras comerciais da liga Ti6Al4V com composição química mostrada na Tabela 1. O material foi recebido na forma de pequenas barras laminadas com diâmetro de 6mm. Corpos de prova cilíndricos foram preparados pelas técnicas convencionais metalográficas e aquecidos conforme o ciclo térmico mostrado na Figura 1. Foram obtidas imagens através da técnica de microscopia ótica, antes e após o aquecimento.

Os ensaios de corrosão foram feitos em um potenciostato Voltalab PGL 402 acoplado a um microcomputador. O eletrodo de referencia utilizado foi o de calomelano saturado e o contra eletrodo de platina. A solução eletrolítica utilizada possui a seguinte composição em percentuais de peso em água: 0,185CaCl<sub>2</sub>, 0,40KCl, 0,06KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,10MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,10MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 8,00NaCl, 0,35NaHCO<sub>3</sub>, 0,48Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e D-glucose.

**Tabela 1.** Análise química da liga. (% peso)

Liga	C	Fe	N	H	O	Al	V	Ti
Ti6Al4V	0,020	0,18	0,006	0,004	0,19	6,1	4,0	Bal.



**Figura 1.** Ciclo térmico utilizado no tratamento da liga Ti6Al4V.

## RESULTADOS

Por meio da técnica de microscopia ótica, foram obtidas fotomicrografias, Figuras 2 e 3, do material nas seguintes condições: como recebida e após ataque térmico sob vácuo. Fazendo uma comparação entre as imagens não é possível perceber nenhuma mudança na superfície da liga.

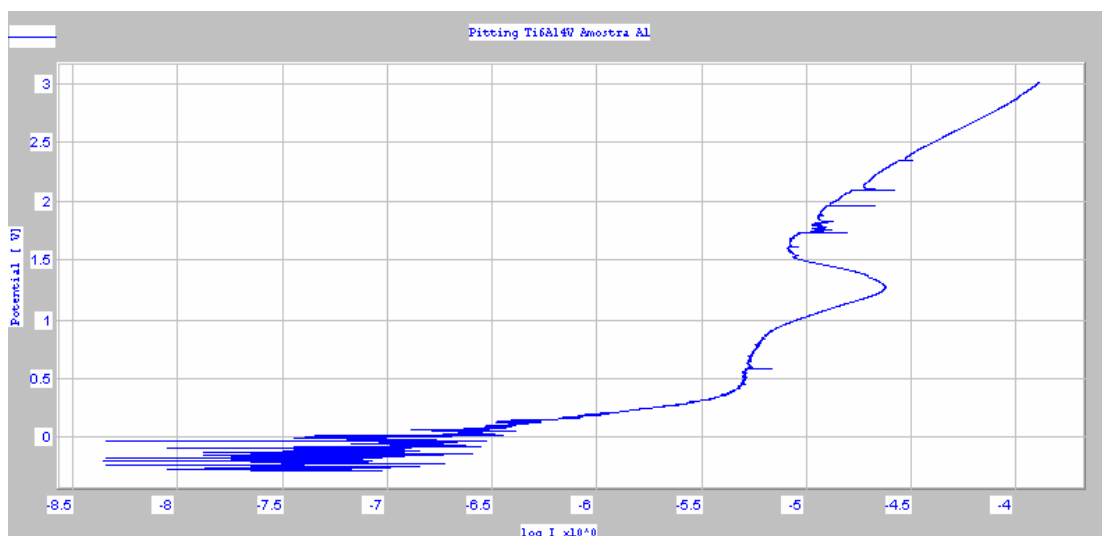


**Figura 2.** Fotomicrografia da liga Ti6Al4V como recebida.

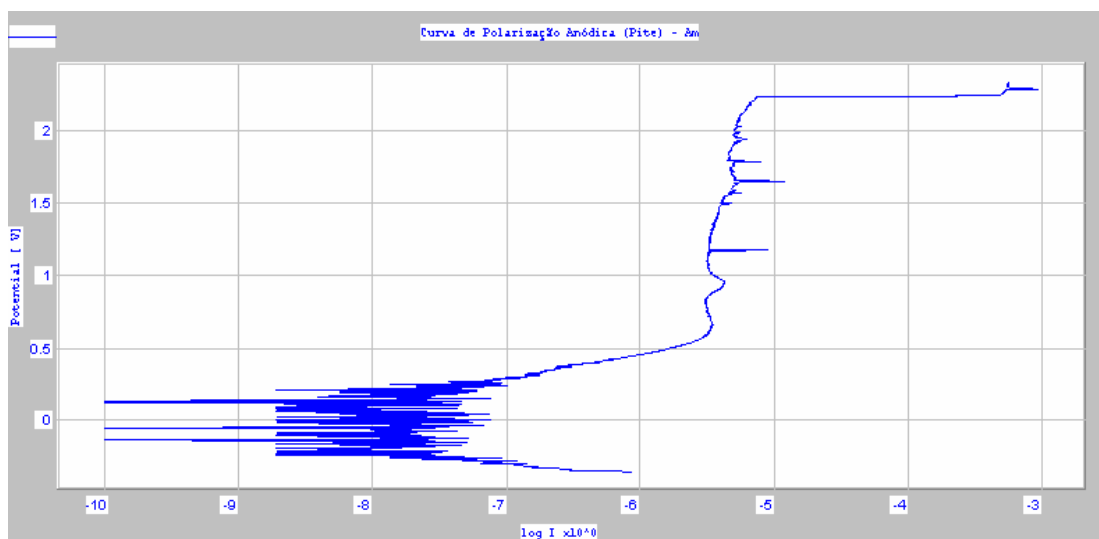


**Figura 3.** Fotomicrografia da liga Ti6Al4V após ataque térmico sob vácuo.

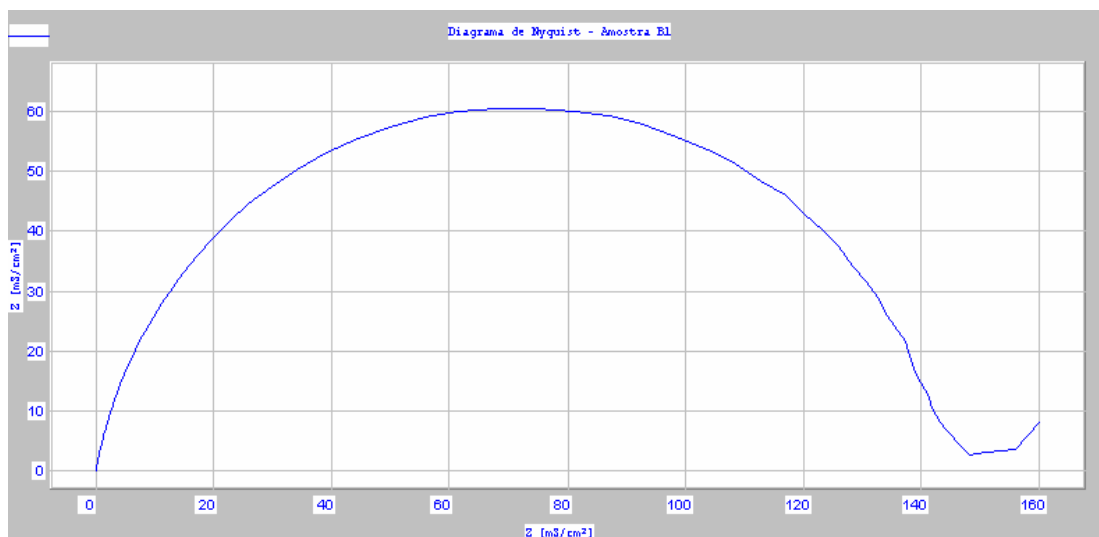
Os testes de corrosão foram feitos em caráter de comparação, isto é, foram obtidas curvas de polarização e diagramas de Nyquist (Figuras de 4 a 7), antes e depois das amostras serem submetidos ao ataque térmico sob vácuo.



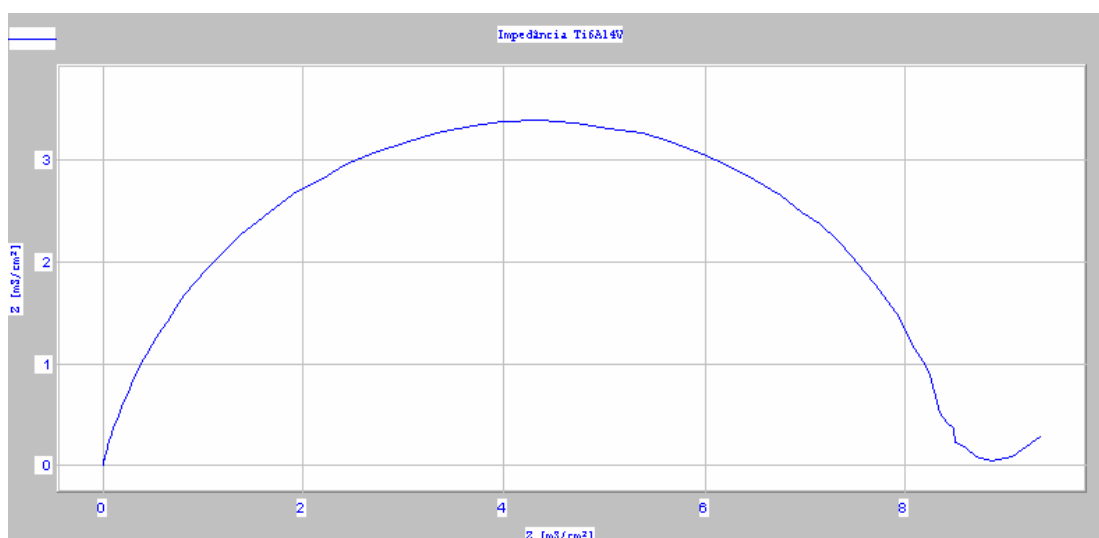
**Figura 4.** Curva de polarização da liga Ti6Al4V sem ataque térmico sob vácuo.



**Figura 5.** Curva de polarização da liga Ti6Al4V após ataque térmico sob vácuo.



**Figura 6.** Diagrama Nyquist da liga Ti6Al4V sem ataque térmico sob vácuo.



**Figura 7.** Diagrama Nyquist da liga Ti6Al4V após ataque térmico sob vácuo.

## DISCUSSÃO

As análises das curvas de polarização das Figuras 4 e 5 mostram que o potencial de Pite foi menor na amostra inicial e que o filme formado antes do aquecimento tem menor passividade. O potencial de Pite define o valor máximo da tensão acima do qual ocorre a perda da passividade do material e é caracterizado por um aumento acentuado na densidade de corrente de corrosão. Este resultado está de acordo com os obtidos por Browne e Gregson.<sup>(6)</sup> Com relação aos diagramas de Nyquist, foi observado que os valores de impedância são maiores antes do aquecimento. Segundo Silva e Liborio,<sup>(7)</sup> quanto maior a impedância do sistema, maior a aderência da camada e mais passivo será o filme. O filme formado no tratamento térmico é pouco aderente, quando comparado com ao filme existente antes do tratamento. Esta baixa aderência do filme é explicada pela baixa resistência a passagem de corrente, pois a impedância está relacionada com a dificuldade de passagem de corrente pelo sistema da seguinte forma: quanto maior a dificuldade na passagem de corrente maior a impedância do sistema.

## CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que o tratamento térmico sob vácuo conferiu um aumento na resistência à corrosão por pite e uma diminuição significativa na aderência da camada passiva. Será importante estudar novos ciclos térmicos para conseguir o aumento da resistência à corrosão por pite com aderência da camada passiva.

## REFERÊNCIAS

- 1 Meira, K. B., Argenta, L. C., Campos Junior, A. – Caracterização de Superfícies de Titânio Grau I, Titânio Grau II e Ti-6Al-4V submetidos a diferentes tratamentos térmicos – Ver. FOB V.9, n.1/2, p71-76, jan./jun. (2001).
- 2 Ramires, I., Guastaldi, A. C., - Estudo do Biomaterial Ti-6Al-4V Empregando-se a Técnicas Eletroquímicas e XPS – Quim. Nova, Vol. 25, No. 1 (2002).
- 3 Chistel, P., Meunier, A., Heller, M., Torre, J.P. and Peille, C.N. (1989) Mechanical properties and short-term “in-vivo” evaluation of yttrium-oxide partially-stabilized zirconia, *J. Biomed. Mater. Res.* 23, 45-61.
- 4 Fraker, A.C., Ruff, A.W., Sung, P., von Orden, A.C. and Speck, K.M. (1983) Surface preparation and corrosion behavior of titanium alloys for surgical implants, in titanium alloys in surgical implants (eds H.A. Cukey and F. Kubli), ASTM STP 796, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 206-19.
- 5 Souza, S., - Aparências Metalográficas e Corrosão Seletiva De fases De Aços Inoxidáveis Fundidos Austeníticos e Martensíticos Atacados Potenciostaticamente – Dissertação de Mestrado – Pág. 33-36 (1997).
- 6 Browne, M. and Gregson, P. J. Surface Modification of Titanium Alloy Implants, *Biomaterials* (1994).
- 7 Silva, F. G., Liborio, J. B. L. Utilização da Impedância Eletroquímica na Análise da Corrosão do Aço Envolvido em Concreto de Alto Desempenho.