

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ti-35Nb-xTa EM SOLUÇÃO DE NaCl 0,9%*

Michelle Cardinale Souza Silva Macedo¹
Gustavo Reis Leite Matos²
Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza³

Resumo

Neste trabalho, o comportamento eletroquímico das ligas Ti-35Nb-xTa (x = 0; 2,5; 5,0; 7,5)Ta (% em peso), solubilizadas e resfriadas em água, foi investigado em meio de NaCl a 0,9% mol/L através de testes de polarização anódica e medidas de impedância, micrografias e DRX. Os ensaios eletroquímicos mostraram que as ligas contendo tântalo apresentam uma maior resistência à corrosão que a liga sem tântalo. Além disso, os ensaios eletroquímicos em conjunto com as micrografias e DRX indicam que a composição Ti-35Nb-5Ta é a que apresenta maior resistência à corrosão no meio estudado, pois além de ocorrer uma estabilização da fase β , o refino do grão foi menos pronunciado e por esse motivo minimizou o surgimento de microcélulas eletroquímicas.

Palavras-chave: Ligas de titânio; Resistência à corrosão; Biomateriais.

CORROSION RESISTANCE OF Ti-35Nb-xTa ALLOYS IN 0.9% NaCl SOLUTION

Abstract

This work is a study of the electrochemical behavior of the Ti-35Nb-xTa alloys (x = 0, 2.5, 5, 7.5) (wt. %), solution treated and quenched in water. Anodic polarization tests and impedance measurements were carried out in these compositions by using a solution of 0.9% NaCl; their microstructures and XRD patterns were also obtained. The results showed that the alloys containing tantalum have a higher corrosion resistance than that one without Ta. In addition, electrochemical tests, together with the micrographs and XRD, indicate that the Ti-35Nb-5Ta composition is the most resistant to corrosion in the medium analyzed. This fact is a consequence of the stabilization of the β phase, and of its grain size, where the refinement effect of Ta is not enough strong and minimizes the formation of electrochemical microcells.

Keywords: Titanium alloys; Corrosion resistance; Biomaterials.

¹ Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Doutora, Professora, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.

² Engenharia de Materiais, Graduação, Estudante, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil Formação/graduação, titulação, cargo/função, setor/departamento, Instituição de trabalho e/ou estudo, cidade, estado e país.

³ Engenharia Mecânica, Doutora, Professora, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Na ortopedia, os materiais metálicos são largamente utilizados na confecção dos mais variados dispositivos. Uma das aplicações mais frequentes refere-se ao uso de implantes na restauração de estruturas ósseas e articulações nas próteses totais de quadril [1].

Entre os materiais metálicos convencionais para tal emprego podem ser citados o aço inoxidável ASTM F138, a liga à base de Co-Cr-Mo, e a liga Ti-6Al-4V [2-10], sendo esta última a mais apropriada para implantes femorais devido à sua alta resistência mecânica, menor módulo de elasticidade e excelente resistência à corrosão [6,7,9,10]. No entanto, nos últimos anos a literatura vem registrando diversos estudos sobre a toxicidade dos elementos de liga e a reabsorção óssea como fatores que causam a falha de implantes [7,9-15].

Essas preocupações têm estimulado o estudo de novas ligas de titânio que apresentem elementos biocompatíveis e possuam baixos módulos de elasticidade a fim de minimizar a reabsorção óssea, além de oferecer uma elevada resistência à corrosão, uma vez que tais materiais serão usados em meio fisiológico, o qual é bastante agressivo aos metais presentes na composição da liga [3,16]. Essas características desejáveis apontam para a classe de ligas de titânio do tipo β contendo elementos, tais como: Nb, Ta, Zr e Si [6,11,12].

No caso específico do nióbio há a vantagem do Brasil ser praticamente o único produtor desse metal com 98% das reservas mundiais [17], o que possibilita a obtenção de ligas com preços mais acessíveis à população. Este elemento vem sendo adicionado na maioria das ligas de titânio apresentadas na literatura [13,15,18,19] com o intuito de verificar o potencial desses materiais para aplicações biomédicas.

Estudos também indicam que o tântalo é conveniente para aumentar a resistência à corrosão de ligas de Ti [20], entretanto, não se encontram na literatura muitos trabalhos relatando à influência da resistência à corrosão deste elemento de liga em meio fisiológico. Portanto, a resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-xTa foi investigada em meio de NaCl a 0,9% mol/L através de ensaios eletroquímicos (curvas de polarização e impedância eletroquímica).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse estudo, as ligas foram preparadas a partir de elementos com alto grau de pureza: Ti (99,98%), Nb (99,99%) e Ta (99,90%). A fusão foi realizada em um forno a arco com eletrodo de tungstênio não consumível em um cadinho de cobre refrigerado sob atmosfera de argônio. As composições investigadas foram Ti-35Nb-(0; 2,5; 5,0; 7,5%)Ta (% em peso). Após a fusão as ligas foram tratadas termicamente a 1.000°C por 24h, laminadas a quente, lixadas para a remoção da camada de óxido e em seguida tratadas a 1.000°C por 1h e resfriadas em água. Para caracterização microestrutural foram utilizadas lixas de carvão de silício de grana 220, 400, 600, 800 e 1.200, 1.500 e 4.000 e realizado polimento em pano com alumina em suspensão de 3,0 μm . Na revelação da microestrutura foi empregada a solução de Kroll (77 ml de H₂O, 8 ml de HF e 15 ml de HNO₃). Os difratogramas de raios-X foram realizados em um difratômetro Rigaku (radiação Cu-K α) operado a 40kV/30mA.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, um fio de cobre foi soldado as ligas para estabelecer o contato elétrico e posteriormente as mesmas foram embutidas

em resina poliéster de cura rápida. Em seguida, as superfícies das amostras foram lixadas até a lixa de grana 1200, limpas e desengorduradas em uma solução de água/acetona 1:1 em banho de ultrassom durante 5 min. As curvas de polarização anódicas e as impedâncias foram realizadas usando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, onde as ligas são os eletrodos de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado foi usado como eletrodo de referência e uma haste de platina como contra eletrodo. O equipamento utilizado para as medidas foi um potenciostato/ galvanostato Aultolab 302N. As impedâncias eletroquímicas foram obtidas após a estabilização do potencial de circuito aberto (PCA) no intervalo de frequência de 10^{-2} a 10^4 Hz e amplitude de 10 mV. As curvas de polarização anódica foram obtidas partindo do PAC até 3V de sobretensão, com uma velocidade de varredura de 5mV/s. O eletrólito usado foi uma solução de NaCl 0,9%.

3 RESULTADOS

3.1 Micrografias e DRX

Na Figura 1 são apresentadas as microestruturas das ligas Ti-35Nb com diferentes concentrações de tântalo, as quais foram solubilizadas no campo β a 1.000°C e resfriadas rapidamente em água.

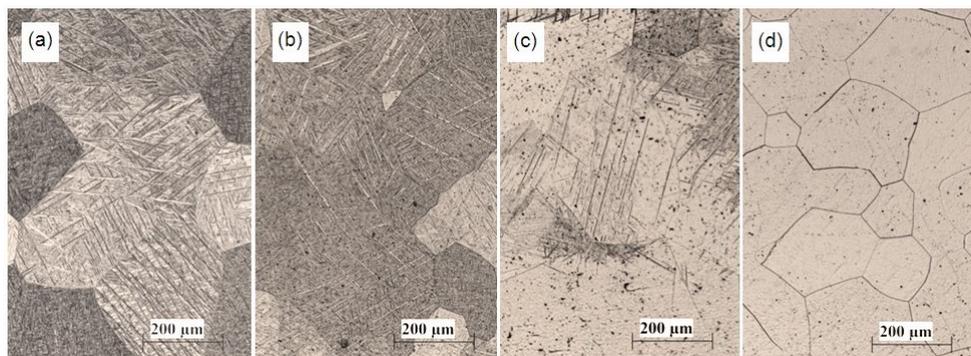


Figura 1. Micrografias das ligas solubilizadas a 1.000°C por 1h e resfriadas em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Ta; (c) Ti-35Nb-5Ta; (d) Ti-35Nb-7,5Ta

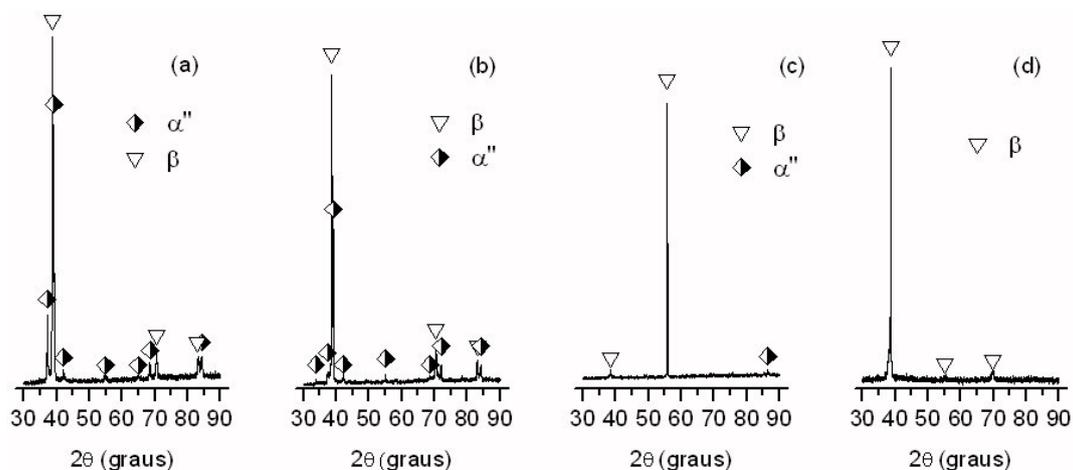


Figura 2. Difratogramas de raios-X das ligas solubilizadas a 1.000°C por 1h e resfriadas em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Ta; (c) Ti-35Nb-5Ta; (d) Ti-35Nb-7,5Ta

A Figura 2 mostra seus difratogramas de raios-X, cujas fases identificadas foram α e β . A partir das Figuras 1 e 2 verifica-se que as adições de Ta contribuem para estabilização da fase β , já que sua fração de volume tende a aumentar com o aumento do teor de tântalo.

3.2 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicatas e uma média dos resultados será aqui apresentada.

A Figura 3 mostra as curvas de polarização das ligas com e sem a adição do tântalo. Observa-se que a liga sem tântalo, Ti-35Nb, apresenta um comportamento diferente das demais, pois as correntes são bem maiores e as regiões de passivação e repassivação não são bem observadas como pode ser notado para as ligas com tântalo mostradas na Figura 4.

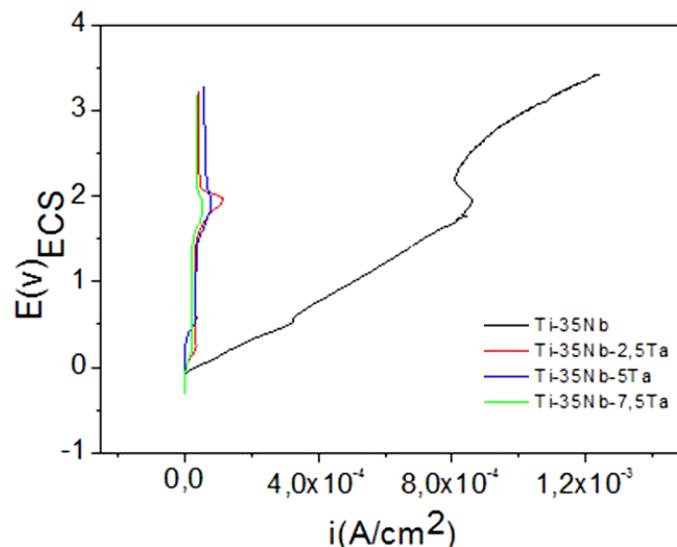


Figura 3. Curvas de polarização anódica das ligas com e sem adição de tântalo.

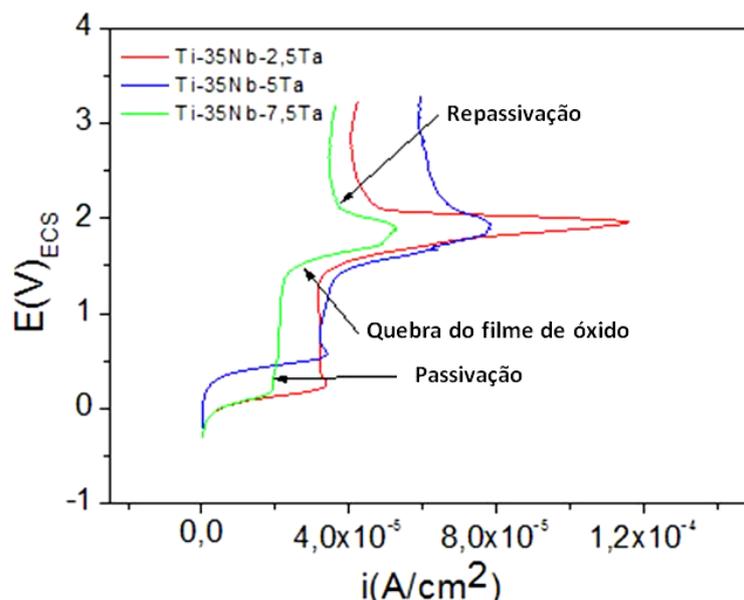


Figura 4. Curvas de polarização anódica das ligas com adição de tântalo, mostrando as regiões de passivação e repassivação.

A Tabela 1 resume os parâmetros eletroquímicos obtidos em triplicata através das curvas de polarização para as ligas com adição de tântalo.

Tabela 1: Parâmetros eletroquímicos das ligas com e sem tântalo.

Ligas	I_{pp} (A/cm ²)	E_{pp} (mV)	E_{rep} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)
Ti-35Nb-2,5Ta	$3,22 \times 10^{-5}$	398	2478	$2,99 \times 10^{-7}$
Ti-35Nb-5Ta	$3,26 \times 10^{-5}$	659	2110	$1,94 \times 10^{-7}$
Ti-35Nb-7,5Ta	$1,90 \times 10^{-5}$	177	2330	$4,65 \times 10^{-7}$

I_{pp} - densidade de corrente de passivação; E_{pp} - potencial de passivação; E_{rep} - potencial de repassivação; I_{corr} - densidade de corrente de corrosão.

Além das curvas de polarização, impedâncias eletroquímicas foram realizadas nas amostras como o objetivo de conhecer a resistência do filme de óxido formado e melhor avaliar a resistência à corrosão desses materiais. A Figura 5 mostra os diagramas de Nyquist das ligas com e sem adição de tântalo. É possível observar que a diagrama de Nyquist referente à liga sem tântalo apresenta valores de resistência muito baixos e quando comparado com as demais ligas não é visualizado na escala adotada. A Figura 6 mostra o diagrama de Nyquist para a liga Ti-35Nb separadamente.

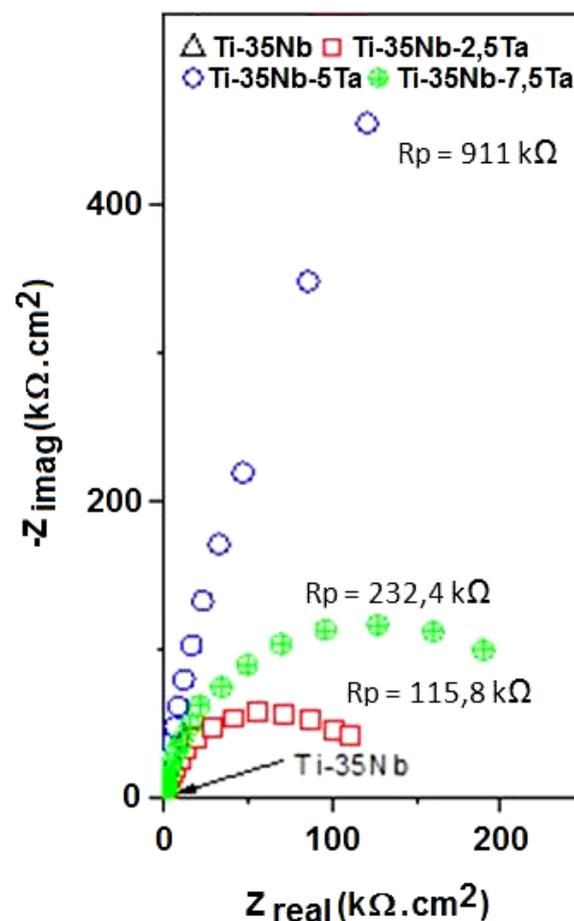


Figura 5. Diagrama de Nyquist das ligas com e sem adição de tântalo

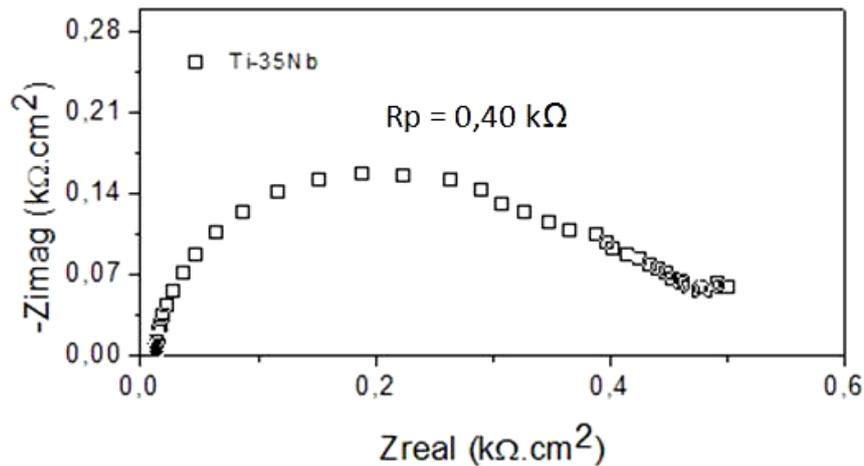


Figura 6. Diagrama de Nyquist da liga Ti-35Nb em meio de NaCl 0,9%.

4 DISCUSSÃO

4.1 Micrografias e DRX

Em ligas Ti-Nb, a concentração mínima de nióbio exigida para a completa retenção da fase β é em torno de 37% em peso sob-resfriamento rápido; para a composição Ti-35Nb é estimada que sua temperatura de início de formação da martensita (M_i) seja um pouco acima de 100°C [21]. Pelos difratogramas de raios-X e microestruturas obtidas ainda é observada a formação de uma fração de volume consideravelmente alta da fase martensítica na liga Ti-35Nb-2,5Ta (Figuras 1b e 2b), o que denota que pequenas adições de tântalo às ligas Ti-Nb geram mudanças sutis na microestrutura mostrando que o mesmo é um elemento com baixo efeito β -estabilizador.

Na liga Ti-35Nb-5Ta são observados alguns vestígios de formação da martensita (Figura 1c). Esse fato mostra que um aumento da concentração de 5% em peso de Ta foi suficiente para reduzir a M_i a um valor próximo ao da temperatura ambiente. Para a liga Ti-35Nb-7,5Ta nenhuma quantidade de martensita foi observada em sua microestrutura, apresentando apenas a fase β (Figura 1d).

4.2 Ensaio Eletroquímicos

De acordo com a Figura 3, é possível observar que a liga Ti-35Nb apresenta valores de densidades de correntes bem mais elevados que as demais ligas contendo tântalo. Além disso, esse material não apresentou, neste meio, um comportamento típico de material que se passiva, como é observado para as composições contendo tântalo. A Figura 4 mostra mais detalhadamente o comportamento destes materiais frente à polarização anódica. Nota-se em todas as amostras uma região de passivação, caracterizada por um patamar de corrente, uma região onde ocorre a quebra do filme de óxido pelo surgimento de pites, caracterizado pelo aumento da corrente e finalmente um novo patamar de corrente é observado como consequência da repassivação das ligas. Esse comportamento de repassivação tem sido observado por outros autores em ligas de titânio e segundo os mesmos essa capacidade que o material tem de se repassar exibe um importante papel na resistência à corrosão da liga [22-23]. É importante ressaltar que de acordo com a Tabela 1, todas as ligas apresentam valores de densidades de corrente de corrosão

muito baixas, da ordem de 10^{-7} A/cm², esses valores são característicos de ligas de titânio com elevada resistência à corrosão [24-25].

Outro fato interessante é que todas as ligas sofrem repassivação acima de 2000 mV e embora a liga Ti-35Nb-7,5Ta tenha a menor densidade de corrente de passivação mostrada na Tabela 1, é importante ressaltar que a liga Ti-35Nb-5Ta apresenta uma pequena passivação desde o início da curva, contudo esse filme é rapidamente quebrado em torno do potencial de 177 mV e só é refeito em uma densidade de corrente de passivação maior que a liga Ti-35Nb-7Ta. Esse comportamento apresentado pela liga Ti-35Nb-5Ta na curva de polarização é corroborado nas medidas de impedância eletroquímica, mostradas na Figura 5. Observa-se que a liga com 5% de Ta, possui uma resistência de polarização (Rp) cerca de 4 vezes maior que a de 7,5% Ta, e 8 vezes maior que a de 2,5% de Ta. Vale ressaltar que a liga Ti-35Nb-5Ta apresenta um comportamento capacitivo bastante pronunciado, atuando como um capacitor quase perfeito e conseqüentemente impedindo a passagem de corrente em virtude do bloqueio da superfície pelo filme de óxido formado e desta forma impedindo a corrosão do material.

É importante ainda salientar que todas as ligas contendo tântalo apresentam valores de resistência de polarização bem superior a da liga sem o tântalo e quanto maior o valor de Rp mais resistente à corrosão será o material. Esses resultados estão mais uma vez de acordo com os observados na curva de polarização, onde as ligas contendo tântalo são deslocadas para regiões de menores valores de densidade de corrente.

Por fim a resistência à corrosão das ligas de tântalo ainda podem ser justificadas pelas diferentes microestruturas observadas. De acordo com a literatura [22], a presença de fase β favorece a resistência à corrosão das ligas de titânio e desta forma a liga Ti-35Nb-7,5Ta deveria apresentar os melhores resultados nos ensaios eletroquímicos já que o Ta favoreceu a estabilização da fase β , no entanto esse comportamento não foi observado e a liga com melhor desempenho anticorrosivo é a 5% de Ta. Esse fato pode ser justificado pelo possível refinamento do grão na liga de maior porcentagem de Ta. Um maior refino de grão favorece o surgimento de microcélulas eletroquímicas e conseqüentemente acelera o processo corrosivo do material, pois quanto menor o tamanho do grão maior a área relativa de contornos de grão aumentando desta forma a quantidade de regiões propícias ao ataque de íons corrosivos presentes no meio [22,26].

5 CONCLUSÃO

- O aumento da concentração de tântalo na liga favorece a estabilização da fase β e o refino do grão;
- Todas as composições contendo tântalo apresentam regiões bem definidas de passivação e repassivação nas curvas de polarização anódica;
- De acordo com os valores de densidade de corrente de corrosão todas as ligas mostram uma elevada resistência à corrosão no meio estudado;
- As medidas de impedância eletroquímica mostram que os altos valores de Rp encontrados para as ligas contendo tântalo, estão relacionados com a presença de um filme de óxido, que atua como uma barreira protetora contra os íons cloretos inibindo assim os processos corrosivos;
- A liga Ti-35Nb-5Ta é a composição que apresenta a melhor resistência à corrosão, pois além de ocorrer uma estabilização da fase β esta composição

não mostra um refino de grão tão pronunciado como a composição de 7,5% de Ta e por esse motivo não há o surgimento de muitas microcélulas.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Rack HJ, Qazi JI. Titanium Alloys for Biomedical Applications, Materials Science and Engineering C, 2006; 26: 1269-1277.
- 2 Vallet-Regí M. Introduction to the world of biomaterials. Anales de Química: International edition, 1997; 93: s6-s14.
- 3 Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE, Workman ML. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. Elsevier Academic; 2004. Orthopedic Applications; p.527-555.
- 4 Venable CS, Stuck WG, Beach A. The effects on bone of the presence of metals based upon electrolysis: An experimental study. Ann. Surg. 1937; 105: 917.
- 5 Bothe RT, Beaton LE, Davenport HA. Reaction of bone to multiple metallic implants. Surg. Gynecol. Obstet. 1940; 71: 598-602
- 6 Wang K. The use of titanium for medical applications in the USA. Materials Science and Engineering A. 1996; 213: 134-137
- 7 Niinomi M. Recent Metallic Materials for Biomedical Applications. Metallurgical and Materials Transactions A. 2002; 33: 477-486
- 8 Leyens C, Peters M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Köln: Wiley-VCH: 2004
- 9 Gordin DM, Gloriant T, Texier G, Thibon I, Ansel D, Duval JL, et al. Development of a β -type Ti-12Mo-5Ta alloy for biomedical applications: cytocompatibility and metallurgical aspects. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2004; 15: 885-891
- 10 Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M, Kato Y, Yashiro T. Design and mechanical properties of new β -type titanium alloys for implant materials. Materials Science and Engineering A. 1998; 243: 244-249
- 11 Niinomi M, Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. Science and Technology of Advanced Materials. 2003; 4: 445-454
- 12 Li SJ, Niinomi M, Akahori T, Kasuga T, Yang R, Hao YL. Fatigue characteristics of bioactive glass-ceramic-coated Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical application. Biomaterials. 2004; 25: 3369-3378
- 13 Niinomi M, Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Science Engineering A. 1998; 243: 231-236
- 14 Dowson D. Bio-tribology of natural and replacement synovial joints. In: Mow VC, Ratcliffe A, Woo SL-Y. Biomechanics of diarthrodial joints. New York: Springer; 1992. p. 305-345
- 15 Long M, Rack HJ. Titanium alloys in total replacement – a materials science perspective. Biomaterials. 1998; 19: 1621-1639
- 16 Taddei EB, Henriques VAR, Silva CRM, Cairo CAA, Bottino MC. Ensaio de Citotoxicidade e Influência do Tratamento de Solubilização na Microestrutura da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Potenciais Aplicações Ortopédicas. Matéria. 2007; 12: 120-127
- 17 Barata R. Nióbio, a importância do metal: como o Brasil é super-espoliado. 2013 [acesso em 02 de março de 2015]. Disponível em: http://www.correiocidadania.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=8666:submanchete260713&catid=72:imagens-rolantes

- 18 Yang G, Zhang T. Phase Transformation and Mechanical Properties of the $Ti_{50}Zr_{30}Nb_{10}Ta_{10}$ Alloy with Low Modulus and Biocompatible. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005; 392: 291-294
- 19 Okasaki Y, Ito Y, Kyo K, Tateishi T. Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al *Materials Science & Engineering A*. 1996; 213: 138-147
- 20 Kenneth R, Trethway JC. *Corrosion for Students of Science and Engineering*; USA: Wiley; 1988
- 21 Dobromyslov AV, Elkin VA. Martensitic Transformation and Metastable β -Phase in Binary Titanium Alloys with d-Metals of 4-6 Periods. *Scripta Materialia*. 2001; 44: 905-910
- 22 Tavares A. M.G; Fernandes, B.S, Souza S.A; et al. The addition of Si to the Ti-35Nb alloy and its effect on the corrosion resistance, when applied to biomedical materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014: 591: 91-99.
- 23 Geetha, M., Singh, A.K., Asokamanir. Et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants-A review. *Progress in Materials science*, 2009; 54: 397-425
- 24 Cremasco, A., Andrade, P. N., Contieri, R. J. et al. Correlations between ageing heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy. *Materials & Design*, 2011: 32: 2387-2390
- 25 Bai, Y., Li, S. J., Prima, F. et al., *Applied surface science*, 2012: 258: 4035-4040
- 26 Martins, D.Q., Osório, W. R., Souza, M.E.P. et al. Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009: 478: 111-116.