

ESTUDO ELETROQUÍMICO *IN VITRO* DAS LIGAS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS

Francisco E. F. Almeida¹, Severino J. G. de Lima², Renato A. C. Santana³, Shivas Prasad⁴ e Rodinei M. Gomes⁵

¹CEFETPB/Química, emanoel@cefetpb.edu.br

²UFPB/DTM -LSR, jackson@lsr.ct.ufpb.br

³UFCG/DEQ, renatoacs@deq.ufcg.edu.br

⁴UFCG/DEQ, prasad@deq.ufcg.edu.br

⁵UFPB/DTM -LSR, gomes@lsr.ct.ufpb.br

Resumo - Este trabalho apresenta um estudo sobre a microdureza, o módulo de elasticidade e o comportamento eletroquímico das ligas binárias de Ti - Nb, Ti - Ta e Ti - Zr, obtidas em forno de indução magnética sob atmosfera de argônio equipado com um cadinho de cobre refrigerado a água. Técnicas eletroquímicas foram usadas para determinação do comportamento da corrosão nas ligas binárias estudadas. Os resultados obtidos foram utilizados para estabelecer uma relação direta entre a resistência à corrosão da liga e a microestrutura, demonstrando que a adição de nióbio ao titânio é altamente favorável a obtenção de ligas beta com baixo módulo de elasticidade, sendo a liga Ti26Nb a que apresentou melhor resistência a corrosão, o que torna a mesma, a mais apropriada para utilização como biomaterial. As ligas Ti-Zr foi que mostrou alta dureza e baixa resistência a corrosão quando comparada com as demais ligas.

Palavras-chave: metais, ligas biocompatíveis, titânio, comportamento eletroquímico, Ligas Ti-β.

Área do Conhecimento: Materiais

Introdução

O início do desenvolvimento comercial do titânio na década de 40 foi rapidamente seguido por sua evolução como material para implante. O emprego do titânio e de suas ligas experimentou um grande desenvolvimento durante a década de 70. A tendência nesta época era a utilização de materiais já existentes na fabricação de próteses ortopédicas, exemplificando pelo uso da liga Ti-6Al-4V originalmente desenvolvida para aplicações aeroespaciais [COHEN, 1983].

O desenvolvimento de ligas específicas para aplicações em implantes originou-se com as preocupações concernentes à elevada citotoxicidade potencial dos elementos vanádio e alumínio contidos na liga Ti-6Al-4V. O acúmulo de vanádio no organismo resulta, principalmente, na irritação do sistema respiratório. Entretanto, absorção de alumínio pelo organismo pode ser tão prejudicial quanto a de vanádio e seu efeito deletérios estão associados a desordens neurológicas, incluindo mal de Alzheimer e deficiência fosfórea no sangue e osso, devido à combinação de íons de alumínio com fósforo inorgânico [LONG, 1998].

Atualmente nesse campo de trabalho as pesquisas direcionam-se para a produção de biomateriais com baixo módulo de elasticidade, ficando estabelecido que as ligas de titânio ideais para aplicações ortopédicas deveriam ter baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e nenhum potencial tóxico [HENRIQUES, 2001].

Dessa forma, torna-se necessária a utilização de materiais com propriedades diferentes das dos

metais puros, tais como, melhor resistência mecânica e à corrosão, e para isto são desenvolvidas novas ligas através da adição de diferentes elementos ao metal de origem.

Elementos tais como Zr, Ti e Nb pertencem a um grupo de metais que são recobertos por uma fina camada de óxido formada espontaneamente, isto é, a circuito aberto sobre sua superfície, que se constitui uma barreira entre o metal e o meio. Valores típicos da espessura inicial dos óxidos desses metais formados ao ar na temperatura ambiente estão entre 2 ~ 5 nm, mas a espessura do filme de óxido pode ser aumentada por oxidação anódica [LOHRENGEL, 1994].

Tratando-se do Nióbio, por exemplo, quando adicionado ao zircônio estabiliza a resistência a corrosão e melhora as propriedades mecânicas [HAMMAD et. al, 1992].

Os biomateriais quando implantados são expostos à agressividade dos fluidos fisiológicos do corpo humano, várias técnicas eletroquímicas são utilizadas para avaliar a resistência a corrosão em presença desses fluidos. Os produtos da corrosão são os principais responsáveis pela biocompatibilidade, já que eles podem interagir com os tecidos vizinhos ou transportar-se através dos fluidos corpóreos aos diferentes órgãos do corpo humano [TEOH, 2000].

Nesse cenário científico, o nosso trabalho visa o desenvolvimento de ligas de titânio com estudo da pureza, da microdureza, do módulo de elasticidade e análise eletroquímica das ligas binárias com zircônio, nióbio e tântalo para utilização como biomateriais.

Metodologia

O trabalho foi iniciado pelo corte das matérias – primas em pedaços suficientemente pequenos para que coubessem no interior do cadinho do forno de indução magnética. Para a produção das três composições de ligas em porcentagem de peso foram utilizados os seguintes elementos: titânio, zircônio, nióbio e tântalo. Após o corte dos materiais, os mesmos passaram por um processo de decapagem. As massas de cada elemento foram calculadas objetivando obter lingotes com massa de 15 g.

A composição das ligas de titânio usadas na investigação está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1- Composição nominal das ligas

Liga	Porcentagem em peso			
	%Zr	%Nb	Ta	Ti
Ti 26Nb	-	26	-	Bal.
Ti 26Ta	-	-	26	Bal.
Ti 26Zr	26	-	-	Bal.

As ligas foram produzidas em forno de indução magnética sob atmosfera controlada de argônio equipado com um cadinho de cobre refrigerado a água. Metade da quantidade produzida para cada liga foi submetida a tratamento térmico de homogeneização a 900°C por 4 horas.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula padrão de três eletrodos. O contra - eletrodo constitui de uma lâmina de platina de 2 cm². O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho foram construídos a partir dos lingotes obtidos por fusão. A área de trabalho utilizada que ficava exposta ao eletrólito foi de 1,1 cm². O eletrólito utilizado foi a solução de Ringer aerada, que é uma das soluções comumente empregada em estudo corrosivo de ligas para utilização como biomateriais. Nesse trabalho a solução simula apenas a parte inorgânica acelular do fluido corpóreo, componentes como proteínas, glicose, vitaminas e outros são excluídos. A seguir, estão apresentadas na Tabela 2 a composição dessa solução.

Tabela 2 – Composição química da solução fisiológica de Ringer.

Substância	Concentração(mol.l ⁻¹)
NaCl	0,14700
CaCl ₂	0,00432
KCl	0,00404

As análises das composições das amostras foram realizadas no espectrofotômetro de fluorescência de raios-x, modelo XRF-1800. As

medidas de microdureza foram realizadas em um microdurômetro digital modelo HM20-2T e do módulo de elasticidade no ultramicro durômetro digital SHIMADZU – modelo DUH-W211S. As medidas eletroquímicas das amostras tratadas termicamente foram realizadas com o potenciostato-galvanostato da AUTOLAB (PGSTAT30) conectado aos softwares GPES e FRA2. Para o estudo eletroquímico foram utilizadas as medidas de polarização potenciodinâmica linear com velocidade de varredura de 1mV/s e espectroscopia de impedância eletroquímica num intervalo de frequência de 10 kHz a 0,004 Hz.

Resultados

Os resultados obtidos da composição experimental das amostras, através da análise de fluorescência de raios-x, estão representados na Tabela 3. Os valores observados demonstram que a utilização da fusão em forno de indução sob atmosfera controlada não alterou de forma significativa a composição das amostras preparadas.

Tabela 3 - Classificação e composição química das ligas estudadas.

Liga	Porcentagem em peso			
	%Zr	%Nb	Ta	Ti
Ti 26Nb	-	25,9	-	Bal.
Ti 26Ta	-	-	26,1	Bal.
Ti 26Zr	26,2	-	-	Bal.

As medidas de microdureza Vickers e módulo de elasticidade estão representadas na Tabela 4. Onde se demonstra a variação desses valores para as diferentes ligas em estudo.

Tabela 4 – Resultado da microdureza Vickers (HV) e Módulo de Elasticidade (E)

Classificação	HV	E (GPa)
Ti 26Nb	184,13 ± 2,82	51,00 ± 1,71
Ti 26Ta	231,22 ± 1,37	57,10 ± 0,58
Ti 26Zr	235,09 ± 2,78	66,70 ± 2,10

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica nas amostras homogeneizada. A Figura 1, mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas estudadas. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas para obter informações detalhadas sobre a resistência a corrosão e confirmar os resultados obtidos pelas curvas de polarização linear. A Tabela 5 mostra os resultados extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica linear.

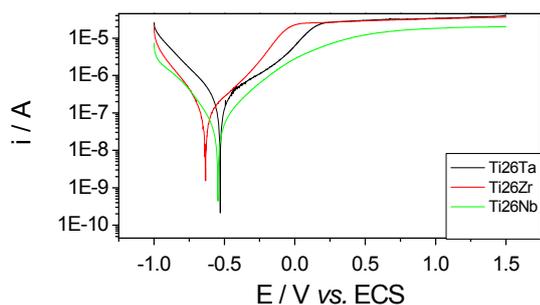


Figura 1 – Curvas de polarização potenciodinâmica linear das amostras homogeneizada.

Tabela 5 – Resultados obtidos de potencial de corrosão e resistência de polarização.

Classificação	E_p (V)	R_p (Ω)
Ti 26Nb	-0,545	$9,041 \times 10^5$
Ti 26Ta	-0,529	$2,344 \times 10^5$
Ti 26Zr	-0,663	$2,338 \times 10^5$

Discussão

Os resultados obtidos através de fluorescência de raios-x, apresentados na Tabela 3, indicam uma variação de composição em relação a nominal, o que se deve principalmente a pequena oxidação sofrida pela amostra durante as operações de fusão e refusão em número de cinco para cada liga. Mesmo assim, esta variação está abaixo de 0.8%, o que é bastante baixo demonstrando que a técnica utilizada para preparação das ligas é altamente viável. Esta pequena variação é insignificante no que tange a relação microestrutura e propriedades mecânicas.

Os valores de microdureza Vickers demonstram que a liga com nióbio apresenta dureza menor que as demais. Nióbio e tântalo são dois dos elementos estabilizadores da fase beta, a qual possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Sendo que o Nb é muito mais efetivo para estabilização da fase beta do que o tântalo, o que está de acordo com os resultados apresentados por [NIINOMI, 1999]. De acordo com o autor enquanto o Nb necessita de um teor mínimo de 36 % em peso para 100% de retenção da fase beta em ligas binárias (Ti - MT), o tântalo necessita de 45 %. Assim, podemos esperar que, a liga contendo Nb possua uma microestrutura com uma fração volumétrica muito superior de fase beta, que a Liga contendo Ta. Levando em consideração que a fase beta é muito mais dúctil, é de se esperar então, que as ligas contendo altos

teores de Nb apresentem uma microdureza menor. O zircônio é considerado um fraco estabilizador de fases. A sua adição forma uma solução sólida substitucional tanto na fase beta como na fase alfa. Assim sendo, as ligas contendo Zr são inteiramente alfa com estrutura cristalina hexagonal, com o zircônio em solução sólida. Isto provoca um aumento muito mais acentuado no valor da microdureza da liga Ti-Zr, como foi observado. É importante também ressaltar, que a adição de nióbio reduz de forma bastante significativa o módulo de elasticidade da liga de uma maneira muito mais pronunciada que o tântalo e o zircônio, o que é explicado também, pela maior percentagem em volume de fase β , presente nas ligas com teor de nióbio. As amostras estudadas neste trabalho apresentam módulo de elasticidade menor que 67 Gpa, apesar de diferenciar do valor do módulo de elasticidade do osso, que se encontra entre 17 e 35 GPa [ZAVAGLIA, 1993] é inferior ao titânio puro que está na faixa de 102 GPa [NIINOMI, 1988] e mostra que a liga Ti-Nb tem módulo de elasticidade de 51 Gpa, que está entre os melhores valores encontrados na literatura.

As medidas eletroquímicas mostraram que entre as três ligas estudadas a combinação Ti-Nb apresentou maior resistência à corrosão. A Figura 1 mostra que a liga Ti-Zr possui potencial de corrosão 118 mV mais negativo do que a liga Ti-Nb e baixa resistência de polarização. A liga de Ti-Ta possui potencial de corrosão praticamente semelhante ao encontrado para a liga Ti-Nb, porém, a liga de Ti-Nb possui resistência de polarização maior quando comparadas com as demais ligas. Esta liga possui um filme de passivação estável entre 0,5 e 1,5 V. Entre todas as ligas estudadas, a liga contendo nióbio possui menor corrente de corrosão, consequentemente menor taxa de corrosão. Este comportamento de maior resistência à corrosão pode estar associado as suas propriedades mecânicas, como baixa dureza. As medidas de impedância eletroquímica confirmaram os resultados obtidos pelas curvas de polarização linear.

Conclusão

Neste trabalho foi feito um estudo sobre a microdureza, o módulo de elasticidade e o comportamento eletroquímico das ligas binárias de Ti - Nb, Ti - Ta e Ti - Zr, obtidas em um forno de indução magnética sob atmosfera de argônio equipado com um cadinho de cobre refrigerado a água. As principais conclusões são:

- A perda de composição química e a contaminação foram extremamente baixas, o que indica que está técnica de fusão é altamente indicada para obtenção de ligas para utilização como biomateriais.

- A adição de Nb é altamente favorável a obtenção de ligas beta com baixo módulo de elasticidade, fator também necessário para aplicação como biomateriais.

- A liga Ti 26Nb foi a que apresentou melhor resistência a corrosão, adicionando este resultado obtido, as conclusões anteriores, torna a mesma a mais apropriada para utilização como biomateriais.

Referências

COHEN, J., The Living Host Reactions to Embedded Foreign Implants. **Biomaterials in Reconstructive Surgery**; Cap.6, 1983.

LONG, M. & rack, H. J., Titanium Alloys in Total Joint Replacement – a materials science perspective. **Biomaterials**, V.19, p.1621-1639, 1998.

HENRIQUES V.A.R. & DA SILVA C.R.M, "Production of titanium alloys for medical implants by powder metallurgy" **Advanced Powder Technology key Engineering Materials**, V.189, n.1, p.443-449, 2001.

LOHRENGEL M.M. " Formation of Ionic Space Charge Layers in Oxide Films on Valve Metals" **Electrochemical Acta**, V.39, Nº 8/9, p.1263-1271, 1994.

HAMMAD A. M.; EL- MASHRI S. M. & NASR M. A. "Mechanical Properties of the Zr – 1%Nb Alloy at Elevated Temperatures" **Journal of nuclear materials**, V.186, p.166-176, 1982.

TEOH S. H. "Fatigue of Biomaterials: a review" **International Journal of Fatigue**, V.22, p.825-837, 2000.

NIINOMI, M. et al., Corrosion Wear Fracture of new β Biomedical Titanium. **Materials Science and Engineering**, V. A263, p.193-199, 1999.

ZAVAGLIA, C. A. C., *Uso de Biomateriais Cerâmicos em Próteses Ortopédicas*, **Tese de Livre-docência**; UNICAMP, 1993.

NIINOMI, M., Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys. **Materials Science and Engineering** V. A243, p. 231-236, 1998.