

Estudo do comportamento eletroquímico de Ti-13Nb-13Zr em solução aquosa de cloreto

S. L. Assis, S. G. Lorenzetti, O. Z. Higa e I. Costa*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN – SP, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, Brasil, CEP 05508-900 icosta@ipen.br

Introdução

Titânio e ligas de titânio são importantes materiais utilizados para fabricação de próteses, pois apresentam boas propriedades mecânicas, alta resistência à corrosão, baixo peso específico e boa compatibilidade com material biológico [1,2]. A elevada resistência à corrosão desses materiais é proporcionada por um filme de óxido que se forma espontaneamente quando sua superfície é exposta ao ar ou à solução aquosa [3]. Segundo a literatura existem evidências de que essa camada de óxido é constituída predominantemente por TiO_2 com espessura de poucos nanômetros e uma estrutura dupla formada por uma camada interna e densa e outra externa e porosa [2]. Dentre as várias ligas de titânio destinadas a aplicações biomédicas, destaca-se a liga Ti-13Nb-13Zr, desenvolvida especificamente para esse fim [4] e padronizada para uso como biomaterial pela ASTM 1713-96. Essa liga contém elementos considerados não-tóxicos [5,6], os quais permitem desenvolver uma estrutura “near-beta”. Tem sido proposto que a liga Ti-13Nb-13Zr é mais favorável ao uso para implantes ortopédicos do que a liga Ti-6Al-4V, devido a sua superior biocompatibilidade e resistência à corrosão [7]. Nesse estudo o comportamento de corrosão *in vitro* da liga Ti-13Nb-13Zr foi avaliado utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica em solução 0,9%(massa) de NaCl nas temperaturas de 25 °C e 37 °C.

Materiais e Métodos

A obtenção, tratamento de homogeneização, forjamento a frio e tratamento térmico da liga ternária “near-beta” Ti-13Nb-13Zr foram realizados em escala laboratorial por Schneider [8]. A composição química dessa liga é mostrada na Tabela 1. Os eletrodos de trabalho, com área de $0,33 \text{ cm}^2$, foram lixados com papel de carbetto de silício até grana # 2000 e polidos com pasta de diamante de $3 \mu\text{m}$. A seguir foram desengraxados em banho ultrassônico. Foi utilizado um arranjo experimental de três eletrodos, com eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Utilizou-se a solução 0,9%(massa) NaCl naturalmente aerada como eletrólito, nas temperaturas de 25 °C e 37 °C. Após a preparação da superfície, os eletrodos permaneceram imersos por 72 horas na solução de ensaio e, após esse intervalo de tempo, foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Para os ensaios realizados a 37 °C, as células eletroquímicas ficaram imersas em um banho termostático. A temperatura de 25 °C foi obtida através da climatização da sala onde o ensaio foi realizado. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de corrosão (E_{corr}), na faixa de 100 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV e uma taxa de aquisição de dados de 6 pontos por década. Para os ensaios de EIE foi utilizado um analisador de respostas em frequências, Solartron SI-1255, acoplado ao potenciostato EG&G PARC 273A, ambos controlados pelo software Zplot. As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas na faixa de -800 mV (ECS) a 3000 mV (ECS) com taxa de varredura de 1 mV/s, utilizando-se o potenciostato EG&G273A controlado pelo software CorrWare.

Tabela 1 – Composição química da liga Ti-13Nb-13Zr

Elemento	C	H	N	O	S	Hf	Fe	Nb	Zr	Ti
%(peso)	0,035	0,011	0,04	0,078	<0,001	0,055	0,085	13,18	13,49	bal.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra curvas de polarização potenciodinâmica típicas para Ti-13Nb-13Zr nas temperaturas de 25 °C e 37 °C. Para o ensaio realizado a 25 °C observa-se que do potencial de corrosão até aproximadamente 300 mV (ECS) a curva indica um comportamento típico de polarização por ativação, mostrando um aumento linear da corrente com a sobretensão, sugerindo conformidade com a lei de Tafel, e um declive anódico de Tafel (b_a) de aproximadamente 255 mV/década. Do potencial de 300 mV (ECS) até cerca de 1450 mV (ECS) nota-se um comportamento tipicamente passivo, com densidade de corrente passiva (i_{pp}) em torno de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir desse potencial tem-se um pequeno aumento na densidade de corrente seguido por uma nova estabilização da densidade de corrente em valores de aproximadamente $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sugerindo uma passivação secundária. A densidade de corrente manteve-se constante após o estabelecimento da passivação secundária, até potenciais de

3000 mV (ECS), não ocorrendo a indicação de corrosão por pites na faixa de potenciais estudada. Para a curva obtida a 37 °C, o aumento na densidade de corrente em potenciais da ordem de 1450 mV (ECS) é ainda menos pronunciado, provavelmente devido à maior dificuldade de transferência de cargas pelo filme de óxido formado a 37 °C [9]. Segundo a literatura [10], o aumento da corrente em potenciais próximos ao de corrosão poderia também ser causado pela oxidação de TiO e Ti₂O₃ para TiO₂. A curva de polarização obtida a 37 °C apresenta na faixa de potenciais entre -300 mV (ECS) e -180 mV (ECS) uma maior inclinação em relação à curva para o filme formado a 25 °C. Essa diferença poderia ser atribuída a um maior espessamento do filme de óxido na superfície do eletrodo ensaiado a 37 °C. Resultados obtidos para tempos de imersão crescentes a uma mesma temperatura apóiam esta hipótese. A dependência da densidade de corrente com a sobretensão, observada nas duas curvas, até se atingir a região de passividade foi provavelmente causada pelo aumento na espessura do óxido ter sido insuficiente para compensar o aumento na sobretensão.

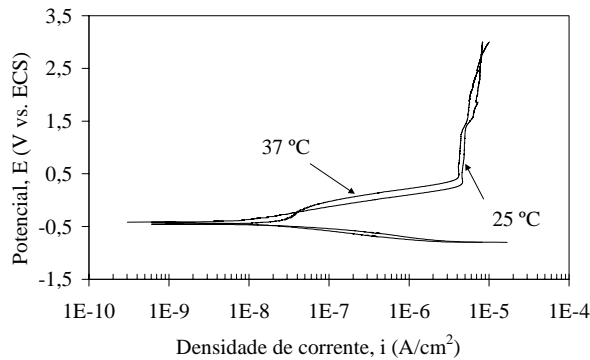


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmica de Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9% (massa) de NaCl naturalmente aerada.

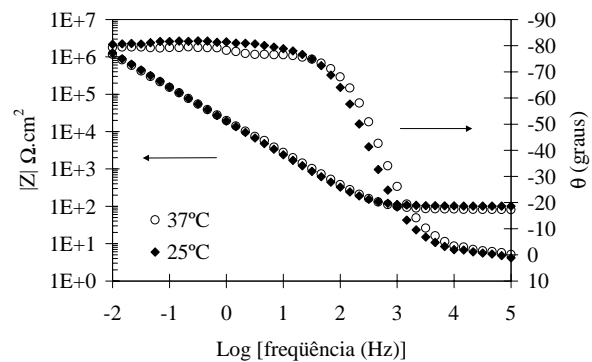


Figura 2. Diagramas de Bode para Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9% (massa) de NaCl, naturalmente aerada.

A Figura 2 apresenta os diagramas de Bode obtidos nas duas temperaturas testadas, após 72 horas de imersão na solução de ensaio. Os altos valores de impedância ($10^6 \Omega \text{ cm}^2$) e o extenso platô com ângulos de fase próximos de -90° , observados na região de médias para baixas frequências sugerem a presença de um filme compacto na superfície, atuando como uma barreira. Os diagramas apresentam um comportamento altamente capacitivo, típico de material passivo, para os dois valores de temperatura, apoiando a hipótese de formação de um filme óxido altamente protetor e com elevada resistência à corrosão.

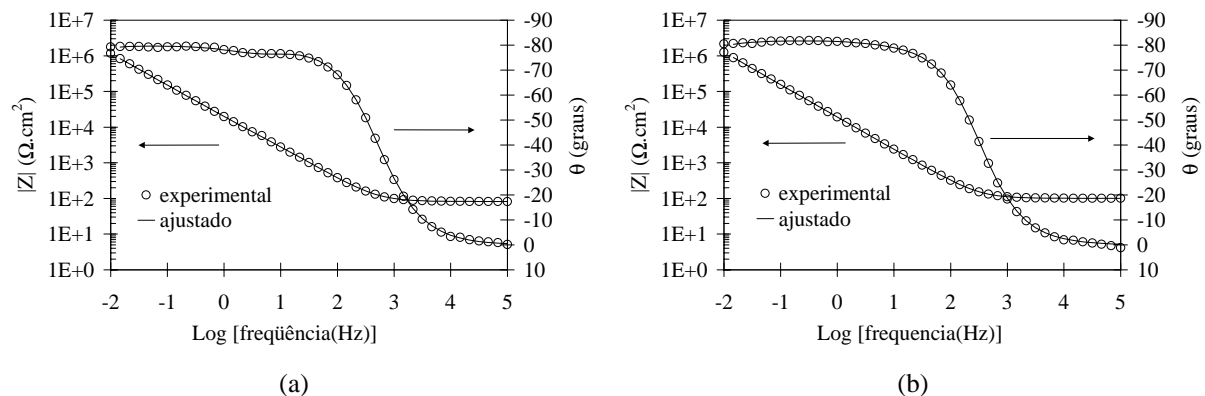


Figura 3. Diagrama de Bode experimental e simulado para Ti-13Nb-13Zr em solução naturalmente aerada 0,9% (massa) de NaCl: (a) 37 °C e (b) 25 °C

As Figuras 3a e 3b apresentam os espectros de impedância, experimentais e resultantes de simulação, que foram obtidos adotando-se um circuito elétrico equivalente usado por vários autores [2, 11], que propõem um modelo com estrutura dupla para a camada de óxido. Esse modelo pressupõe a existência de uma camada de óxido interna e protetora, tipo barreira, a qual está associada à região de baixa frequência; e outra mais externa e porosa, associada à região de alta frequência [12].

Na Tabela 2, tem-se os valores dos parâmetros elétricos do circuito equivalente que foram obtidos com o ajuste dos resultados experimentais, onde: R_s , R_{por} e R_{bar} significam resistência da solução, resistência da camada porosa e resistência da camada barreira, respectivamente, e C_{por} e C_{bar} , capacitância das camadas porosa e

barreira, respectivamente. Os valores de capacitância e resistência das camadas porosa e barreira são da mesma ordem para as duas temperaturas de ensaio, indicando que não houve um efeito significativo da temperatura na faixa de temperatura investigada. Vale salientar que para os dois valores de temperatura a resistência da camada barreira é muito superior à resistência da camada porosa, mostrando que a primeira é a principal responsável pela resistência à corrosão do material no meio de ensaio usado.

Tabela 2. Valores da resistência e da capacitância das camadas barreira e porosa, e chi quadrado (χ^2), obtidos através do ajuste do circuito elétrico equivalente aos resultados obtidos nos ensaios de impedância de Ti-13Nb-13Zr em solução naturalmente aerada 0,9% (massa) NaCl.

Temperatura	R_s $\Omega.cm^2$	C_{por} $\mu F/cm^2$	R_{por} $K\Omega.cm^2$	C_{bar} $\mu F/cm^2$	R_{bar} $M\Omega.cm^2$	χ^2
37°C	98 (18)	8,5 (0,6)	54 (17)	1,1 (0,6)	40 (31)	0,0004
25°C	106 (8)	8,2 (1,1)	41 (22)	1,3 (0,9)	57 (24)	0,0005

Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=3).

Conclusões

1. Os altos valores de resistência da camada barreira comparados com os valores de resistência da camada porosa, obtidos através da simulação dos espectros de impedância para as duas temperaturas adotadas, são indicativos de que a proteção à corrosão é predominantemente fornecida pela camada barreira.
2. As duas técnicas utilizadas revelaram comportamento eletroquímico passivo da liga Ti-13Nb-13Zr nesse meio de ensaio e nas duas temperaturas testadas.
3. As curvas de polarização potenciodinâmica e os diagramas de impedância, juntamente com os resultados obtidos com a simulação conduzem à conclusão de que o comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9%(massa) de NaCl é pouco influenciado quando se altera a temperatura de 25 °C para 37 °C.

Referências

- [1] M.R. Souto, M.M. Laz, R.L. Reis, *Biomaterials*, **24**, (2003), 4213-4221.
- [2] J. Pan, D.Thierry, C. Leygraf, *Electrochimica Acta*, **41**, (1996), 1143-1153.
- [3] C. Sittig, M. Textor, N.D. Spencer, M. Wieland, P.H Vallotton, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **10**, (1999), 35-46.
- [4] Y. Okazaki, Y. Ito, K. Kyo, T. Tateishi, *Materials Science and Engineering A*, **213**, (1996), 138-147.
- [5] M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, A. Suzuki, *Materials Science and Engineering A*, **263**, (1999), 193-199.
- [6] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, *Materials Science Engineering A*, **243**, 1998, 244-249.
- [7] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams, *Biomaterials*, **20**, (1999), 631-637.
- [8] S.C. Schneider, Tese de Doutorado, *Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial*, **IPEN**, São Paulo, (2001).
- [9] D.G. Kolman, J.R. Scully, *Journal Electrochemical Society*, **141**, (1994), 2633-2641.
- [10] S. Yu, J.R. Scully, *Corrosion*, **53**, (1997), 965-976.
- [11] I.C. Lavos-Valereto, S. Wolyne, I. Ramires, A.C. Guastaldi, I. Costa, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **15**, (2004), 55-59.
- [12] I. Costa, H.G. de Melo, M. Saiki, O.V. Correa, S.O. Rogero, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **544**, (2003), 113-120.