

## ESTABILIDADE QUÍMICA DE LIGAS DE Nb-Ti EM SOLUÇÃO SIMULANDO O MEIO FISIOLÓGICO

Alejandro C. Sanches, Fabio Bonorino, Luiz Fernando Rodrigues Jr e Luis Otavio S. Bulhões  
Centro Universitário Franciscano – Santa Maria, RS  
e-mail: luiz.fernando@unifra.br

**Resumo:** O objetivo deste trabalho foi estudar a resistência à corrosão do Nb, Ti e ligas de Nb-Ti em meio fisiológico simulado utilizando a solução de Ringer. A análise do comportamento dos potenciais de circuito aberto indica que os metais e as ligas passavam espontaneamente. A estabilidade dos filmes de óxido crescidos em condições potenciodinâmicas a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  até 3 V (vs eletrodo de referência de Ag /AgCl) nos metais e ligas em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi avaliada em solução de Ringer. Os potenciais de circuito aberto para os eletrodos anodizados são próximos indicando que os óxidos das diferentes ligas têm a mesma composição. Considerando os materiais sem o filme de passivação a liga com 46,5 % m/m de Ti é a que apresenta maior estabilidade na solução de Ringer sugerindo que as ligas de Nb-Ti são promissoras para aplicação em biomateriais.

**Palavras-chave:** corrosão, filmes anódicos, ligas Nb-Ti, biomateriais.

**Abstract:** The aim of this work was to study the corrosion resistance of Nb, Ti and Nb-Ti alloy in simulated physiological environment using Ringer's solution. The behavior of the open circuit potential indicates that metals and alloys present spontaneous passivation. The stability of oxide films potentiodynamically grown with  $50 \text{ mVs}^{-1}$  up to 3 V (vs. Ag /AgCl reference electrode) in metals and alloys in aqueous  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  was assessed in Ringer solution. The open circuit potential for anodized electrodes are close indicating that the oxides of different alloys have the same composition. Considering the materials without the passivation film the alloy with 46.5 % m/m Ti, shows greater stability in the Ringer solution suggesting that the Nb-Ti alloys are promising for application in biomaterials.

**Keywords:** corrosion, anodic films, Nb-Ti alloys, biomaterials.

### Introdução

A combinação adequada das propriedades mecânicas e estabilidade química elegem o titânio e suas ligas como os metais mais utilizados em implantes e próteses. A estabilidade destes metais e ligas é devido a uma camada de passivação biocompatível de dióxido de titânio amorfo, formada naturalmente sobre a superfície [1,2]. Embora o filme de óxido seja considerado como uma camada intermediária protetora entre os tecidos hospedeiros e o implante, ele é considerado pelo sistema

de defesa um corpo estranho, e sendo muito fino (apenas alguns nanômetros) e instável sob a ação dos fluidos corporais. Naturalmente ocorre um processo lento e contínuo de oxidação onde o material da prótese libera íons metálicos nas vizinhanças do implante acionando os mecanismos de defesa, aumentando a atividade celular o que têm como consequências reações adversas levando muitas vezes à rejeição do implante [3, 4]. Nas ligas de Ti-Al-V, muito utilizadas em próteses o vanádio é citotóxico, danificando os tecidos [5], enquanto que o alumínio tem sido considerado neurotóxico [6]. No aspecto microestrutural as ligas de Ti-Al-V são compostas por uma mistura de fases: a fase  $\alpha$  (hexagonal compacta) e  $\beta$  (cúbica de corpo centrado) que tem um módulo de Young muito maior do que o do osso o que causa tensões levando ao afrouxamento do implante. Para superar esse problema tem sido proposto o uso de ligas de Ti contendo a fase  $\beta$  majoritária utilizando elementos estabilizadores da fase  $\beta$  tais como o Nb, Zr, Hf, Ta ou Mo [7]. A estrutura, a composição e as características morfológicas na superfície do biomaterial, que está em contato direto com os fluidos e tecidos corporais, é responsável por determinar a resposta biológica dos tecidos hospedeiros. Assim, a otimização da superfície é importante, a fim de minimizar as reações adversas do corpo e melhorar a osseointegração dos implantes. Isto é geralmente realizado modificando a superfície do material metálico com a formação de um filme de óxido com alta estabilidade. Existem várias possibilidades para modificar superfícies metálicas utilizando técnicas, tais como o processamento mecânico (retificação, polimento), processos químicos (deposição por sol-gel), eletroquímica (anodização, oxidação por micro-arco), deposição física por vapor, pulverização térmica ou por tratamento térmico (sinterização, oxidação térmica) [1, 8-9]. Quando avaliados os elementos químicos da tabela periódica quanto à citotoxicidade é observado que alguns elementos do grupo 4B e 5B, que apresentam passivação espontânea, são inertes quanto a reações com células do sistema imune, causadas pelas interações químicas e mecânicas entre metal e tecido [10-11]. Os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto, o titânio e suas ligas são os materiais normalmente utilizados em prótese com as características correspondentes a cada material para a formação espontânea de filmes de passivação. O titânio, por possuir baixa condutividade elétrica, devido à existência de uma camada de óxido natural, apresenta característica isolante que impede o processo contínuo de liberação de íons metálicos no meio. Esta característica é peculiar a poucos metais, dentre eles o Ti, Zr, Nb, Ta [10, 12-14]. Em 1969, o titânio foi introduzido como um

material importante em implantes dentários ao mesmo tempo em que cresce o uso do metal em próteses femorais [12, 15]. O uso do titânio tem aumentado como opção ao do aço inoxidável e ligas como Cr-Co-Mo, cujo desempenho em longo prazo estava comprometido devido a reabsorções ósseas associadas à corrosão e desgaste destas ligas [12]. Ensaios de citotoxicidade realizados com elementos de liga individualmente mostraram um desempenho excelente do nióbio sobre o crescimento celular após 7 dias de cultura sendo comparável ao Ti. Já o zircônio reduziu moderadamente a proliferação celular. Neste estudo, os pesquisadores mostraram que o aço inoxidável 316L assim como o molibdênio apresenta efeitos adversos às células quando em contato [7].

Do ponto de vista da engenharia biomédica é conhecido que o titânio puro é um excelente material de implante devido à sua elevada resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. Ele é conhecido por não causar reações alérgicas e prefere-se, quando a infecção é um risco. Seu baixo módulo elástico e flexibilidade são vantagens em muitas aplicações. As diferentes ligas de titânio e suas propriedades mecânicas são especificadas nas normas ISO e ASTM para materiais de implante. As propriedades mecânicas do titânio podem ser modificadas em função da composição química incluindo elementos de ligas que cristalizam na fase  $\beta$  e com posterior refinamento da microestrutura. Assim as ligas de Ti-Nb são uma opção de novos materiais para a engenharia biomédica e desta forma o estudo da estabilidade dos filmes de óxidos é um conhecimento fundamental para a área devido a sua importância na osseointegração.

Nos últimos anos tem sido frequente a adição de Nb a ligas de Ti, que embora apresentem uma melhor compatibilidade mecânica com os tecidos hospedeiros pouco é conhecido sobre a resistência a corrosão desses materiais. Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o comportamento eletroquímico do Ti, Nb e ligas de Nb-Ti em meio fisiológico e determinar o papel do filme anódico, crescido em condições de potencial controlado, sobre esses materiais.

## Materiais e métodos

Para o estudo da caracterização eletroquímica dos materiais foram utilizados corpos de prova de nióbio e titânio com alto índice de pureza e também de ligas binárias dos mesmos com composições conhecidas. O titânio (99,5 %) e o nióbio (99,8 %) foram fornecidos pela Alfa-Cesar. As ligas utilizadas são de Nb com 36% m/m e 43,7% m/m de Ti produzidos pelo Centro de Engenharia de Materiais – CEMAR de Lorena, SP. Outra liga utilizada é a liga de Nb com 46,5% m/m de Ti produzida pela Teledyne-Wah Chang. Estas ligas são produzidas por fusão por feixe de elétrons em câmaras de alto vácuo com teor de oxigênio menor do que 0,1 ppm. Os metais foram utilizados como recebidos pois foram recozidos após a laminação pelo fabricante. As ligas, após a usinagem e laminação para a obtenção dos corpos

de prova foram recozidas em alto vácuo em atmosfera de argônio a 800 °C para o alívio de tensões, durante 5 h.

Nos ensaios eletroquímicos foram utilizados corpos de prova de Nb e de Ti com 350 mm X 50 mm e 0,3 mm de espessura, ficando exposta à solução durante as medidas eletroquímicas uma área de 10 mm<sup>2</sup>. Os eletrodos com as ligas na forma de disco foram embutidos em um tubo de vidro usando uma resina epóxi expondo uma área de 0,78 cm<sup>2</sup>. Os metais e ligas antes dos ensaios tiveram a superfície polida com lixa de granulação 600 e posteriormente a superfície foi lavada com água deionizada. Nas medidas de potencial de circuito aberto não há efeito de área do eletrodo, sendo esse efeito observado somente nas medidas de corrente.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em célula convencional com três eletrodos, o de trabalho (metal ou liga), um eletrodo de referência de Ag/AgCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de KCl e um contra eletrodo de platina. O equipamento utilizado nas medidas eletroquímicas foi um potenciostato/ galvanostato da marca Metrohm Autolab modelo AUT84140.

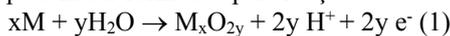
As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas em soluções aquosas simulando o meio fisiológico, preparando a solução de Ringer com composição: NaCl 8,61 g/L, CaCl<sub>2</sub> 0,49 g/L, KCl 0,30 g/L uma vez que esse é a solução mais utilizada para avaliar biomateriais [16]. As medidas de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) foram realizadas utilizando o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência em condições de corrente nula, portanto em equilíbrio. As medidas foram realizadas durante 300 s, que é o tempo necessário para a estabilização do potencial. Estas medidas foram realizadas com os eletrodos polidos e com um filme de passivação.

Para o crescimento de um filme de passivação (anodização) sobre os eletrodos foi utilizada uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Para a oxidação do metal ou da liga o eletrodo foi submetido a uma varredura de potencial desde -0,8 V, que corresponde ao potencial de desprendimento de hidrogênio (região catódica) até 3,0 V. Como a estabilidade do filme anódico depende da velocidade de varredura de potenciais [17] os filmes nas diferentes amostras foram crescidos a 50 mV s<sup>-1</sup>. Os filmes anódicos sobre os metais e ligas foram envelhecidos pela manutenção do potencial final de 3 V durante cerca de 500 s até que um valor estacionário da corrente fosse atingido. Com esse processo de envelhecimento é esperado um filme mais compacto com o decréscimo da densidade de defeitos de superfície, portanto com maior resistência à corrosão. Este procedimento aumenta a densidade de carga anódica transferida através do eletrodo, aumentando a espessura do filme de passivação e conseqüentemente é determinante para formar filmes estequiométricos sem as lacunas de íons metálicos ou O<sup>2-</sup>.

## Resultados e discussão

A Figura 1 mostra o comportamento do potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) em solução de Ringer aerada para

os eletrodos de Nb e Ti e suas ligas recém-polidas. Para todas as amostras observa-se um aumento rápido do potencial para valores mais positivos, seguido de um aumento lento do potencial até um valor quase estacionário. Esta variação indica que um filme passivante é formado espontaneamente sobre a superfície dos metais e ligas na solução de Ringer aerada. Os valores quase estacionários do  $E_{CA}$  são apresentados na Figura 2, onde é possível observar que o aumento do conteúdo de Nb aumenta a resistência à corrosão do material. O valor mais positivo do  $E_{CA}$  é observado para a liga com 46,5 % de Ti na qual o filme formado espontaneamente apresenta maior resistência à corrosão. O aumento do  $E_{CA}$  é atribuído à formação de um filme de óxido na interface metal/solução que produz uma queda ôhmica no filme. O potencial misto que envolve processos catódicos e o anódicos em equilíbrio é deslocado para valores mais positivos com o crescimento do filme de passivação. O valor estável dos potenciais obtidos após 300 s indica a estabilidade do filme indicando que a fase do óxido do eletrodo metal/óxido atinge uma composição constante. Os filmes anódicos nas ligas consistem de um óxido misto contendo  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ , que podem ser formados pela reação:



onde M representa os átomos de Nb e Ti. A resistência à corrosão depende das características do filme de óxido e aqueles com maior resistência ôhmica são os mais estáveis, pois impedem o transporte iônico.

Os voltamogramas cíclicos obtidos desde a região próxima do  $E_{CA}$  até 3 V, com o eletrodo recém polido e após a voltametria cíclica para a liga com 46,5 % m/m de Ti são mostrados na Figura 3. Os voltamogramas cíclicos para os metais e demais ligas tem um perfil semelhante, apenas com um deslocamento do potencial de início do patamar. Os perfis de corrente em função do potencial nos voltamogramas cíclicos são característicos da formação e crescimento de um filme passivante sobre a superfície dos metais e ligas sem o aparecimento do fenômeno de transpassividade nessa região de potenciais.

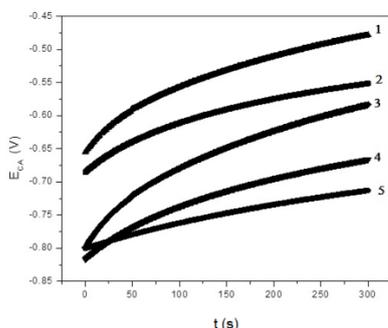


Figura 1. Evolução do potencial de circuito aberto em função do tempo para os eletrodos polidos: (1) 46,5 % Ti, (2) Ti, (3) Nb, (4) 43,7% Ti e (5) 36,0 % Ti em solução de Ringer a temperatura ambiente.

Os voltamogramas dos metais e ligas apresentam um perfil de corrente vs potencial similar. Em potenciais

mais negativos se observa a região catódica com o desprendimento de hidrogênio seguida de um aumento inicial da corrente anódica. Na região anódica o aumento de corrente é seguido por uma região onde o patamar caracteriza o espessamento do filme de óxido, associado a uma corrente de passivação.

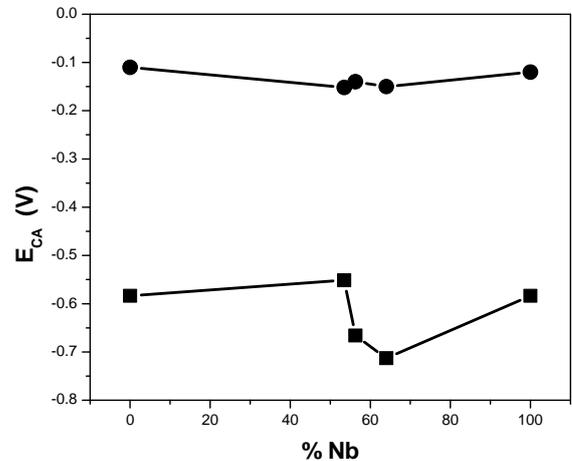


Figura 2. Potencial de circuito aberto estacionário das ligas de Nb-Ti em função do conteúdo de Nb na liga, (■) eletrodos recém-polidos e (●) eletrodos anodizados.

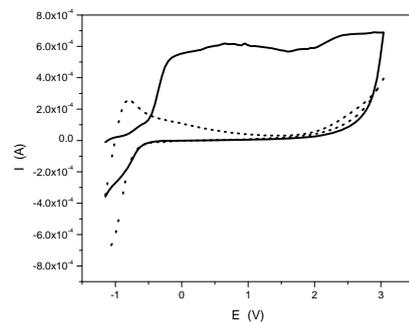


Figura 3. Voltamogramas cíclicos para a liga com 46,5 % m/m de Ti a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em soluções aeradas de  $H_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , (—) eletrodo recém-polido e (- - -) voltamograma após a primeira varredura com o eletrodo passivado.

A forma das curvas voltamétricas indica um comportamento do tipo metal válvula para os metais e ligas, com a formação de um filme anódico do tipo barreira. Uma corcova é observada na região próxima a 3 V que pode ser associada à reação de oxidação da água liberando o oxigênio [16], que é termodinamicamente possível nessa região de potenciais. Esse processo é mais evidente em Ti puro e nas ligas com baixos teores de Nb indicando que o Nb aumenta a resistividade do filme de óxido anódico. Na varredura inversa, para potenciais mais negativos a corrente decai rapidamente a um valor próximo de zero e permanece até a região catódica. Não se observa durante a varredura catódica a redução do filme de óxido. A reação de desprendimento de hidrogênio por efeito da presença do filme de óxido na

superfície é deslocada para valores mais positivos, indicando um efeito catalítico do filme sobre a reação de redução da água. A estabilidade do filme de óxido crescido variando o potencial a 50 mV/ s desde o potencial de -0.5 V até 3 V em solução aerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e posteriormente envelhecido a 3 V durante 500 s foi analisada em solução de Ringer.

Os resultados obtidos para os metais puros e demais ligas são semelhantes a resposta mostrada na Figura 4 para o óxido crescido na liga com 46,5% de Ti. A presença de íons cloreto não afeta a estabilidade do filme e o potencial de equilíbrio final do sistema é significativamente mais positivo e sem grande diferença entre as ligas, conforme é observado na Figura 2. O Ti e as ligas não apresentam corrosão na solução de Ringer, pela estabilidade do  $E_{CA}$  dos materiais anodizados conforme mostra a Figura 2.

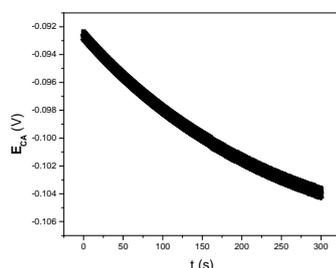


Figura 4. Potencial de circuito aberto em função do tempo para os metais e ligas em solução de Ringer, após a anodização em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

## Conclusões

A análise dos dados de potenciais de circuito aberto obtidos para o Nb, Ti e suas ligas polidos em solução aquosa e aerada de Ringer indicam que a presença de Nb na liga aumenta a resistência à corrosão. Os metais e as ligas no estado polido ao serem submersos na solução formam espontaneamente um filme de passivação que é estável mesmo na presença de íons cloreto. Após a anodização dos metais e ligas em 3V em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  usando uma varredura de potenciais de 50 mV/s até 3V e envelhecendo o filme nesse potencial durante 500 s, os valores do  $E_{CA}$  são próximos indicando que o filme de óxido para as ligas tem a mesma composição. Os resultados obtidos permitiram determinar que a liga com 46,5 % m/m de Ti é a que apresenta a maior estabilidade. Esses resultados preliminares indicam que ligas de Nb-Ti anodizadas são promissoras para a aplicação como biomateriais para prótese ou implante odontológico.

**Agradecimentos:** CAPES, CNPq e FAPERGS.

## Referências

- [1] Liu X, Chu PK, Ding C. surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 2004; 47: 49–121.
- [2] Grosogeat B, Boinet M, Dalard F, LISSAC M. electrochemical studies of the corrosion behaviour of titanium and the Ti-6Al-4V alloy using electrochemical impedance spectroscopy. *Bio Med. Mater. Eng.* 2004; 14: 323–331.
- [3] Granchi D, Ciapetti G, Savarino L, Stea S, Filippini F, Sudanese A, Rotini R, Giunti A. expression of the CD69 activation antigen on lymphocytes of patients with hip prosthesis. *Biomaterials.* 2000; 21: 2059–2065.
- [4] Hallab, NJ, Mikecz K, Vermes C, Skipor A, Jacobs JJ. Differential lymphocyte reactivity to serum-derived metal-protein complexes produced from cobalt-based and titanium-based implant alloy degradation. *J. Biomed. Mater. Res.* 2001; 56: 427–436.
- [5] Okazaki Y; Rao S, ITO Y, TATEISHI T. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials.* 1998; 19: 1197–1215.
- [6] Campbell A, Hamai D, Bondy SC. differential toxicity of aluminum salts in human cell lines of neural origin: Implications for neurodegeneration. *NeuroToxicol.* 2001; 22: 63–71.
- [7] Eisenbarth E, Velten D, Muller M, Thull R., Breme J. biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials.* 2004; 25: 5705–5713.
- [8] Pawlowski L. Thick laser coatings: A review. *J. Therm. Spray Tech.* 1999; 8: 279–295.
- [9] Lee H, Dregia S, Akbar S, Alhoshan M. growth of 1-D TiO<sub>2</sub> nanowires on Ti and Ti alloys by oxidation. *J. Nanomater.* 2010; 2010: 1–7.
- [10] Niinomi M, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Material Science Engineering.* 1998; A213: 231–236.
- [11] Picas JA, Fern A, Gil FJ. Optimization of the Ti-02Pd alloy properties through heat treatments. *Journal of Light Metals.* 2002; 2: 57–64.
- [12] 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.
- [13] Eisenbarth E, Velten D, Schenk-Meuser K, Linez P, Biehl V, Vuschner H, Breme J, Hildebrand H. interactions between cells and titanium surfaces. *Biomol. Eng.* 2002; 19: 243–249.
- [14] Okazaki Y, Gotoh E. comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials* 2004; 26: 11–21.
- [15] Thull R, Physicochemical principals of tissue material interactions. *Biomolecular Engineering* 2002; 19: 43–50.
- [16] Blackwood DJ, Peter LM, Williams DE. Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on titanium. *Electrochim. Acta.* 1988; 33: 1143–1149.
- [17] Yu SY, Scully JR. Corrosion and Passivity of Ti-13% Nb-13%Cr in Comparison to Other Biomedical Implant Alloys. *Corrosion J.* 1997; 53: 965–976.