



ESTUDO DO COMPORTAMENTO CORROSIVO DA LIGA Ti16Nb10Hf PARA APLICAÇÃO EM IMPLANTES CIRÚRGICOS

Lerina M. Mastruian^{1*}, Caio G. Madi¹, Jailson da Silva¹, Guilherme S. Vacchi², Rodrigo da Silva², Carlos A. D. Rovere² e Athos H. Plaine¹,

1 - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina (Udesc). Rua Paulo Malschitzki, 200, Zona Industrial Norte, CEP: 89.219-710, Joinville / SC.

2 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.

lerina.mastruian@gmail.com

RESUMO

A utilização de ligas metálicas na área médica é uma revolução tanto para a ciência, por envolver as mais complexas tecnologias de processos e projetos, como para a qualidade de vida das pessoas. Contudo, os materiais utilizados atualmente na fabricação de implantes e outros dispositivos, sobretudo a liga de titânio Ti6Al4V, ainda enfrentam diversos questionamentos relacionados a toxicidade dos seus elementos de liga quando liberados na forma de íons no organismo humano. Dessa forma, estudos recentes têm investigado novos materiais que apresentam um conjunto de propriedades que permitam o desempenho e aplicações não atingidas pelos materiais ditos convencionais ou tradicionais. Neste estudo, a resistência à corrosão da Ti16Nb10Hf, livre de elementos tóxicos e alergênicos, foi comparada com o tradicional Ti6Al4V. Medidas de potencial de corrosão e espectroscopia de impedância eletroquímica durante um longo período de imersão (até 144 h) em solução fisiológica de Ringer foram utilizadas para acompanhar o comportamento corrosivo. Ademais, testes de polarização potenciodinâmica também foram realizadas para avaliar o comportamento anódico. Ambos os potenciais de corrosão variam significativamente com o tempo de imersão, deslocando-se para potenciais mais nobres. Após 2 h de imersão, o potencial de corrosão das ligas é semelhante, mas a liga Ti6Al4V apresenta maior valor de impedância ($|Z|$) em baixa frequência do que a liga Ti16Nb10Hf, indicando a formação de uma camada passiva mais resistente. Com o prolongamento do tempo de imersão, este comportamento se inverte e a liga Ti16Nb10Hf apresenta maior resistência à corrosão. Além disso, em valores elevados de potencial de eletrodo, a liga Ti16Nb10Hf mostra um comportamento de polarização eletroquímica melhor do que o da liga Ti6Al4V. Nenhum dos materiais apresentou corrosão por pites em solução fisiológica de Ringer.

Palavras-chave: Titânio, Ligas de Titânio, TiNbHf, Corrosão, Biocompatibilidade.

INTRODUÇÃO

O esforço no desenvolvimento de componentes capazes de substituir ou reparar partes danificadas do tecido humano é ininterrupto. Contudo, com o aumento da expectativa de vida da população mundial e consequente perda de funções do corpo devido ao processo de envelhecimento, a demanda por implantes artificiais e outros dispositivos médicos têm aumentado rapidamente.

Na fabricação de componentes para implantes utilizados na restauração de tecidos duros, materiais resistentes à corrosão, biocompatíveis, com elevada resistência mecânica e com reduzido módulo de elasticidade são necessários. Os requisitos ligados à corrosão, à biocompatibilidade e à resistência mecânica são bastante óbvios, enquanto que a necessidade de materiais com menor módulo de elasticidade está associada à ocorrência de deformações elásticas de tecidos ósseos junto aos dispositivos implantados ⁽¹⁾.

Contudo, as ligas metálicas utilizadas atualmente na área médica atendem apenas parcialmente os requisitos técnicos anteriormente mencionados e, dessa forma, ainda causam complicações pós-cirúrgicas. Os aços inoxidáveis e as ligas de cobalto-cromo sofrem corrosão quando em contato com o organismo vivo. O produto de corrosão gerado é, em alguns casos, responsável por reações alérgicas relacionadas à presença dos elementos cobalto, níquel e cromo ⁽²⁾. No caso da liga de titânio Ti6Al4V, a quantidade de íons metálicos liberados da camada superficial de óxido interfere principalmente no processo de osseointegração ⁽³⁾. Testes realizados com a liga em animais verifica-se a presença de altos níveis de alumínio na vizinhança do implante. Estudos *in vitro* demonstram que a presença de íons alumínio e vanádio inibem a osseointegração, enquanto na presença de outros elementos de liga, como o zircônio, a osseointegração é favorecida ⁽⁴⁾. Existem ainda relatos de complicações associadas com o afrouxamento asséptico e movimentação do implante; todas elas decorrentes da grande diferença de rigidez entre os materiais implantados e o osso humano, o que ocasiona a perda de densidade mineral óssea relacionada ao fenômeno conhecido como “*stress shielding*” ⁽⁵⁾.

Dessa forma, grandes esforços estão sendo empregados no desenvolvimento de ligas com maior biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade e com melhor processabilidade. Dentro deste contexto, este estudo propõe realizar uma análise comparativa entre comportamento corrosivo da nova liga de titânio Ti16Nb10Hf, constituída de elementos químicos atóxicos e não alergênicos, com a liga Ti6Al4V.

MATERIAIS E MÉTODOS

A liga Ti16Nb10Hf foi adquirida na forma fundida da empresa Ercata GmbH/Alemanha, a qual foi cortada em barras de seção retangular de 25 x 20mm. O material foi então submetido ao processo de forjamento rotativo em matriz aberta, com repetidos aquecimentos em forno mufla até a temperatura de 1000°C (campo de fase beta) e estabilização térmica, propiciando a produção de barras de seção circular com diâmetro de aproximadamente 12mm. O processo foi realizado em um equipamento FENN modelo SF de quatro martelos. Após processamento, realizou-se um tratamento térmico na temperatura de 850°C por 1h, seguido de um resfriamento rápido a uma temperatura de -4°C.

Um potenciostato Gamry Reference 3000 conectado a uma célula eletroquímica de três eletrodos, consistindo de um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl em KCl saturado) e eletrodos de trabalho cilíndricos com uma área exposta de 0,785 cm² embutidos em resina de poliéster, foram utilizados para avaliar a resistência à corrosão. Antes das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP), os eletrodos de trabalho foram lixados até a granulação de 600, limpos com água destilada e imersos em uma solução de Ringer (8,6 g NaCl + 0,30 g KCl + 0,33 g CaCl₂·2H₂O em 1000 mL H₂O) à temperatura ambiente. Para garantir a reprodutibilidade dos resultados, três medidas foram feitas para cada condição. Após a imersão

dos eletrodos, o potencial de circuito aberto (E_{oc}) foi monitorado por 2 h. Em seguida, foi realizada uma medida de EIE, com uma amplitude de perturbação de 10 mV ao redor do valor de E_{oc} , uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, e uma taxa de aquisição de 10 pontos por década. Medidas de EIE foram repetidas após 24, 48, 72 e 144 h de imersão nos valores de E_{oc} encontrados em cada período de tempo. Testes de polarização potenciodinâmica foram realizados após 2 h de imersão, a uma taxa de varredura de 1 mV/s, iniciando em -0,5 V abaixo do de E_{oc} até um potencial de 3 V_{Ag/AgCl}.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios de potencial de circuito aberto monitorados antes das medidas de EIE para o Ti6Al4V e Ti16Nb10Hf são apresentados na Figura 1. Após a imersão dos eletrodos de trabalho na solução de Ringer, observa-se que os potenciais de eletrodo se deslocam para potenciais mais nobres, permanecendo praticamente inalterados (considerando o desvio padrão) após 24 h de imersão. Este comportamento é típico de metais que exibem a formação espontânea de uma camada passiva, promovendo a estabilização do potencial de circuito aberto devido à redução da dissolução do metal. A partir da Figura 1, também pode ser visto que os valores de E_{oc} encontrados para ambos materiais são semelhantes e seguem a mesma tendência conforme o tempo de imersão. Esse comportamento pode estar associado com o fato do filme passivo, que cresce sobre a superfície dos dois materiais, ser composto basicamente pelo mesmo tipo de óxido, *i.e.*, TiO₂.

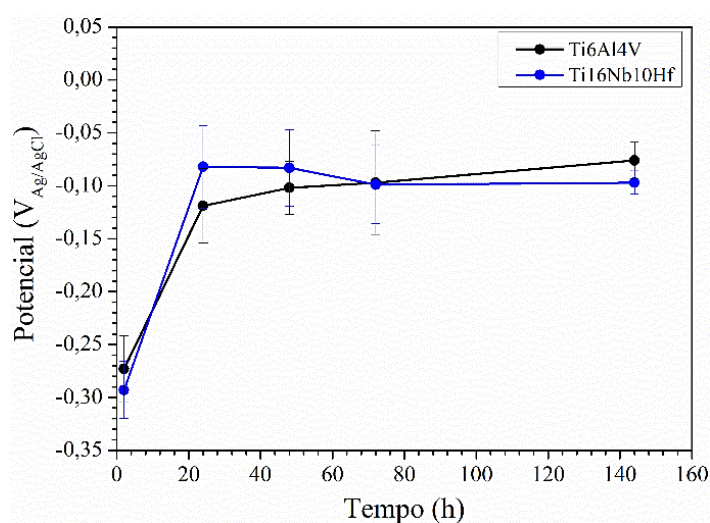


Figura 1 - Valores de potencial de circuito aberto monitorados antes das medidas de EIE.

A Figura 2 mostra os diagramas de Bode (módulo de impedância, $|Z|$, e ângulo de fase, θ , vs. frequência, f) para as ligas de Ti6Al4V e Ti16Nb10Hf em função do tempo de imersão. Observa-se que os diagramas de Bode apresentam duas regiões diferentes: (i) uma de alta frequência, na qual o módulo de Z é quase constante e o ângulo de fase é perto de 0°, indicando um comportamento resistivo, que está associado à resistência da solução e (ii) uma região de média e baixa frequência, na qual o $|Z|$ vs. f apresenta uma inclinação próxima de -1, enquanto o ângulo de fase tende para valores próximos de -90° conforme o tempo de imersão. Valores de ângulo de fase próximos à -90° indicam comportamento puramente capacitivo, o qual é característico de metais passivos que exibem elevada resistência à corrosão. Nestes diagramas, pode se observar também a presença de duas constantes de tempo de relaxação (*i.e.*, uma na região de média e outra na de baixa frequência), fato que pode ser interpretado com a presença de um filme passivo composto por uma dupla camada de óxido ⁽⁶⁾. Isto corrobora com um

estudo prévio ⁽⁷⁾ que demonstra que a camada passiva formada na superfície do titânio e suas ligas é composta por uma camada interna que atua como uma barreira altamente resistente à corrosão e uma camada externa, que é porosa e exibe baixa resistência à corrosão. Tendo isto em mente, pode-se propor que a constante de tempo encontrada em baixas frequências está diretamente relacionada com os processos eletroquímicos que ocorrem na camada interna (camada barreira), já a constante de tempo encontrada em frequências intermediárias corresponde à camada externa (camada porosa). Para ambos os materiais, verifica-se um aumento dos valores absolutos de impedância ($|Z|$) em baixa frequência conforme o tempo de imersão, indicando melhoria da resistência à corrosão devido ao espessamento da camada de óxido. Após 2 h de imersão, a liga Ti6Al4V apresenta um valor de impedância ($|Z|$) em baixa frequência levemente maior do que a liga Ti16Nb10Hf. No entanto, a resistência à corrosão da liga Ti16Nb10Hf é superior à da liga Ti6Al4V após 144 h de imersão, uma vez que a primeira liga exibe um valor de $|Z|$ na frequência de 0,01 Hz de $6,6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, enquanto a segunda liga apresenta um valor de $3,3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

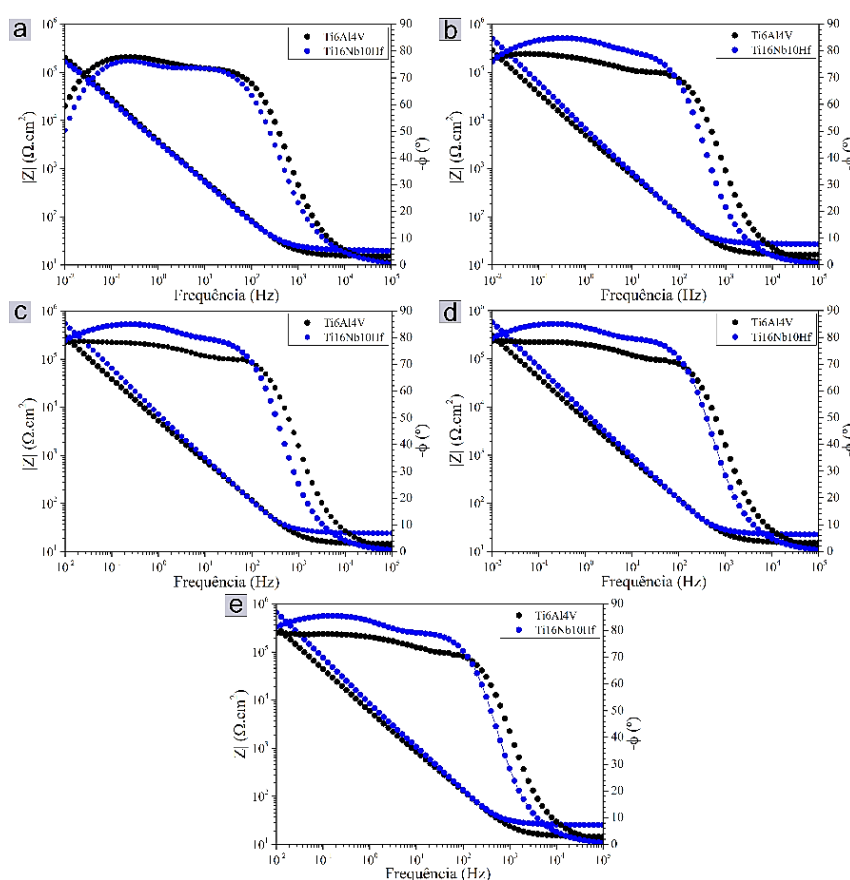


Figura 2 – Diagramas de Bode para os materiais estudados após imersão em solução de Ringer por: (a) 2h, (b) 24 h, (c) 48 h, (d) 72 h e (e) 144 h.

As curvas de polarização para a liga de Ti6Al4V e Ti16Nb10Hf em solução de Ringer após 2 h de imersão são mostradas na Figura 3. Observa-se um comportamento anódico semelhante para as ligas, na qual a densidade de corrente aumenta rapidamente com o aumento do potencial, atingindo a estabilização em potenciais superiores a $\sim 0,18 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$. Este rápido aumento da densidade de corrente pode estar relacionado ao fato de que a camada de óxido não está totalmente formada com apenas 2 horas de imersão e, por isso, não é espessa o suficiente para compensar o aumento do potencial. Ambos Ti6Al4V e Ti16Nb10Hf exibem uma ampla região passiva, mas com diferenças significativas nos valores de densidade de corrente passiva (i_{pass}) em valores elevados de potencial de eletrodo. Enquanto na faixa de potencial de 0,18 a 1,5

$V_{Ag/AgCl}$, as ligas apresentam valores de i_{pass} muito próximos (*i.e.*, da ordem de $5 \mu A/cm^2$), em potenciais superiores a $1,8 V_{Ag/AgCl}$ a densidade de corrente para a liga de Ti6Al4V aumenta gradualmente, atingindo um valor de aproximadamente de $19 \mu A/cm^2$ no potencial de $3 V_{Ag/AgCl}$. Por outro lado, para a liga Ti16Nb10Hf, o i_{pass} permanece essencialmente inalterado (de $5 - 7 \mu A/cm^2$) com o aumento do potencial até $3 V_{Ag/AgCl}$. Este comportamento indica que o filme de óxido formado na superfície da liga Ti16Nb10Hf é mais estável em elevados potenciais de eletrodo. É importante mencionar que nenhuma das ligas sofreu corrosão por pites, que é caracterizada por um aumento abrupto e contínuo na densidade de corrente anódica. Outro comportamento que deve ser mencionado é a ocorrência de um pico de corrente anódica na faixa de potencial de $1,5$ a $1,8 V_{Ag/AgCl}$ para ambos os materiais. De acordo com a literatura ⁽⁸⁾, o surgimento deste pico pode estar associado à evolução do oxigênio devido à eletrólise da água. No entanto, a densidade de corrente anódica no pico é muito maior para a liga Ti6Al4V do que para a liga Ti16Nb10Hf, o que pode estar relacionado à presença de Nb no filme passivo, alterando as propriedades semicondutoras do filme de óxido passivo e, consequentemente, suprimindo a reação de evolução de oxigênio ⁽⁹⁾.

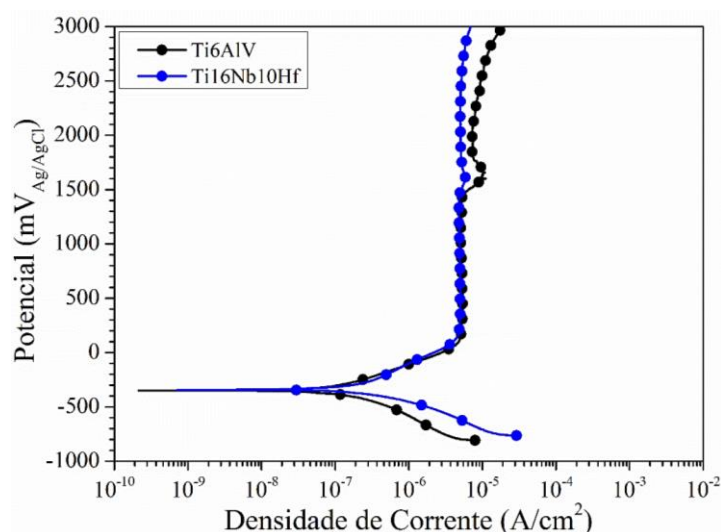


Figura 3 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga de Ti6Al4V e Ti16Nb10Hf após 2 h de imersão em solução de Ringer.

CONCLUSÕES

Neste estudo, a resistência à corrosão da Ti16Nb10Hf foi comparada com o tradicional Ti6Al4V. A partir dos resultados concluiu-se que ambos os materiais estudados passivam após 24 h de imersão em solução de Ringer. Além disso, a resistência à corrosão das ligas Ti6Al4V e Ti16Nb10Hf aumenta com o tempo de imersão. Entretanto, após 144 h de imersão, a liga Ti16Nb10Hf apresenta uma resistência à corrosão duas vezes maior do que aquela da liga Ti6Al4V. Em valores elevados de potencial de eletrodo, a liga proposta apresenta um comportamento de polarização eletroquímica melhor do que o da liga Ti6Al4V. Nenhum dos materiais apresentou corrosão por pites na condição estudada.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES [88882.447328/2019-01] e pela Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina - FAPESC [2021TR001901].

REFERÊNCIAS

- [1] J. Li, L. Qin, K. Yang, Z. Ma, Y. Wang, L. Cheng, D. Zhao, Materials evolution of bone plates for internal fixation of bone fractures: A review. *Journal of Materials Science & Technology* 36 (2020) 190-208. doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.024.
- [2] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials* 3 (2014) 1709-1800. doi: 10.3390/ma7031709
- [3] M. Niinomi. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metall. Mater. Trans.* 33 (2002) 477–486. doi.org/10.1007/s11661-002-0109-2
- [4] L. Frauchiger, M. Taborelli, P. Descouts. Structural characterization of Ti90Al6V4 alloy and sulphur segregation. *Applied Surface Science* 15 (1997) 232-242. doi.org/10.1016/S0169-4332(96)01019-7.
- [5] M. Niinomi, Y. Liu, M. Nakai, H. Liu, H. Li. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. *Regen Biomater.* 3 (2016) 173-85. doi: 10.1093/rb/rbw016.
- [6] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 1143–1153. doi:10.1016/0013-4686(95)00465-3.
- [7] S.L. de Assis, S. Wolyneć, I. Costa, Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1815–1819. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.121.
- [8] D. Kuczyńska-Zemła, A. Sotniczuk, M. Pisarek, A. Chlanda, H. Garbacz, Corrosion behavior of titanium modified by direct laser interference lithography. *Surf. Coatings Technol.* 418 (2021) 127219. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127219.
- [9] S.Y. Yu, J.R. Scully, Corrosion and Passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in Comparison to Other Biomedical Implant Alloys. *Corrosion* 53 (1997) 965–976. doi:10.5006/1.3290281.

STUDY OF CORROSIVE BEHAVIOR OF Ti16Nb10Hf ALLOY FOR APPLICATION IN SURGERY IMPLANTS

ABSTRACT

The use of metal alloys in the medical field is a revolution both for science, as it involves the most complex technologies of processes and projects, and for people's quality of life. However, the materials currently used in the manufacture of implants and other devices, especially the titanium alloy Ti6Al4V, still face several questions related to the toxicity of their alloying elements when released in the form of ions in the human body. Thus, recent studies have investigated new materials that have a set of properties that allow performance and applications not achieved by conventional or traditional materials. In this study, the corrosion resistance of Ti16Nb10Hf, free of toxic and allergenic elements, was compared with the traditional Ti6Al4V. Corrosion potential measurements and electrochemical impedance spectroscopy during a long period of immersion (up to 144 h) in Ringer's saline solution were used to monitor the corrosion behavior. Potentiodynamic polarization tests were also performed to evaluate the anodic behavior. Both corrosion potentials vary significantly with immersion time, shifting towards nobler potentials. After 2 h of immersion, the corrosion potential of the alloys is similar, but Ti6Al4V alloy shows higher impedance value ($|Z|$) at low frequency than Ti16Nb10Hf alloy, indicating the formation of a more resistant passive layer. With the extension of the immersion time, this behavior is reversed and the Ti16Nb10Hf alloy presents a higher corrosion resistance. Furthermore, at high electrode potential values, the Ti16Nb10Hf alloy shows better electrochemical polarization behavior than the Ti6Al4V alloy. None of the materials showed pitting corrosion in Ringer's saline solution.

Keywords: Titanium, Titanium Alloy, TiNbHf, Corrosion, Biocompatibility