

Caracteristicile structurale și proprietățile anticorozive ale unui bioaliaj de titan

JULIA CLAUDIA ROSCA¹, ECATERINA VASILESCU^{2*}, DANIEL MAREC³, STELIANA IVĂNESCU⁴, AGUSTIN SANTANA LOPEZ¹

¹ Universitatea Las Palmas din Gran Canaria, Despacho, Nr. 11, 35017, Tafira, Spania

² Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu", Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România,

³ Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Bdul. Mangeron, Nr. 71, 700050, Iași, România,

⁴ R&D Consultanță și Servicii, Str. Maria Giculeasa, Nr. 45, 023761, București, România

In this paper, different thermal-mechanical treatments were applied on Ti6Al4V alloy and structural characteristics were correlated with anticorrosive properties in Ringer-Brown solution. Alloys present self-passivation with more electropositive corrosion potentials than of titanium; all electrochemical parameters have improved values, resulting the beneficial effect of the thermal treatment. Both alloys and base metal are very resistant in Ringer-Brown solution. Metallographic studies show that the thermal-mechanical treatments increased the corrosion resistance of the alloys in physiological fluids.

Keywords: thermal-mechanical treatments, metallographic studies, anticorrosive properties, Ringer-Brown solution

Implanturile confecționate din titan și aliajele Ti6Al4V posedă foarte bune proprietăți mecanice care îmbunătățesc compatibilitatea cu țesuturile osoase și prezintă înaltă rezistență la coroziune în diferite medii biologice [1-9].

Aplicarea de tratamente termice, mecanice sau cuplarea celor termice cu cele mecanice poate conduce la obținerea de structuri controlate care la rândul lor controlează proprietățile biomaterialelor [10-12].

Modificările microstructurale produse de deformarea plastică la cald și menținerea la o anumită temperatură sunt numeroase și variate și depind atât de compoziția chimică a aliajului cât și de "istoricul" deformării plastice.

În general, dacă prelucrarea plastică a aliajelor de titan de tip α sau de tip ($\alpha + \beta$) se realizează după încălzirea acestora în domeniul β , se constată următoarele efecte:

- creșterea puternică a grăunților de tip β mai ales dacă aliajul este la recoacere în domeniul β după deformarea plastică;

- o structură Widmanstätten grosolană dacă răcirea după deformarea plastică se face lent, la temperatura camerei;

- o structură de tip "coș de baschet" (mai favorabilă decât Widmanstätten) dacă se folosesc viteze de răcire mai mari sau dacă se rafinează grăunții β inițial printr-o deformare suplimentară în domeniul ($\alpha + \beta$).

Așa cum s-a arătat și în paragraful precedent, de mai multe ori prelucrarea plastică a aliajelor de titan se finalizează în domeniul ($\alpha + \beta$). În general, se obține o structură cu grăunți fini de tip ($\alpha + \beta$).

Biocompatibilitatea titanului și aliajelor sale are un rol foarte important în fixarea și longevitatea implantelor. Cățiva factori pot influența biocompatibilitatea: topografia și rugozitatea suprafeței implantului, adesiunea celulelor osoase precum și caracteristicile nano-suprafeței reprezentate de oxizii metalici formați pe suprafața metalului sau aliajului [13-15]. Compoziția, grosimea, capacitatea acestor oxizi de a adsorbi molecule organice,

grupările amfoterice OH pe care le conțin acestea influențează foarte mult biocompatibilitatea [16-18].

Un alt factor major al biocompatibilității este toxicitatea ionilor metalici ce ajung în țesuturile înconjurătoare prin dizolvare, frecare, uzură, scrijelire, rupere etc. Astfel, pasivitatea suprafeței implanturilor, rezistența lor la coroziune în fluidele fiziologice are o mare importanță asupra citocompatibilității acestora [19-24].

În lucrare s-au aplicat diferite tratamente termomecanice asupra aliajului Ti6Al4V și s-au corelat cu caracteristicile structurale și proprietățile anticorozive în soluție Ringer-Brown.

Partea experimentală

Electrozii de lucru au fost elaborați în formă cilindrică din bare masive obținute prin turnare. Aliajul Ti6Al4V ELI folosit în experimente are următoarea compoziție (tabelul 1).

Pe electrozi s-au aplicat diverse tratamente termice și de deformare:

I - 780°C 2 h;

II - 780°C 2 h; deformare la 930°C;

III - 780°C 2 h; deformare la 1100°C;

IV - 780°C 2 h; deformare la 930°C; 930°C 2 h; 780°C (răcire cu 1°C/min.); 480°C (răcire cu 6°C/min.);

V - 780°C 2 h; deformare la 1100°C; 930°C 2 h; 780°C (răcire cu 1°C/min.); 480°C (răcire cu 6°C/min.).

Înainte de fiecare măsurătoare, electrozii au fost poliși mecanic folosind hârtie abrazivă de diferite granulații (320, 400, 600, 800), apoi au fost fixați într-un sistem de prindere tip Stern-Makrides și în final au fost degresați în benzen la fierbere și uscați.

S-a folosit soluția Ringer-Brown cu aerare normală, la temperatura de 37°C și cu următoarea compoziție (g/L): NaCl - 0,6; KCl - 0,04; CaCl₂·2H₂O - 0,02; lactat de sodiu - 0,305; pH = 7.

S-a aplicat tehnica electrochimică a polarizării potențiodinamice și liniare, folosind un potențostat PAR 273A conectat cu un generator de impulsuri PAR 2540.

Tabelul 1
COMPOZIȚIA ALIAJULUI Ti6Al4V ELI

Al	V	Fe	O ₂	N ₂	C	H ₂	Ti
5,5 - 6,75	3,5 - 4,5	max. 0,3	max. 0,2	max. 0,05	max. 0,08	max. 0,015	rest

* email: evasiles@chimfiz.icf.ro

Voltamogramele au fost înregistrate pe un domeniu foarte larg de potențial de la -1 V la +4 V, determinându-se principalii parametri electrochimici:

- E_{cor} - potențial de coroziune;
- E_p - potențial de pasivare;
- E_{cp} - potențial de pasivare completă;
- ΔE_p - domeniu de potențial de pasivitate;
- E_b - potențial de pitting (breakdown);
- E_{pp} - potențial de protecție contra pittingului; se obține din ramura reversă a curbei ciclice la intersecția acesteia cu ramura directă;

- $E_{cor} - E_b$ - diferență de potențial care caracterizează tendința la coroziune în pitting (valori mari înseamnă tendință redusă la formare de pitting);

- i_{cor} - curent de coroziune;
- i_p - curent de pasivitate.

Dacă ramura reversă a voltamogramei ciclice prezintă curenți mai mici decât cei ai ramurei directe, atunci materialul studiat are comportare de pasivitate foarte stabilă. Dacă ramura reversă arată curenți mai mari decât cei ai ramurei directe rezultă că există coroziune în pitting.

Curbele Tafel obținute prin polarizare liniară pe un domeniu de potențial de ± 200 mV în jurul potențialului de coroziune, au permis obținerea vitezei de coroziune V_{cor}

(mm/an) și a cantității totale de ioni eliberați în soluția fiziologică "ion release" (ng/cm²).

$$V_{cor} = 0,00327 \cdot A \cdot i_{cor} / z \cdot \rho \quad (1)$$

unde:

A = greutatea atomică;

i_{cor} = curentul de coroziune în $\mu A/cm^2$;

z = valența;

ρ = densitatea în g/cm³.

$$\text{ion release} = 1,016 \cdot V_{cor} \cdot 10^5 \quad (2)$$

în care V_{cor} este viteza de coroziune în mm/an.

Toate valorile de potențial sunt raportate la electrodul saturat de calomel (SCE).

Tehnica microscopiei metalografice pentru determinarea structurii fine a materialelor studiate s-a aplicat folosind microscopul metalografic Olympus Japan PME3-ADL 3.3x/10x cu putere de mărire de 3000 ori.

Rezultate și discuții

Caracteristicile structurale

Micrografiile pe aliaje de tip Ti6Al4V sunt prezentate în figura 1.

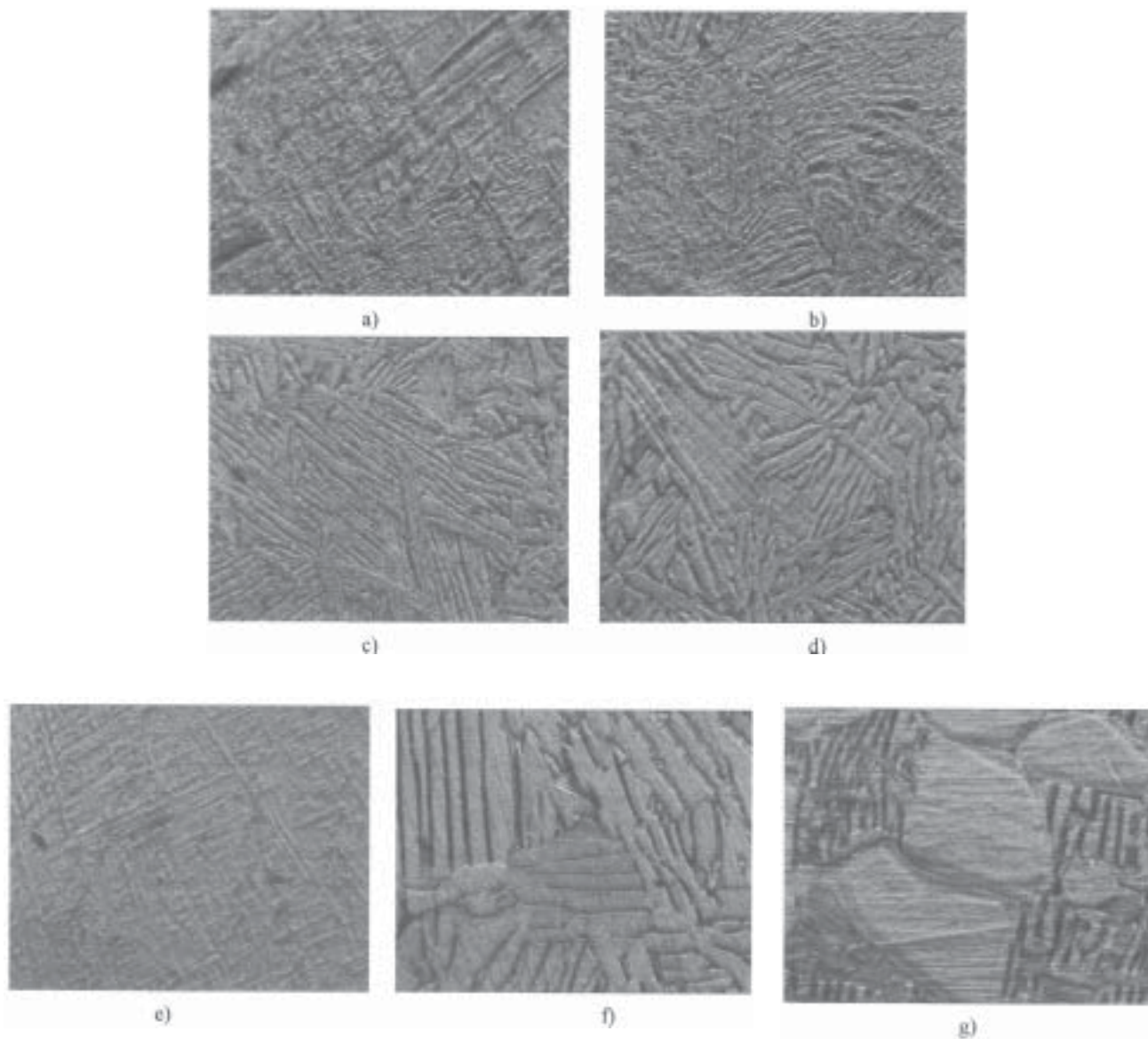


Fig.1. Micrografii pe probe expuse în soluție Ringer-Brown la 25°C pentru: a) Ti; b) Ti6Al4V ELI; c) Ti6Al4V - I; d) Ti6Al4V - II; e) Ti6Al4V - III; f) Ti6Al4V - IV; g) Ti6Al4V - V

Aceste micrografii evidențiază următoarele:

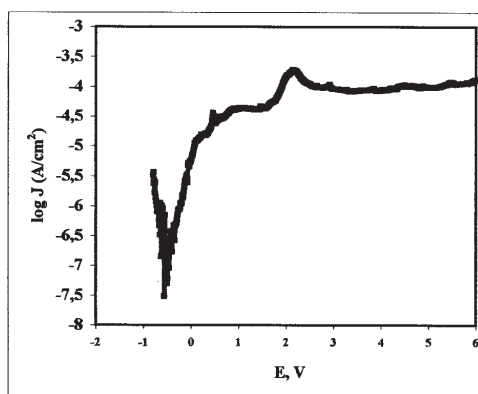
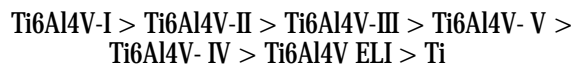
- figura 1a - structură tipică de călire titan;
- figura 1b - structură deformată plastic la cald; grăunți alungii fără orientare preferențială;
- figura 1c - structură recristalizată la temperatură înaltă de tip Widmanstatten;
- figura 1d - structură tratată, deformată plastic la cald la temperatură înaltă, recristalizată anizotrop, de tip Widmanstatten;
- figura 1e - structură deformată la temperatură înaltă și recristalizată, de tip Widmanstatten;
- figura 1f - structură deformată și tratată termic, cu răcire cu viteză mică, recristalizată, izotropă, cu dimensiune mare de grăunțe;

- figura 1g - structură tratată termic, deformată, recristalizată, izotropă, cu grăunți mari.

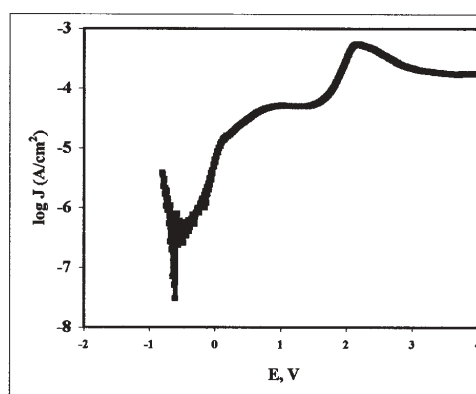
A rezultat că tratamentele termo-mecanice îmbunătățesc structura aliajelor preconizându-se o îmbunătățire a rezistenței la coroziune în fluide fiziologice

Proprietățile electrochimice ale aliajelor Ti6Al4V prelucrate termo-mecanic

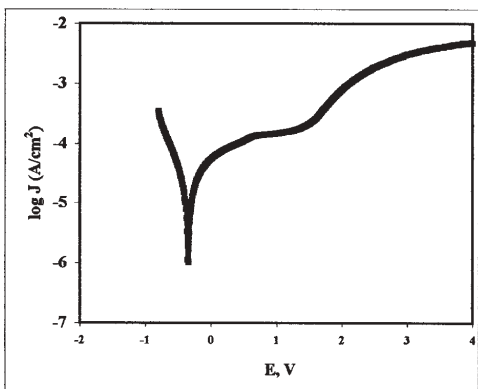
În soluție Ringer-Brown a rezultat că cele șase aliaje Ti-6Al-4V prezintă autopasivare cu potențiale de coroziune (E_{cor}) mai electropozitive decât ale titanului (fig. 2 și tabelul 2). Dintre aliaje cel mai activ E_{cor} este pentru Ti6Al4V ELI și cel mai nobil pentru Ti6Al4V - I; ordinea este următoarea:



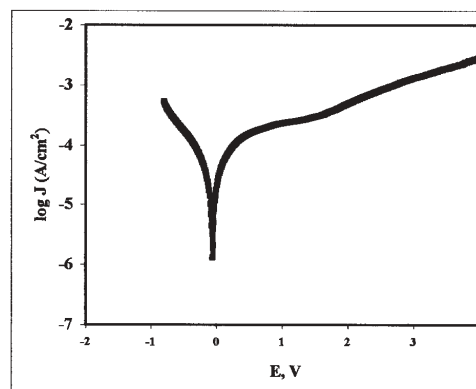
a)



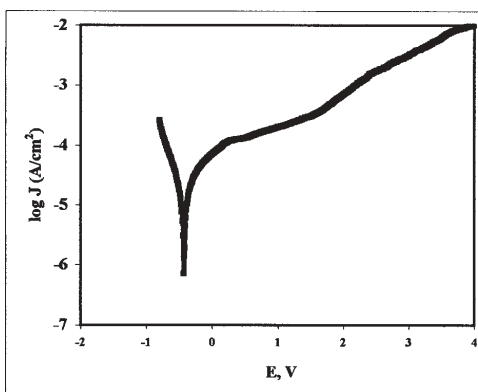
b)



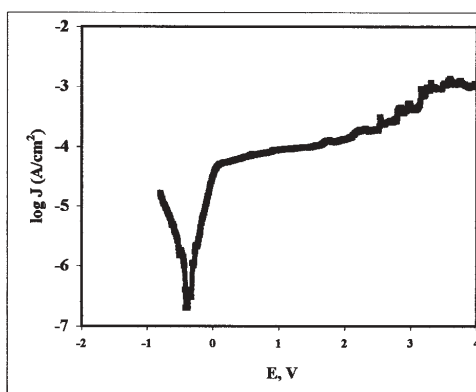
c)



d)



e)



f)

Fig. 2. Curbele de polarizare potențiodinamică în soluție Ringer-Brown la 37°C pentru:

a) Ti; b) Ti6Al4V ELI; c) Ti6Al4V - I; d) Ti6Al4V - II; e) Ti6Al4V - III; f) Ti6Al4V - IV

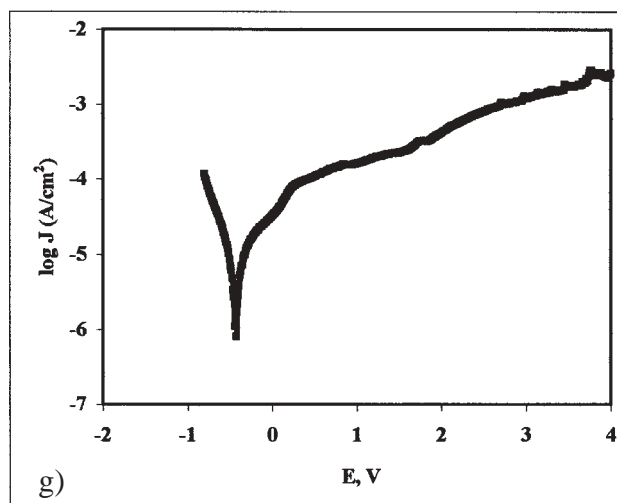


Fig. 2. Curbele de polarizare potențiodinamică în soluție Ringer-Brown la 37°C pentru: g) Ti6Al4V - V

Tabelul 2
PRINCIPALII PARAMETRI ELECTROCHIMICI ÎN SOLUȚIE RINGER-BROWN LA 37°C

Material	E_{cor} (V)	E_p (V)	E_{cp} (V)	ΔE_p (V)	E_b (V)	$ E_{cor} - E_b $ (V)	i_p ($\mu A/cm^2$)
Ti	-0,722	-0,722	-0,722	> 4	-	-	127
Ti6Al4V ELI	-0,650	-0,400	+0,025	> 4	-	-	17
Ti6Al4V - I	-0,059	+0,100	+0,100	> 4	-	-	110
Ti6Al4V - II	-0,075	+0,500	+0,100	> 4	-	-	250
Ti6Al4V - III	-0,250	+0,050	+0,150	> 4	-	-	180
Ti6Al4V - IV	-0,449	-0,100	0	1,949	+1,500	1,949	98
Ti6Al4V - V	-0,355	-0,200	0	> 4	-	-	170

Tabelul 3
VITEZELE DE COROZIUNE OBȚINUTE ÎN SOLUȚIE RINGER-BROWN LA 37°C

Material	i_{cor} ($\mu A/cm^2$)	V_{cor} (mm/an)	Ion release (ng/cm^2)
Ti	0,822	$9,500 \times 10^{-3}$	965,20
Ti6Al4V ELI	0,105	$1,214 \times 10^{-3}$	123,34
Ti6Al4V - I	34,740	$4,019 \times 10^{-1}$	40 833,04
Ti6Al4V - II	43,560	$5,039 \times 10^{-1}$	51 196,24
Ti6Al4V - III	54,100	$6,259 \times 10^{-1}$	63 591,14
Ti6Al4V - IV	0,390	$4,512 \times 10^{-3}$	458,42
Ti6Al4V - V	17,240	$1,995 \times 10^{-1}$	20 269,20

Atât potențialul de pasivare E_p cât și cel de pasivare completă E_{cp} au valori mai electropozitive pentru aliaje decât pentru titan. Domeniile de pasivitate ale aliajelor și ale bazei de aliere sunt foarte largi, mai largi decât limita maximă de +4 V până la care s-au desfășurat studiile din această lucrare.

Având în vedere că toți parametrii au valori îmbunătățite, apare evident efectul benefic al tratamentelor termice.

Pentru aliajul Ti6Al4V-V (fig. 2f), apare coroziune în pitting la +1,5 V, un potențial foarte nobil ce nu poate fi atins în corpul uman, deci nu este nici un pericol pentru implant. De asemenea tendința la coroziune în pitting este foarte mică deoarece diferența $E_{cor} - E_b$ are o valoare foarte mare (1,949).

Menționăm că probele testate au prezentat defecte inițiale de turnare care nu au putut fi eliminate deoarece erau foarte profunde.

Proprietățile anticorozive ale aliajelor Ti6Al4V prelucrate termo-mecanic

Din punct de vedere al vitezelor de coroziune și a cantității de ioni eliberați în soluția Ringer-Brown din tabelul 3 se observă că aliajele Ti6Al4V ELI și Ti6Al4V-IV prezintă o rezistență la coroziune superioară titanului; secvența este:

Ti6Al4V ELI > Ti6Al4V-IV > Ti > Ti6Al4V-V > Ti6Al4V-I
> Ti6Al4V-II > Ti6Al4V-III

Clasele de rezistență sunt: “foarte stabil” pentru titan, Ti6Al4V ELI și Ti6Al4V-IV și “relativ stabil” pentru Ti6Al4V – I, Ti6Al4V – II, Ti6Al4V – III, Ti6Al4V – V.

Luând în considerare toți parametri electrochimici și cei de rezistență la coroziune (tabelele 2 și 3) apare clar că aliajele Ti6Al4V ELI și Ti6Al4V-IV posedă o comportare mai bună decât titanul. Deci aceste două aliaje cât și titanul sunt foarte rezistente în soluția Ringer-Brown.

Concluzii

Aliajele Ti6Al4V tratate termo-mecanic au următoarea comportare în soluție Ringer-Brown:

- prezintă autopasivare cu potențiale de coroziune mai electropozitive decât ale titanului;

- toți parametri electrochimici au valori îmbunătățite, rezultând evident efectul benefic al tratamentelor termice;

- pentru aliajul Ti6Al4V – IV coroziunea în pitting apare la un potențial foarte nobil ce nu poate fi atins în corpul uman;

- aliajele Ti6Al4V cât și titanul sunt foarte rezistente în soluția Ringer-Brown.

Studiile metalografice efectuate au arătat că tratamentele termo-mecanice cresc rezistența la coroziune în fluide fiziologice.

Bibliografie

1. DI PALMA, F., DOUER, M., BOUCHEN, C., GUIGNANDON, A., PEYROCHE, S., FOREST, B., ALEXANDRE, C., CHAMSON, A., RATNER, A., *Biomaterials*, **24**, 2003, p. 3139
2. BAGNO, A., DI BELLO, C., *J. Mater. Sci. Mater. M.*, **15**, 2004, p. 935
3. ZAFFE, D., BERTOLDI, C., CONSOLO, U., *Biomaterials*, **25**, 2004, p. 3837
4. ANSELME, K., LINEZ, P., BIGERELLE, M., LE MAGNER, D., LE MAGNER, A., HARDOUIN, P., HILDEBRAND, H. F., IOST, A., LEROY, J. M., *Biomaterials*, **21**, 2000, p. 1567

5. FISCHER, U., HEMPEL, U., BECKER, D., BIERBAUM, S., SCHARNWEBER, D., WORCH, H., WENZEL, K. W., *Biomaterials*, **24**, 2003, p. 2631
6. LEE, T. M., CHANG, E., YANG, C. Y., *Biomaterials*, **25**, 2004, p. 23
7. GUTMANAS, E. Y., GOTMAN, I., *J. Mater. Sci. Mater. M.*, **15**, 2004, p. 327
8. HEIMANN, R. B., SCHURMANN, N., MULLER, R. T., *J. Mater. Sci. Mater. M.*, **15**, 2004, p. 1045
9. FOSSATI, A., BORGIOLI, F., GALVENETTO, E., BACCI, T., *Corros. Sci.*, **46**, 2004, p. 917
10. ASM Int. 1994, ISBN 0-87170-481-1, *Physical Metallurgy of Titanium Alloys*, p. 50
11. CORTIAL, F., *Metallurgical and Materials Transactions*, **25A**, 1994, p. 241
12. SEMIATIN, S. L., KIRBY, B. C., SALISHCHEV, G. A., *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35A**, 2004, p. 2809
13. SCHWARTZ, Z., BOYAN, B. D., *J. Cell. Biochem.*, **56**, 1994, p. 340
14. SINHA, R. K., TUAN, R. S., *Semin. Arthroplasty*, **7**, 1996, p. 47
15. BOYAN, B. D., HUMMERT, T. W., DEAN, D. D., SCHWARTZ, Z., *Biomaterials*, **17**, 1996, p. 137
16. HEALY, K. E., DUCHEYNE, P., *Biomaterials*, **13**, 1992, p. 553
17. WALIVAARA, B., ARONSON, B. O., RODAHL, M., LAUSMAA, J., TENGVALL, P., *Biomaterials*, **15**, 1994, p. 827
18. CHANG, E., LEE, T. M., *Biomaterials*, **23**, 2002, p. 2917
19. FINNEGAN, M., *Crit. Rev. Biocompat.*, **5**, 1989, p. 1
20. CIGADA, A., CARINI, M., PEDEFERRI, P., *J. Mater. Sci. Mater. M.*, **3**, 1992, p. 408
21. WISBEY, A., GREGSON, P. J., PETER, L. M., TUKE, M., *Biomaterials*, **12**, 1991, p. 470
22. POPA, M. V., VASILESCU, E., DROB, P., VASILESCU, C., *Rev. Chim. (București)*, **56**, nr. 9, 2005, p. 908
23. POPA, M. V., DEMETRESCU, I., VASILESCU, E., DROB, P., IONITA, D., VASILESCU, C., *Rev. Roum. Chim.*, **50**, 2005, p. 399
24. POPA, M. V., DEMETRESCU, I., VASILESCU, E., DROB, P., SANTANA LOPEZ, A., MIRZA ROSCA, J., VASILESCU, C., IONITA, D., *Electrochim. Acta*, **49**, 2004, p. 2113

Manuscript received: 5.5.2007