

Obtenção de nanotubos de TiO_2 em ligas Ti-35Nb-4Sn processadas por torção sob alta pressão (HPT)

Palavras-Chave: ligas de titânio, biomateriais, torção sob alta pressão (HPT), nanotubos, anodização, corrosão.

Autoras:

Isabela Frascareli Ali, FCA – UNICAMP

Profa. Dra. Alessandra Cremasco (orientadora), FCA - UNICAMP

OBJETIVO:

As ligas de titânio apresentam propriedades atrativas para a medicina e odontologia, como alta resistência à corrosão, elevada resistência específica e superior biocompatibilidade. O objetivo do presente trabalho foi dar continuidade ao projeto da cota 2020-2021 em que foi realizada o estudo do comportamento a corrosão da liga Ti-35Nb-4Sn processada por torção sob alta pressão (HPT). O novo estudo avaliou a influência do refinamento microestrutural no desenvolvimento de nanotubos de TiO_2 e sua resposta eletroquímica, permitindo um comparativo da resistência à corrosão entre as amostras com e sem camada nanoestruturada.

METODOLOGIA:

No projeto da cota 2020-2021, os substratos da liga Ti-35Nb-4Sn foram obtidos por fusão em arco-voltaico e as amostras foram seccionadas em discos. Parte dos discos foi processada por torção sob alta pressão (HPT) aplicando-se 1 e 16 voltas com pressão de 6 GPa. A caracterização microestrutural foi realizada por difração de raios-X em amostras preparadas metalograficamente por lixamento e polimento. A composição química foi confirmada mediante a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF) a partir do equipamento Shimadzu modelo EDX-7000.

As amostras foram lixadas até lixa grana #2000, seguida de limpeza em álcool isopropílico e água destilada por três minutos em cada solução em banho de ultrassom e secas com fluxo de N_2 . Na sequência, as amostras foram anodizadas a 20 V em eletrólito 0,3% HF por 1 hora sob agitação magnética utilizando o equipamento Metrohm Autolab (Figura 1) e uma placa de Pt como contra eletrodo. Esse processo permitiu o crescimento dos nanotubos na superfície das ligas, os quais foram examinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG FEI, Inspect F50) e realizadas as medições de seus diâmetros e comprimento.



Figura 1 – Potenciostato/Galvanostato utilizado para os ensaios de corrosão e anodização das amostras.

Os ensaios de corrosão foram realizados para as amostras Ti-35Nb-4Sn processadas por HPT e, na presente proposta, para as amostras recobertas com nanotubos de TiO₂. Foi usado o mesmo equipamento da marca Metrohm Autolab (Figura 1) e uma célula eletroquímica de três eletrodos utilizando uma placa de Pt como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. A solução utilizada foi de 0,9% NaCl em pH neutro à temperatura ambiente, simulando o fluido corporal humano, após 1 hora de estabilização do potencial em circuito aberto (OCP).

Foram realizadas medidas de polarização potenciodinâmica em similar solução fisiológica, no intervalo de -800 a 2800 mV em relação ao OCP, com taxa de 0,001 V/s. As curvas de polarização potenciodinâmica foram plotadas a partir do software Origin® para obter os valores de densidade de corrente de passivação (i_{pass}). Além disso, o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foram obtidos a partir das curvas por extrapolação de Tafel no software NOVA®.

Com o Excel foi calculada a densidade de 5,37 g/cm³ das amostras a partir de seus dados de massa e volume, assim como seu peso equivalente de 14,05 foi obtido a partir da valência dos elementos de liga, da massa atômica de cada elemento encontrada na tabela periódica e da proporção de cada elemento presente na liga através da Equação 1 [1]. Por fim, foi calculada a taxa de corrosão para as amostras a partir da Equação 2 [1], em que a taxa de corrosão é dada em mm/ano, P.E. é o peso equivalente, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e ρ é a densidade da liga em g/cm³.

$$Q = \sum \frac{n_i \times f_i}{w_i}. \quad \text{Equação 1 [1]}$$

$$\text{Taxa de Corrosão} = (0,00327 \times \text{P.E.} \times i_{corr}) / \rho. \quad \text{Equação 2 [2]}$$

A partir das caracterizações realizadas, foram analisadas e comparadas as propriedades eletroquímicas das ligas processadas por torção sob alta pressão (HPT) e das ligas recobertas por nanotubos de TiO₂. Com esses resultados foi realizada a aplicação do método de programação multicritério no Excel, com o intuito de fazer escolhas mais otimizadas a respeito das características da camada nanoestruturada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os resultados de caracterização química das amostras de Ti-35Nb-4Sn obtidos a partir da espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) foram de $33,3 \pm 0,8$ Nb e $3,9 \pm 0,1$ Sn para a amostra fundida, $30,3 \pm 1,2$ Nb e $4,4 \pm 0,1$ Sn para a amostra processada por HPT com uma volta (N1) e $38,3 \pm 3,5$ Nb e $3,9 \pm 0,2$ Sn para a amostra processada por HPT com 16 voltas (N16). A caracterização microestrutural por DRX e MEV revelou a presença da fase β combinada à reduzida fração volumétrica de fase α e martensita α'' na condição fundida. Após processamento por HPT tem-se a completa estabilização da fase β e intenso refinamento do tamanho de grão.

Foram obtidos os valores de densidade de corrente de passivação (I_{pass}), do potencial de corrosão (E_{corr}) e de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) das três amostras. Com isso, pôde-se obter o valor de taxa de corrosão de $1,98 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-10}$ mm/ano para a amostra fundida, $7,34 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-13}$ mm/ano para a amostra processada por HPT com 1 volta (N1) e $2,31 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-9}$ mm/ano para a amostra processada por HPT com 16 voltas (N16).

Foi realizado o processo de anodização nas amostras com o intuito de promover o crescimento de nanotubos nas superfícies das ligas. As curvas de corrente em função do tempo de anodização obtidas para as três amostras analisadas (fundida, N1 e N16) (Figura 2) mostram que a formação de nanotubos ocorreu em uma corrente inferior para a amostra N16 e que a partir de 800s já ocorre a estabilização da corrente para todas as amostras.

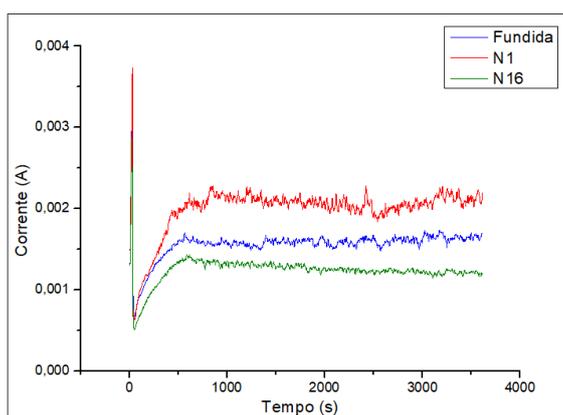


Figura 2 - Curvas de anodização realizada a 20V em solução 0,3% HF (v/v) utilizando substrato da liga Ti-35Nb-3Sn na condição (a) fundida e processadas por HPT com (b) N1 e (c) N16 voltas.

O crescimento da curva nos gráficos se deve à formação de uma camada compacta de óxido, a qual em decorrência do seu aumento de espessura, resulta na subsequente queda na densidade de corrente. Na sequência, devido à capacidade dos íons fluoreto causar dissolução

na camada de óxido têm-se a formação de pites, que posteriormente se evoluem a nanoporos, visualizado no gráfico pelo aumento na densidade de corrente. O equilíbrio entre a dissolução química e a oxidação anódica é observado pela estabilidade da densidade de corrente no decorrer do tempo, a qual garante a formação dos nanotubos de TiO₂.

A partir da caracterização das amostras anodizadas por MEV-FEG (Figura 3) foi possível observar a morfologia dos filmes anódicos as quais mostraram crescimento uniforme e regular de nanotubos por toda a superfície das ligas. A partir das imagens topográficas e da seção transversal dos nanotubos foi possível mensurar os diâmetros dos tubos e o comprimento da camada nanoestruturada utilizando o software ImageJ (Tabela 1). Os resultados evidenciaram que não houve alteração nos diâmetros internos e externos dos tubos em função do processamento da liga, porém nota-se uma leve redução do comprimentos da camada nanoestruturada para amostras processadas por HPT com superior número de voltas (N16).

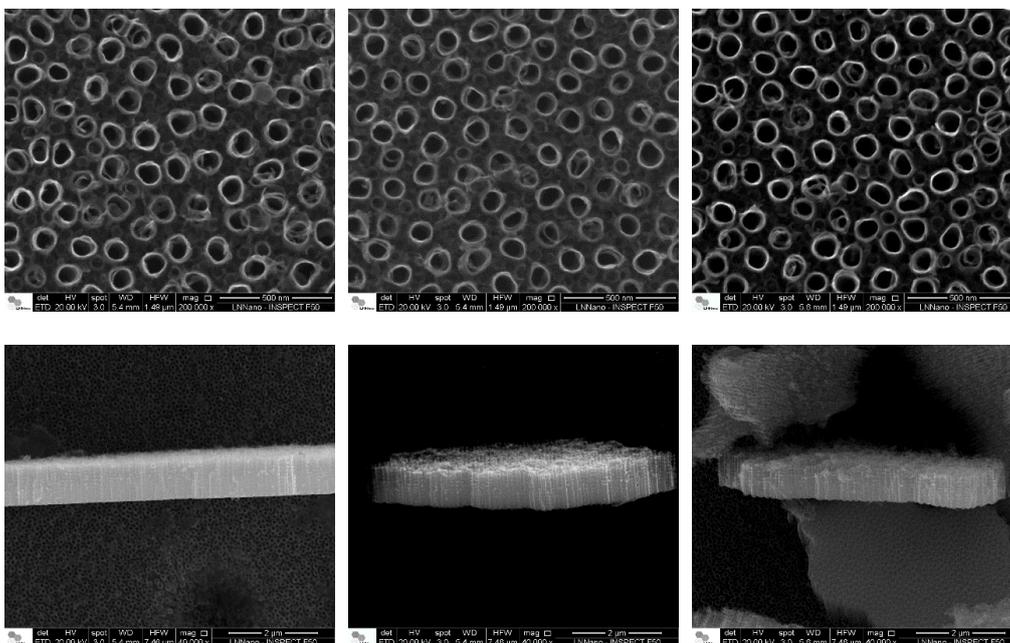


Figura 3 – Imagens de MEV da superfície das amostras da liga Ti-35Nb-4Sn anodizadas a 20 V em solução 0,3% HF (v/v) por 1 hora na condição (a, d) fundida e processadas por HPT com (b, e) 1 volta (N1) e (c, f) 16 voltas (N16) nas vistas superior e lateral, respectivamente.

| Amostra | Diâmetro Interno (nm) | Diâmetro Externo (nm) | Espessura da Camada (nm) |
|---------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| fundida | 85,50 ± 13,34 | 115,89 ± 13,83 | 885,65 ± 68,62 |
| HPT N1 | 83,97 ± 8,02 | 113,23 ± 11,44 | 877,35 ± 37,98 |
| HPT N16 | 85,53 ± 9,98 | 116,91 ± 11,36 | 747,1 ± 29,21 |

Tabela 1 – Parâmetros dimensionais dos nanotubos de TiO₂ formados na superfície da liga Ti-35Nb-4Sn processada por HPT e anodizada a 20V por 1 h em solução 0,3% HF (v/v).

A partir dos ensaios de polarização anódica, notou-se um aumento na resistência à corrosão das amostras processadas por HPT e recobertas com nanotubos de TiO₂ quando comparadas as amostras sem modificação superficial, o que comprova a efetividade da camada nanoestruturada de TiO₂ na proteção à corrosão da liga.

CONCLUSÕES:

A aplicação de torção sob alta pressão resulta no refinamento microestrutural e segregação dos elementos de ligas em ligas metálicas [3]. A amostra N16, processada com mais voltas de HPT, apresenta inferior resistência à corrosão quando comparada à N1, o que mostra a influência desse processamento na redução dos tamanhos de grãos [4]. As curvas obtidas a partir do processo de anodização mostram a influência do equilíbrio entre oxidação anódica e dissolução química na formação de nanotubos nas superfícies de ligas metálicas [5, 6] e as micrografias resultantes das análises MEV comprovam a formação das camadas uniformes de nanotubos para as três amostras estudadas. Por fim, o comparativo entre as amostras sem a camada nanoestruturada e com a camada nanoestruturada revelam o superior comportamento de resistência à corrosão apresentado por ligas metálicas recobertas por nanotubos a partir do processo de anodização [7].

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM, G102 - 89 - Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. ASTM Internacional, 2015.
- [2] Bhola, R.; Bhola, S. M.; Mishra, B.; Olson, D. L. Electrochemical behavior of titanium and its alloys as dental implants in normal saline. *Res. Lett. Phys. Chem*, v. 3, 2009.
- [3] Castro, M. M.; Montoro, L. A.; Isaac, A.; Kawasaki, M.; Figueiredo, R. B. Mechanical mixing of Mg and Zn using high-pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 869, 2021.
- [4] Barjaktarević, D.; Bajat, J.; Cvijović-Alagić, I.; Dimić, I.; Hohenwarter, A.; Đokić, V.; & Rakin, M. The corrosion resistance in artificial saliva of titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy processed by high pressure torsion. *Procedia Structural Integrity*, v. 13, p. 1834-1839, 2018.
- [5] Syahriza, I.; Zainal; A.; Andrey, B.; Zainovia, L. Effect of applied voltage and fluoride ion content on the formation of zirconia nanotube arrays by anodic oxidation of zirconium. *Corrosion Science*, v. 53, p. 1156-1164, 2011.
- [6] Bessauer, L. Desenvolvimento e caracterização de nanotubos de TiO₂ em implantes de titânio. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [7] Mendes, D. Nanotubos de TiO₂ incorporados com prata e zinco sobre substratos de titânio: uma revisão sistemática e uma análise eletroquímica. 2022. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2022.