

Influența stabilizatorilor β asupra rezistenței la coroziune a unui aliaj biocompatibil de titan

ECATERINA VASILESCU^{1*}, DOINA RĂDUCANU², PAULA DROB¹, DĂNUȘ COJOCARU², CORA VASILESCU¹

¹ Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu", Spl. Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

² Universitatea Politehnică, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, Spl. Independenței, Nr. 313, 060042, București, România

In this paper it is analysed the influence of the thermal and plastic deformation treatments on the corrosion resistance of Ti6Al7Nb alloy in Ringer solution. Thermal-mechanical processing comprised: an initial thermal treatment at 780°C for the homogenisation of the structure; plastic deformation in ($\alpha + \beta$) field at 930°C and in β field at 1100°C with a 35% deformation degree; a final treatment at 930°C (followed by cooling at 760°C with 1°C/min. and then at 480°C with 6°C/min.) with the purpose to obtain structural changes that will improve the mechanical properties and the corrosion behaviour. Corrosion resistance was determined by the potentiodynamic and linear polarisation method. The beneficial effect of the Nb, β stabilizer shows the improvement of the main electrochemical parameters. By the thermal-mechanical processing of Ti6Al7Nb alloy an uniform Widmastatten structure and favourable changes of the anticorrosive resistance were obtained. Both un-treated and treated alloys present slower corrosion rates and ion release than the base metal.

Keywords: titanium alloys, thermal-mechanical processing, cyclic voltammetry, corrosion resistance, Ringer solution

Elementele de aliere influențează diferit clasa structurală a aliajelor de titan. Proprietățile mecanice și de coroziune ale aliajelor cu baza titan depind de morfologia și structura particulelor de fază α în matricea β .

Pentru sistemele de aliaje de tip multicomponent (de interes tehnic) se poate uza de tipurile structurale α și β pentru că multe din aceste aliaje folosesc mixturi de stabilizatori α și β . Drept urmare, între limitele α și β există o multitudine de combinații ($\alpha + \beta$) [1]. Pentru aliajele ($\alpha + \beta$), limitele intervalului de existență sunt definite de aliajele pseudoalfa situate în apropierea tranziției $\alpha/(\alpha + \beta)$ și aliajele pseudobeta situate în apropierea tranziției ($\alpha + \beta$)/ β [2].

Aluminiul, oxigenul, zincul, staniu și zirconiu sunt stabilizatori α . Stabilizatorul tipic α pentru aliajele de titan rămâne aluminiul și orice alt adaos poate fi raportat la acesta. Echivalentul în aluminiu pentru un aliaj de titan care conține aluminiu, zirconiu, staniu și oxigen se poate estima cu relația:

$$[Al]_{ec} = [Al] + [Zr]/6 + [Sn]/3 + 10 [O] \quad (1)$$

Elementele (metalele) de tranziție pot fi stabilizatori β pentru aliajele de titan în măsura în care alierea cu aceste elemente determină coborârea temperaturii transus martensitic și implicit retenția fazei β la temperatura camerei. Vanadiul, molibdenul, niobiul, cromul, fierul și manganul sunt stabilizatori β .

Conținutul echivalent de molibden poate fi estimat cu ajutorul relației:

$$[Mo]_{ec} = [Mo] + [Ta]/5 + [Nb]/3,6 + [W]/2,5 + [V]/1,5 + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] \quad (2)$$

Alierea complexă balansează tipul structural către o extremă sau alta dar calitativ, descrierea este conformă

celor relatate mai sus. Elementele "neutre" de aliere cum ar fi zirconiu nu influențează cantitativ proporția de faze formate.

La modul generic despre alierea cu elemente stabilizatoare α sau β se pot spune următoarele:

- elementele care fixează faza α conduc la creșterea temperaturii la care are loc transformarea polimorfică precum și la creșterea dimensiunilor grăunților fazei β inițiale și a dimensiunilor lamelor fazei α . Proporția de fază α/β nu este afectată major;

- elementele care fixează faza β conduc la scăderea temperaturii la care are loc transformarea polimorfică și influențează proporția de fază α/β în favoarea fazei β . Dimensiunile grăunților de fază β inițiale și a lamelor de fază α se micșorează;

Aliajele care conțin preponderent faza α au tendința de a se macla, tendință care scade însă odată cu creșterea gradului de aliere.

Aspectul morfologic al microstructurilor de referință descrise mai sus se modifică dacă aliajele se deformează plastic atât la cald cât și la rece [3].

Din punct de vedere al rezistenței la coroziune titanul, niobiul și zirconiu sunt înalt rezistente ca rezultat al stratelor de oxizi protectori ce se formează pe suprafața lor [4-6]. Astfel se reduce posibilitatea de a introduce ioni metalici străini în fluidele umane [7-9].

În condiții fiziologice normale, titanul și aliajele TiAlNb nu prezintă coroziune locală, rupere a pasivității. Totuși în prezența unor factori acceleratori cum ar fi ionii agresivi sau uzura [10-12], stratul pasiv poate fi distrus, se poate dizolva, eliberând ioni în țesuturile adiacente. De aceea rezistența la coroziune a aliajelor de implant și în special viteza lor de coroziune este un factor important al biocompatibilității acestora [13-16].

Lucrarea analizează influența unor tratamente termice și de deformare plastică asupra rezistenței la coroziune a aliajului Ti6Al7Nb în soluție Ringer.

* email: evasiles@chimfiz.icf.ro

Partea experimentală

Aliajul turnat Ti6Al7Nb a fost procesat termo-mecanic după un program experimental bine definit, obținându-se cinci tipuri de aliaj după cum urmează.

- un tratament termic inițial la 780°C pentru omogenizarea structurii de turnare, din care a rezultat aliajul Ti6Al7Nb-I;

- deformare plastică în domeniul ($\alpha + \beta$), la 930°C (după omogenizarea de la 780°C), ce a condus la obținerea aliajului de tip II (Ti6Al7Nb-II);

- deformare plastică în domeniul β , la 1100°C (după omogenizare), rezultând aliajul Ti6Al7Nb-III;

- tratament termic final la 930°C (urmat de răcire în cuptor la 760°C cu 1°C/min., apoi la 480°C cu 6°C/min.), aplicat după omogenizarea de la 780°C și deformarea de la 930°C sau 1100°C, obținându-se aliajele Ti6Al7Nb-IV respectiv Ti6Al7Nb-V.

Deformarea plastică a aliajelor s-a realizat într-o singură etapă, cu un grad de deformare $\varepsilon = 35\%$, cu ajutorul unei sonete de laborator, cu următoarele caracteristici: masa părții căzătoare, $M = 31,6$ Kg; viteza la impact, $V = 6,26$ m/s; energia cinetică maximă la impact, $E = 620$ J; înălțimea maximă de cădere, $H = 2,5$ m.

Înainte de fiecare măsurătoare, electrozii au fost polisați mecanic folosind hârtie abrazivă de diferite granulații (320, 400, 600, 800, 1000, 2000), apoi au fost fixați într-un sistem de prindere tip Stern-Makrides și în final au fost degresați în benzen la fierbere și uscați.

Soluția Ringer s-a folosit cu aerare normală la temperatura de 37°C pentru a simula cât mai exact condițiile din organismul uman. Compoziția este (g/L): NaCl - 6,8; KCl - 0,4; CaCl₂ - 0,2; MgSO₄·7H₂O - 0,2048; NaH₂PO₄·H₂O - 0,1438; NaHCO₃ - 1; glucoză - 1; pH = 6,98.

S-au utilizat tehnicile moderne de polarizare potențiodinamică și liniară.

Prin polarizare potențiodinamică (cu echipamentul Voltalab 80) s-au înregistrat voltamogramele ciclice pe un domeniu foarte larg de potențial începând de la -0,8 V până la +4 V cu o viteză de baleiere a potențialului de 10 mV/sec. S-au putut identifica și determina principalii parametri electrochimici ce caracterizează procesul de coroziune: E_{cor} - potențial de coroziune; E_p - potențial de pasivare; E_{cp} - potențial de pasivare completă; ΔE - domeniu de potențial de pasivitate; E_b - potențial de pitting (breakdown); E_{pp} - potențial de protecție contra pittingului care se obține din ramura reversă a curbei ciclice la intersecția acesteia cu ramura directă; $|E_{cor} - E_b|$ - diferența de potențial care caracterizează tendința la coroziune în pitting (valori mari înseamnă tendință redusă la formare de pitting); $E_b - E_{pp}$ - diferența de potențial care reprezintă rezistența la coroziune în pitting (valori scăzute arată rezistență bună la coroziunea în pitting, adică repasivarea piturilor se face pe un interval foarte mic de potențial, foarte repede); 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.

Polarizarea liniară aplicată folosind echipamentul Voltalab 80 a permis obținerea curenților de coroziune, a vitezei de coroziune și a cantității de ioni eliberați din aliaje în timpul expunerii în soluție Ringer.

Viteza de coroziune (V_{cor}) în mm/an s-a calculat cu formula:

$$V_{cor} = 0,00327 \cdot A \cdot i_{cor} / z\rho \quad (3)$$

în care:

REV. CHIM. (București) ♦ 58 ♦ Nr. 12 ♦ 2007

A este greutatea atomică;

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

z = valența;

ρ = densitatea în g/cm^3 .

Cantitatea totală de ioni eliberați în soluție (ion release) în ng/cm^2 s-a determinat astfel:

$$\text{ion release} = 1,016 \cdot V_{cor} \cdot 10^5 \quad (4)$$

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

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

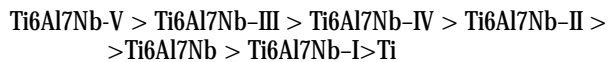
Rezultate și discuții

Curbe ciclice potențiodinamice

Din figura 1 și tabelele 1 și 2, rezultă că aliajul Ti6Al7Nb ce conține ca stabilizator β elemental niobiu are o comportare electrochimică mai bună decât a titanului, evidențiată de un potențial de coroziune E_{cor} mai electropozitiv, curenți de dizolvare în stare pasivă precum și viteze de coroziune mai mici. Acești parametri îmbunătățiți arată efectul benefic al alierii titanului cu niobiu. Niobiul este foarte rezistent la coroziune datorită stratului protector, pasiv (format din oxidul Nb₂O₅) ce se formează pe suprafața sa [4] și care reduce foarte mult posibilitatea de a trece ioni din aliaj în sistemul fiziologic. Folosind metoda spectroscopiei fotoelectronice de raze X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) s-a detectat că stratul protector de pe suprafața aliajului Ti-15Zr-4Nb-4Ta conține pe lângă oxizii de titan TiO₂ și Ti₂O₃, și oxizi de niobiu (Nb₂O₅), de zirconiu (ZrO₂) și de tantal (Ta₂O₅) [17]. Deci, niobiul participă cu oxidul său protector Nb₂O₅ la formarea stratului pasiv, compactizându-l, făcându-l mai rezistent. Prezența oxidului Nb₂O₅ pe suprafața aliajului Ti6Al7Nb poate reduce migrația ionilor prin stratul pasiv și îmbunătățește integritatea structurală a filmului de oxid, au arătat alți autori [18]. Deci niobiul crește biocompatibilitatea aliajului Ti6Al7Nb.

Aliajele Ti6Al7Nb (fig. 1) deformate plastic și tratate termic au o comportare electrochimică cu autopasivare, domeniu foarte mare de pasivitate (ce depășește valoarea experimentală maximă de +4 V), curenți de pasivitate mici precum și o îmbunătățire a principalilor parametri electrochimici (tabelul 1). Potențialul de coroziune, cel de pasivare și de pasivare completă sunt superioare titanului, aliajului Ti6Al7Nb netratat termo-mecanic precum și celui cu tratament termic minim, Ti6Al7Nb - I. Deci tratamentele termo-mecanice îmbunătățesc principalii parametri electrochimici reflectând un film pasiv mai stabil, mai rezistent. Maximele de curent din jurul potențialului de +2 V se datorează unor procese de oxidare în soluție [19-22].

Din punct de vedere al comportării electrochimice rezultă următoarea clasificare:



A apărut coroziune în pitting pe aliajele Ti6Al7Nb - III, Ti6Al7Nb - IV și Ti6Al7Nb - V, dar la potențiale de rupere E_b foarte pozitive de peste +2 V sau +3 V (tabelul 1). Potențialul de repasivare a piturilor E_{pp} (sub care nu poate apărea coroziune în pitting) are valori foarte electropozitive, respectiv +0,95 V pentru aliajul de tip III, +1,5 V pentru aliajul de tip IV și +2,5 V pentru aliajul de tip V; aceste valori nu pot fi atinse în corpul uman [13-16].

Tendința la coroziune în pitting $|E_{cor} - E_b|$ are valori foarte înalte, mai mari de 2,5 V, evidențiind o tendință foarte redusă de apariție a coroziunii în pitting, de fapt,

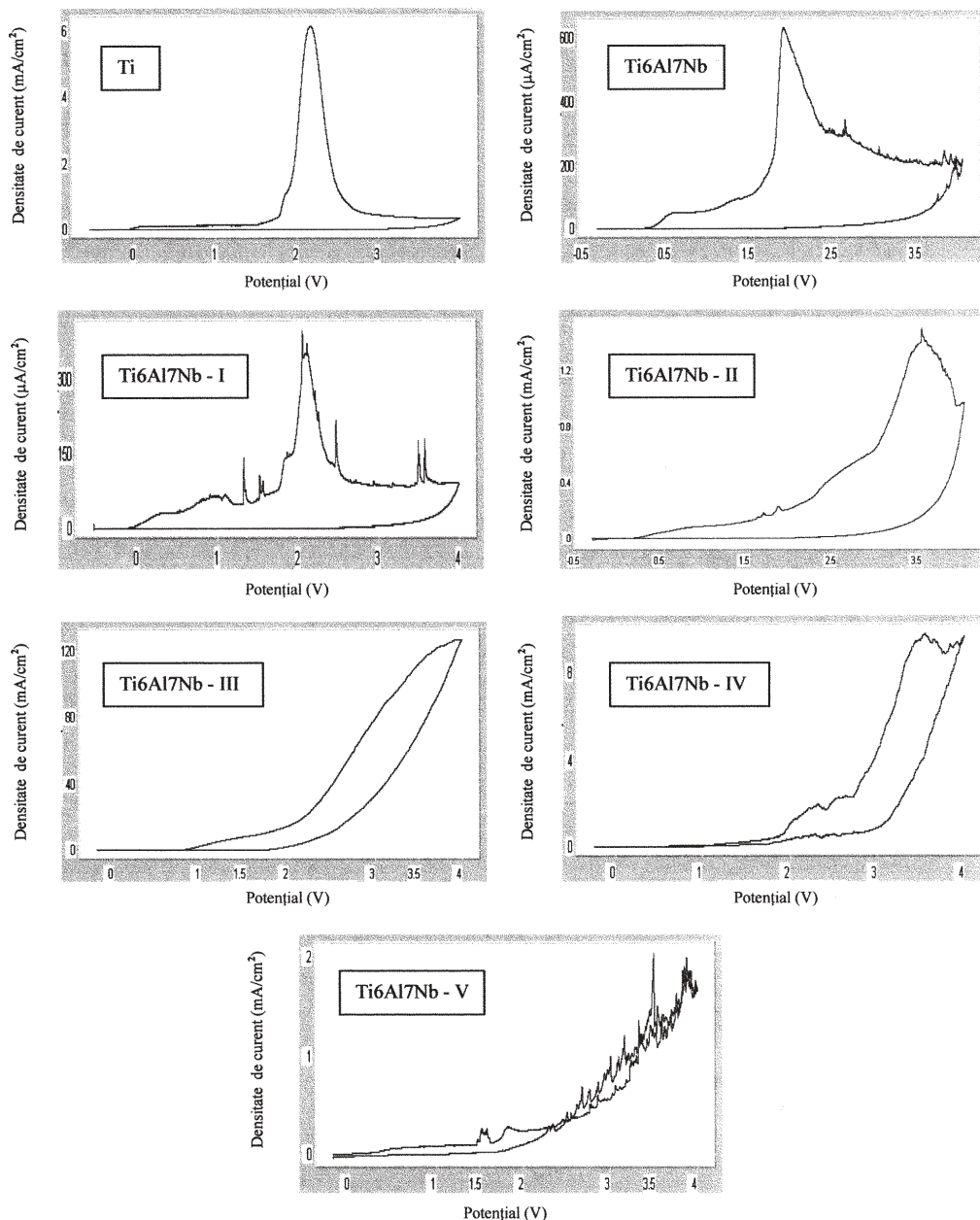


Fig. 1. Curbele de polarizare potențiodinamică ciclică în soluție Ringer la 37°C

Tabelul 1
PRINCIPALII PARAMETRII ELECTROCHIMICI ÎN SOLUȚIE RINGER LA 37°C

Material	E_{cor} (V)	E_p (V)	E_{ep} (V)	ΔE_p (V)	E_b (V)	E_{pp} (V)	$ E_{cor} - E_b $ (V)	$E_b - E_{pp}$ (V)	i_p ($\mu A/cm^2$)
Ti	-0,722	-0,722	-0,722	> 4	-	-	-	-	127
Ti6Al7Nb	-0,514	-0,514	-0,514	> 4	-	-	-	-	1,9
Ti6Al7Nb - I	-0,654	-0,654	-0,654	> 4	-	-	-	-	5
Ti6Al7Nb - II	-0,452	-0,452	-0,452	> 4	-	-	-	-	7
Ti6Al7Nb - III	-0,342	-0,342	-0,342	1,362	+2,125	+0,950	2,537	1,175	6
Ti6Al7Nb - IV	-0,412	-0,412	-0,412	3,011	+3,100	+1,500	3,512	1,600	7
Ti6Al7Nb - V	-0,261	-0,261	-0,261	2,000	+2,750	+2,500	3,011	0,250	4

imposibilitatea dezvoltării acestui tip de coroziune în condițiile corpului uman [4,23].

Rezistența la coroziune în pitting, $E_b - E_{pp}$ are valori foarte mici pentru aliajul de tip V arătând că repășivarea piturilor se face foarte repede și foarte ușor pe acest aliaj și are valori ceva mai mari pentru aliajele de tip III și IV, indicând o repășivare ușor și mai lentă a piturilor.

Comparând rezistența la coroziune în pitting a celor trei aliaje, rezultă că aliajul de tip V posedă cea mai bună rezistență la acest tip de coroziune. Comportarea mai bună a acestui aliaj de tip V poate fi explicată de structura sa [24] care este structură Widmanstätten aciculară, uniformă, obținută în urma deformării plastice în domeniul β (1100°C) și răcirii lente la 760°C și la 480°C.

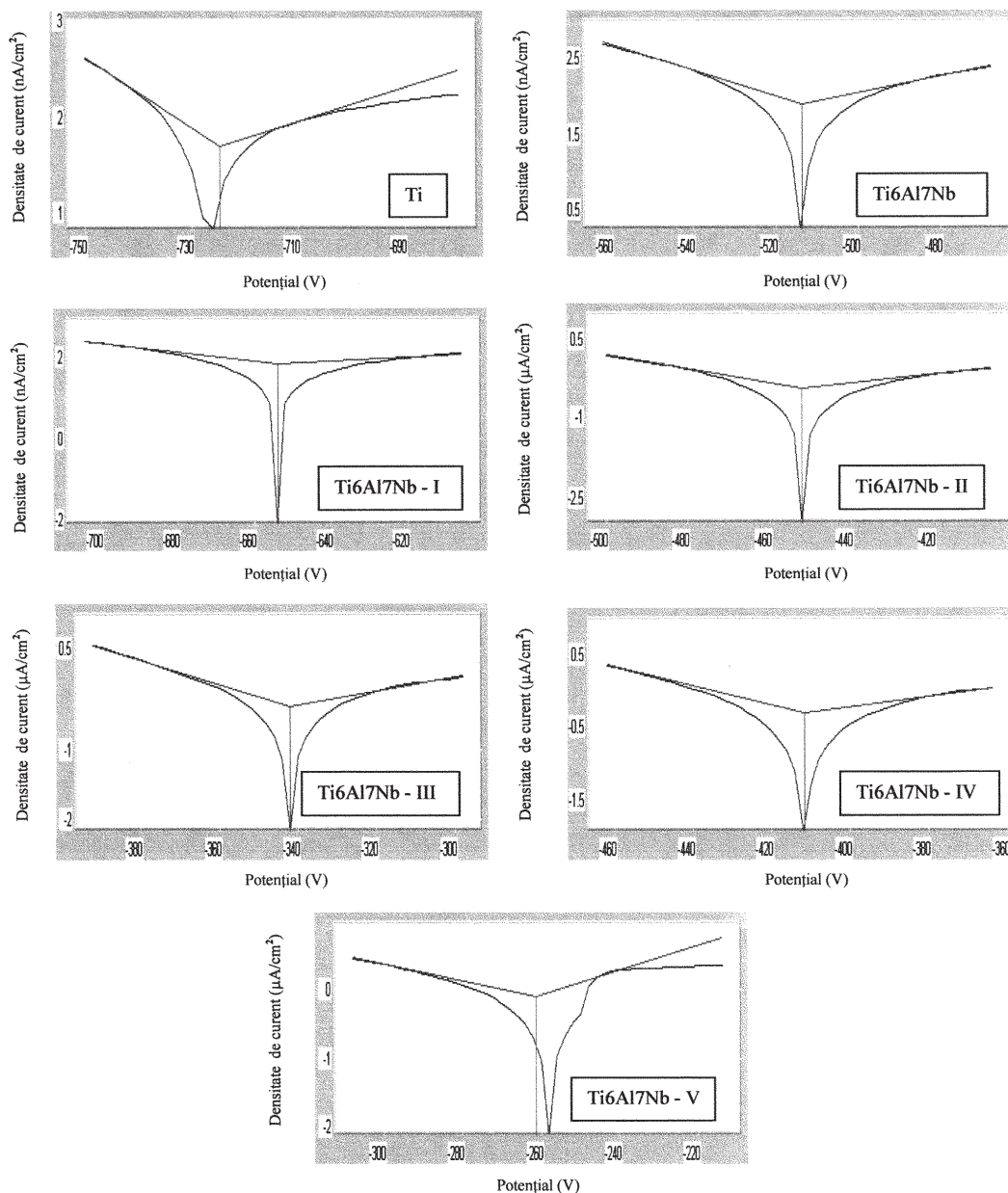


Fig. 2. Curbele Tafel obținute în soluție Ringer la 37°C

Tabelul 2
VITEZELE DE COROZIUNE OBȚINUTE ÎN SOLUȚII RINGER LA 37°C

Material	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{cor} (mm/an)	Clasa de rezistență	Ion release (ng/cm ²)
Ti	20 470,00	0,822	$9,500 \times 10^{-3}$	Foarte Stabil	965,20
Ti6Al7Nb	153,44	0,077	$0,894 \times 10^{-3}$	Perfect Stabil	90,90
Ti6Al7Nb - I	282,86	0,067	$0,782 \times 10^{-3}$	Perfect Stabil	79,42
Ti6Al7Nb - II	41 730,00	0,350	$4,058 \times 10^{-3}$	Foarte Stabil	412,36
Ti6Al7Nb - III	26 550,00	0,442	$5,119 \times 10^{-3}$	Foarte Stabil	520,09
Ti6Al7Nb - IV	32 710,00	0,480	$5,559 \times 10^{-3}$	Foarte Stabil	564,82
Ti6Al7Nb - V	17 230,00	0,782	$9,058 \times 10^{-3}$	Foarte Stabil	920,30

De fapt toate cele cinci tipuri de tratamente termomecanice aplicate au condus la o îmbunătățire a structurii aliajului Ti6Al7Nb care de la o structură deformată ce conține doar schișă structurii Widmanstätten ajunge la structură Widmanstätten în întregime, structură uniformă care a condus la îmbunătățirea rezistenței la coroziune [24-26].

Curbele Tafel de polarizare lineară

Curbele Tafel (fig. 2) au furnizat valorile curenților de coroziune cu care s-au calculat vitezele de coroziune și "ion release" din tabelul 2. Toate cele cinci aliaje au o rezistență la coroziune mai bună decât titanul iar ordinea este următoarea:

Ti6Al7Nb-I > Ti6Al7Nb > Ti6Al7Nb-II > Ti6Al7Nb-III > Ti6Al7Nb-IV > Ti6Al7Nb-V > Ti

Astfel materialele studiate se situează în clasele de stabilitate "perfect stabil" (Ti6Al7Nb și Ti6Al7Nb-I) și "foarte stabil" (Ti6Al7Nb - II, Ti6Al7Nb - III, Ti6Al7Nb - IV, Ti6Al7Nb - V, Ti).

Cantitatea totală de ioni eliberați în soluția Ringer, "ion release" este de zeci de ori mai mică pentru aliajul Ti6Al7Nb netratat și pentru aliajul Ti6Al7Nb - I și de două ori mai mică pentru celelalte aliaje, față de metalul de bază, titan. Toate valorile "ion release" sunt situate sub limitele admise, deci toxicitatea titanului și aliajelor studiate este foarte mică.

Concluzii

Efectul benefic al stabilizatorului β , elementul niobiu se manifestă prin îmbunătățirea principalilor parametri electrochimici: potențial de coroziune, potențial de pasivare, curent de dizolvare în stare pasivă și viteza de coroziune.

Procesarea termo-mecanică a aliajului Ti6Al7Nb în domeniul ($\alpha + \beta$) și β a condus la obținerea unor aliaje cu structură uniformă de tip Widmanstätten. Această structură a produs modificări favorabile ale rezistenței anticorozive în soluție Ringer.

Atât aliajul netratat cât și aliajele tratate termo-mecanic au viteze de coroziune și "ion release" mai scăzute decât ale metalului de bază.

A apărut coroziune în pitting pe trei dintre aliaje, dar la potențiale de rupere foarte pozitive, potențiale ce nu pot fi atinse în fluidele umane.

Bibliografie

- 1.*** ASM Int.1994, ISBN 0-87170-481-1, Physical Metallurgy of Titanium Alloys, p. 50
2. CORTIAL, F., Metallurgical and materials transactions, Vol 25A, 1994, p. 241
3. SEMIATIN, S. L., KIRBY, B. C., SALISHCHEV, G. A., Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 35A, 2004, p. 2809
4. YU, S. Y., SCULLY, J. R., Corrosion, **53**, 1997, p.965

5. CONTU, F., ELSENER, B., BOHNI, H., Electrochim. Acta, **50**, 2004, p. 33
6. SPRIANO, S., BOSETTI, M., BRONZONI, M., VERNE, E., MAINA, G., BERGO, V., CANNAS, M., Biomaterials, **26**, 2005, p. 1219
7. GEETHA, M., KAMACHI MUDDALI, U., GOGIA, A. K., ASOKAMANI, R., BALDEV, R., Corros. Sci., **46**, 2004, p. 877
8. LI, S. J., YANG, R., NIINOMI, M., HAO, Y. L., CUI, Y. Y., Biomaterials, **25**, 2004, p. 2525
9. SPRIANO, S., BRONZONI, M., VERNE, E., BERGO, V., MAINA, G., WINDLER, M., J. Mater. Sci. Mater. M., **16**, 2005, p. 301
10. KHAN, M. A., WILLIAMS, R. L., WILLIAMS, D. F., Biomaterials, **17**, 1996, p. 2117
11. CONTU, F., ELSENER, B., BOHNI, H., Corros. Sci., **46**, 2004, p. 2341
12. THAIR, L., KAMACHI MUDALI, U., ASOKAMANI, R., BALDEV, R., Mater. Corros., **55**, 2004, p. 358
13. POPA, M. V., VASILESCU, E., DROB, P., VASILESCU, C., DEMETRESCU, I., IONITA, D., under press, J. Mater. Sci. Mater. M., 2006
14. 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
15. POPA, M. V., DEMETRESCU, I., VASILESCU, E., DROB, P., POPESCU, B., VASILESCU, C., Rev. Roum. Chim., **48**, 2003, p. 673
16. POPA, M. V., VASILESCU, E., DROB, P., VASILESCU, C., Rev. Chim. București, **55**, nr. 10, 2004, p.751
17. OKAZAKI, Y., Curr. Opin. Solid St. M., **5**, 2001, p. 45
18. RAJA, V. S., ANGAL, R. D., SURESH, M., Corrosion, **49**, 1993, p.2
19. RAMIRES, I., GUASTALDI, A., Quimica Nova, **25**, 2002, p. 10
20. FONSECA, C., BARBOSA, M. A., Corros. Sci., **43**, 2001, p. 547
21. TEROAKA, K., NONAMI, T., DOI, Y., TAODA, H., NAGANUMA, K., YOKOGAWA, Y., KAMEYAMA, T., Mat. Sci. Eng. C-Biomim., **13**, 2000, p. 105
22. SAMPATHKUMARAN, U., DEGUIRE, M. R., WANG, R., Adv. Eng. Mater., **3**, 2001, p. 401
23. BURNSTEIN, G. T., SOUTO, R. M., Electrochim. Acta, **40**, 1995, p. 1881
24. POPA, M. V., DROB, P., RADUCANU, D., RODRIGUEZ CASTRO, J., MIRZA ROSCA, J. C., Rev. Chim. București, **58**, nr. 2, 2007, p. 179
25. VASILESCU, E., RADUCANU, D., DROB, P., CINCA, I., VASILESCU, C., Rev. Chim. București, **57**, nr. 12, 2006, p.,1221
26. MANDROIU, M., OKTAR, F., DEMETRESCU, I., TITE, T., Rev. Chim. București, **57**, nr. 12, 2006, p.,1234

Intrat în redacție: 5.12.2006

