

# Evaluarea microstructurii și a comportării la coroziune a unui aliaj de titan în fluide biologice simulate

MIHAI VASILE POPA<sup>1</sup>, PAULA DROB<sup>1</sup>, DOINA RĂDUCANU<sup>2</sup>, JUAN RODRIGUEZ CASTRO<sup>3</sup>, JULIA CLAUDIA MIRZA ROSCA<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu", Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

<sup>2</sup>Universitatea Politehnică București, Facultatea de <sup>2</sup>tiința și Ingineria Materialelor, Splaiul Independenței, 060042, Nr. 313, București, România

<sup>3</sup>Las Palmas de Gran Canaria University, Despacho 11, 35017 Tafira, Spania

*In this paper, the corrosion behaviour in Ringer-Brown solution of Ti-6Al-7Nb alloy in different microstructure conditions obtained after different thermal and plastic deformation treatments is discussed. Microscopic evaluation after the exposure of titanium and Ti-6Al-7Nb alloys in Ringer-Brown solution showed that the thermal-mechanical treatments produced favorable changes of the microstructure. Electrochemical behaviour in Ringer-Brown solution of titanium and its alloys revealed the following: self-passivation, very large passive potential range, low passive current densities; pitting corrosion appeared on three alloys but at very high values of the pitting parameters, without the possibility to appear this type of corrosion on implants, even in very long service conditions; corrosion rates lower than of base metal, all studied materials being "very stable"; very low toxicity.*

*Keywords: thermal & plastic deformation treatment, Ringer-Brown solution, pitting corrosion*

Stabilitatea la coroziune a materialelor de implant este indispensabilă pentru a asigura o foarte bună biocompatibilitate a acestora. Titanul și aliajele sale au abilitatea de a forma un strat de dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>) pe suprafață [1-6] de tip semiconductor, care nu face posibil nici un fel de transfer de sarcină, de electroni, deci are numai conductivitate ionică. Acest oxid semiconductor, inert este responsabil de înalta rezistență la coroziune a titanului și a aliajelor sale. Totuși, pe aliajele de titan s-au observat defecte microscopice ale filmelor pasive, care pot conduce la ruperea, distrugerea locală a acestora, coroziune în pitting [7,8]. Din acest motiv se dă o foarte mare atenție relației dintre compoziția, microstructura, proprietățile mecanice și rezistența la coroziune a aliajelor de titan [9-12].

Tratamentele termice corelate cu prelucrarea plastică la cald reprezintă o modalitate efectivă de control a microstructurii aliajelor și, implicit, a proprietăților acestora. Datorită dependenței puternice a proprietăților mecanice (rezistență, ductilitate, tenacitate, rezistența la oboseală și propagarea fisurilor) de microstructura aliajului este important să fie înțeleasă relația dintre acestea pentru o prelucrare eficientă a aliajelor de titan [13-15].

Prelucrarea plastică a aliajelor de titan realizată în domeniul β se folosește pentru a îmbunătăți acele proprietăți ale aliajelor care sunt legate de rupere, și anume: rezistența la rupere, rezistența la propagarea fisurilor, rezistența la oboseală și la fluaj (mai ales pentru aliajele de tip α sau α + β).

Deformarea plastică în domeniul α + β este folosită expres pentru a se obține o combinație optimă de proprietăți de rezistență, ductilitate și proprietăți adecvate pentru rezistența la oboseală și coroziune [1,16].

S-a constatat că structura de tip Widmanstätten uniformă și compactă, care se obține în urma tratamentelor termo-mecanice crește rezistența la coroziune a titanului și a aliajelor sale.

În lucrarea de față se discută comportarea la coroziune în soluție Ringer-Brown a aliajului Ti-6Al-7Nb în diferite condiții microstructurale obținute după diferite tratamente termice și de deformare plastică.

## Partea experimentală

Aliajul Ti-6Al-7Nb cu compoziția din Tabelul 1 a fost supus unor variate tratamente termice și de deformare plastică:

- 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; 480°C (răcire cu 3°C/min);
- V - 780°C 2 h; deformare la 1100°C; 930°C 2 h; 480°C (răcire cu 3°C/min).

Deformarea plastică a aliajelor s-a realizat într-o singură etapă, cu un grad de deformare  $\epsilon = 35\%$ , 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.

Apoi electrozii cilindrici au fost polisați mecanic, degresați și uscați.

Celula de lucru confecționată din sticlă, unicompartimentată a fost prevăzută cu un Țif pentru electrodul de lucru, două Țifuri pentru 2 electrozi de platină echidistanți și simetrici și un Țif pentru capilara Haber-Luggin.

Soluția de lucru a fost soluție Ringer-Brown cu compoziția (g/L): NaCl - 0,6; KCl - 0,04; CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O - 0,02; lactat de sodiu - 0,305; pH = 7.

Temperatura de lucru a fost  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Microstructura probelor tratate termomecanic a fost investigată cu un microscop metalografic Olympus Japan PME 3-ADL cu putere de mărire de 3000 ori.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ALIAJULUI Ti-6Al-7Nb

Al	Nb	Ta	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C	Fe	Ti
5,5 - 6,5	6,5 - 7,5	< 0,5	< 0,2	< 0,05	< 0,08	< 0,25	rest

\* email: pdrob@chimfiz.icf.ro

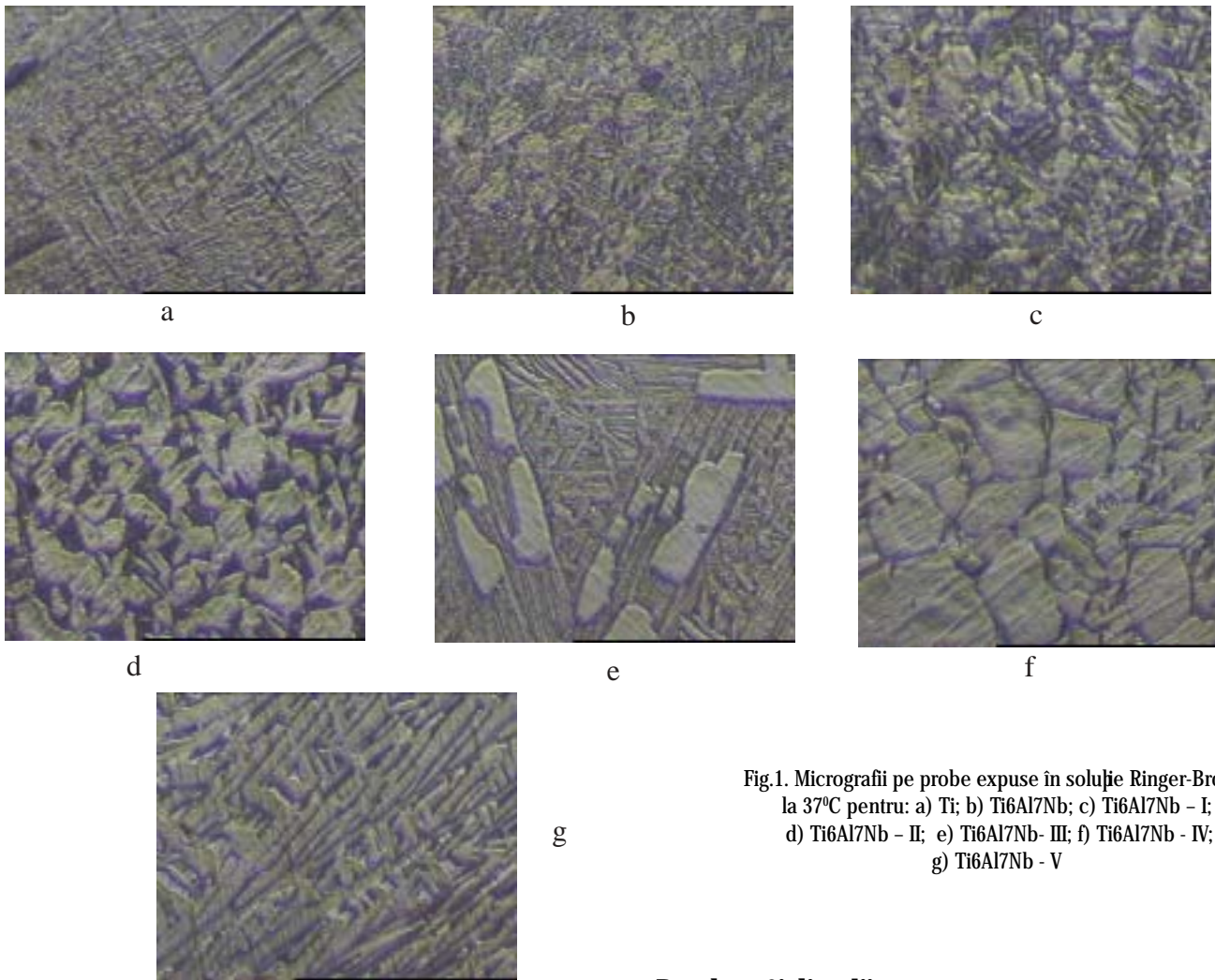


Fig.1. Micrografii pe probe expuse în soluție Ringer-Brown la 37°C pentru: a) Ti; b) Ti6Al7Nb; c) Ti6Al7Nb - I; d) Ti6Al7Nb - II; e) Ti6Al7Nb- III; f) Ti6Al7Nb - IV; g) Ti6Al7Nb - V

Comportarea la coroziune s-a determinat prin metoda polarizării potențiodinamice cu un potențostat PAR 273A conectat cu un generator de impulsuri PAR 5210. S-au aplicat trepte de potențial de 2 -10 mV/s pe un domeniu de potențial începând de la -1 V până la +4 V. Din curbele anodice și catodice de polarizare potențiodinamică s-au determinat principalii parametri electrochimici ai procesului de coroziune:  $E_{cor}$  - potențial de coroziune;  $E_p$  - potențial de pasivare;  $E_{cp}$  - potențial de pasivare completă;  $\Delta E_p$  - domeniu de potențial de pasivitate;  $E_b$  - potențial de pitting (breakdown);  $|E_{cor} - E_b|$  - 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.

Viteza de coroziune ( $V_{cor}$ ) în mm/an s-a calculat cu formula [17]:

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

în care: A = greutatea atomică;  $i_{cor}$  = curentul de coroziune în  $\mu A/cm^2$ ; z = valența;  $\rho$  = densitatea,  $g/cm^3$ .

Cantitatea totală de ioni eliberați [18-19] în soluție (ion release) în  $ng/cm^2$  s-a determinat astfel:

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

în care:  $V_{cor}$  = viteza de coroziune, mm/an.

Toate valorile de potențial sunt raportate la electrodul saturat de calomel.

## Rezultate și discuții

### Evaluarea microstructurii

Microstructurile probelor tratate termic și deformate plastic sunt prezentate în figura 1.

Au rezultat următoarele:

- probele de tip I încălzite la 780°C timp de 2 h arată inițierea structurii Widmanstätten pe un fond de structură de deformare;

- probele de tip II încălzite la 780°C timp de 2 h și deformate la 930°C prezintă structură de deformare la temperatură înaltă cu recristalizare;

- probele de tip III încălzite la 780°C timp de 2 h și deformate la 1100°C evidențiază structură Widmanstätten cu inserții de structură inițială de deformare;

- probele de tip IV încălzite la 780°C timp de 2 h, deformate la 930°C, reîncălzite la 930°C 2 h și răcite la 480°C cu o viteză de răcire de 3°C/min. au o structură deformată, recristalizată, izotropă cu grăunți mari;

- probele de tip V încălzite la 780°C timp de 2 h, deformate la 1100°C, reîncălzite la 930°C 2 h și răcite la 480°C cu o viteză de răcire de 3°C/min prezintă structură complet transformată după tratamentul termic; structura de deformare s-a transformat în întregime în structură aciculară de tip Widmanstätten.

Se constată că, prin aplicarea acestor tratamente termomecanice apare structura de tip Widmanstätten, așteptându-se o îmbunătățire a caracteristicilor anticorozive.

### Comportarea la coroziune în soluție Ringer-Brown

Voltamogramele din figura 2 evidențiază autopasivarea aliajului Ti-6Al-7Nb cu domeniu de pasivitate foarte larg (mai mare decât valoarea maximă de +4 V folosită în

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

Material	$E_{cor}$ (V)	$E_p$ (V)	$E_{cp}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$E_b$ (V)	$ E_{cor} - E_b $ (V)	$i_p$ ( $\mu A/cm^2$ )
Ti	-0,722	-0,722	-0,722	> 4	-	-	127
Ti6Al7Nb	-0,105	+0,100	+0,500	> 4	-	-	60
Ti6Al7Nb - I	-0,479	-0,050	0,000	> 4	-	-	45
Ti6Al7Nb - II	-0,326	-0,050	+0,100	> 4	-	-	80
Ti6Al7Nb - III	-0,291	-0,100	+0,150	2,491	+2,200	2,491	75
Ti6Al7Nb - IV	-0,283	-0,050	+0,080	2,383	+2,100	2,383	60
Ti6Al7Nb - V	-0,577	+0,050	+0,150	2,527	+1,950	2,527	80

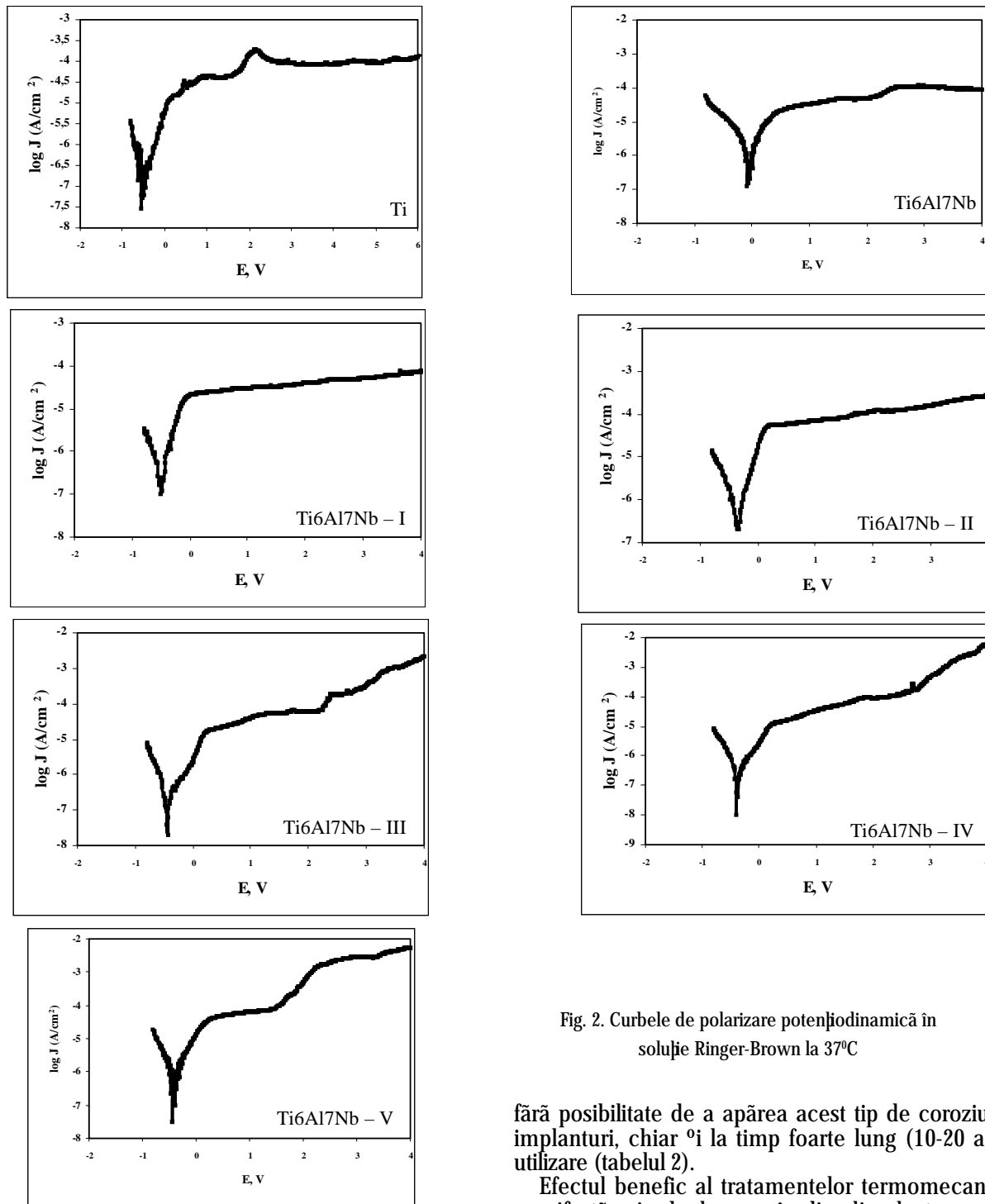


Fig. 2. Curbele de polarizare potențiodinamică în soluție Ringer-Brown la 37°C

experimente), curenți de pasivitate mici, coroziune în pitting pe aliajele Ti6Al7Nb - III, Ti6Al7Nb - IV și Ti6Al7Nb - V (fig. 1) dar la valori foarte înalte ale parametrilor de pitting,

fără posibilitate de a apărea acest tip de coroziune pe implanturi, chiar și la timp foarte lung (10-20 ani) de utilizare (tabelul 2).

Efectul benefic al tratamentelor termomecanice se manifestă prin deplasarea în direcția electropozitivă a potențialelor de coroziune -  $E_{cor}$ , de pasivare -  $E_p$  și de pasivare completă -  $E_{cp}$  și scăderea valorilor curenților

**Tabelul 3**  
VITEZELE DE COROZIUNE OBTINUTE 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	$9,50 \times 10^{-3}$	965,20
Ti6Al7Nb	0,539	$6,23 \times 10^{-3}$	632,97
Ti6Al7Nb - I	0,384	$4,44 \times 10^{-3}$	451,10
Ti6Al7Nb - II	0,329	$3,81 \times 10^{-3}$	387,10
Ti6Al7Nb - III	0,456	$5,27 \times 10^{-3}$	535,43
Ti6Al7Nb - IV	0,419	$4,85 \times 10^{-3}$	492,71
Ti6Al7Nb - V	0,267	$3,09 \times 10^{-3}$	313,94

pasivi -i. Aceste fenomene reflectă un film pasiv compact, rezistent.

Comportarea electrochimică urmează următoarea clasificare a materialelor:

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

Vitezele de coroziune (tabelul 3) sunt mai mici decât ale metalului de bază și secvența este:

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

Atât titanul, cât și aliajele de tip Ti-6Al-7Nb sunt poziționate în clasa de rezistență "foarte stabil".

Cantitatea totală de ioni eliberați în soluția fiziologică (tabelul 3) este foarte mică, de ordinul sutelor de nanograme pe centimetru pătrat și se situează sub limitele admise (zeci de  $\mu g/cm^2$ ). Se dovedește clar citotoxicitatea scăzută a acestor aliaje. Comparând cu titanul, aliajele au o toxicitate mai redusă decât acesta. În privința toxicității se evidențiază aceeași clasificare ca și în cazul vitezelor de coroziune.

Rezultă că tratamentele termomecanice au îmbunătățit rezistența la coroziune a aliajelor Ti-6Al-7Nb.

### Concluzii

1. Studiile microscopice efectuate după expunerea titanului și a aliajelor Ti-6Al-7Nb prelucrate termomecanic în soluție Ringer-Brown au arătat că tratamentele termice produc modificări benefice ale microstructurii care devine parțial de tip Widmanstätten, responsabilă pentru creșterea rezistenței la coroziune.

2. Comportarea electrochimică în soluție Ringer-Brown a titanului și a aliajelor Ti-6Al-7Nb prelucrate termomecanic a relevat următoarele:

- autopasivare, domeniu de pasivitate foarte larg, curenți de pasivitate mici;

- coroziune în pitting pe trei dintre aliaje dar la valori foarte înalte ale parametrilor de pitting, fără posibilitate de a apărea acest tip de coroziune pe implanturi, chiar și la timp foarte lung de utilizare;

- viteze de coroziune mai mici decât ale metalului de bază;

- atât titanul, cât și aliajele de tip Ti-6Al-7Nb sunt poziționate în clasa de rezistență "foarte stabil";

- cantitatea totală de ioni eliberați în soluție este foarte mică, sub limitele admise.

### Bibliografie

1. THAIR, L., KAMACHIMUDALL, U., ASOKAMANI, R., BALDEV, R., Mater. Corros., **55**, 2004, p. 358
2. SCHARMWEBER, D., BEUTNER, R., ROSSLER, S., WORCH, H., J. Mater. Sci. Mater. M., **13**, 2002, p.1215
3. KHAN, M. A., WILLIAMS, R. L., WILLIAMS, D. F., Biomaterials, **17**, 1996, p. 2117
4. CONTU, F., ELSENER, B., BOHNI, H., Corros. Sci., **46**, 2004, p. 2341
5. CHOUBEY, A., BALASUBRAMANIAM, R., BASU, B., J. Alloy Compd., **381**, 2004, p. 288
6. EISENBARTH, E., VELTEN, D., MULLER, M., THULL, R., BREME, J., Biomaterials, **25**, 2004, p. 5705
7. CONTU, F., ELSENER, B., BOHNI, H., J. Biomed. Mater. Res., **62**, 2002, p. 412
8. LAVOS-VALERETA, I. C., WOLYNEC, S., RAMIRES, I., GUASTALDI, A. G., COSTA, L., J. Mater. Sci. Mater. M., **16**, 2004, p.55
9. MAO, Y., LI S. Q., ZHANG, J. W., PENG, J. H., ZOU, D. X., ZHONG, Z. Y., Intermetallics, **8**, 2000, p. 659
10. YONG, S., XIAOFEI, D., FUGANG, W., TAN, Y., YANG, J. M., J. Mater. Sci., **39**, 2004, p. 6583
11. WU, J. S., ZHANG, L. T., WANG, F., JIANG, K., QIU, G. H., Intermetallics, **8**, 2000, p. 19
12. BANERJEE, R., NAG, S., STECHSCHULTE, J., FRASER, H. L., Biomaterials, **25**, 2004, p. 3413
13. ASM Int.1994, ISBN 0-87170-481-1, Physical Metallurgy of Titanium Alloys, p. 50
14. CORTIAL, F., Metallurgical and Materials Transactions, Vol 25A, 1994, p. 241
15. SEMIATIN, S. L., KIRBY, B. C., SALISHCHEV, G. A., Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 35A, 2004, p. 2809
16. POPA, M. V., VASILESCU, E., DROB, P., DEMETRESCU, I., POPESCU, B., IONESCU, D. VASILESCU, C., Mater. Corros., **54**, 2003, p. 214
17. POPA, M. V., VASILESCU, E., DROB, P., VASILESCU, C., Rev. Chim. (București), **56**, 2005, p.908
18. POPA, M. V., VASILESCU, E., DROB, P., VASILESCU, C., DEMETRESCU, I., IONITA, D., under press, J. Mater. Sci. Mater. M., 2006
19. 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

Intrat în redacție: 21.09.2006