

ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS TI-10MO E TI-7,5MO EM MEIOS FLUORETADOS ¹

Fausto Enokibara ²

Lauralice de Campos Franceschini Canale ³

Flavia Farias Cardoso ⁴

João Manuel Domingos de Almeida Rollo ³

Resumo

O titânio e suas ligas são empregados em odontologia por apresentarem propriedades como excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade. Embora a liga de titânio Ti-6Al-4V seja uma das mais utilizadas, estudos recentes têm demonstrado os efeitos nocivos do alumínio e do vanádio. Esse fato tem motivado a busca por outras ligas de titânio como as ligas Ti-Mo. Este trabalho avalia a resistência à corrosão de novas ligas sugeridas para a confecção de implantes dentários, Ti-10Mo e Ti-7,5Mo, e a relação dessa característica com a microestrutura encontrada em cada liga. A análise da resistência à corrosão foi realizada através de curvas de polarização potenciodinâmica em diferentes meios: saliva artificial e soro fisiológico com diferentes concentrações de íons fluoreto e alterações nos valores de pH. Os resultados mostram que a resistência à corrosão das duas ligas torna possível sua utilização em odontologia desde que obedecem requisitos como a biocompatibilidade, mas a influência dos íons fluoreto e baixos valores de pH tornam-nas suscetíveis à corrosão.

Palavras-chave: Titânio; Corrosão; Fluoreto; Ti-Mo

CORROSION BEHAVIOR OF TI-10MO AND TI-7,5MO IN FLUORIDE ENVIRONMENT

Abstract

Titanium and its alloys are used in dentistry because of their excellent properties of corrosion resistance and biocompatibility. Although the Ti-6Al-4V alloy has been widely used, recent works have demonstrated deleterious effects of aluminum and vanadium. This fact has motivated the demand for other titanium alloys, like Ti-Mo alloys. The present work studies the corrosion resistance of new titanium alloys that can be used as dental implants, Ti-10Mo and Ti-7,5Mo and the relation between this resistance and the microstructure of each alloy. The corrosion resistance was measured by means of potentiodynamic curves in different environments: physiological serum and artificial saliva with different fluoride contents and pH values. The results show that the corrosion resistance of both alloys turns possible their use in dentistry, if they are biocompatible, but the fluoride influence and low values of pH turn the alloys susceptible to corrosion

Key words: Titanium; Corrosion; Fluoride; Ti-Mo

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Mestre em Engenharia Mecânica pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP*

³ *Professor Doutor Associado da Universidade de São Paulo – USP*

⁴ *Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade de Campinas – UNICAMP*

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da implantologia tem dado incentivo à pesquisa de biomateriais para esse fim, bem como das reações que ocorrem na interface tecido-implante. Inicialmente utilizavam-se materiais inertes como os aços inoxidáveis e a alumina. Per-Ingvar Brånemark introduziu o conceito de osseointegração como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais.⁽¹⁾ Com a introdução desse conceito, as pesquisas passaram a se concentrar em materiais e projetos visando acelerar a osseointegração, ou seja, diminuir o tempo necessário para a reintegração óssea.

Com esta finalidade tem se intensificado a utilização do titânio e de ligas de titânio, pois esses materiais aliam a capacidade de osseointegração com boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Um problema dos implantes confeccionados de metais e ligas metálicas é que, quando dentro do organismo, sofrem com a agressividade de fluidos corpóreos contendo proteínas e ácidos, tornando-os vulneráveis à corrosão e liberando detritos metálicos, que podem gerar reações teciduais e danos aos implantes. O contato com os fluidos corpóreos altera também a composição dos filmes óxidos superficiais, através da adsorção de proteínas contidas nesses meios, alterando o comportamento à corrosão desses materiais.⁽²⁾

Em implantes destinados à odontologia, é importante verificar também a presença de íons fluoreto contidos em produtos de higiene bucal e possíveis mudanças no pH devido à ingestão de alimentos e bebidas que tornam os implantes mais suscetíveis ao processo corrosivo.⁽³⁾

O objetivo deste trabalho foi, por meio de testes eletroquímicos, avaliar o desempenho de duas novas ligas de titânio destinadas à odontologia quanto à corrosão em diferentes meios fisiológicos. Foi utilizado o soro fisiológico, como eletrólito para a referência aos demais resultados, além de saliva artificial, com e sem adição de íons fluoreto e com alterações de pH. A microestrutura de cada liga foi também avaliada com a finalidade de propor sua relação com a resistência à corrosão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais Usados como Amostras

Os materiais utilizados na confecção dos corpos de prova foram as ligas Ti-10Mo e Ti-7,5Mo. As amostras foram obtidas através de fusão em forno a arco voltaico com cadinho de cobre, tratamento de homogeneização a 1000° C por 24 horas, forjamento a quente até o diâmetro da amostra, tratamento de alívio de tensões a 1000° C por uma hora. O forno possui um sistema de vácuo e injeção de argônio que garantem a fusão das ligas sob uma atmosfera inerte. A pressão durante a fundição é mantida constante, o eletrodo utilizado é de tungstênio e não é consumível.

2.2 Preparação Metalográfica

Todas as amostras foram embutidas em resina acrílica, passando então pelos processos de lixamento. Foram utilizadas várias lixas iniciando-se com granulações

maiores (80, 120, 220, 320, 400, 600, 1.200 e 2.000), sempre atento às recomendações de limpeza e de movimentação da amostra em 90° após o lixamento em cada granulação. O polimento foi realizado em politriz automática utilizando feltro com óxido de cromo de granulação 20 µm e feltro com alumina de granulação 3 µm e 1 µm.

Após a planificação da amostra pelo lixamento e polimento obteve-se uma superfície perfeitamente espelhada. As amostras foram limpas, e então foi realizado o ataque químico com o seguinte reagente:

Reativo de Kroll: 1-3 ml de HF
2-6 ml de HNO₃
100 ml de água destilada

Após a revelação da microestrutura foi realizada uma análise microscópica através de fotomicrografias retiradas por um microscópio óptico de luz refletida, modelo Olympus BX60M no Laboratório de transformação de fases da escola de Engenharia de São Carlos.

2.3 Ensaios Eletroquímicos

2.3.1 Materiais utilizados como amostras

Os materiais utilizados para os ensaios eletroquímicos foram os mesmos que passaram pela avaliação metalográfica e foram realizados os mesmos processos de embutimento, lixamento e polimento da preparação metalográfica. As amostras foram então retiradas da resina acrílica, desengorduradas com álcool etílico em ultra-som e secas com ar aquecido para serem introduzidas em um porta amostra de teflon com área da superfície de contato com o eletrólito de 0,12 cm². Foram ensaiadas cinco amostras para cada teste de corrosão.

2.3.2 Soluções eletrolíticas

Os eletrólitos utilizados para os ensaios de corrosão foram: soro fisiológico e saliva artificial (similar à descrita por Fusayama, Katayori e Nomoto⁽⁴⁾). As composições dos eletrólitos estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição dos eletrólitos utilizados

Eletrólito	Composição
Soro fisiológico	NaCl 9%
Saliva artificial	KCl 0,4%, NaCl 0,4%, CaCl ₂ .2H ₂ O 0,906%, NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O 0,69%, Na ₂ S.9H ₂ O 0,005%, Uréia 1,0%

Foi adicionado em cada eletrólito sais de NaF em diferentes concentrações: 0,1%; 0,5% e 1,0% de acordo com o trabalho de HUANG⁽⁵⁾. A concentração de íons fluoreto de 0,1 % corresponde ao das pastas dentais utilizadas no mercado, mas concentrações mais altas foram estudadas para se obter uma avaliação mais precisa do comportamento desses íons nos materiais.

A modificação no pH dos eletrólitos foi realizada com a adição de HCl para a saliva artificial e o soro fisiológico sem concentração de fluoreto e com 1,0% de fluoreto. As soluções partiram de um valor inicial de pH neutro para a simulação de um meio ácido com pH igual a 4.

2.3.3 Técnicas eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em um Potenciostato/Galvanostato VOLTALAB PGZ-402 da Radiometer Analytical, e o

software Voltmaster 4 foi utilizado para a análise das curvas potenciodinâmicas. Um eletrodo de calomelanos saturado e de platina foram utilizados como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente. A célula de corrosão consistiu em uma cuba de vidro com capacidade para 400 ml de eletrólito. O conjunto montado para os ensaios eletroquímicos está mostrado na Figura 1.



Figura 1 – Conjunto montado utilizado para os ensaios de corrosão consistindo em um potenciostato/galvanostato ligado à célula de corrosão.

Inicialmente foi realizada uma avaliação do potencial de circuito aberto de cada material nos diferentes eletrólitos. Esse potencial é assumido pelo material no determinado eletrólito e foi medido diretamente em relação ao eletrodo de referência por 15 minutos. As curvas de polarização potenciodinâmica foram medidas a partir de -300 mV desse potencial e a varredura do potencial foi interrompida quando este atingiu valores acima de 2.500 mV. A taxa de varredura utilizada foi de 0,5 mV/s. Os parâmetros de corrosão incluindo o potencial de equilíbrio, taxa de corrosão e a densidade de corrente de corrosão (obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas) foram utilizados para avaliação da resistência à corrosão das ligas nos diferentes meios eletrolíticos. Para os ensaios com eletrólitos de baixo valor de pH foi utilizado um agitador, a fim de impedir a formação de bolhas formadas pela redução de íons de hidrogênio para H₂, que provocam alterações na área de contato do material com o eletrólito.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Exame Microestrutural

As ligas Ti-10Mo e Ti-7,5Mo, representadas nas Figuras 2 e 3 respectivamente, apresentam o molibdênio como elemento estabilizante da fase β , porém a quantidade de molibdênio para a liga Ti-7,5Mo não é suficiente para uma estrutura predominantemente β .⁽⁶⁾ Assim ficou evidenciado na amostra uma estrutura do tipo α - β .

A liga Ti-10Mo possui microestrutura predominantemente beta com granulação heterogênea, apresentando grãos de diferentes tamanhos, mas com predominância de grãos grosseiros, além de precipitados da fase alfa como pontos escuros. Nota-se que a liga Ti-10Mo apresenta pequena quantidade de precipitados,

pois a quantidade de molibdênio é suficiente para a formação de uma estrutura muito estável.

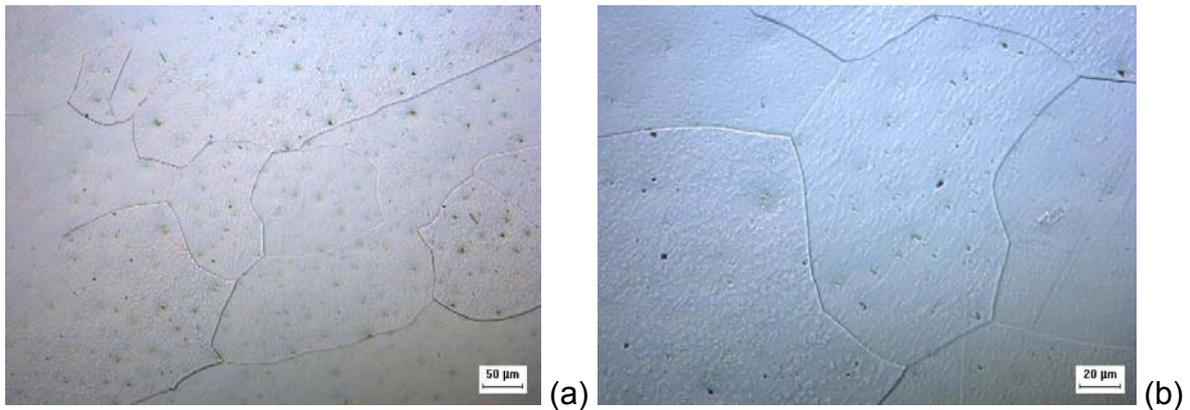


Figura 2 – Microestrutura do Ti-10Mo com aumento de (a) 200x e (b) 500x

A liga Ti-7,5Mo apresenta grãos mais refinados nas proximidades da interface amostra/cadinho, pois uma diminuição da taxa de resfriamento torna a estrutura mais grosseira com tamanhos muito variados. Quando uma liga de titânio do tipo $\alpha + \beta$ é resfriada a partir de temperaturas acima de 1.000°C, há a formação da fase α a partir da fase β . Dessa maneira, a fase β encontra-se entre as placas de fase α como pode ser observado pelas regiões claras e escuras que correspondem às fases α e β , respectivamente.

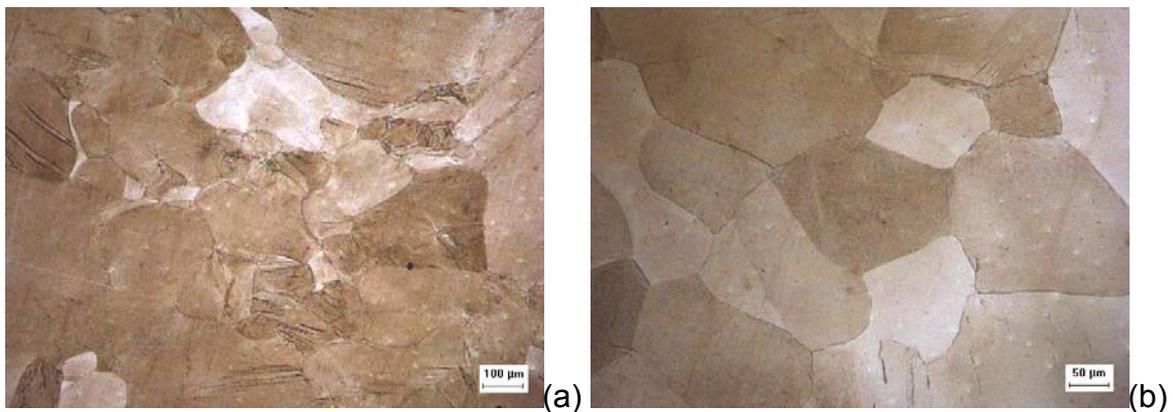


Figura 3 – Microestrutura do Ti-7,5Mo com aumento de (a) 100x e (b) 200x

3.2 Potencial de Circuito Aberto

Como análise inicial do comportamento em relação à corrosão dos materiais nos eletrólitos estudados, foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto e seus valores são mostrados nas Tabelas 2 e 3.

A Tabela 2 apresenta valores em que a influência de íons fluoreto pode ser observada pela adição de diferentes porcentagens de fluoreto de sódio seguindo o trabalho realizado por Huang⁽⁵⁾ com a liga Ti-6Al-4V. As duas ligas do sistema Ti-Mo apresentam variações bem aproximadas nos potenciais de circuito aberto mostrando que os íons fluoreto atacam de forma semelhante as duas ligas e que a diferença na quantidade de molibdênio não altera o comportamento em relação à suscetibilidade desses materiais aos íons. É também verificado que a saliva artificial também influencia o comportamento das ligas, pois o filme óxido formado nesse meio é bastante diferente àquele formado de maneira natural.

Tabela 2 – Potencial de circuito aberto (mV/ECS) nos diferentes meios eletrolíticos com diferentes concentrações de fluoreto e pH=7.

Eletrólito	Ti-10Mo	Ti-7,5 Mo
Soro fisiológico	-140	-120
Soro fisiológico + 0,1% de NaF	-270	-240
Soro fisiológico +0,5% de NaF	-380	-360
Soro fisiológico +1,0% de NaF	-430	-490
Saliva Artificial	-150	-130
Saliva Artificial + 0,1% de NaF	-220	-280
Saliva Artificial +0,5% de NaF	-340	-330
Saliva Artificial + 1,0% de NaF	-420	-500

A Tabela 3 mostra a influência do meio ácido. Pode-se observar que a presença de íons fluoreto aliada a valores baixos de pH, leva a condições de extrema agressividade para as ligas de titânio estudadas. A liga Ti-10Mo é a que apresenta maior influência do meio ácido, especialmente nos eletrólitos sem adição de fluoreto, mostrando que se deve ter uma cautela especial para aplicações em que estará sujeito à acidez do meio.

Tabela 3 -Potencial de circuito aberto (mV/ECS) nos diferentes meios eletrolíticos com pH=4

Eletrólito	Ti-10Mo	Ti-7,5Mo
Soro fisiológico	-350	-190
Soro fisiológico +1,0 % NaF	-940	-940
Saliva Artificial	-330	-140
Saliva Artificial + 1,0 % NaF	-900	-880

3.3 Curvas dos Ensaio Eletroquímicos

A seguir estão representadas as curvas de potencial vs. densidade de corrente dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica

A Figura 4 mostra o comportamento da liga Ti-10Mo em (a) soro fisiológico e (b) saliva artificial em eletrólitos com diferentes concentrações de íon fluoreto e a Figura 5 mostra o comportamento em (a) soro fisiológico e (b) saliva artificial em eletrólitos com diferentes concentrações de íon fluoreto e variações no pH. Estas curvas apresentam um comportamento semelhante às curvas de Ti-6Al-4V mostrando que a resistência à corrosão dessas ligas é semelhante.⁽⁷⁾ A liga Ti-6Al-4V é um biomaterial com características de resistência à corrosão que o adequam a esta aplicação. Assim, comportamentos em relação à corrosão semelhantes, provam que a utilização em implantes médicos e odontológicos é possível, se os outros requisitos, incluindo a biocompatibilidade, forem encontrados nessa nova liga.

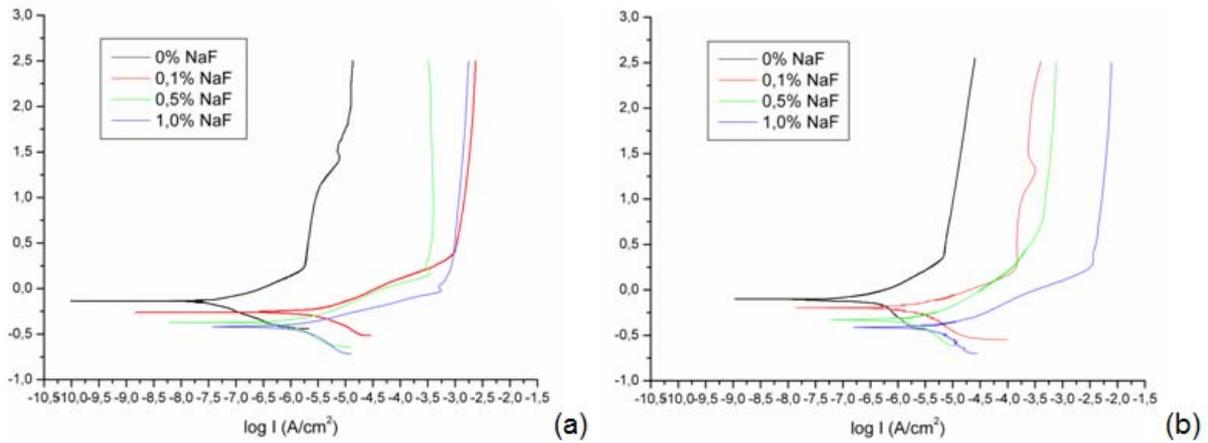


Figura 4 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-10 Mo em (a) soro fisiológico e (b) saliva artificial com diferentes concentrações de fluoreto

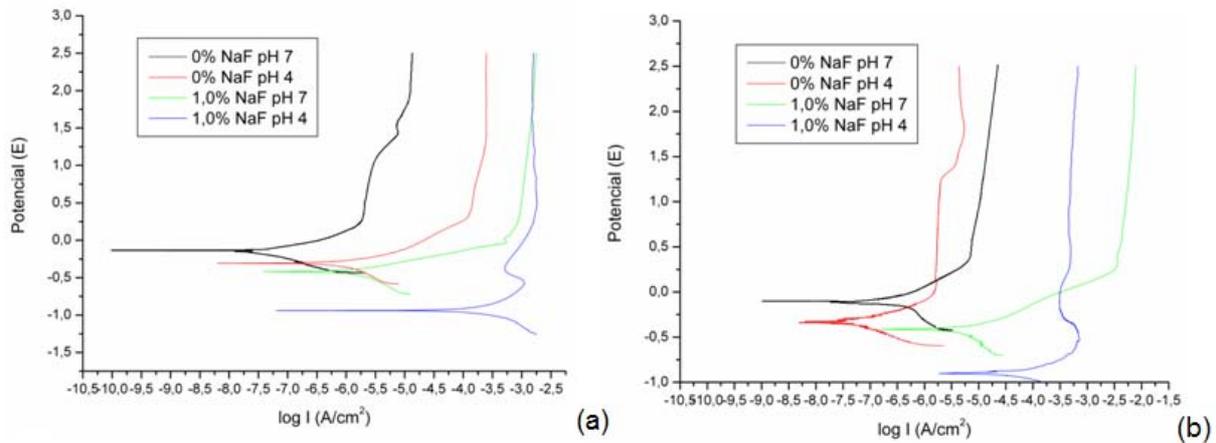


Figura 5 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-10 Mo em (a) soro fisiológico e (b) saliva artificial com diferentes concentrações de fluoreto e variações no pH

Com a finalidade de propor uma relação da resistência à corrosão de ligas titânio-molibdênio com a composição química (quantidade de molibdênio como estabilizante da fase β) foi estudado o comportamento da liga Ti-7,5 Mo nas mesmas condições anteriores e as curvas são mostradas nas Figuras 6 e 7.

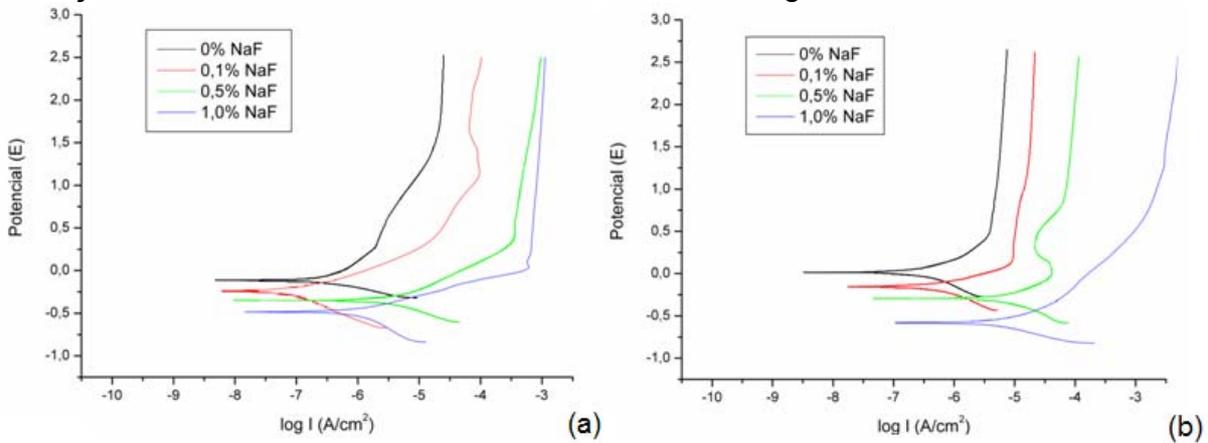


Figura 6 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-7,5 Mo em (a) soro fisiológico e (b) saliva artificial com diferentes concentrações de fluoreto

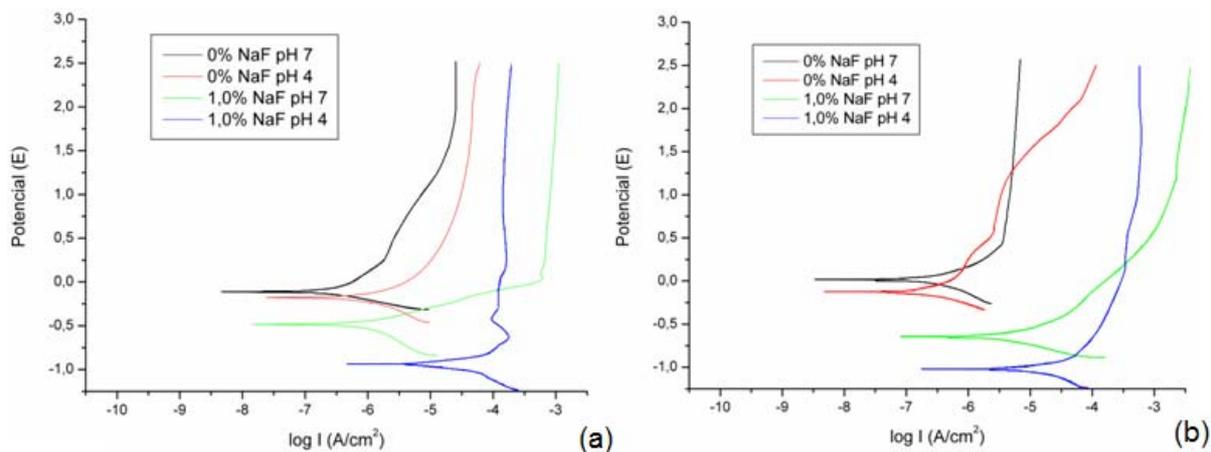


Figura 7 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-7,5 Mo em (a) soro fisiológico e (b) saliva artificial com diferentes concentrações de fluoreto e variações no pH

Os parâmetros de corrosão mais importantes foram obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica pelo software Voltmaster4 e são mostrados na Tabela 4.

Nas ligas de titânio o filme passivo formado é extremamente estável e não há indícios de seu rompimento, portanto não há o aparecimento do potencial de pite. As amostras apresentaram comportamentos semelhantes nos eletrólitos estudados. As ligas apresentam a formação de óxido de titânio TiO_2 , além de uma variedade de óxidos de molibdênio, responsáveis pela alta resistência à corrosão desses materiais.

Tabela 4 – Parâmetros de corrosão para o Ti-10Mo e Ti-7,5Mo em eletrólitos com pH=7

Eletrólitos	Ti-10Mo		Ti-7,5Mo	
	Densidade de corrente de corrosão ($\mu A/cm^2$)	Taxa de corrosão ($\mu m/ano$)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu A/cm^2$)	Taxa de corrosão ($\mu m/ano$)
Soro fisiológico	0,246	2,088	0,295	2,503
Soro fisiológico + 0,1 % de NaF	0,976	8,270	0,833	7,062
Soro fisiológico + 0,5 % de NaF	1,508	12,777	0,940	11,399
Soro fisiológico + 1,0 % de NaF	2,502	21,195	2,306	19,533
Saliva Artificial	0,160	1,355	0,366	3,049
Saliva artificial + 0,1 % de NaF	0,457	3,874	0,471	3,995
Saliva artificial + 0,5 % de NaF	1,401	11,873	2,003	16,966
Saliva artificial + 1,0 % de NaF	2,879	24,391	3,467	29,374

A influência dos íons fluoreto, aliada a um meio ácido, é mostrada na Tabela 5, que mostra os parâmetros de corrosão em soro fisiológico e saliva artificial sem adição de fluoreto e com 1,0% em que o pH foi alterado para um valor ácido (pH=4). Esses meios eletrolíticos mostraram-se extremamente agressivos para todos os materiais estudados, como pode ser observado pelos valores das taxas de corrosão comparados aos eletrólitos com pH=7. Porém uma menor corrente na região passiva é encontrada na saliva artificial com 1,0% de NaF em meio ácido comparada ao meio neutro, mostrando que apesar dos parâmetros de corrosão indicarem uma maior suscetibilidade à corrosão, a camada passiva é mais resistente à dissolução por íons fluoreto. Esse fato ocorre devido à acidificação do eletrólito ter sido realizada pela adição de HCl, e assim, os íons cloreto inibem por adsorção

competitiva a adsorção e o ataque dos íons fluoreto. Logo, nesses eletrólitos existe a proteção contra o ataque dos íons fluoreto devido à presença de íons cloreto.

Tabela 5 – Parâmetros de corrosão para o Ti-10Mo e Ti-7,5Mo em eletrólitos com pH=4

Eletrólitos	Ti-10Mo		Ti-7,5Mo	
	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Soro fisiológico	2,427	20,563	1,226	10,385
Soro fisiológico + 1,0 % de NaF	41,662	352,891	43,870	317,612
Saliva artificial	3,891	32,960	1,250	11,399
Saliva artificial + 1,0 % de NaF	35,230	298,424	35,500	300,711

4 CONCLUSÃO

- As ligas Ti-10Mo e Ti-7,5Mo apresentam o molibdênio como elemento estabilizante da fase β , porém a quantidade de molibdênio para a liga Ti-7,5Mo não é suficiente para uma estrutura predominantemente β . Assim ficou evidenciado na amostra uma estrutura do tipo α - β . A liga Ti-10Mo apresenta quantidade de molibdênio suficiente para uma microestrutura estável β . As duas ligas de titânio apresentam comportamentos em relação à corrosão similares e suficientes para adequá-los como materiais para implante, desde que outros requisitos como biocompatibilidade sejam obedecidos.
- As ligas estudadas apresentam comportamento semelhante à liga Ti-6Al-4V,⁽⁹⁾ porém em condições próximas às encontradas no meio bucal, apresentam melhor comportamento à corrosão, pois uma vez que há a dissolução do filme óxido formado naturalmente, há a formação de uma variedade de óxidos de molibdênio, além do óxido de titânio (TiO_2) também formado na liga Ti-6Al-4V, que aumentam consideravelmente a resistência do material ao ataque do meio fisiológico
- Foi verificado que as camadas passivas formadas nos eletrólitos com 1,0 % de fluoreto e pH ácido são mais resistentes aos ataques dos íons fluoreto quando comparadas ao meio ácido. Isso ocorre pela adsorção competitiva entre íons cloreto e fluoreto que impedem o ataque dos íons fluoreto ao filme passivo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 BRANEMARK, P.; ZARB, G.A.; ALBREKTSSON, T. “ Tissue-Integrated Prostheses – Osseointegration in Clinical Dentistry” Chicago: Quintessence Publishing, 1985.
- 2 HANAWA, T. In vivo metallic biomaterials and surface modification, Materials Science and Engineering A Vol. 267, p. 260-266, 1999

- 3 TAKEMOTO, S.; HATTORI, M.; YOSHINARI, M.; KAWADA, E.; ODA, Y
Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin, *Biomaterials* vol.26, p.829-837, 2005
- 4 FUSAYAMA, T.; KATAYORI, T.; NOMOTO, S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other, *Journal of Dental Research*, v.42, p. 1183-1197,1963
- 5 HUANG, H. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V, *Biomaterials* vol. 24, p. 275-282, 2003
- 6 MELLO, G.M.R. Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos, Tese(Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas
- 7 ENOKIBARA, F.; CANALE, L.C.F.; CARDOSO, F.F.; RIBEIRO, R.F.; ROLLO,J.M.D.A., Influência da presença de fluoreto e da variação do pH na resistência à corrosão das ligas Ti-6Al-4V e Ti-10Mo In: *Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência do Materials*, Foz do Iguaçu, Brasil, 2006
- 8 INFOMET, Propriedades Físicas e Químicas do titânio em <http://www.infomet.com.br/ti_capitulo02.php> . Acesso em 02/07/2007
- 9 SWEETNAM, D., Metals in orthopedic surgery, Disponível em <<http://www.orthopaedics.com/institute/teaching/talks/Metals%20%20orthopaedics.htm>>. Acesso em 01/08/2005.
- 10 ALVES, A.P.R.; SANTANA, F.A.; ROSA, L.A.A.; CURSINO, S.A.; CODARO, E.N., A study of corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods, *Materials Science and Engineering C* vol 24 p.693-696, 2004