

COMPORTAMENTO CORROSIVO DE LIGAS Ti-35Nb-xSi EM SALIVA ARTIFICIAL FLUORETADA *

Gusttavo Reis Leite Matos¹

Sandra Andreia Stewart de Araújo Souza²

Michelle Cardinale Souza Silva Macedo³

Resumo

Neste trabalho, a resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb(0,0;0,5;1,0;1,5) Si e os metais puros, foram investigados em meio à saliva artificial fluoretada. Para tal, curvas de polarização, impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO) e difração de raios-X (DRX) foram realizadas. O MEV e MO indicam que as amostras que contém Si apresentam maior ataque comparado aos metais puros. Esse fato foi confirmado através dos ensaios eletroquímicos onde foi possível observar que as ligas com a presença do Si apresentam menor resistência de polarização (R_p) e não passivam a superfície do material.

Palavras-chave: Ligas de Titânio; Resistência à Corrosão; Saliva Artificial Fluoretada.

CORROSIVE BEHAVIOR OF Ti-35Nb-xSi ALLOYS IN FLUORIDATED ARTIFICIAL SALIVA

Abstract

In this work, the corrosion resistance of Ti-35Nb alloys (0.0, 0.5, 1.0, 1.5) Si and the pure metals were investigated in the presence of fluoridated artificial saliva. For this purpose, polarization curves, electrochemical impedance, scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM) and X-ray diffraction (XRD) were performed. The SEM and MO indicate that samples containing Si present a higher attack compared to pure metals. This fact was confirmed by the electrochemical tests where it was possible to observe that the alloys with the presence of Si have lower polarization resistance (R_p) and do not passivam the surface of the material.

Keywords: Titanium Alloys; Corrosion Resistance; Fluoridated Artificial Saliva.

¹ Engenharia de Materiais, Graduação, Estudante, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.

² Física licenciatura, Doutora, Professora, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.

³ Química bacharelado, Doutora, Professora, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A busca incessante em desenvolver novos materiais para substituir funções de algumas partes do corpo humano que foram danificadas por doenças crônico-degenerativas ou acidentes, vem sendo pesquisadas ao longo das últimas décadas. Neste contexto, implantes para reabilitação oral são alternativas empregadas para reparar deformidades dentofaciais e assim melhorar as condições funcionais, e também a estética facial do indivíduo. Os implantes metálicos são mais adequados no desenvolvimento dessas pesquisas constituindo em uma alternativa capaz de reparar essas deformidades [1- 3].

Sendo assim, para utilizar um material metálico como implante odontológico, algumas propriedades imprescindíveis devem ser analisadas, tais como, a resistência mecânica, baixa densidade, baixo módulo de elasticidade, excelente biocompatibilidade e alta resistência à corrosão, propriedade vital nessas aplicações [4].

Sabe-se que os aços inoxidáveis, a liga à base de Co-Cr-Mo, o titânio e suas ligas são materiais usualmente empregados com implantes [5]. Atualmente, a liga mais utilizada é Ti-6Al-4V, porém alguns estudos tem indicado que o vanádio traz toxicidade para o corpo humano com a liberação de óxidos prejudiciais. Além disso, há hipóteses preocupantes com relação à associação do alumínio e o Alzheimer [6,7]. Na finalidade de substituir esses elementos tóxicos, novas ligas de titânio tipo biocompatíveis são desenvolvidas, com a adição de elementos β -estabilizadores, tais como Nb, Ta e Si que contribuem favoravelmente para o conjunto de propriedades desses materiais [8-10].

Inseridos na cavidade bucal, esses implantes são expostos a um ambiente extremamente agressivo resultante de um conjunto de agentes, tais como, saliva, bactérias, ácidos orgânicos e alguns íons inorgânicos, com os íons Cl^- , que atuam reduzindo a resistência à corrosão devido à interação eletroquímica entre o material e o meio, e conseqüentemente comprometendo o funcionamento desses dispositivos metálicos [4,8].

No entanto é importante ressaltar que o titânio apresenta alta resistência à corrosão em virtude da formação de uma camada de óxido estável e densa, TiO_2 , que recobre a superfície do metal, inviabilizando e/ou minimizando o ataque em meios agressivos, tais como a saliva. Além disso, o fluoreto de sódio (NaF) é um sal inorgânico muito presente entre valores de 1000 ppm (0,1%) até 10000 ppm (1%) em produtos com finalidade de prevenção de cáries dentárias, como por exemplo, cremes dentais, enxaguantes bucais, água potável, etc. Este sal associado ao pH e temperatura encontrado na cavidade bucal pode causar corrosão localizada em virtude do íon F^- que quebra parcialmente a camada de óxido protetor na superfície do titânio e suas ligas [4,7, 11-13]. Desta forma a resistência à corrosão das ligas de titânio precisa ser cuidadosamente avaliada.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foram utilizados na confecção das amostras os metais puros (Ti, Nb e Si) e as ligas (Ti-35Nb; Ti-35Nb-0,5Si; Ti-35Nb-1,0Si; Ti-35Nb-1,5Si) que foram obtidas por meio de fundição em forno a arco sob atmosfera de argônio. Após a obtenção das ligas as mesmas foram cortadas para a fabricação dos eletrodos de trabalho. As etapas envolvidas na confecção dos eletrodos de

trabalho foram: corte, lixamento da amostra, contato elétrico com fio de cobre e embutimento a frio com resina poliéster de cura rápida. As superfícies foram lixadas até a lixa de granulometria de 1200 mesh, seguida de limpeza em banho de ultrassom com uma solução 1:1 água/álcool, por 5 min e secagem com ar frio.

Os corpos de provas usados para caracterização microestrutural seguiram as mesmas etapas citadas acima com exceção do contato elétrico com fio de cobre que para o tipo de ensaio não é necessário. Os corpos de prova foram lixados até a lixa de granulometria de 4000 mesh e realizado polimento em pano com alumina em suspensão de 3,0 μm . Na revelação da microestrutura foi empregada a solução de Kroll (77 mL de H_2O , 8 mL de HF e 15 mL de HNO_3).

Uma solução que simula a saliva foi preparada e utilizada como eletrólito para a realização dos ensaios eletroquímicos nos metais e suas ligas. A composição química da saliva (0,6 g/L de NaH_2PO_4 ; 0,4 g/L de NaCl; 0,4 g/L de KCl; 0,795 g/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,005 g/L de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 0,3 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,005 g/L de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 0,1 g/L de NaHCO_3 ; 1,0 g/L de Ureia e 1,5 g/L de NaF) [12, 14]. A concentração do NaF correspondendo a dos cremes dentais utilizados no mercado. A solução foi armazenada em ambiente refrigerado para uma melhor conservação e o pH da solução foi em torno de 6,06.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato 302N. Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi usada, onde os metais puros e ligas foram usados como eletrodos de trabalho, uma rede de platina como contra-eletródo e como referência foi adotado o eletrodo de (Ag/AgCl). As impedâncias eletroquímicas foram obtidas após a estabilização do potencial de circuito aberto (PAC) no intervalo de frequência de 10^4 Hz a 10^{-2} Hz e amplitude de 10 mV. As curvas de polarização anódica partiram do potencial de circuito aberto até 3V, com uma velocidade de varredura de 5mV/s. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas para melhor precisão dos resultados. As superfícies das amostras dos metais puros e das ligas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica. Para isso foram utilizados um JEOLJCM 7500F que tem como fonte de elétrons um canhão de emissão de campo (field emission gun- FEG) e um LEICA-DM 2500M, respectivamente.

Os difratogramas de raios-X foram realizados em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão aplicada de 40 kV, corrente de 30 mA e varredura de 1,2 θ /min com variação 2θ de 30 a 90°.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaio Eletroquímicos

Curvas de polarização anódicas foram realizadas para os metais puros Ti c.p e Nb (Figura 1) e para as ligas Ti-35Nb, Ti-35Nb-0,5Si, Ti-35Nb-1,0Si e Ti-35Nb-1,5Si (Figura 2).

De acordo com a Figura 1, é possível observar que os metais puros e a liga Ti-35Nb denotam um comportamento típico de materiais que sofrem passivação. É claramente visível um patamar de corrente que é resultado da formação de uma película protetora de óxido sobre a superfície dos metais. Uma vez formada esta película, a mesma bloqueia a superfície e dificulta a permeação de íons agressivos, tais como cloretos e fluoretos, e conseqüentemente diminui a evolução dos

processos corrosivos. Entre os metais puros, o Ti foi o que apresentou melhor resistência à corrosão. Este fato é comprovado devido sua passivação ocorrer em regiões de densidade de corrente mais baixa e uma vez que o óxido é formado, ele apresenta uma boa estabilidade, ou seja, não é observada uma quebra deste filme na faixa de potencial estudada.

Em relação ao Nb, observa-se que, embora este metal também apresente passivação no meio em estudo, o óxido formado é menos estável que o óxido de titânio, pois é notado através da curva, Figura 1, um rápido aumento na densidade de corrente logo após a passivação do metal. Isso significa uma quebra do filme de óxido em torno do potencial 1306,9 mV e o surgimento de pites na superfície. No entanto, vale salientar que o filme é restabelecido no potencial de 2112,6 mV, fenômeno chamado de repassivação. A liga Ti-35Nb mostra um comportamento intermediário entre seus elementos puros (Nb e Ti), ou seja, se passiva em potenciais bem próximos aos observados pelo Nb, mas a estabilidade do filme de óxido formado é mais semelhante a do óxido de Ti, ou seja, uma vez formado o óxido da liga Ti-35Nb este também permanece estável em toda a faixa de potencial avaliada.

Após a investigação da resistência à corrosão da liga Ti-35Nb em meio à saliva artificial fluoretada, novas ligas com adição de silício foram testadas. Na Figura 2, é possível observar que a adição de Si na liga Ti-35Nb afeta completamente a capacidade de passivação do material. Nas ligas contendo silício, o patamar de corrente não é mais observado e sim um constante aumento das densidades de corrente. Esse aumento é tão pronunciado na liga Ti-35Nb-1,5 Si que quando plotadas todas juntas, as curvas das demais ligas e metais puros praticamente se sobrepõem.

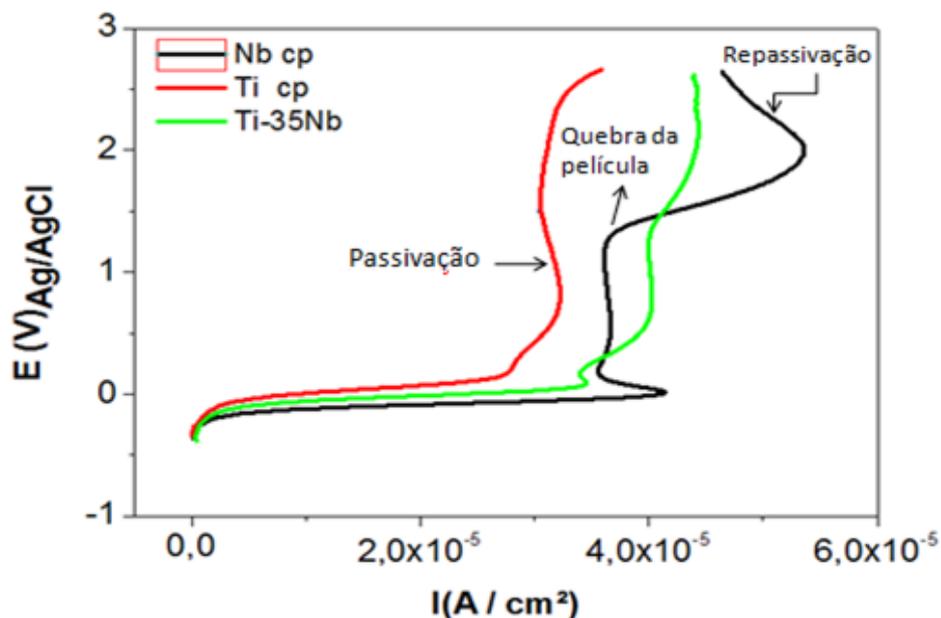


Figura 1. Curvas de polarização anódicas para Ti c.p., Nb c.p. e Ti-35Nb em meio de saliva artificial fluoretada.

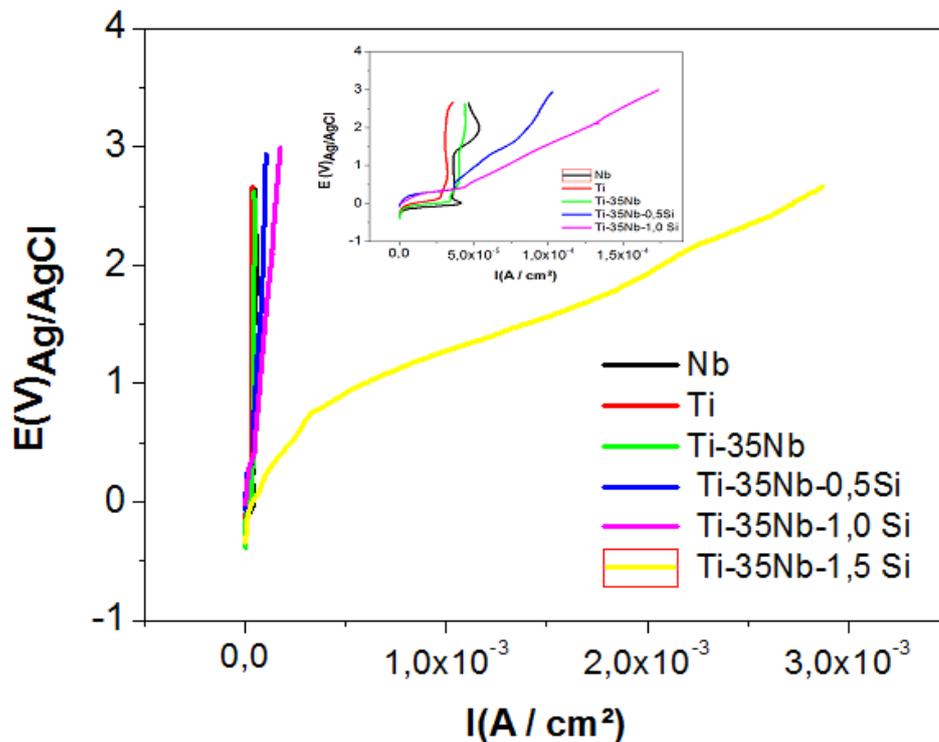


Figura 2. Comparação das curvas de polarização anódicas em meio de saliva artificial fluoretada para Ti c.p, Nb, Ti-35Nb, Ti-35Nb-0,5Si e Ti-35Nb-1,0Si quando a liga Ti-35Nb-1,5Si é adicionada ao gráfico.

A resistência à corrosão das ligas e de seus componentes também foram avaliadas através da impedância eletroquímica. Os diagramas de Nyquist para os metais puros e as ligas são apresentados na Figura 3.

É possível observar que a liga Ti-35Nb e os metais puros apresentam os maiores valores de resistência de polarização (R_p) quando comparados com as ligas contendo silício. Este resultado corrobora com os observados nas curvas de polarização, onde a presença do silício reduz a resistência à corrosão do material, fato observado pela ausência do patamar de corrente nas curvas de polarização.

Os diagramas mostram ainda que à medida que aumenta o teor de Si na liga a resistência de polarização é reduzida, concordando mais uma vez com as curvas de polarização que mostra um deslocamento para densidades de corrente maiores quando o Si é adicionado. Outro fato importante são os valores de R_p , nota-se que os metais puros e a liga Ti-35Nb tem resistência de polarização muito maior que as ligas contendo Si, isso sugere que essas ligas não formam óxidos resistentes, quanto maior o valor de R_p mais resistente é o material naquele meio.

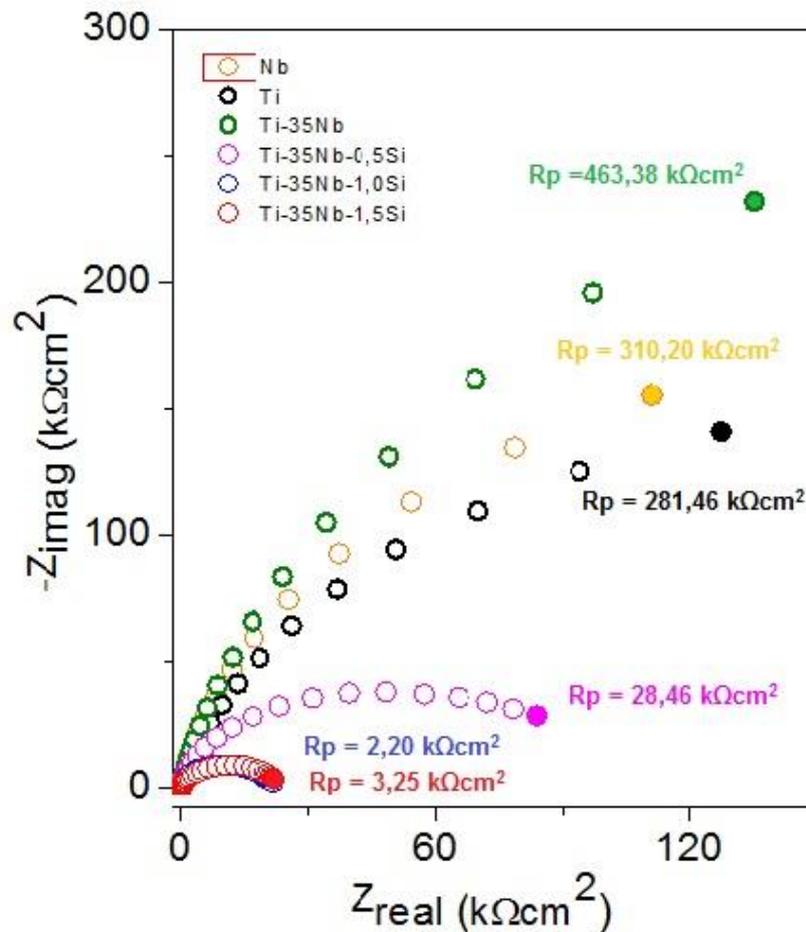


Figura 3. Diagrama de Nyquist para Ti c.p, Nb, Ti-35Nb, Ti-35Nb-0,5Si, Ti-35Nb-1,0Si e Ti-35Nb-1,5Si em meio à saliva artificial fluoretada.

3.2 Metalografia e DRX

As micrografias das ligas de titânio, após os processos de lixamento, polimento e ataque químico são mostradas na Figura 4 (A-D). A técnica de difração de raios-X foi empregada visando confirmar as fases presentes nas ligas, assim como a presença de possíveis compostos intermetálicos formados, conforme pode ser observado nos difratogramas da Figura 5 (a-d)

Pode-se observar na Figura 4 (A), uma microestrutura bem característica de ligas de titânio onde a fase β se faz presente. A presença desta fase é confirmada pelo difratograma de raios-X da Figura 5 – (a) e ainda de acordo com a Figura 5 - a, o difratograma de raios-X indica a presença de picos da fase ω .

Conforme as microestruturas apresentadas na Figura 4 (B-D) é possível observar que a adição de silício às ligas Ti-35Nb favorece um refinamento dos grãos de β . Segundo relatos na literatura, a adição de Si nas ligas Ti-35Nb com resfriamento em água favorece a estabilização da fase β e também a redução do tamanho do grão [15-18].

Outro fato relevante observado nas microestruturas da Figura 4 (B-D) é o surgimento de uma segunda fase, essa segunda fase é formada em virtude de baixa solubilidade do silício na rede β . Observa-se que à medida que se aumenta a quantidade de silício na liga, mais precipitados aparecem, sendo eles caracterizados pelas “manchas” escuras na imagem. De acordo com a literatura esse precipitado é provavelmente o Ti_5Si_3 . A projeção liquidus do sistema Ti-Nb-Si, obtida por Zhao,

Jackson e Peluso, em 2004, mostra que a formação de Ti_5Si_3 é prevista como o último passo durante o processo de solidificação da liga que se encontra na região rica em Ti [19]. A presença do composto intermetálico Ti_5Si_3 é verificada nos difratogramas de raios-X da Figura 5 (b-d).

É importante salientar que estudos mostram que a presença do precipitado Ti_5Si_3 na matriz β pode afetar a resistência à corrosão do material por dois motivos: redução do tamanho do grão e formação de microcélulas galvânicas. A redução do tamanho de grão implica no surgimento de maiores áreas relativas de contorno de grão, e assim, aumentando a suscetibilidade dos materiais sofrerem corrosão, pois as regiões de contorno de grão são áreas de alta energia sendo, portanto locais preferenciais de ataque. Por outro lado, a formação de microcélulas galvânicas, distribuídas ao longo da superfície do material, cria varias regiões anódicas e catódicas favorecendo o processo corrosivo [8].

Ainda de acordo com os difratogramas de raios-X (Figura 5 b-d), não é observado a presença de picos da fase ω à medida que foi adicionado o Si na liga Ti-35Nb. De acordo com KIM *et al.*, 2006, a presença do Si suprime a fase ω , uma vez que o Si é um elemento β -estabilizador [15].

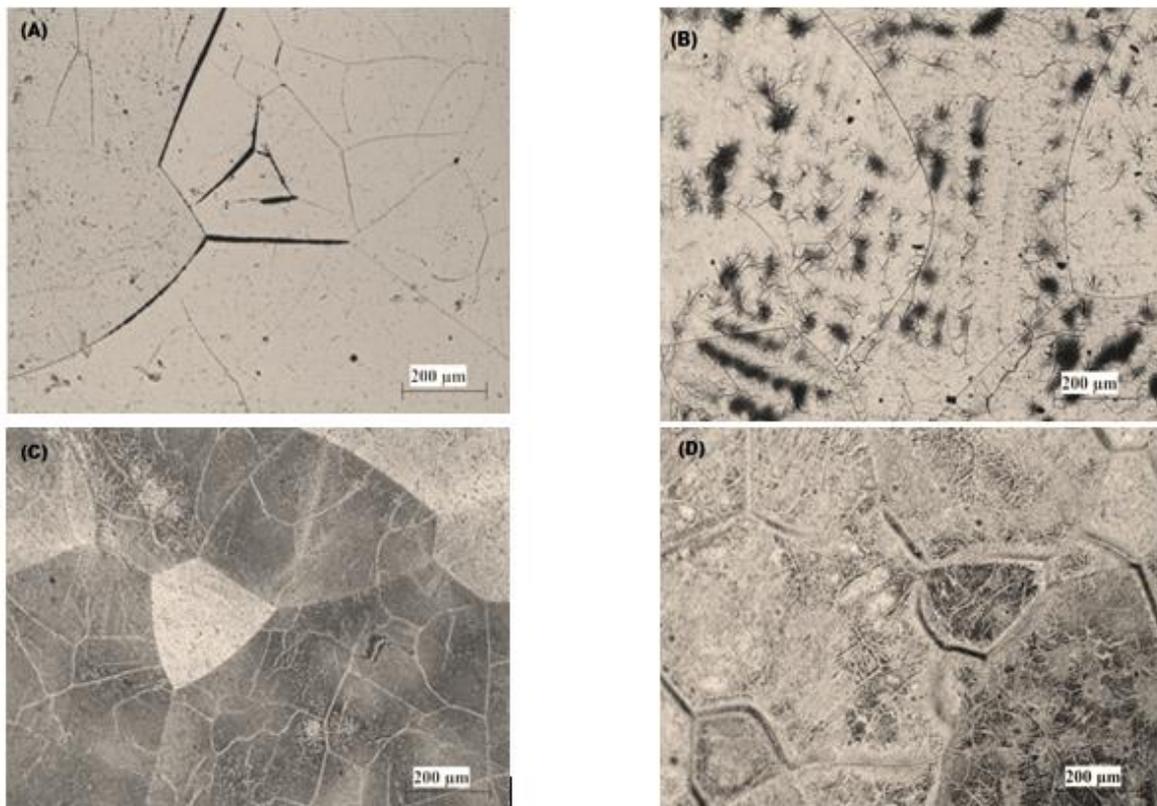


Figura 4. Microestruturas das ligas Ti-35Nb (A), Ti-35Nb-0,5Si (B), Ti-35Nb-1,0Si (C) e Ti-35Nb-1,5Si (D) no estado bruto de fusão.

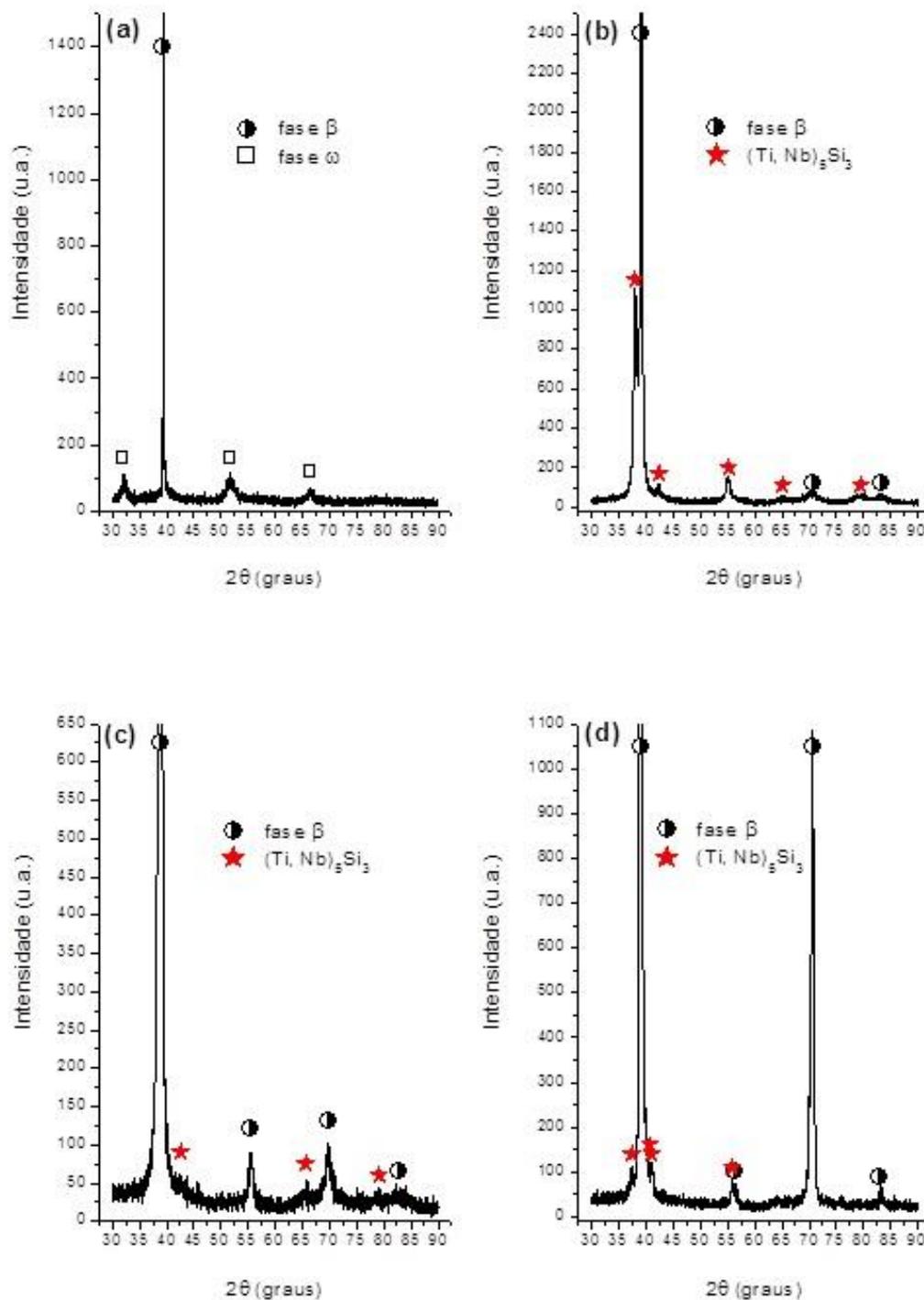


Figura 5. Difratogramas das ligas Ti-35Nb (A), Ti-35Nb-0,5Si (B), Ti-35Nb-1,0Si (C) e Ti-35Nb-1,5Si (D) no estado bruto de fusão.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies das ligas também foram avaliadas via microscópio eletrônico de varredura. Através das imagens (Figura 6 A-D) pode-se observar que há áreas com grande arrancamentos. Esses arrancamentos (Figuras 6 A-B) podem ter sido gerados durante o lixamento para o preparo da superfície. Além disso, observa-se manchas escuras nas superfícies analisadas, essas manchas tornam - se mais evidentes à medida que a quantidade de silício aumenta na liga, essa observação pode ser comprovada na liga Ti-35Nb-1,5Si (Figura 6 C), onde toda a superfície apresenta-se manchada. Essas regiões podem está relacionadas aos pontos contendo os precipitados Ti_5Si_3 , conforme visto na metalografia, Figura 4. Esses pontos mais ricos em silício podem dificultar a formação do óxido protetor e à medida que a polarização avança essas regiões serão pontos preferenciais para o surgimento de pites, conforme é visualizado na Figura 6 D. Essas observações respaldam os resultados observados nos ensaios eletroquímicos, onde à medida que se aumenta a quantidade de silício nas ligas à resistência à corrosão diminui, pois os precipitados formados podem está atuando como microcélulas galvânicas.

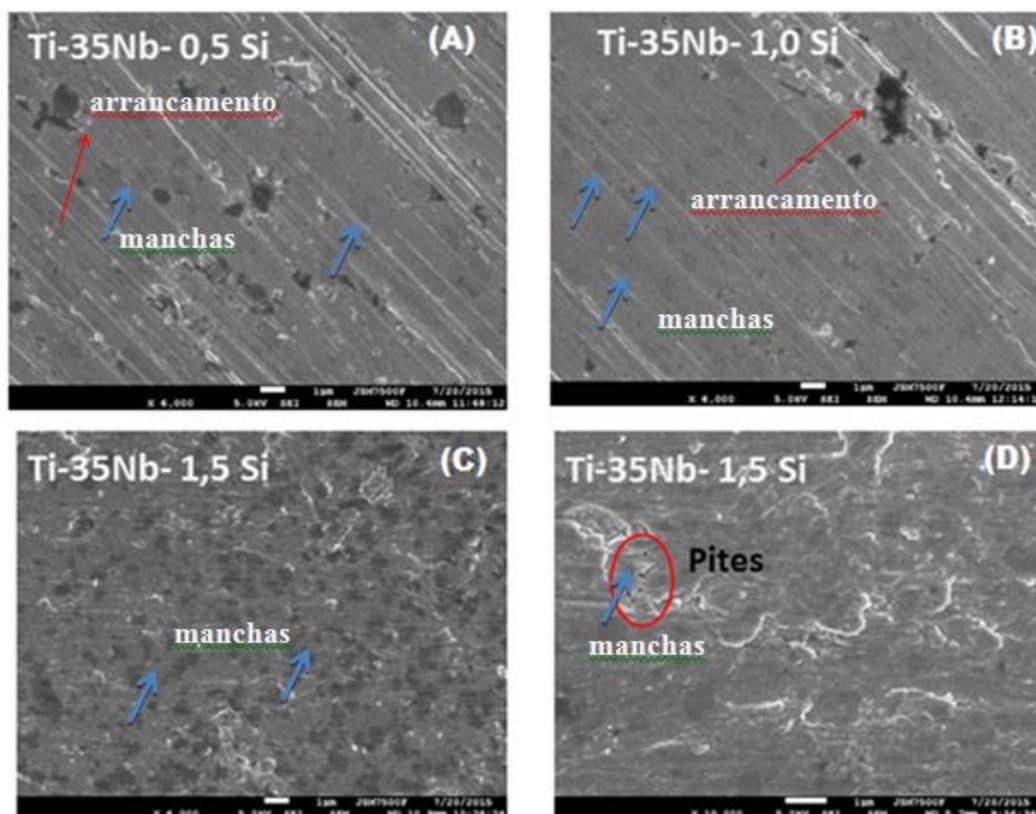


Figura 6. Microscopia das ligas de titânio com silício.

4 CONCLUSÃO

- De acordo com os ensaios eletroquímicos a presença de Si nas ligas de Ti-35Nb, altera significativamente a resistência à corrosão do material;
- À medida que se adiciona silício à liga, é observada diminuição da resistência à corrosão em virtude do refino dos grãos e do surgimento de precipitados de

Ti₅Si₃, que dificulta a formação do óxido protetor e favorece o surgimento de microcélulas em toda a superfície acelerando os processos corrosivos.

Agradecimentos

À FAPITEC pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Pereira AC, Jorge TM, Junior PDR, Berretin-Felix G. Características das funções orais de indivíduos com má oclusão Classe III e diferentes tipos faciais. R Dental Press Ortodon Ortop Facial. 2005; 10: 111-119.
- 2 Rack HJ, Qazi JI. Titanium Alloys for Biomedical Applications. Materials Science and Engineering C. 2006; 26: 1269-1277.
- 3 Mareci D, Sutiman D, Cailean A, Bolat G. Comparative corrosion study of Ag-Pd and Co-Cr alloys used in dental applications. Indian Academy of Sciences. 2010; 33: 491-500.
- 4 Sartori R, Corrêa CB, Fernandes Filho RB, Marcantonio Jr, Vaz LG. Mechanical properties of dental implants submitted to fluoride ions action. Rev Odontol UNESP. 2007; 36(4): 317-322.
- 5 Griza S, Sá DHGS, Batista WW, Blas JCG, Pereira LC. Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys. Materials and Design. 2014; 56: 200-208.
- 6 Assis SL, Wolynec S, Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. Electrochimica Acta. 2006; 51: 1815-1819.
- 7 Mareci D, Chelariu R, Bolat G, Cailean A, Grancea V, Sutiman D. Electrochemical behaviour of Ti alloys containing Mo and Ta as β -stabilizer elements for dental application. Trans. Of Nonferrous Met. Soc. China. 2013; 23: 3829-3836.
- 8 Tavares AMG, Fernandes BS, Souza SA, et al. The addition of Si to the Ti-35Nb alloy and its effect on the corrosion resistance, when applied to biomedical materials. Journal of Alloys and Compounds. 2014; 591: 91-99.
- 9 Zhang DC, Mao YF, Li YL, Li JJ, Yuan M, Lin JG. Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelasticity of Ti-Nb alloys. Materials Science & Engineering A. 2013; 559: 706-710.
- 10 Guo Yong-yuan, Cheng Meng-qi, Chen De-sheng, Xue Xiao-bing, Zhang Xian-long. In vitro corrosion resistance and cytotoxicity of novel TiNbTaZr alloy. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012; 22: 175-180.
- 11 Enokibara F, Canale LCF, Rollo JMDA. Caracterização superficial e análise de corrosão das ligas Ti-6Al-4V e Ti-10Mo em meios fluoretados. Revista Minerva. 2005; 5: 85-95.
- 12 Mabileau G, Bourdon S, Joly-Guillou ML, Filmon R, Baslé MF, Chappard D. Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium. Acta Biomaterialia. 2006; 2: 121-129.
- 13 Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y. Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin. Biomaterials. 2005; 26: 829-837.
- 14 Ferreira JTL. Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- 15 Kim, H., Kim, W. Y., Lim, S. H.,. Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications. Scripta Materialia . 2006; 54: 227-891.
- 16 Birmingham, M. J., Mcdonald, S. D., Dargusch, M. S. et al. The mechanism of grain refinement of titanium by silicon. Scripta Materialia. 2008;58:1050-1053

- 17 Yun-qing, M., Shui-Yuan, Y., Wan-Jun, W. et al. Microstructure, mechanical and shape memory properties of Ti-55Ta-xSi biomedical alloys. 2011; 21: 287-291.
- 18 Li, C., Zhan, Y., Jiang, W., β -Type Ti-Mo-Si ternary alloys designed for Biomedical applications. Materials & Design. 2012; 34: 479-482.
- 19 Zhao JC, Jackson MR, Peluso LA. Mapping of The Nb-Ti-Si Phase Diagram Using Diffusion Multiples. Materials Science And Engineering A. 2004; 372: 21-27.