

## **INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE FLUORETO E DA VARIAÇÃO DO PH NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS TI-6AL-4V E TI-10MO**

F.ENOKIBARA\*, L.C.F. CANALE\*, F.F.CARDOSO\*\*, R.F. RIBEIRO\*\*\* E J.M.D.A. ROLLO\*

\*Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística – EESC-USP

\*\*Departamento de Engenharia de Materiais-FEM-UNICAMP

\*\*\*Departamento de Materiais Dentários e Prótese – FORP –USP

E-mail: [rpgitape@yahoo.com.br](mailto:rpgitape@yahoo.com.br)

### **RESUMO**

*O titânio e suas ligas são empregadas em odontologia por apresentar propriedades como excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade. Embora a liga de titânio Ti-6Al-4V seja uma das mais utilizadas, estudos recentes contestam a biocompatibilidade do alumínio e do vanádio. Esse fato tem motivado a buscas de outras ligas de Ti, como as ligas do sistema TiMo. Embora as ligas de Ti apresentem excelente resistência à corrosão na maioria dos meios, são suscetíveis aos íons fluoreto que estão presentes em diversos produtos para uso bucal, o que pode afetar o seu desempenho à corrosão. Assim, o que se buscou nesse trabalho foi verificar o comportamento à corrosão das ligas Ti-10 Mo e também da liga Ti-6Al-4V, que neste caso foi usada com propósitos comparativos. Os ensaios de corrosão foram feitos utilizando curvas potenciodinâmicas sob diferentes eletrólitos: soro fisiológico e saliva artificial com diferentes concentrações de fluoretos e diferentes valores de pH. Resultados mostram que a resistência à corrosão de ambas as ligas possibilitam a utilização em odontologia,*

*mas que a influência de íons fluoreto aliado a baixos valores de pH tornas ligas suscetíveis à corrosão por pite. Esses resultados são mostrados e discutidos nesse trabalho.*

*Palavras-chave: titânio; ligas de titânio; corrosão; saliva artificial; fluoreto; pH.*

## **INTRODUÇÃO**

A utilização do titânio e suas ligas para a fabricação de próteses e implantes em odontologia vem crescendo devido à excelente biocompatibilidade, alta resistência, resistência à corrosão e baixo custo.

Segundo KIM <sup>(1)</sup> a alta resistência à corrosão do titânio deve-se à capacidade de se formar um filme de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) que funciona como uma proteção ao ataque de íons agressivos no meio fisiológico. Trabalhos de HANAWA <sup>(2)</sup> mostram que existe uma constante destruição e repassivação do filme de óxido, mas que o material não chega a ser atacado.

Estudos recentes <sup>(3,4)</sup> afirmam que a implantação de dispositivos confeccionados com a liga Ti-6Al-4V em meios fisiológicos pode desestabilizar o filme óxido liberando detritos metálicos. O vanádio é um elemento que apresenta uma alta citotoxicidade e, também, o acúmulo de alumínio no organismo está relacionado a efeitos neurológicos prejudiciais como distúrbios da fala e memória, mudanças de personalidade, problemas motores e mal de Alzheimer. Devido à esses problemas relacionados à liga Ti-6Al-4V, estudos vêm sendo realizados para a substituição do vanádio e alumínio por outros elementos de liga como é o caso da liga Ti-10Mo.

Segundo TAKEMOTO <sup>(5)</sup> os implantes dentários confeccionados de titânio podem sofrer alterações em seu filme óxido pela adsorção de proteínas contidas na saliva que variam de 200 a 500 mg/l. Essas proteínas adsorvidas alteram o filme de óxido formado após a implantação do dispositivo, tornando-o mais susceptível à corrosão e reduzindo suas propriedades mecânicas.

Nestes dispositivos, HUANG <sup>(6)</sup> cita que é importante verificar a resistência à corrosão na presença de íons fluoreto, uma vez que são encontrados em pastas

de dente e enxaguantes bucais utilizados na prevenção de cáries. Segundo RECLARU e MEYER <sup>(7)</sup> os íons fluoretos contidos na saliva, após a utilização de componentes para prevenção de cáries, penetram nas pequenas fendas da cavidade bucal e são dificilmente retirados. Esses íons são bastante agressivos principalmente ao titânio e suas ligas devido à formação de moléculas complexas de titânio-fluoreto que são muito estáveis e solúveis. KOIKE e FUJII <sup>(8)</sup> afirmam ainda que possíveis mudanças no pH do eletrólito também podem causar alterações na resistência à corrosão desses metais. Assim, especialmente no caso de dispositivos utilizados em odontologia, esse é um fator importante a ser observado, pois o pH da saliva humana pode sofrer alterações radicais devido à ingestão de alimentos e bebidas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Materiais utilizados como amostras

Os materiais utilizados como amostras nos ensaios de corrosão foram as ligas de titânio Ti-6Al-4V e Ti-10Mo. A composição de ambas as ligas estão descritas na tabela 1 e a condição de ambas as ligas é bruta de fusão. Todos os corpos de prova foram confeccionados em discos de 7 mm de diâmetro por 5 mm de espessura e embutidos em resina acrílica. As amostras foram preparadas através de lixamento com granulação 80, 120, 220, 320, 400, 500, 600, 1200 e 2000 para perfeita planificação da superfície e polidas em feltro com pasta de alumina de granulação 0,3 µm. As amostras foram então retiradas da resina acrílica e introduzidas em um porta amostra de teflon com área da superfície de contato com o eletrólito de 0,12 cm<sup>2</sup>. O porta amostra utilizado nos ensaios de corrosão está representado na figura 1. Foram ensaiadas cinco amostras para cada teste de corrosão.

Tabela 1. Composição Química das ligas Ti-6Al-4V e Ti-10 Mo

	Al	V	Fe	O	N	H	Mo	Ti
Ti-6Al-4V	6,25	4,28	0,214	0,081	0,003	0,0063	-	bal
Ti-10Mo	0,005	-	0,120	0,140	0,008	-	10,28	bal



Figura 1. Porta amostra utilizado nos ensaios eletroquímicos.

### Soluções eletrolíticas

Os eletrólitos utilizados para os teste de corrosão foram soro fisiológico e saliva artificial (similar à descrita por FUSAYAMA e colaboradores <sup>(9)</sup>). 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 <sup>(6)</sup>. 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 no caso em que há maior taxa de corrosão, com 1,0% de fluoreto. As soluções partiram de um valor inicial de pH neutro igual a 7 para a simulação de um meio ácido com pH igual a 4.

### Técnicas eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em um potenciostato VOLTALAB PGZ-402 da Radiometer Analytical e o software Voltmaster 4 foi utilizado para a análise das curvas potenciodinâmicas. Um eletrodo de calomelano 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 e está representada na figura 2.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram medidas a partir de -300 mV do potencial de circuito aberto e a varredura do potencial foi interrompida quando este atingiu valores acima de 2500 mV. A taxa de varredura utilizada foi de 0,5 mV/s. Os parâmetros de corrosão incluindo o potencial de corrosão, taxa de corrosão e a densidade de corrente de passividade (obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas) foram utilizados para avaliação da resistência à corrosão das ligas Ti-6Al-4V e Ti-10 Mo nos diferentes meios eletrolíticos.

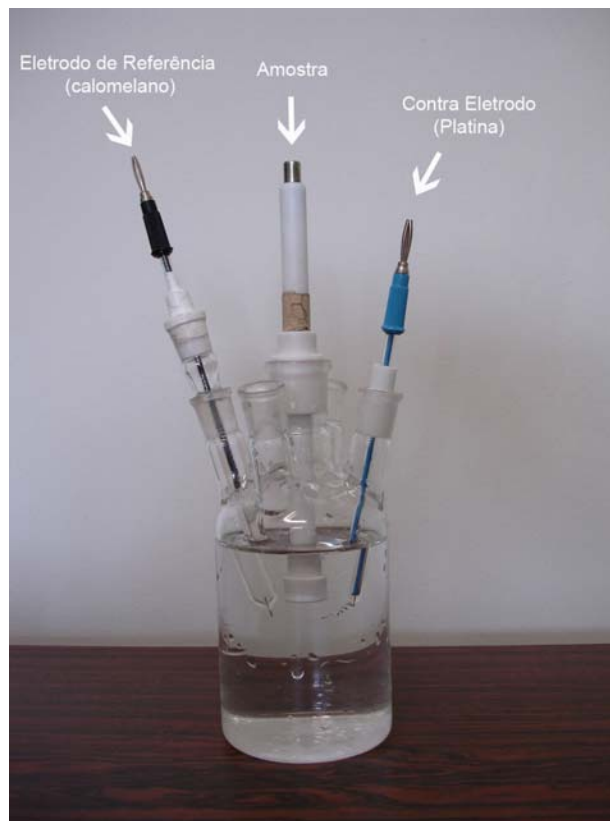


Figura 2. Célula de corrosão.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Potencial de circuito aberto

Os valores de potencial de circuito aberto para as ligas estudadas nos diferentes eletrólitos são mostrados na tabela 2 e 3. Para as duas ligas estudadas nota-se que os valores de potencial de circuito aberto em saliva artificial são menores que os valores em soro fisiológico mostrando que as proteínas salivares adsorvidas pelo filme de óxido alteram ligeiramente a resistência á corrosão.

A tabela 2 apresenta valores em que a influência de íons fluoreto pode ser observada. A liga Ti-6Al-4V apresenta uma maior suscetibilidade ao ataque dos íons fluoreto, pois possui maiores alterações nos valores de potencial de circuito aberto quando comparada à liga Ti-10 Mo. A presença de proteínas salivares no eletrólito também influencia a agressividade desses íons, formando filmes de óxidos com proteção menos efetiva como pode ser observado na tabela.

A influência do meio ácido é mostrada na tabela 3. Pode-se observar que a presença de íons fluoreto aliada a valores baixos de pH levam a condições de extrema agressividade para ambas as ligas estudadas.

Tabela 2. Valores de Potencial de Circuito Aberto (mV/SCE) nos diferentes eletrólitos com PH 7

Eletrólito	Ti-6Al-4V	Ti-10Mo
Soro fisiológico	0	-220
Soro fisiológico + 0,1% de NaF	-200	-350
Soro fisiológico +0,5% de NaF	-450	-400
Soro fisiológico +1,0% de NaF	-540	-510
Saliva Artificial	-60	-150
Saliva Artificial + 0,1% de NaF	-230	-400
Saliva Artificial +0,5% de NaF	-450	-480
Saliva Artificial + 1,0% de NaF	-560	-530

Tabela 3. Valores de Potencial de Corrosão (mV/SCE) nos diferentes eletrólitos com pH 4

Eletrólito	Ti-6Al-4V	Ti-10Mo
Soro fisiológico	-150	-400
Soro fisiológico +1,0 % NaF	-1100	-920
Saliva Artificial	-120	-340
Saliva Artificial + 1,0 % NaF	-1000	-1000

### Curvas de polarização potenciodinâmica

Curvas de polarização potenciodinâmica foram traçadas nos diferentes meios eletrolíticos e parâmetros importantes para o estudo da corrosão foram retirados dessas curvas e são mostrados nas tabelas 4 e 5.

Para as duas ligas estudadas a influência de íons fluoreto no meio eletrolítico provoca grandes alterações na taxa de corrosão, mostrando seus efeitos negativos nas ligas. As curvas potenciodinâmicas que mostram essa influência são mostradas nas figuras 3 e 4. A liga Ti-6Al-4V possui maiores taxas de corrosão provocada pelo ataque desses íons comparadas com as da liga Ti-10Mo em soro fisiológico, mostrando que é mais suscetível ao ataque desses íons. Porém, pode-se observar que em saliva artificial ocorre o contrário. Nesse meio a liga Ti-10Mo apresenta alterações mais significativas devido à adsorção de proteínas salivares no filme de óxido do que a liga Ti-6Al-4V. Essa alteração do filme de óxido torna a liga Ti-10 Mo mais propícia aos ataques dos íons fluoreto.

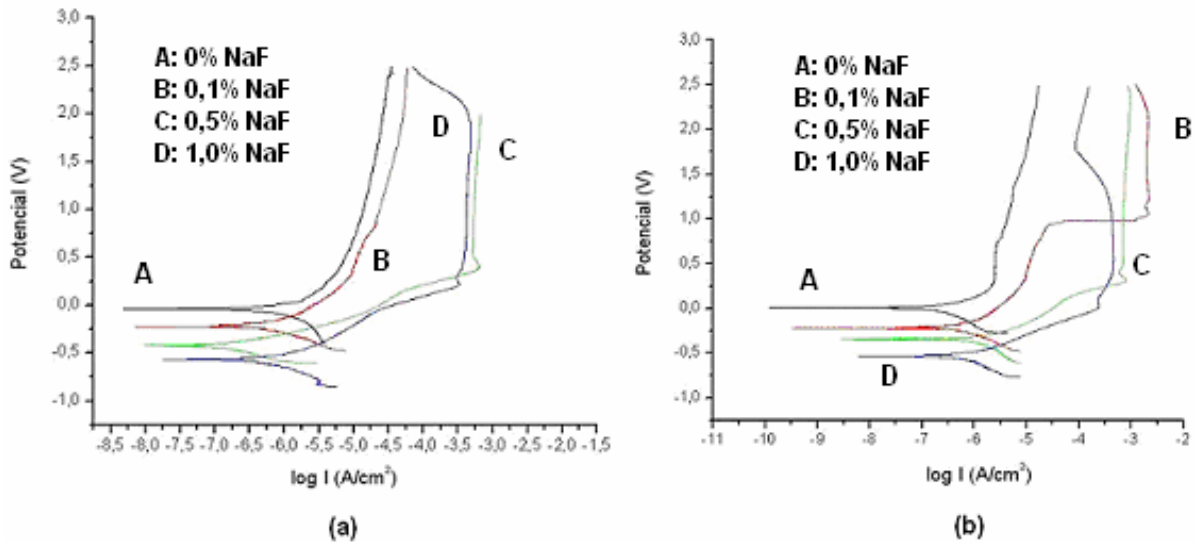


Figura 3. Curvas de Polarização Potenciodinâmica da liga Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto em (a) saliva artificial (b) soro fisiológico.

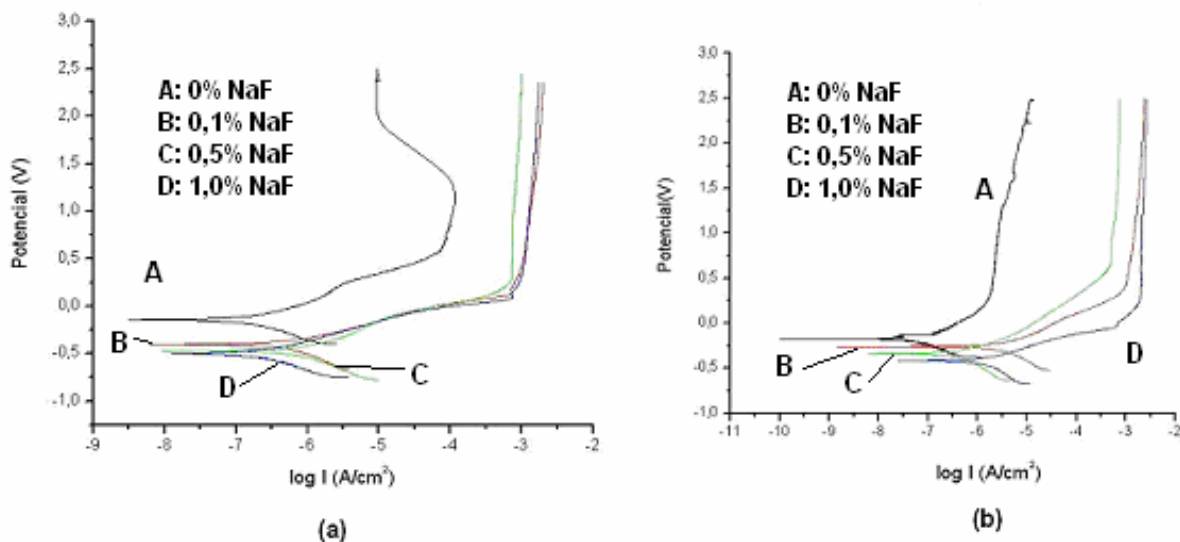


Figura 4. Curvas de Polarização Potenciodinâmica da liga Ti-10 Mo com diferentes concentrações de fluoreto em (a) saliva artificial (b) soro fisiológico.

Tabela 4. Parâmetros de corrosão para eletrólitos com pH 7

Eletrólitos	Ti-6Al-4V		Ti-10 Mo	
	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	0,280	0,193	0,461	0,316
Soro fisiológico + 0,1 % de NaF	0,640	0,442	0,605	0,415
Soro fisiológico + 0,5 % de NaF	1,3719	0,940	0,940	0,640
Soro fisiológico + 1,0 % de NaF	1,510	1,036	1,360	0,933
Saliva Artificial	0,320	0,220	0,5166	0,354
Saliva artificial + 0,1 % de NaF	0,620	0,425	1,260	0,864
Saliva artificial + 0,5 % de NaF	1,050	0,720	1,820	1,249
Saliva artificial + 1,0 % de NaF	1,5170	1,040	3,033	2,080

A influência do meio ácido aliado à adição de íons fluoreto é mostrada nas figuras 5 e 6. Nota-se que para as duas ligas valores baixos de pH no meio fisiológico sem adição de fluoreto modificam a resistência à corrosão de maneira significativa, mas não de maneira catastrófica. Quando há a presença de íons fluoreto o meio possui uma agressividade tão grande ao titânio que praticamente impossibilita sua utilização nesse meio com taxas de corrosão que chegam a 40,373  $\mu\text{m}/\text{ano}$  para o Ti-10Mo e 69,650  $\mu\text{m}/\text{ano}$  para o Ti-6Al-4V em ambiente similar à saliva. Nota-se que no caso de pH baixo a liga Ti-10Mo apresenta melhor

resistência à corrosão em todos os eletrólitos. Isso mostra que apesar de sofrer maior corrosão por alterações mais bruscas do filme de óxido por proteínas salivares, a influência do meio ácido é menor para essa liga.

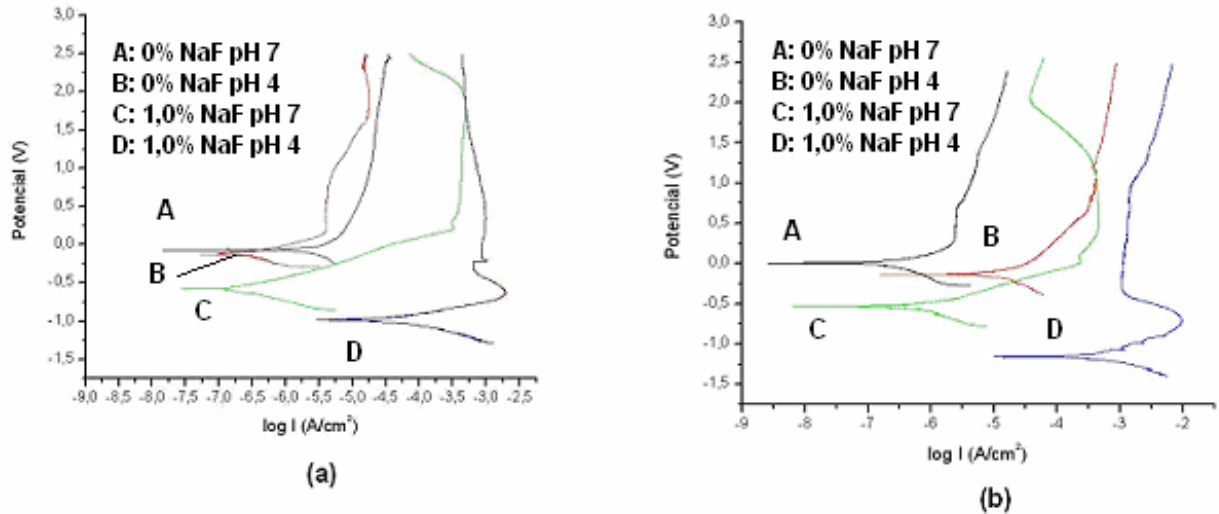


Figura 5. Curvas de Polarização Potenciodinâmica da liga ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto e diferente pH em (a) saliva artificial (b) soro fisiológico

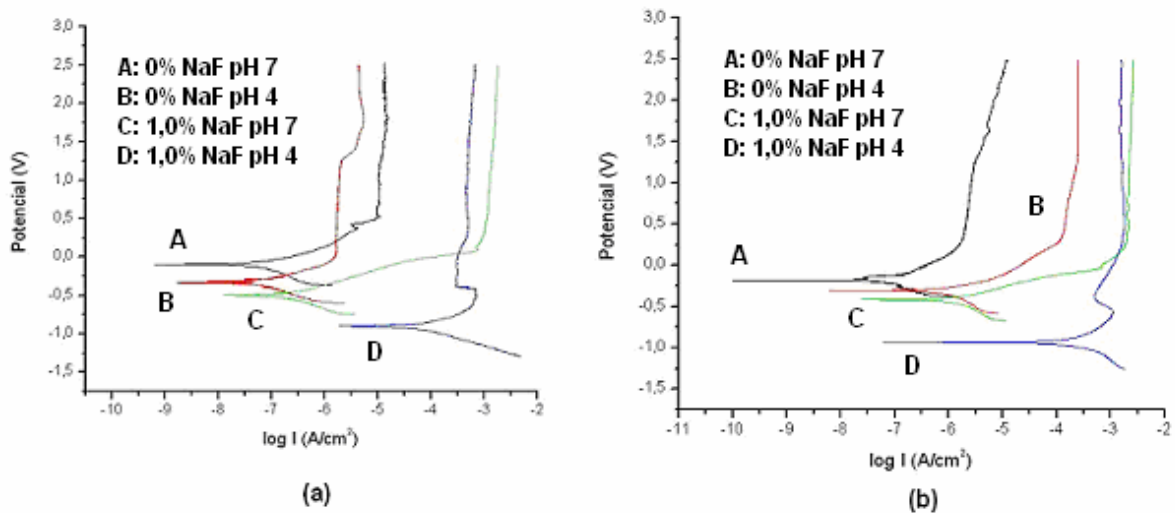


Figura 6. Curvas de Polarização Potenciodinâmica da liga Ti-10Mo com diferentes concentrações de fluoreto e diferente pH em (a) saliva artificial (b) soro fisiológico.

Tabela 5. Parâmetros de Corrosão para eletrólitos com PH 4

Eletrólitos	Ti-6Al-4V		Ti-10 Mo	
	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	1,694	1,160	1,280	0,878
Soro fisiológico + 1,0 %de NaF	107,21	73,580	103,820	71,293
Saliva Artificial	2,539	1,742	1,410	0,967
Saliva artificial + 1,0 % de NaF	101,50	69,650	58,83	40,373

## CONCLUSÕES

A liga Ti-10Mo apresenta valores similares de resistência à corrosão comparada com a liga Ti-6Al-4V (utilizada comumente em implantes e próteses odontológicas), mostrando que essa liga pode ser utilizada em ambiente fisiológico com a vantagem de não possuir elementos que vêm sendo contestados quanto à biocompatibilidade como o vanádio e o alumínio.

Os ensaios eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto e Polarização Potenciodinâmica mostram a interação entre íons fluoreto e o titânio que causam modificações na camada passiva protetora do metal, modificando consideravelmente a resistência à corrosão.

A influência de meio ácido foi também revelada, mostrando uma agressividade muito severa quando aliada aos íons fluoreto, tornando as ligas estudadas impossibilitadas de utilização como implante nesses meios.

Pacientes que utilizam implantes ou próteses dentárias de titânio e suas ligas devem ser cautelosos ao utilizar géis odontológicos fluoretados para evitar o ataque severo mostrado nesse trabalho.

A avaliação futura do filme de óxido formado nos diferentes eletrólitos será de extrema importância para uma compreensão mais precisa do comportamento dessas ligas em relação à corrosão.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KIM, T., New titanium alloy for biomaterials: A study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity, **Bio-Medical Materials and Engineering** v.7, p.253-263, 1997
- [2] HANAWA, T., In vivo metallic biomaterials and surface modification, **Materials Science and Engineering A** v.267, p. 260-266, 1999
- [3] LÓPEZ, M.F., GUTIÉRREZ, A., JIMÉNEZ, J.A., Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials, **Surface Science** v.482-485, p.300-305, 2001
- [4] SWEETNAM, D., *Metals in orthopedic surgery*,  
<http://www.orthopaedics.com/institute/teaching/talks/Metals%20%20orthopaedics.htm>
- [5] TAKEMOTO, S. et. al., Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin, **Biomaterials** v.26, p.829-837, 2005
- [6] HUANG, H., Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V, **Biomaterials** v.24, p. 275-282, 2003
- [7] RECLARU, L., MEYER, J.M., Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry, **Biomaterials** v.19, p.85-92, 1998
- [8] KOIKE, M., FUJII, H., The corrosion resistance of pure titanium in organic acids, **Biomaterials** v.22, p.2931-2936, 2001
- [9] 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
- [10] SCHIFF, N. et. al, Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloy, **Biomaterials** v.23, p.1995-2002, 2002
- [11] KHAN, M.A., WILLIAMS, R.L., WILLIAMS, D.F., Conjoint corrosion and wear in titanium alloys, **Biomaterials** v.20, p.765-772, 1999
- [12] KHAN, M.A., WILLIAMS, R.L., WILLIAMS, D.F., The corrosion behavior of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions, **Biomaterials** v.20, p.631-637, 1999
- [13] HANAWA, T. et al, *Metallic biomaterials in body fluid and their surface modification*, IN: **Structural Biomaterials for the 21<sup>st</sup> Century**, 2001
- [14] MATSUNO, H. et al, Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium, **Biomaterials** v.22, p. 1253-1262, 2001
- [15] OKAZAKI, Y., GOTOH, E., Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, **Biomaterials** v.26, p.11-21, 2005
- [16] PASCHOAL, A.L., **Avaliação da resistência à corrosão em meio fisiológico de metais revestidos com nitreto de titânio**. São Carlos, 1998. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998

- [17] SCHIFF, N., et. al, Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontic wires, **Biomaterials** v.25, p. 4535-4542, 2004
- [18] GONZÁLEZ, J.E.G., MIRZA-ROSCA, J.C., Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.471, p.109-115, 1999
- [19] AL MAYOUF, A.M., et al., Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media, **Material Chemistry and Physics**, v.86, p.320-329, 2004
- [20] ALVES, A.P.R., et. al, A study on the corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods, **Materials Science and Engineering C**, v.24, p.693-696, 2004

## **INFLUENCE OF FLUORIDE CONTENT AND PH ON THE CORROSION RESISTANCE OF TI-6AL-4V AND TI-10MO**

### **ABSTRACT**

*Titanium and its alloys are used in dentistry because of their excellent properties as 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 been motivated the demand for other titanium alloys, like TiMo alloys. Although titanium alloys have excellent corrosion performance in the most of body fluid environments, they are susceptible to fluoride ions contained in several oral products that can change the corrosion resistance of those materials. The aim of this study is to evaluate the corrosion resistance of Ti-10Mo comparing with Ti-6Al-4V performance. The corrosion tests were made using potentiodynamic curves in different environments: physiological serum and artificial saliva with fluoride contents and different pH values. The results show that the corrosion resistance of both alloys turns possible their use in dentistry, but the fluoride influence and low values of pH turn the alloys susceptible to pitting corrosion. These results are showed and discussed in this study.*

*Keyword: titanium, titanium alloys, corrosion, artificial saliva, fluoride, pH*