

EFEITO DO Si NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE Ti-10Mo USADAS EM APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

G. R. L. Matos¹; D. S. Nascimento¹; S. A. S. A. Souza¹; M. C. S. S. Macedo^{1*}

¹Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Ciência e Engenharia de
Materiais, 49100-000, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

(*) e-mail: michellecardinales@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho, a resistência à corrosão das ligas Ti-10Mo(0,0; 0,5; 1,0; 1,5) Si foram investigadas em meio à saliva artificial fluoretada. Para tal, curvas de polarização anódicas, impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO) e difração de raios-X (DRX) foram realizadas. As curvas de polarização mostraram que quanto maior a quantidade de silício na liga melhor a resistência à corrosão da mesma, deslocando as curvas para regiões de menores densidades de corrente. Esse comportamento é comprovado nos diagramas de impedância onde a liga Ti-10Mo-1,5Si apresenta o maior valor de resistência de polarização (R_p). Além disso, as micrografias e DRX mostram que a presença do silício nas ligas Ti-10Mo aumenta consideravelmente a resistência à corrosão e indicam que a composição Ti-10Mo-1,5Si é a que apresenta maior resistência à corrosão no meio estudado, em virtude do aumento da fração volumétrica da fase β para maiores concentrações de Si.

Palavras-chaves: Ligas de Titânio; Implantes Odontológicos; Resistência à Corrosão; Saliva Artificial Fluoretada.

INTRODUÇÃO

Os implantes para reabilitação oral são alternativas empregadas para reparar deformidades dentofaciais e assim melhorar as condições funcionais, e também a estética facial do indivíduo. Para utilizar um material metálico como implante odontológico, uma combinação de propriedades imprescindíveis deve ser atendida, tais como: a resistência mecânica, baixa densidade, baixo módulo de elasticidade, biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão, propriedade vital nessas aplicações (1-3).

Na procura por novas ligas à base de titânio que apontam para as características desejáveis para a reabilitação oral, as ligas do sistema Ti-Mo-Si têm recebido uma especial atenção (4). O molibdênio apresenta excelente biocompatibilidade, bem como o efeito β -estabilizador, que ajuda a reduzir o módulo de elasticidade. Enquanto que o silício foi adicionado recentemente às ligas de titânio para melhorar a resistência mecânica ao produzir um refinamento dos grãos de β , além de suas vantagens biológicas (5-7).

A resistência à corrosão é uma propriedade muito importante para as ligas dentárias. Como são inseridos na cavidade bucal, esses materiais metálicos estarão sujeitos a um ambiente extremamente agressivo resultante de um conjunto de agentes, a exemplo de: saliva, bactérias, ácidos orgânicos e alguns íons inorgânicos, que tentarão minimizar esta propriedade devido à interação eletroquímica entre o material e o meio, e conseqüentemente comprometendo o funcionamento desses implantes (6, 8).

O titânio denota 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. 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 na prevenção de cáries dentárias, que são eles, cremes dentais, enxaguantes bucais, água potável. Este sal associado ao pH e temperatura encontrado na cavidade bucal pode causar corrosão localizada e quebra parcial do filme de proteção passiva do titânio e suas ligas. (9, 10).

Portanto, a resistência à corrosão das ligas Ti-10Mo-xSi foi investigada em meio de saliva artificial fluoretada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foram utilizados na confecção das amostras as ligas (Ti-10Mo; Ti-10Mo-0,5Si; Ti-10Mo-1,0Si; Ti-10Mo-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). As superfícies das ligas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica. Para esta caracterização os microscópios JEOL JCM – 5700 e LEICA-DM 2500M foram utilizados para as análises de MEV e MO, 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°.

Uma solução que simula a saliva foi preparada e utilizada como eletrólito para a realização dos ensaios eletroquímicos nas 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) (10, 11). 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 as ligas foram usadas como eletrodos de trabalho, uma rede de platina como contra-eletrodo 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 2V, com uma velocidade de varredura de 20mV/s. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas para melhor precisão dos resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curvas de polarização

Curvas de polarização anódicas foram realizadas para as ligas Ti-10Mo, Ti-10Mo-0,5Si, Ti-10Mo-1,0Si e Ti-10Mo-1,5Si, conforme observado na Figura 1.

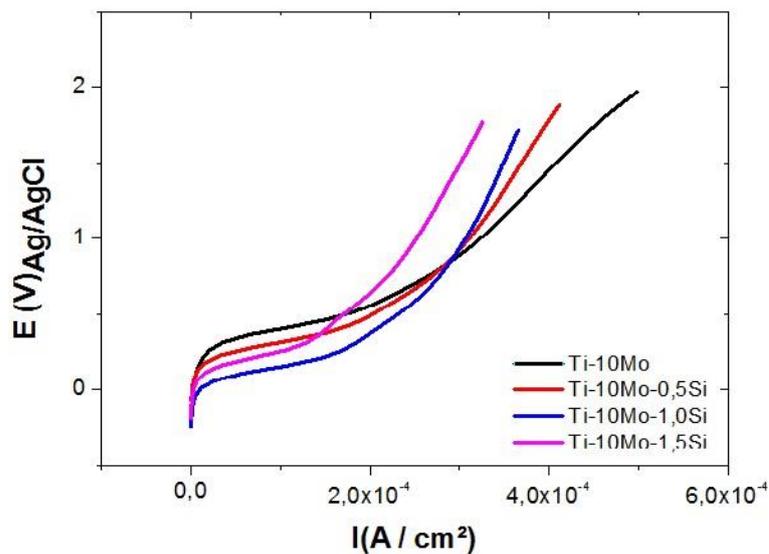


Figura 1. Curvas de polarização anódicas para Ti-10Mo, Ti-10Mo-0,5Si, Ti-10Mo-1,0Si e Ti-10Mo-1,5Si em meio de saliva artificial fluoretada.

De acordo com as curvas mostradas na figura 1, é possível observar que todas as ligas analisadas não denotam um comportamento típico de materiais que sofrem passivação na faixa de potencial investigada. Somente na parte que corresponde o início da polarização, observa-se um pequeno patamar de

corrente que rapidamente é destruído. A ausência de um patamar de corrente implica na questão da estabilidade do filme de óxido, pois quando não há um patamar de corrente que é resultado da formação de uma película protetora de óxido sobre a superfície dos metais esses materiais tendem a sofrer corrosão mais rapidamente. Uma vez formada esta película, a mesma bloqueia a superfície e dificulta a permeação de íons agressivos, tais como cloretos e fluoretos que conseqüentemente diminui a evolução dos processos corrosivos. No entanto, é importante ressaltar que embora a passivação (patamar de corrente) não seja evidente nas ligas destas, os valores de densidades de corrente observados em todas as amostras são muito baixos na ordem de 10^{-4} A, o que demonstra certa resistência à corrosão desses materiais neste meio. Outro fato relevante a ser abordado em relação à resistência à corrosão das ligas em meio à saliva artificial fluoretada, é que as ligas com a presença do silício apresentam um aumento de densidades de corrente menos significativo que a liga sem a presença de Si. Diante disso, a composição Ti-10Mo-1,5Si foi a que apresentou melhor resistência à corrosão e que a liga Ti-10Mo apresenta uma proteção corrosiva menor comparada aos demais materiais investigados.

Impedância eletroquímica

A resistência à corrosão das ligas também foram avaliadas através da impedância eletroquímica. Os diagramas de Nyquist para as ligas são apresentados na Figura 2.

É possível observar que as ligas que contém silício na composição apresentam os maiores valores de resistência à polarização (R_p) quando comparado ao material sem a presença do silício. O R_p está associado à resistência à corrosão do material naquele meio e quanto maior o R_p mais resistente à corrosão é o material. Os diagramas mostram que a liga Ti-10Mo-1,5Si apresenta o maior valor de R_p implicando uma maior resistência à corrosão entre os materiais investigados naquele meio. Estes resultados respaldam com os observados nas curvas de polarização para as regiões de tensão superior a 1V. Abaixo desse potencial as curvas mostram que a liga sem silício na composição alcançam menores valores de corrente que as demais, no entanto este comportamento precisa ser melhor investigado em trabalhos futuros.

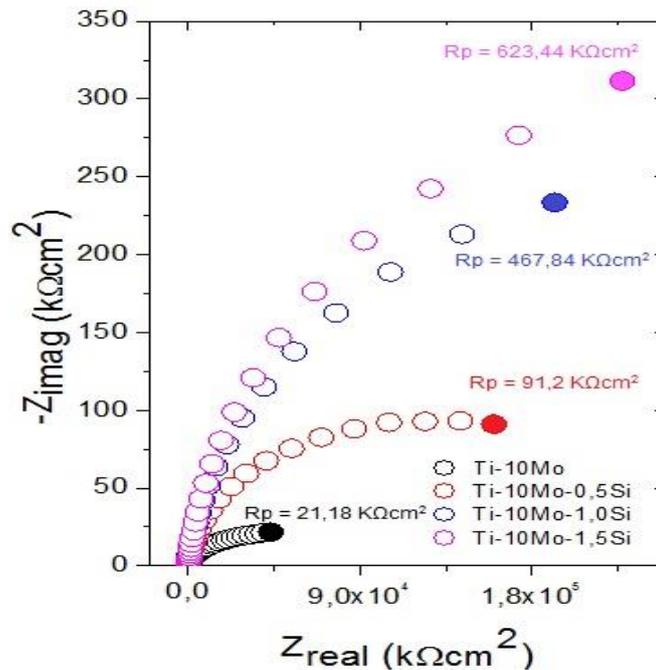


Figura 2. Diagrama de Nyquist para Ti-10Mo, Ti-10Mo-0,5Si, Ti-10Mo-1,0Si e Ti-10Mo-1,5Si em meio de saliva artificial fluoretada.

Metalografia e DRX

As micrografias das ligas de titânio, após o processo de lixamento, polimento e ataque químico são mostradas na Figura 3 (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 4 (a-d).

A análise dos difratogramas de raios-X indicou a presença das fases β e α' em todas as amostras. O aumento da fração volumétrica da fase β para maiores concentrações de Si foi observada pelas microestruturas obtidas através das micrografias ópticas, Figura 3. TAVARES e colaboradores (6) avaliaram a resistência à corrosão das ligas do sistema Ti-Nb-Si onde mostraram que a presença da fase β favorece a resistência à corrosão das ligas de titânio e desta forma os dados obtidos na Figura 3 corroboram com os resultados observados nos ensaios eletroquímicos, onde as ligas com a presença do Si apresentam melhor resistência à corrosão. Com relação à fase ω , picos de difração de raios X característicos desta fase foram somente encontrados na amostra Ti-10Mo, Figura 4 (a), e à medida que foi sendo adicionado Si nas ligas Ti-Mo a fase ω foi eliminada como pode ser observado na Figura 4 (b-d).

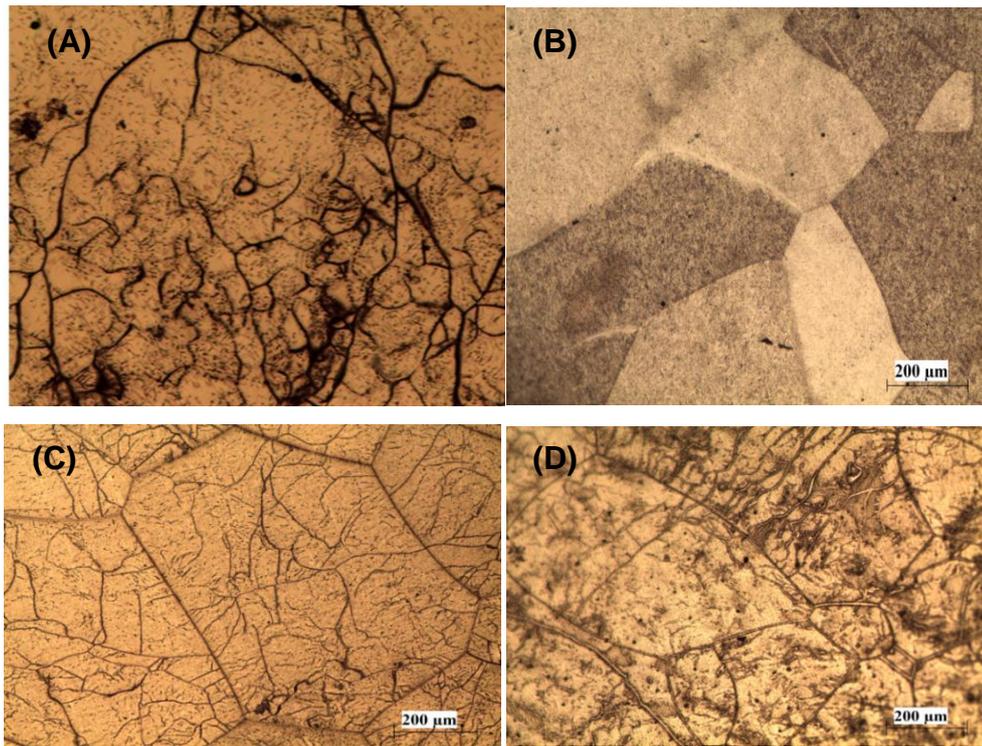


Figura 3. Micrografias das ligas Ti-10Mo (A), Ti-10Mo-0,5Si (B), Ti-10Mo-1,0Si (C), Ti-10Mo-1,5Si (D) no estado bruto de fusão.

Com as adições de Si à liga Ti-10Mo também se observa a formação do composto intermetálico $(Ti, Mo)_5Si_3$, Figura 4 (b-d). Para esta liga ainda não são vistos trabalhos publicados na condição estudada. No entanto, a projeção liquidus deste sistema, obtida por YANG e colaboradores (12), mostra que a formação de $(Ti, Mo)_5Si_3$ é prevista como o último passo durante o processo de solidificação das ligas que se encontram na região rica em Ti.

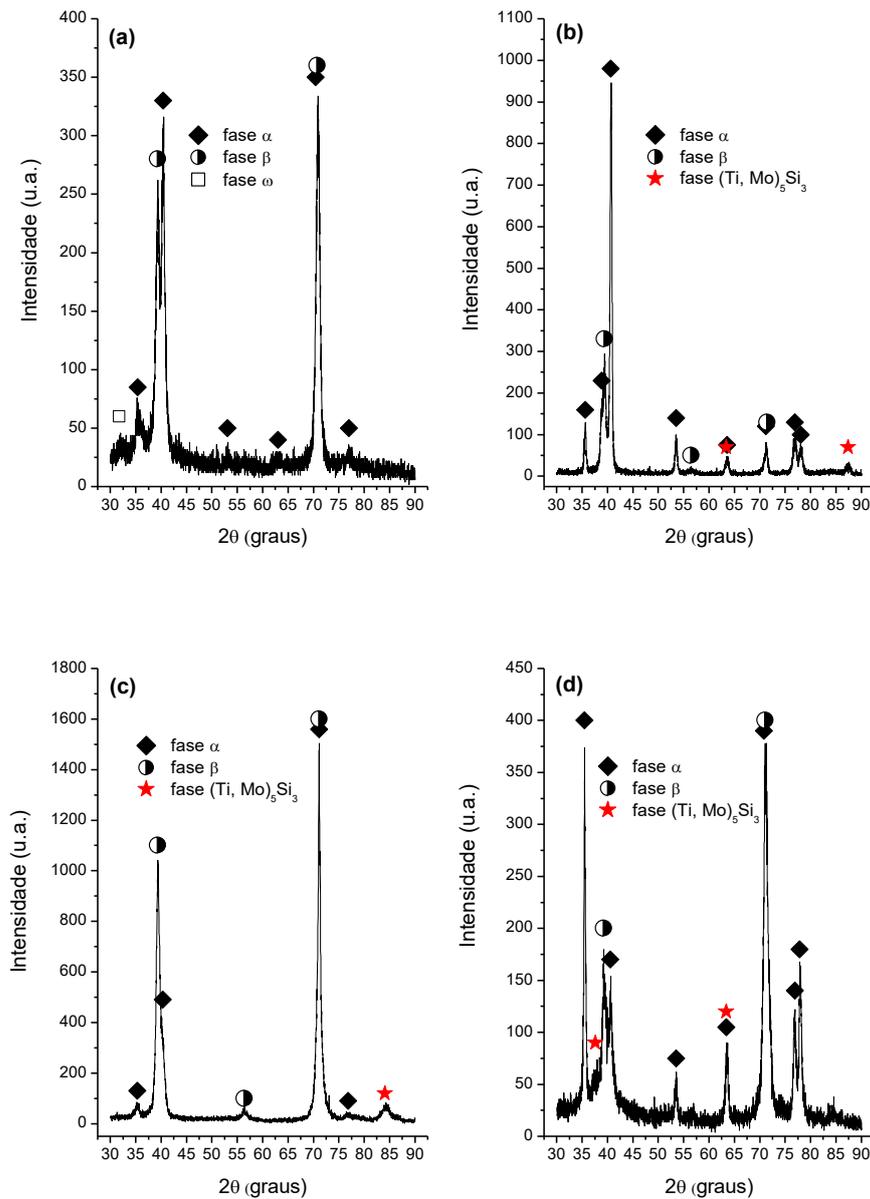


Figura 4. Difratogramas das ligas Ti-10Mo (a), Ti-10Mo-0,5Si (b), Ti-10Mo-1,0Si (c), Ti-10Mo-1,5Si (d) no estado bruto de fusão.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies das ligas também foram avaliadas via microscópio eletrônico de varredura após os ensaios de polarização. Através das imagens (Figura 5 A-D), é possível observar a presença dos filmes de óxidos homogeneamente em todo o substrato. No entanto, é notável que a liga Ti-10Mo (Figura 5 (A)) apresenta uma superfície com mais pontos de ataque, conforme é indicado

com as setas vermelhas. Esses pontos de ataque são provocados devido a quebra do filme de óxido protetor em virtude de um aumento das densidades de corrente, diminuindo assim a resistência à corrosão, segundo os resultados obtidos nas curvas de polarização (Figura 1). Pode-se observar também que, as ligas Ti-10Mo-0,5Si (Figura 5 (B)) e Ti-10Mo-1,0Si (Figura 5 (C)), apresentam pontos de ruptura do filme protetor, porém para estas composições a quebra do filme não é tão severa.

A Figura 5-(D), correspondente à liga Ti-10Mo-1,5Si é visível uma superfície mais homogênea e menos atacada quando comparada às demais ligas apresentadas. Desta forma, a microscopia para esta liga sugere a formação de um filme mais protetor contra o ataque de íons cloretos e fluoretos. Essas observações respaldam os resultados observados nas impedâncias eletroquímicas (Figura 2), onde a liga Ti-10Mo-1,5Si apresentou maior valor de R_p .

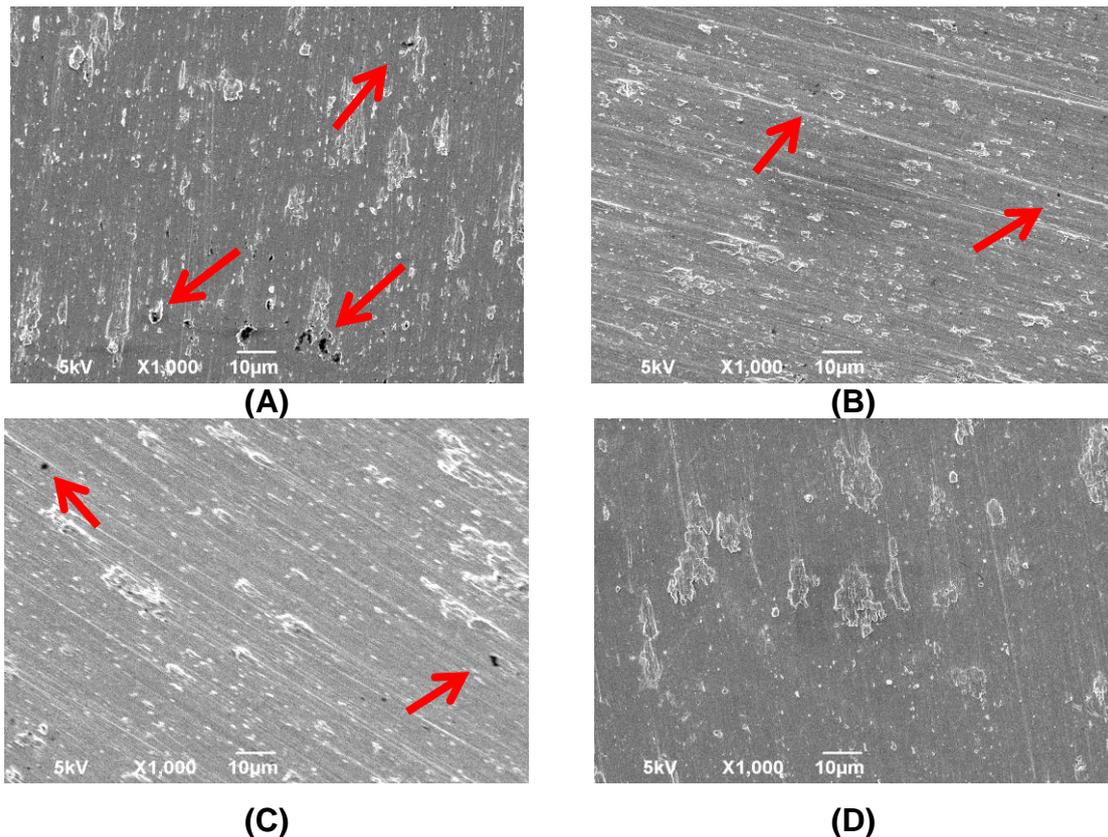


Figura 5. Microscopia das ligas Ti-10Mo (A), Ti-10Mo-0,5Si (B), Ti-10Mo-1,0Si (C), Ti-10Mo-1,5Si (D).

CONCLUSÃO

As ligas de Ti-Mo-xSi avaliadas neste estudo em meio de saliva artificial fluoretada, não apresentaram comportamento típico de materiais que se passivam, no entanto de acordo com os ensaios eletroquímicos os valores de densidade de corrente encontrados são baixos, da ordem de 10^{-4} A/cm² e as resistências de polarização são relativamente elevadas, indicando que as ligas possuem boa resistência à corrosão, sendo a liga Ti-10Mo-1,5Si a que apresenta melhor desempenho. As imagens de MEV mostram a presença de um filme de óxido homogêneo em todas as ligas e os difratogramas indicam que o aumento da quantidade de Si favorece a fase β , mas ao mesmo tempo aumenta a quantidade do composto intermetálico (Ti,Mo)₅Si₃. A fase β é um bom indicativo do aumento da resistência á corrosão em ligas de titânio, mas a presença de compostos intermetálicos pode provocar o surgimento de micro-pilhas no material favorecendo o aumento dos processos corrosivos e este fato pode estar ligado a ausência da passivação comum em ligas de titânio. No entanto este comportamento precisa ser melhor investigado.

AGRADECIMENTOS

À UFS, FAPITEC e CNPQ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. PEREIRA, A.C.; JORGE, T.M.; JUNIOR, P.D.R.; BERRETIN-FELIX, G. Características das funções orais de indivíduos com má oclusão Classe III e diferentes tipos faciais. R Dental Press Ortodon Ortop Facial, v. 10, p. 111-119, 2005.
2. 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, v. 33, pp. 491-500, 2010.
3. SARTORI R, Corrêa CB, Fernandes Filho RB, Marcantonio Jr E, Vaz LG. Mechanical properties of dental implants submitted to fluoride ions action. Rev Odontol UNESP. 2007; 36(4): 317-322.
4. LI, C.; ZHAN, Y.; JIANG, W. β -Type Ti-Mo-Si ternary alloys designed for biomedical applications. *Materials and Design*, v. 34, pp. 479-482, 2012.
5. 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, v. 23, pp. 3829-3836, 2013.
6. TAVARES AMG, Fernandes BS, Souza SA, Batista WW, Cunha FGC, Landers R, et al. The addition of Si to the Ti-35Nb alloys and its effect on

- the corrosion resistance, when applied to biomedical materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014; 591: 91-99.
7. ENOKIBARA, F.; CANALE, L.C.F.; ROLLO, J.M.D.A. Caracterização superficial e análise de corrosão das ligas Ti-6Al-4V e Ti-10Mo em meios fluoretados. *Revista Minerva*, São Carlos, v. 5, pp. 85-95, 2005.
 8. ZHANG, D. C.; MAO, Y, F.; LI, Y. L.; LI, J. J.; YUAN, M.; LIN, J. G. Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelasticity of Ti-Nb alloys. *Materials Science & Engineering A*. v. 559, pp. 706-710, 2013.
 9. TAKEMOTO, S.; HATTORI, M.; YOSHINARI, M.; KAWADA, E.; ODA, Y. Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin. *Biomaterials*, v. 26, pp. 829-837, 2005.
 10. MABILLEAU, G.; BOURDON, S.; JOLY-GUILLOU, M. L.; FILMON, R.; BASLÉ, M. F.; CHAPPARD, D.; "Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium". *Acta Biomaterialia*. v. 2, pp. 121-129, Sept. 2006.
 11. FERREIRA, J.T.L., "Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos". Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
 12. YANG, G.; ZHANG, T., Phase Transformation and Mechanical Properties of the $Ti_{50}Zr_{30}Nb_{10}Ta_{10}$ alloy with Low Modulus and Biocompatible, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 392, p. 291-294, 2005.

EFFECT OF Si ON CORROSION RESISTANCE OF Ti-10Mo ALLOYS USED IN DENTAL APPLICATIONS

ABSTRACT

In this work, the corrosion resistance of Ti-10Mo alloys (0.0, 0.5, 1.0, 1.5) Si were investigated through the fluoridated artificial saliva. To this end, anodic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM) and X-ray diffraction (XRD) were performed. The polarization curves show that the higher the amount of silicon in the alloy better corrosion resistance just by shifting the curves for lower current density regions. This behavior is demonstrated in the impedance diagram where in the alloy Ti-10Mo-1,5Si presents the highest value of polarization resistance (R_p). Moreover, the micrographs and XRD show that the silicon present in the Ti-10Mo alloys greatly increases the corrosion resistance and indicate that the Ti-10Mo-1,5Si composition is one that has the highest corrosion resistance among studied under increasing the volume fraction of the β phase to higher Si concentrations.

Keywords: Titanium alloys; Dental implants; Corrosion resistance; Artificial Saliva Fluoridated.