

Guilherme Marão Baracat Soares

***Estudo da corrosão eletroquímica
de ligas de titânio***

Araçatuba – SP

2014

Guilherme Marão Baracat Soares

***Estudo da corrosão eletroquímica
de ligas de titânio***

Trabalho de Conclusão de Curso como parte dos requisitos para obtenção do Título de Bacharel em Odontologia da Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientadora: Prof^ª.Adj. Maria Cristina Rosifini Alves-Rezende

Araçatuba – SP

2014

Dedicatória

Dedicatória

Dedico este trabalho principalmente à minha mãe, que se não fosse por sua luta, esforço e determinação em me criar juntamente com a minha irmã, atuando integralmente como membro principal da família, fazendo os papéis de pai e mãe ao mesmo tempo, a minha trajetória até aqui não teria sido possível. Devo tudo o que sou, tenho e conseguirei graças a ela e seu infinito amor que sempre esteve estampado em cada gesto, abraço, conselho ou até mesmo numa ligação telefônica. Muito obrigado mãe!

Por fim, dedico também este trabalho a minha família materna que se mantém presente na minha vida e me orientou que a educação e o ensino são a sustentação vital na vida de um ser humano e que, sem essas bases, juntamente com a fé em Deus, não somos capazes de chegar a lugar algum. Obrigado família!

Agradecimentos

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que em toda a sua plenitude me guiou durante o tempo em que frequentei a faculdade me dando forças para chegar até aqui.

Agradecimentos a minha professora e orientadora Maria Cristina Rosifini Alves Rezende, que sempre me ajudou em tudo o que eu precisava e que graças a ela finalizei com êxito este trabalho de conclusão de curso, não medindo esforços desde que tive a honra de convidá-la para ser minha orientadora. Com toda certeza foi a peça fundamental e insubstituível do meu curso de graduação.

Agradeço também a todos os competentes professores desta Instituição de Ensino, pois devido aos ensinamentos a mim passados durante esses anos, me tornarão um profissional qualificado e competente a exercer minha função na área da Odontologia.

Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso.
Se estivermos possuídos por uma inabalável determinação conseguiremos superar os obstáculos.

Independentemente das circunstâncias devemos ser sempre humildes, recatados e despídos de orgulho.

Dalai Lama

Resumo

Soares GMB; Alves Rezende MCR. Estudo da corrosão eletroquímica de ligas de titânio. 47f. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba, 2014

Resumo

Altamente reativo, o titânio é um metal que, em contato com parte por milhão de oxigênio ou água, forma óxido nas formas TiO , Ti_2O_3 ou TiO_2 , sendo esta última a mais comum. Esses óxidos formam uma película contínua e aderente, conferindo ao titânio grande resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. Em razão de suas propriedades mecânicas, o uso de titânio comercialmente puro está restrito aos implantes dentários em áreas de baixos esforços mastigatórios. Em áreas de elevados níveis de solitação é conveniente o emprego de ligas de titânio. Implantes dentários de titânio podem sofrer destruição e repassivação do filme de óxido formado após sua implantação pela adsorção de proteínas contidas na saliva, enxaguatórios, cremes dentários, agentes clareadores e demais substâncias de trânsito bucal. Isto os torna susceptíveis à corrosão, reduzindo suas propriedades mecânicas ou comprometendo sua biocompatibilidade e desempenho clínico. Avaliou-se o efeito do peróxido de hidrogênio nas concentrações de 15%, 22% e 35% na resistência à corrosão da liga do sistema Ti-Mo. Medidas potenciodinâmicas foram realizadas em potenciostato PAR283 e célula de vidro convencional (parede dupla) para termostatização. Utilizou-se eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl sat e auxiliar espiral de platina. Os resultados mostraram que na concentração de 35%, em corrente mantida constante em $\sim 1.0V$ a liga estudada não passivou, caracterizando alta taxa de corrosão. Nas concentrações de 15 e 22% os resultados apontaram tendência à pseudopassivação, com liberação de TiO e parte do produto da corrosão tornando-se semi-aderente à superfície do eletrodo de trabalho e outra parte passando para o meio, caracterizando velocidade de corrosão intermediária. Concluiu-se que: a) a liga estudada sofreu alta taxa de corrosão quando exposta ao peróxido de hidrogênio na concentração de 35% ; b) quando exposta às concentrações de 15 e 22% a taxa de corrosão foi intermediária.

Palavras-chave: Titânio. Corrosão. Peróxido de Hidrogênio.

Abstract

Soares GMB; Alves Rezende MCR. Study of eletrochemical corrosion of titanium alloys. 47f. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba, 2014

ABSTRACT

Titanium is a metal highly reactive. In contact with part per million of oxygen or water, can make oxide forms TiO , Ti_2O_3 or TiO_2 , which is the most common last. These oxides form a continuous and adherent film, giving the large titanium corrosion resistance and excellent biocompatibility. Because of its mechanical properties, the use of commercially pure titanium dental implants is restricted to areas of low masticatory forces. In areas of high levels of it should request the use of titanium alloys. Titanium dental implants can suffer destruction and repassivation of the oxide film formed after its implementation by the adsorption of proteins contained in the saliva, mouthwash, dental creams, bleaching agents and other substances for oral transit. This makes them susceptible to corrosion, reducing its mechanical properties or compromising its biocompatibility and clinical performance. We evaluated the effect of hydrogen peroxide concentrations of 15%, 22% and 35% in the corrosion resistance of the alloy Ti-Mo system. Measurements were performed in potentiodynamic potentiostat PAR283 and conventional glass (double) to cell thermostating. We used the reference Ag / AgCl, and KCl sat spiral platinum auxiliary electrode. The results showed that at a concentration of 35% in power held constant at -1.0V alloy studied passivou not featuring high corrosion rate. At concentrations of 15 and 22% the results showed a tendency to pseudopassivação with release of TiO and part of the corrosion product becoming semi-adherent to the surface of the working electrode and the other part going to the middle, featuring speed intermediate corrosion. It is concluded that: a) the studied alloy underwent high rate of corrosion when exposed to hydrogen peroxide at a concentration of 35% b) when exposed to concentrations of 15 and 22% the corrosion rate was intermediate.

Keywords: Titanium. Corrosion. Hydrogen peroxide.

Lista de Figuras

Lista de Figuras

Figura 1. Potenciostato EG&G PAR 283	35
Figura 2. Célula convencional de vidro	35
Figura 3. Célula convencional de vidro	35
Figura 4. Eletrodo de trabalho confeccionado resina acrílica ativada quimicamente contendo cilindro da liga de titânio e montado em fio de cobre	36
Figura 5. Eletrodo de trabalho em vista lateral	36
Figura 6. Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo para a liga de titânio	39
Figura 7. Curvas de polarização anódica para a liga de titânio	40
Figura 8. Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga de titânio	41
Figura 9. Curvas de polarização potenciodinâmicas para o TiCP (grau 1) e a liga de titânio	42

Lista de Tabelas

Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades e características do titânio	24
Tabela 2. Ligas de titânio do tipo α comercialmente utilizadas	27
Tabela 3. Vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo β	29
Tabela 4. Valores de potencial de corrosão e densidade de corrente obtida	42

Sumário

Sumário

Introdução	18
Proposição	22
Revisão da Literatura	31
Material e Método	33
Resultados e Discussão	37
Conclusão	43
Referências	45

Introdução

Introdução

Desde o século XVI os materiais metálicos têm sido utilizados em aplicações como implantes. Metais nobres como o ouro, a prata e a platina, em função de suas propriedades mecânicas inadequadas para a maioria das aplicações e devido ao custo elevado, tiveram sérias restrições. Em razão de suas excelentes propriedades, o titânio e suas ligas são largamente empregados na construção de próteses e implantes. Biocompatibilidade, alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade e resistência à corrosão garantem sua popularidade na Odontologia.

As aplicações mais importantes do titânio em dispositivos médicos, cirúrgicos e dentários ocorreram como consequência de avanços tecnológicos alcançados em decorrência da Segunda Grande Guerra em setores associados a novos materiais e a processos de manufatura como consequência das rígidas exigências envolvidas pela indústria militar.

Altamente reativo, o titânio é um metal que, em contato com parte por milhão de oxigênio ou água, forma óxido nas formas TiO , Ti_2O_3 ou TiO_2 , sendo esta última a mais comum. Esses óxidos formam uma película contínua e aderente, conferindo ao titânio grande resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade¹. Em razão de suas propriedades mecânicas, o uso de titânio comercialmente puro está restrito aos implantes dentários em áreas de baixos esforços mastigatórios. Em áreas de elevados níveis de sollicitação é conveniente o emprego de ligas de titânio.

O titânio é o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, após o alumínio, o ferro e o magnésio, quase sempre encontrado em rochas ígneas e em sedimentos dela derivados. Algumas fontes minerais do titânio são a ilmenita (titanato ferroso, $TiFeO_3$), o rutilo (óxido de titânio) e o esfênio (também chamado titanita, silicato de titânio e cálcio). Trata-se de um metal de transição com uma camada de elétrons incompleta, o que permite a formação de solução sólida substitucional com elementos com diferença de raio atômico de até 20%. Alguns elementos que possuem raio atômico dentro da faixa de 0,85 a 1,15 do raio atômico de titânio formam solução sólida substitucional com elevada solubilidade na rede cristalina do mesmo. Elementos com valores inferiores em 0,59 ao raio atômico do titânio ocupam os interstícios da rede e possuem também considerável solubilidade nesse metal. O elemento puro Ti e suas ligas reagem com diversos elementos intersticiais, como o oxigênio, o carbono, o hidrogênio e o nitrogênio, bem abaixo de sua temperatura de fusão. Em reações com outros elementos, o titânio pode formar solução sólida ou compostos intermetálicos com ligações metálicas, covalentes e iônicas. O titânio puro possui alta resistência mecânica (em temperatura ambiente, tem limite de resistência à tração de aproximadamente 400 MPa) e excelente resistência à corrosão em baixas temperaturas, sendo

praticamente imune ao ar, meios marinhos e uma variedade de ambientes industriais². A produção de titânio envolve níveis de complexidade elevados pela alta reatividade desse elemento com o oxigênio, o nitrogênio, o hidrogênio e o carbono. Como a presença de pequenas quantidades desses elementos intersticiais provoca quedas acentuadas na ductilidade e na tenacidade do titânio, a fusão do titânio sob atmosfera normal ou em cadinhos constituídos de óxidos é inviável. Em geral, tal processamento é executado em atmosfera de argônio e em cadinhos de cobre submetidos à refrigeração por circulação de água.

O elemento puro Ti e suas ligas reagem com diversos elementos intersticiais, como o oxigênio, o carbono, o hidrogênio e o nitrogênio, bem abaixo de sua temperatura de fusão. Em reações com outros elementos, o titânio pode formar solução sólida ou compostos intermetálicos com ligações metálicas, covalentes e iônicas.

Uma liga de titânio comumente utilizada na fabricação de implantes é a liga Ti-6Al-4V, classificada como uma liga do tipo $\alpha+\beta$ e desenvolvida pela indústria aeronáutica e aeroespacial. Essa opção ocorreu principalmente em função da elevada disponibilidade dessa liga e também, em razão de sua alta resistência à corrosão e comportamento mecânico otimizado. Essa liga foi e ainda é o material baseado em titânio mais empregado como biomaterial. Porém, esse quadro está em franca mudança, à medida que diversos estudos sugerem que o vanádio e o alumínio podem ser tóxicos ao corpo humano. Enquanto o vanádio apresenta alta toxicidade e pode ser prejudicial ao sistema respiratório em decorrência da formação de óxidos pouco estáveis, ao alumínio é atribuído distúrbios neurológicos, tais como distúrbios da fala e memória, mudanças na personalidade, problemas motores e a ocorrência do Mal de Alzheimer³. Outro agravante é que a liga Ti-6Al-4V exibe módulo de elasticidade ainda elevado em comparação com valores relativos a ossos corticais. Atualmente, tais ligas estão sendo substituídas pelas ligas de titânio do tipo β , que além de serem concebidas a partir de elementos altamente biocompatíveis, exibem propriedades elásticas mais compatíveis com os ossos humanos. Alguns desses elementos usados na obtenção de ligas tipo β são o nióbio e molibdênio, que além de serem altamente biocompatíveis são produzidos no Brasil em alta escala.

No meio fisiológico altamente agressivo, existe uma constante destruição e repassivação do filme de óxido, mas não a ponto de permitir que o material seja atacado. Os implantes dentários confeccionados em titânio podem sofrer destruição e repassivação do filme de óxido formado após sua implantação pela adsorção de proteínas contidas na saliva, substâncias presentes nos enxaguatórios bucais, cremes dentários e demais substâncias de trânsito bucal tornando-os susceptíveis à corrosão, reduzindo suas propriedades mecânicas⁴ ou comprometendo sua biocompatibilidade, potencial alergênico e desempenho clínico.

A corrosão é um processo natural resultante da inerente tendência dos metais de reverterem para sua forma mais estável, normalmente óxidos ou sais. A maior parte dos metais encontrados na natureza encontra-se combinada a outros elementos formando minérios, compostos estáveis tais como óxidos, sulfetos e silicatos. Durante o processo de extração e refino é adicionada uma quantidade de energia ao minério para se extrair dele o metal contido, na forma, portanto, de um processo não-espontâneo sob o ponto de vista termodinâmico. O processo inverso (*corrosão*) é a transformação que leva o metal ao estado inicial combinado.

A passivação é o fenômeno de formação e aderência de uma camada de óxido na superfície do material metálico, na forma de filme estável, impedindo a continuidade do processo de oxidação (corrosão). O filme passivante confere à liga metálica resistência à corrosão, podendo ser mais ou menos resistente em diferentes ligas ou composições e, em diferentes meios. O rompimento desse filme permite a corrosão do metal ou da liga. Implantes dentários de titânio podem sofrer destruição do filme de óxido formado após sua implantação pela adsorção de proteínas contidas na saliva, enxaguatórios, cremes dentários e demais substâncias de trânsito bucal. Propriedades mecânicas, biocompatibilidade, potencial alergênico e desempenho clínico são severamente comprometidos.

O peróxido de hidrogênio, largamente utilizado para os procedimentos de clareamento dentário, é um potente oxidante cujo mecanismo de ação envolve a conversão de moléculas orgânicas de maneira não-específica pela ligação eletrolítica de radicais livres instáveis com elétrons não-pareados, de tal modo a dissociá-las em dióxido de carbono e água. Reabsorção radicular cervical e sensibilidade dentinária são possíveis efeitos adversos atribuídos ao seu uso na técnica de clareamento em consultório em concentração que varia de 15 a 35%⁵. Al Salehi et al.⁶ observaram liberação de íons metálicos de liga de Ni-Cr e Pd-Cu-Ga em peróxido de hidrogênio em concentrações de 3, 10 e 30%. Assis⁷ concluiu que a presença de 100 mM peróxido de hidrogênio em solução de Hanks modifica a estrutura e as propriedades do óxido de titânio formado sobre liga experimental Ti-13Nb-13Zr quando comparado com o óxido formado na mesma solução na ausência de H₂O₂.

Revisão da Literatura

Revisão da Literatura

O primeiro a descobrir a existência do titânio foi o mineralogista e químico britânico, e também reverendo. William Gregor, em 1791. Quatro anos mais tarde, Martin Klaproth, um químico de Berlim, isolou o óxido desse metal. A história dos filhos de Urano e Gaia, os Titans da mitologia grega, inspirou Klaproth a nomear o novo elemento de titânio. Os Titans, odiados por seu pai, foram presos na crosta da terra de maneira semelhante ao minério que é de difícil extração. Foram necessários mais de 100 anos para que Mathew Albert Hunter isolasse o metal em 1910, com teor de 99% pela redução de cloreto de titânio com sódio em um recipiente de aço.

Em 1932, Wilhelm Justin Kroll ficou conhecido como pai do titânio ao produzir quantidades significativas desse elemento combinando $TiCl_4$ com cálcio. Após o início da Segunda Grande Guerra, já nos Estados Unidos e no Departamento de Minas demonstrou que o titânio poderia ser extraído comercialmente pela redução do $TiCl_4$ com magnésio. Este método ainda hoje é utilizado e é conhecido como processo Kroll de refino do titânio.

Após a Segunda Guerra, as ligas de titânio foram consideradas materiais importantes no desenvolvimento da engenharia aeronáutica. Em 1948, a Companhia DuPont foi a primeira a produzir comercialmente o material. Hoje a indústria aeroespacial é ainda a principal consumidora do titânio e de suas ligas, mas esse metal também é utilizado em outras áreas, tais como arquitetura, indústria química e medicina. As primeiras ligas, incluindo a clássica Ti-6Al-4, foram desenvolvidas a partir dos anos 1940 nos Estados Unidos⁸.

A produção de titânio envolve níveis de complexidade elevados pela alta reatividade desse elemento com o oxigênio, o nitrogênio, o hidrogênio e o carbono. Como a presença de pequenas quantidades desses elementos intersticiais provoca quedas acentuadas na ductilidade e na tenacidade do titânio, a fusão do titânio sob atmosfera normal ou em cadinhos constituídos de óxidos é inviável. Em geral, tal processamento é executado em atmosfera de argônio e em cadinhos de cobre submetidos à refrigeração por circulação de água. A Tabela 1 mostra as propriedades e características do titânio segundo Leyens⁸.

O titânio pode cristalizar-se de acordo com dois tipos de estruturas cristalinas e cada modificação é estável em uma faixa particular de temperatura. A completa transformação de uma estrutura cristalina para outra é chamada transformação alotrópica e a respectiva temperatura é chamada temperatura transus.

Tabela 1. Propriedades e Características do Titânio

Propriedades e Características do Titânio	
Número Atômico	22
Peso Atômico	47,90
Parâmetros de rede	$a = 2,9504 \pm 0,0004$ (Å)
Ti- α	$c = 4,6832 \pm 0,0004$ (Å)
Ti- β	$a = 3,28 \pm 0,003$ (Å)
Coefficiente de expansão térmica α (20°C)	$8,36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Condutividade térmica	14,99 W/mK
Calor específico	523 J/kgK
Resistência elétrica	$564,9 \cdot 10^{-9} \Omega\text{m}$
	115 GPa
Módulo de elasticidade α	
Módulo de cisalhamento α	44 GPa
Razão de Poisson α	0,33
Densidade	$4,45 \text{ g/cm}^3$
Ponto de Fusão	1.668°C

O titânio puro cristaliza-se em baixas temperaturas de acordo com a estrutura hexagonal compacta, denominada de fase α . Acima de $882,5^\circ\text{C}$ (temperatura β -transus), a estrutura cristalina estável é a cúbica de corpo centrado, chamada de fase β .

A existência dessas duas diferentes estruturas cristalinas e da temperatura de transformação é de fundamental importância na metalurgia do titânio, uma vez que formam as bases para a compreensão e modificação da variedade de propriedades das ligas de titânio.

Em sistemas metálicos, a deformação elástica e plástica, bem como a difusão atômica estão intimamente relacionadas com a estrutura cristalina do material. No caso do titânio, a estrutura hexagonal compacta pode produzir anisotropia elástica. O módulo de Young dessa fase (fase α) varia de 145 GPa para um carregamento normal ao plano basal, para 100 GPa para o carregamento paralelo a este plano. De todos os arranjos atômicos possíveis existem três tipos mais comuns, que referem-se às estruturas HC, CCC e CFC. Geralmente, a facilidade de deformação plástica de

materiais metálicos aumenta da estrutura hexagonal compacta (HC) para a cúbica de corpo centrado (CCC) e depois para a cúbica de face centrada (CFC).

Esse fenômeno explica o reduzido nível de deformação plástica do titânio tipo α em relação ao titânio tipo β . O número de sistemas de planos de escorregamento, que é equivalente à capacidade de movimentação de discordâncias na rede cristalina, é de apenas três para a estrutura hexagonal compacta e de doze para a estrutura cúbica de corpo centrado. O número de sistemas de planos de escorregamento é determinado pelo número de planos de escorregamento multiplicado pelas direções compactas nesses planos. Esses planos e direções com alta densidade atômica são energeticamente favoráveis à deformação plástica. Quanto mais denso o plano de escorregamento, mais fácil será a movimentação das discordâncias nele. Por essa razão, o plano de escorregamento da estrutura hexagonal compacta com densidade de átomos de 91% deveria ser superior ao plano de escorregamento da estrutura cúbica de corpo centrado com densidade de 83%. Entretanto, a energia necessária para a deformação plástica é também diretamente dependente do comprimento da distância entre os planos de escorregamento. Para a estrutura HC, a distância mínima do plano de escorregamento corresponde a $b_{\min} = 1 a$, enquanto para a estrutura CCC esta distância corresponde a $b_{\min} = 0,87 a$, onde a é o parâmetro de rede correspondente a cada célula unitária. Isto favorece a estrutura CCC quanto à deformação plástica em relação à estrutura hexagonal. Para o titânio do tipo α , os parâmetros de rede são $a = 0,295 \text{ nm}$ e $c = 0,468 \text{ nm}$, com a razão $c/a = 1,587$. O parâmetro de rede para o titânio do tipo β à temperatura de 900°C é $a = 0,332 \text{ nm}$.

A adição de elementos intersticiais, como o carbono, o oxigênio ou o nitrogênio, na rede hexagonal ou a incorporação de átomos substitucionais de raio atômico menor do que o do titânio como o alumínio, causa um pequeno aumento na razão c/a do titânio do tipo α . De acordo com o critério von-Mises, pelo menos 5 sistemas independentes de planos de escorregamento são necessários para a deformação plástica homogênea de metais. De fato, o titânio α dificilmente sofre deformação plástica. A baixa ductilidade que é observada é resultado da deformação adicional dos sistemas de escorregamento secundários, assim como a possível maclação. Em relação à difusividade, o alto nível de empacotamento da estrutura HC resulta em baixa movimentação atômica por difusão quando comparada à estrutura CCC.

As propriedades das ligas de titânio são essencialmente determinadas por dois fatores: a composição química e a microestrutura. A temperatura de transformação em ligas de titânio é função do teor de elementos de liga, bem como é fortemente influenciada pela presença de elementos intersticiais. Dependendo da influência sobre a temperatura β -transus o elemento de liga pode ser classificado como neutro, α -estabilizador ou β -estabilizador. Elementos que reduzem tal temperatura são definidos como β -estabilizadores, caso elevem a mesma são chamados de α -estabilizadores e

finalmente, caso não alterem essa temperatura são classificados como neutros. Em adição, elementos β -estabilizadores podem ser classificados como β -isomorfos ou β -eutetóides, de acordo com a natureza do diagrama formado.

Em equilíbrio, a composição química das ligas de titânio é a principal variável na determinação das propriedades das ligas e das frações volumétricas das fases α e β . A fase α é menos dúctil que a estrutura cúbica de corpo centrado da fase β devido à capacidade limitada de deformação da estrutura cristalina hexagonal compacta, fase α . Por outro lado, a estrutura mais compacta da fase α resulta em difusividade atômica muito inferior ao da fase β .

Em termos de elementos de liga, os metais simples dos grupos III A e IV A (por exemplo Al e Ga) e os elementos intersticiais (B, C, O e N) são classificados como elementos α -estabilizadores. Metais como o Nb, V, Ta e Fe são classificados como elementos β -estabilizadores. Finalmente, os metais Zr e Sn são classificados como elementos neutros.

Uma classificação mais ampla das ligas de titânio é feita com referência às linhas de transformação martensítica inicial (M_i) e final (M_f), que são, geralmente, muito próximas ou quase coincidentes. Assim, as ligas de titânio podem ser divididas em cinco classes, sempre relacionadas com a retenção de fases à temperatura ambiente, que são: ligas α , ligas near- α , ligas $\alpha+\beta$, ligas β -metaestável, ligas β

O grupo de ligas denominadas ligas α consiste em titânio de vários graus de pureza comercial e ligas α sob recozimento bem abaixo da temperatura β -transus contendo somente pequenas quantidades de fase β (2-5 % em volume) resultantes da adição de elementos β estabilizadores⁹. A fase β é útil não só no controle do tamanho de grão da fase α recristalizada como também na tolerância dessa liga ao hidrogênio. Essas ligas contêm também quantidades bem definidas de elementos que apresentam solubilidade limitada tal como o Fe, o V e o Mo.

A tabela 2 descreve algumas ligas do tipo α , onde os graus de pureza apresentados foram definidos pela American Society for Testing and Materials (ASTM). Para quatro diferentes graus de pureza do titânio comercialmente puro encontram-se diferentes teores de oxigênio presente. Essas quantidades variam de 0,18% em peso para o titânio de grau 1 até 0,40% em peso para o de grau 4. As duas ligas Ti-0,2Pd e Ti-0,3Mo-0,8Ni oferecem resistência à corrosão mais alta do que o Ti-CP. Suas designações mais comuns são Ti-CP grau 7 e Ti-CP grau 12, respectivamente e seus limites de quantidade de Fe e O são idênticos à liga Ti-CP grau 2. O mais importante e extensamente estudado diagrama de fase do titânio é o do sistema Ti-Al. Além das fases α e β existem algumas fases intermetálicas presentes como a α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₂ e TiAl₃. Dessas, apenas os compostos α_2 -

Ti_3Al e $\gamma-TiAl$ são relevantes atualmente, uma vez que os compostos $TiAl_2$ e $TiAl_3$ são extremamente frágeis.

Tabela 2. Ligas de titânio do tipo α comercialmente utilizadas.

Designação	Composição (% peso)	T_β (°C)
Grau 1	Ti-CP (0,2Fe; 0,18O)	890
Grau 2	Ti-CP (0,3; 0,25O)	915
Grau 3	Ti-CP (0,3Fe; 0,35O)	920
Grau 4	Ti-CP (0,5Fe; 0,40O)	950
Grau 7	Ti-0,2Pd	915
Grau 12	Ti-0,3Mo-0,8Ni	880
Ti-5-2,5	Ti-5Al-2,5Sn	1040
Ti-3-2,5	Ti-3Al-2,5V	935

A resistência à fluência e à oxidação aumenta com o aumento da quantidade de alumínio nessas ligas, enquanto simultaneamente a ductilidade, a capacidade de deformação e a resistência à corrosão se deterioram. Conseqüentemente, deve haver um cuidado especial no desenvolvimento de ligas com altos teores de alumínio.

Em geral, a literatura indica que esse teor não deve ultrapassar 9% em peso para que não haja precipitação da fase intermetálica Ti_3Al , responsável pela fragilização da liga. Em alguns casos, esse teor máximo de Al pode ser ultrapassado, principalmente quando se deseja obter algumas propriedades típicas dos compostos intermetálicos α_2-Ti_3Al e $\gamma-TiAl$. Em alguns casos, esse teor máximo de Al pode ser ultrapassado, principalmente quando se deseja obter algumas propriedades típicas dos compostos intermetálicos α_2-Ti_3Al e $\gamma-TiAl$. A presença de elementos estabilizadores da fase α como soluto na matriz de titânio eleva as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que mesmo que a liga seja resfriada no campo $\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à esquerda da linha M_i/M_f à temperatura ambiente, sendo então, termodinamicamente instável, transformando-se em α .

A presença de elementos estabilizadores da fase α como soluto na matriz de titânio eleva as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que mesmo que a liga seja resfriada no campo

$\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à esquerda da linha M_i/M_f à temperatura ambiente, sendo então, termodinamicamente instável, transformando-se em α .

Por sua vez, as ligas de titânio do tipo near- α são ligas α que possuem pequenos teores elementos β estabilizadores. A presença de elementos estabilizadores da fase β na liga α , mesmo em pequenas quantidades, faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retida em temperatura ambiente, permitindo dessa maneira que transformação martensítica da fase β ocorra dentro de uma faixa muito limitada, obtida através das altas taxas de resfriamento, a partir do campo $\alpha+\beta$.

Esta classe de ligas é ideal para aplicações em altas temperaturas devido à combinação do excelente comportamento à fluência, próprio de ligas α , com a alta resistência mecânica das ligas $\alpha+\beta$. A liga Ti-8Al-1Mo-1V foi a primeira liga desenvolvida para o uso em altas temperaturas. Outro exemplo é a liga Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, desenvolvida pela Titanium Metals Corporation (Timet). Na década de 70, adições da ordem de 0,1% em peso de Si melhoraram substancialmente o comportamento à fluência dessa última liga. As pesquisas indicaram que o Si poderia precipitar-se em altas temperaturas junto às discordâncias, impedindo o deslocamento cruzado das mesmas e conseqüentemente, dificultando a deformação plástica. Desde então, todas as novas ligas de titânio para altas temperaturas possuem teores próximos a 0,5 % em peso de Si.

As ligas $\alpha+\beta$ contêm um ou mais elementos α -estabilizadores adicionados a um ou mais elementos β -estabilizadores¹⁰. Estas ligas são formuladas de tal forma que a fase α (hexagonal compacta) e a fase β (cúbica de corpo centrado) co-existam à temperatura ambiente com quantidades de fase β entre 10 e 50% em volume.

Dentre todas as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada atualmente. Essa liga foi desenvolvida na década de 50 pelo Instituto de Tecnologia de Illinois, EUA. Devido à combinação de ótimas propriedades mecânicas essa liga foi largamente testada e estudada, inicialmente para uso na indústria aeroespacial. Outras ligas do tipo $\alpha+\beta$ foram desenvolvidas para terem alta resistência, como por exemplo a liga Ti-6Al-6V-2Sn e a Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si. Outras ligas como a Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0,25Si e a Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr foram desenvolvidas para aplicações em máquinas térmicas que operam em temperaturas acima dos 400°C.

Quando o teor de elementos β -estabilizadores (β -isomorfos e β -eutetóides) é suficientemente elevado, a fase β não se transforma em martensita sob resfriamento rápido, o que resulta em uma liga constituída essencialmente pela fase β . Em condições de equilíbrio, as ligas β -metaestáveis podem apresentar fração volumétrica de fase α superior a 50%. Os elementos β -isomorfos mais freqüentemente utilizados em ligas de titânio são V, Mo, Nb, Ta. Concentrações

suficientes desses elementos tornam possível a estabilização da fase β em temperatura ambiente, de sorte que 35% em peso desse elemento de liga permite estabilizar completamente a fase β à temperatura ambiente, desde que um resfriamento rápido a partir do campo β seja imposto¹¹.

As ligas de titânio do tipo β correspondem à classe de ligas mais versáteis em relação ao processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Estas ligas incluem a β , β -metaestável e a $\alpha+\beta$ rica em fase β e são utilizadas na indústria aeroespacial, materiais esportivos, indústria automotiva e aplicações ortodônticas e ortopédicas, com grande sucesso graças ao desenvolvimento apropriado das condições de processamento. Otimizações sistemáticas entre o processamento termomecânico, a microestrutura e as propriedades resultantes aumentam significativamente a janela de processamento dessas ligas. Fora do equilíbrio, isto é, para altas taxas de resfriamento, a microestrutura final depende da composição química da liga e do processamento termomecânico (Lütjering, 1998, Weiss, 1998). A tabela 3 mostra algumas das vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo β em relação às ligas $\alpha+\beta$ ⁸.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo β quando comparadas às ligas $\alpha+\beta$

Vantagens	Desvantagens
- alta razão resistência/densidade	- alta densidade
- baixo modulo de elasticidade	- absorção de impurezas intersticiais
- alta resistência, alta tenacidade	- propriedades ruins em altas temperaturas
- boa temperabilidade	- alto custo de produção
- baixa temperatura de forjamento	- problemas de segregação
- baixo custo de processamento mecânico (algumas ligas)	- alto retorno elástico
- conformável a frio (algumas ligas)	- instabilidades microestruturais
- tratável termicamente com facilidade	- baixa resistência à corrosão (algumas ligas)
- excelente resistência à corrosão (algumas ligas)	
- excelente resistência à combustão (algumas ligas)	

Para as ligas β , as fases metaestáveis possíveis são: a matriz β , a fase α e suas variantes e a fase ω atérmica ou isotérmica.

Em relação à resistência das ligas à base de titânio no meio bucal, Alves-Rezende et al¹. determinaram o efeito de três enxaguatórios bucais (0.05% fluoreto de sódio + 0.03% triclosan; 0.5 g/l cloreto de cetilpiridíneo + 0.05% fluoreto de sódio; 0.12% diclonato de clorexidina) sobre a

resistência à corrosão de liga experimental Ti-10Mo comparada ao titânio comercialmente puro (TiCp). Concluíram que as características protetoras do filme passivo eram menores na solução contendo triclosan e fluoreto de sódio.

Delvat et al.¹² estudaram as propriedades físicas e biológicas de ligas à base de Ti-Mo e Ti-Ta-Mo e concluíram que ambas apresentaram excelente ductilidade e citocompatibilidade.

Lee et al.¹¹ estudaram o comportamento mecânico da liga Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al e observaram que a precipitação da fase alfa é responsável pela fratura por tensão.

Shen et al.¹² relataram que a adesão de *Streptococcus mutans* causa corrosão na superfície de ligas de titânio polidas mecanicamente ou eletroquimicamente.

Kumar e Narayanan¹³ determinaram o potencial de corrosão da liga Ti-15Mo em solução de cloreto de sódio 0.15M contendo íons flúor em concentrações variadas (190, 570, 1140 e 9500 ppm) utilizando polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e corrente cronoamperométrica. Concluíram que embora a liga tenha apresentado ativa dissolução, a porção exposta do implante dentário na cavidade bucal é tão pequena que, a pequena quantidade de íons de molibdênio liberada no meio bucal, não comprometem a aceitação biológica da liga.

Oliveira e Guastaldi¹⁵ caracterizaram o comportamento eletroquímico de ligas de TiCp e TiMo (6-20%) em meio eletrolítico fisiológico simulado. Concluíram que a adição de molibdênio ao titânio comercialmente puro aumenta as características de proteção do filme de óxido espontaneamente formado, sugerindo que esta associação permita o uso de material promissor na construção de dispositivos ortopédicos, uma vez que a estabilidade eletroquímica está diretamente associada com a biocompatibilidade, condição necessária à aplicação de um material em sítios biológicos.

Lee et al.¹⁶ compararam as ligas Ti-15Mo-1Bi e Ti-6Al-4V em testes in vitro e in vivo e observaram maior osseointegração e menor efeito citotóxico na liga contendo molibdênio e bismuto.

Takemoto et al.⁴ estudaram a influência do conteúdo de cromo na reação de superfície de ligas de TiCr imersas em solução salina contendo flúor. Seus resultados permitiram concluir que a presença do cromo aumentou a resistência à corrosão.

Zang et al.¹⁸ avaliando comparativamente a resistência à corrosão de ligas de TiAg e TiCp (comercialmente puro) por método de polarização potenciodinâmica concluíram que a adição de prata foi efetiva na redução da densidade da corrente de corrosão, aumentando o potencial de circuito aberto do titânio em ambiente de saliva artificial. A adição de íons flúor à solução reduziu severamente a resistência à corrosão das ligas de TiAg.

Proposição

Proposição

O propósito deste trabalho foi o estudo da corrosão eletroquímica de liga de titânio.

Material e Método

Material e Método

1. PARADIGMA E MODELO DE PESQUISA

A investigação foi desenvolvida dentro do paradigma tradicional qualitativo, por meio de abordagem experimental.

2. PROBLEMA

O peróxido de hidrogênio nas concentrações de 15%,22% e 35% exerce influência sobre a resistência à corrosão da liga do sistema Ti-Mo?

3. HIPÓTESES

- O peróxido de hidrogênio nas concentrações de 15%,22% e 35% exerce influência sobre a resistência à corrosão da liga do sistema Ti-Mo;
- O peróxido de hidrogênio nas concentrações de 15%,22% e 35% não exerce influência sobre a resistência à corrosão da liga do sistema Ti-Mo

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios eletroquímicos consistiram em medições do potencial em circuito aberto em função do tempo, seguidas da obtenção de curvas de polarização a partir do potencial de corrosão e curvas de polarização potenciostáticas a partir da região catódica, iniciando-se a varredura cerca de 0,40 V abaixo do potencial de corrosão do material.

Esse estudo eletroquímico desenvolveu-se através de potenciostato EG&G PAR 283, interfaceado a um microcomputador para o controle e processamento dos dados (Figura 1).

Para o experimento foi necessária a utilização de célula convencional de vidro de parede dupla para a termostatização e tampa de nylon com orifícios para adaptação do eletrodo de referência, eletrodo auxiliar e eletrodo de trabalho (Figuras 2 e 3). Como eletrodo de referência foi empregado o $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)} / \text{KCl}_{\text{sat(aq.)}}$ (0,197 V vs. ENH) adaptado a um capilar de Luggin. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um bastão de grafite.

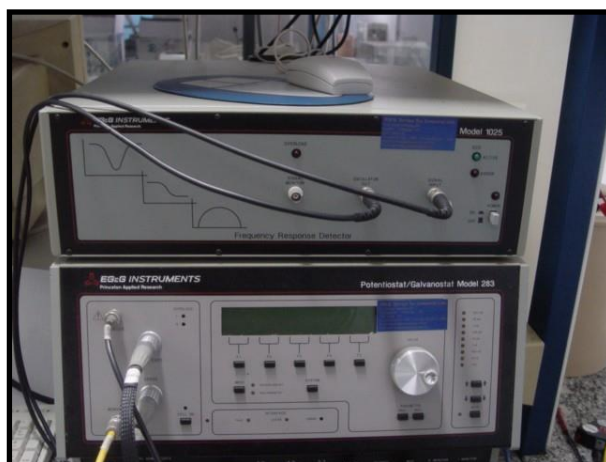


Figura 1. Potenciostato EG&G PAR 283

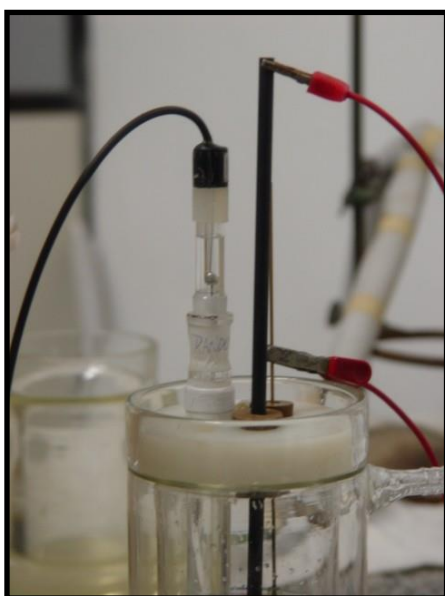


Figura 2. Célula convencional de vidro



Figura 3. Célula convencional de vidro

Os eletrodos de trabalho consistiram de cilindros de liga de titânio e Ti-CP embutidos em tubos de polietileno sendo que em uma das extremidades foi feito o contato elétrico através da fixação de fio de latão e tinta de prata. Para tanto, foram confeccionados em forno de arco voltaico 3 corpos-de-prova cilíndricos com a liga de titânio com 30mm de superfície lateral e 5 mm de

diâmetro Após sua obtenção os espécimes foram montados em resina acrílica ativada quimicamente incolor acoplada a fio de cobre, de tal modo a se obter o eletrodo de trabalho (Figuras 4 e 5).

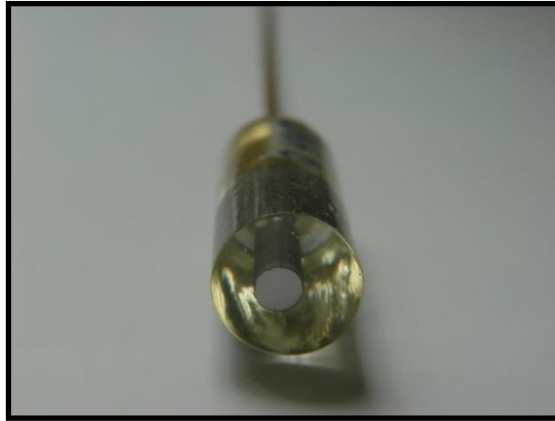


Figura 4. Eletrodo de trabalho confeccionado resina acrílica ativada quimicamente contendo cilindro da liga de titânio e montado em fio de cobre

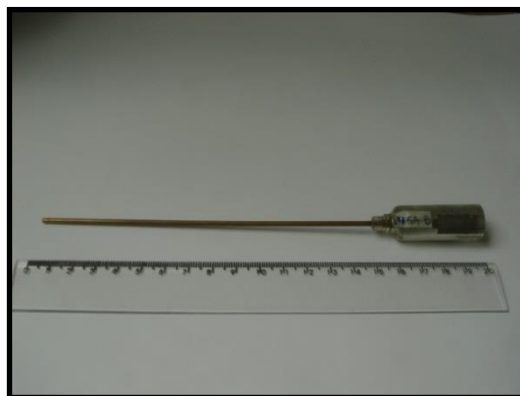


Figura 5. Eletrodo de trabalho em vista lateral

A área exposta do eletrodo de trabalho foi de $0,42 \text{ cm}^2$. Antes de iniciar cada medida eletroquímica os eletrodos de trabalho foram submetidos a pré-tratamento superficial com lixas d'água de granulação 80 a 1200 mesh em politriz STRUERS DP-10. O eletrólito utilizado foi peróxido de hidrogênio com concentrações variando em 15%, 22% e 35%. Nos ensaios, cerca de 250 mL da solução era mantidos na célula a temperatura de 37°C , controlada por banho termostaticado (Te-184 ,TECNAL).

Resultados e Discussão

Resultados e Discussão

Embora o titânio seja quimicamente reativo, a fina camada de óxido que se forma na superfície do titânio é geralmente impermeável à ação dos agentes corrosivos mais comuns, tendo, portanto, uma função protetora. Quando o titânio não é resistente à corrosão isso se deve ao fato de que nessas condições a fina camada oxidada não é totalmente protetora. Condições redutoras, ambientes altamente oxidantes e a presença de íons fluoreto reduzem bastante a natureza protetora da fina camada de óxido, mas sua estabilidade e integridade podem ser aumentadas significativamente com a adição de inibidores ao ambiente corrosivo.

A Figura 6 mostra as curvas obtidas para a liga de titânio imerso em solução de peróxido de hidrogênio, nas três concentrações em estudo, naturalmente aeradas, a 37°C. Através dessa técnica foi possível determinar o potencial de corrosão, o qual corresponde ao potencial de estabilização do sistema. Observa-se que após 7 horas de imersão o potencial é praticamente constante e corresponde ao potencial fornecido pelas reações espontâneas que ocorrem na superfície do material no eletrólito em estudo.

De uma maneira geral, nos instantes iniciais de ensaio ocorre um leve deslocamento do potencial para valores mais nobres e, em seguida um decréscimo desse potencial, atingindo um valor mais negativo. Nota-se que a liga de titânio na solução de H_2O_2 tanto na concentração de 15%, 22% ou 35%, alcança a estabilidade após cerca de 60 minutos de imersão.

Nos primeiros minutos de imersão, o aumento do potencial em circuito aberto pode estar associado à diminuição da área ativa do eletrodo por crescimento de um filme de óxido na superfície da liga devido às propriedades oxidantes do meio. A presença de filmes compactos e isolantes impede o processo de corrosão do material, pois atuam como barreira, tornando o material passivo no meio em estudo. O resultado é o aumento do potencial do sistema. No caso específico da liga de titânio em H_2O_2 , a diminuição do potencial nos primeiros 60 minutos indica que o filme formado sobre o eletrodo é pouco protetor. A dissolução do óxido ou óxidos formados e de constituintes menos nobres da liga resulta na diminuição do potencial e na estabilização do mesmo em valores mais negativos que o do instante da imersão do eletrodo na solução. O potencial de estabilização corresponde ao potencial em que ocorre o equilíbrio das espécies que intervêm no processo de corrosão.

Os resultados obtidos evidenciam que o valor do potencial em circuito aberto tende para valores mais positivos quanto maior a concentração do eletrólito. Isto pode ser explicado em razão de que soluções mais concentradas de peróxido de hidrogênio produzam espécies mais estáveis sobre

a superfície da liga ou, que tais valores sejam decorrentes da variação da concentração do eletrólito sobre o potencial da liga de titânio no meio eletrolítico.

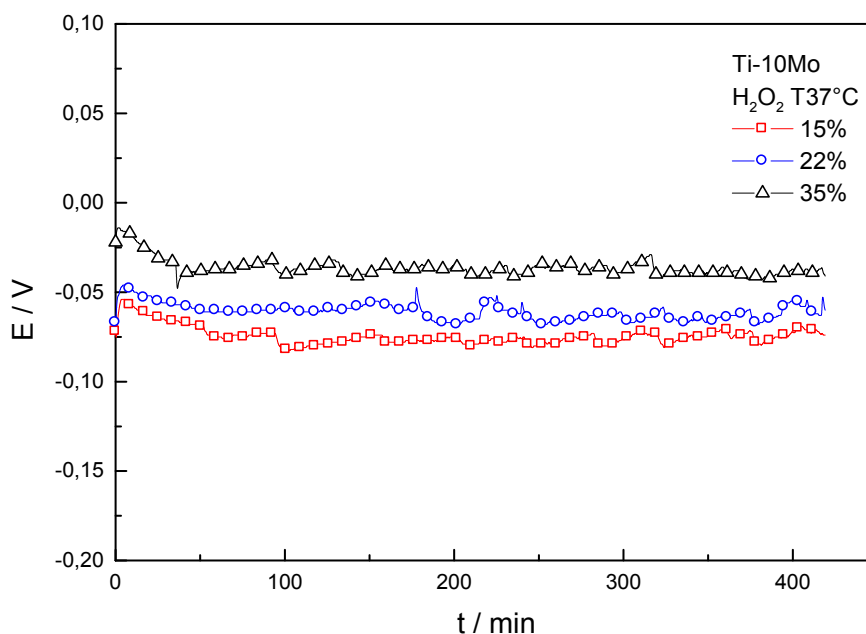


Figura 6. Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo para a liga de titânio

A Figura 7 mostra os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica obtidos em solução de peróxido de hidrogênio 15%, 22% e 35% realizados imediatamente após 7 horas de imersão em circuito aberto. Pode-se observar que a liga de titânio em solução de peróxido 15% apresenta ombro de corrente localizado em aproximadamente +0,64V, seguido de uma diminuição de corrente, revelando uma tendência à passivação do material. Quando o potencial atinge valores maiores que 1,2V a corrente aumenta novamente. Este comportamento é típico de um material pseudopassivo, ou seja, o filme formado é pouco protetor e mesmo antes de ocorrer a passivação ocorre a ruptura do filme. O valor elevado de corrente indica a presença de um filme poroso. O comportamento da liga a 22% é semelhante, sendo que o ombro de corrente de oxidação é deslocado para cerca de +0,74V e a diminuição de corrente observada após o ombro de corrente é menos acentuada. Em 35%, praticamente não se observa ombro de corrente, mas apenas um aumento de corrente que atinge um valor constante em aproximadamente +1,0V. O valor de corrente é bastante elevado, cerca de 1,1 A cm⁻². Este comportamento mostra que no intervalo de concentração de peróxido de hidrogênio estudado a liga não passiva. O deslocamento do potencial correspondente aos máximos de corrente; elevados valores de corrente anódica indicam a participação do eletrólito no processo de oxidação e provavelmente a presença de filmes pouco protetores e porosos.

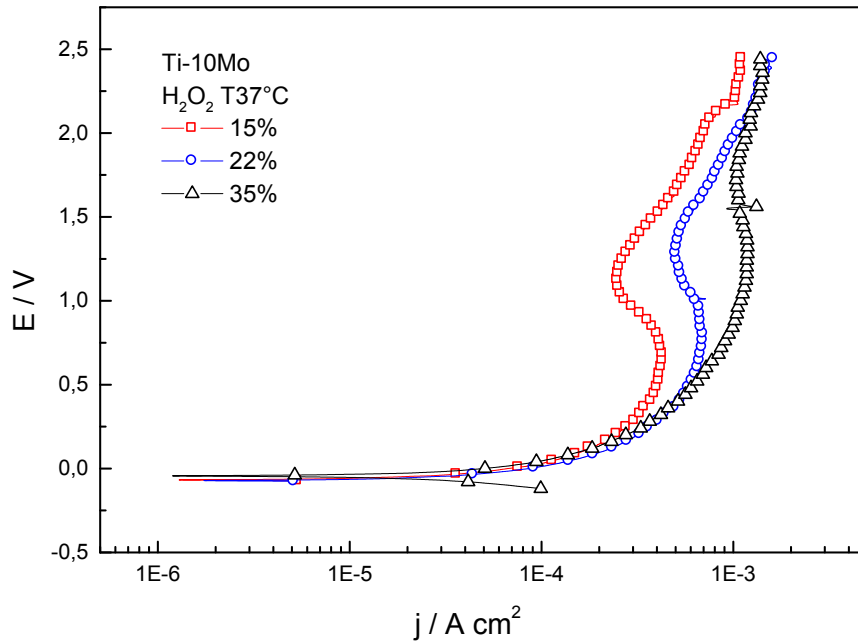


Figura 7. Curvas de polarização anódica para a liga de titânio.

Na Figura 7, as curvas de polarização potenciodinâmicas da liga em solução de peróxido naturalmente aerado foram registradas a 0,020 V/min, iniciando-se a varredura na região catódica, cerca de -0,40V abaixo do potencial de corrosão, nos sentidos potenciais positivos. As curvas mostraram resultados com características gerais semelhantes às curvas de polarização anódicas mostradas anteriormente na Figura 2.

A região catódica exibe uma densidade de corrente onde não se observa corrente limite de redução de oxigênio em nenhuma das concentrações em estudo. Observa-se nitidamente um aumento da corrente catódica com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. A liga de titânio na presença de H₂O₂ 35% mostra maior densidade de corrente catódica, que é consideravelmente alta ($\sim 10^{-3}$ A cm⁻²). Para as soluções de H₂O₂ 15% e 22% a densidade de corrente é menor, cerca 10^{-4} A cm⁻². Esse resultado confirma o que foi mencionado anteriormente onde o comportamento observado pode ser atribuído à redução do eletrólito sobre o eletrodo.

Os potenciais de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização são ligeiramente mais nobres em soluções mais concentradas de H₂O₂, coincidindo com o comportamento observado em circuito aberto.

Na região anódica, o comportamento é análogo ao observado para as curvas anódicas, obtidas a partir do potencial de corrosão. Quando os ensaios são realizados em solução menos concentradas de H_2O_2 é possível observar a formação de óxido pouco protetor.

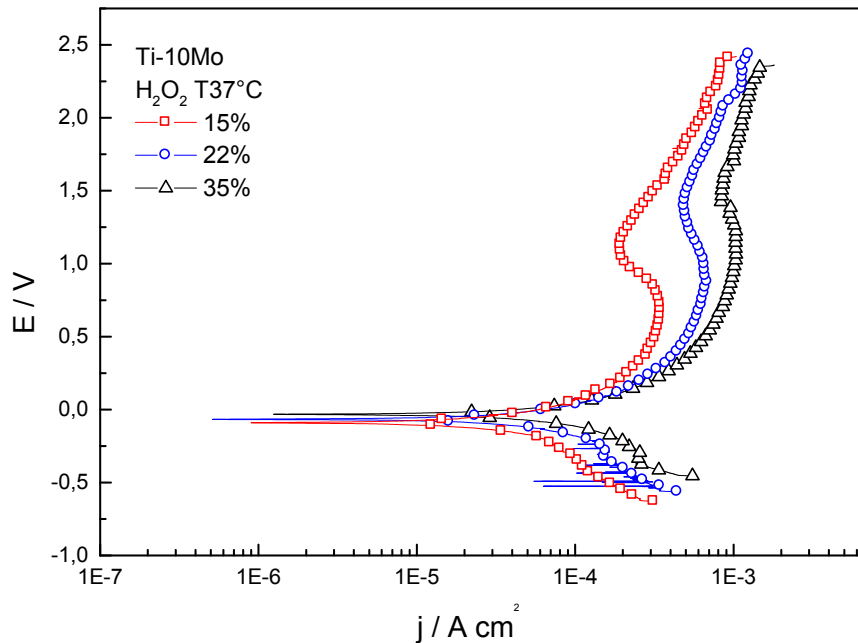


Figura 8. Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga de titânio

Na Figura 9 é apresentada uma curva de polarização do TiCP (grau 1) para efeitos de comparação. Quando se compara o comportamento da liga de titânio e do TiCP em solução de H_2O_2 22% também verifica-se, na região anódica, a presença de máximo de corrente, que pode ser atribuído à formação de um filme de óxido sobre o metal. No entanto a corrente observada é menor, o que mostra alteração nas propriedades do filme de óxido de titânio formado a partir de Ti puro e da liga de titânio. Como o valor de corrente para a liga é maior, isto pode indicar a formação de filme menos protetor do que o formado a partir de Ti puro ou de efeito catalítico do molibdênio na oxidação do peróxido de hidrogênio.

Embora vários estudos tenham avaliado os efeitos dos agentes clareadores sobre as propriedades físico-químicas dos materiais restauradores, poucos investigadores se dedicaram ao estudo da corrosão de ligas de titânio quando expostas a estes produtos.

Resultados semelhantes aos encontrados no presente trabalho foram observados por Assis⁷ que investigou a resistência à corrosão de liga de titânio contendo 13% de neóbio e 13% de zircônio em ambiente contendo peróxido de hidrogênio. Para este autor, a formação de camada passiva porosa sobre a superfície da liga permite concluir que a resistência à corrosão pode ser explicada pelo tipo de camada ou barreira que se forma sobre a superfície da liga.

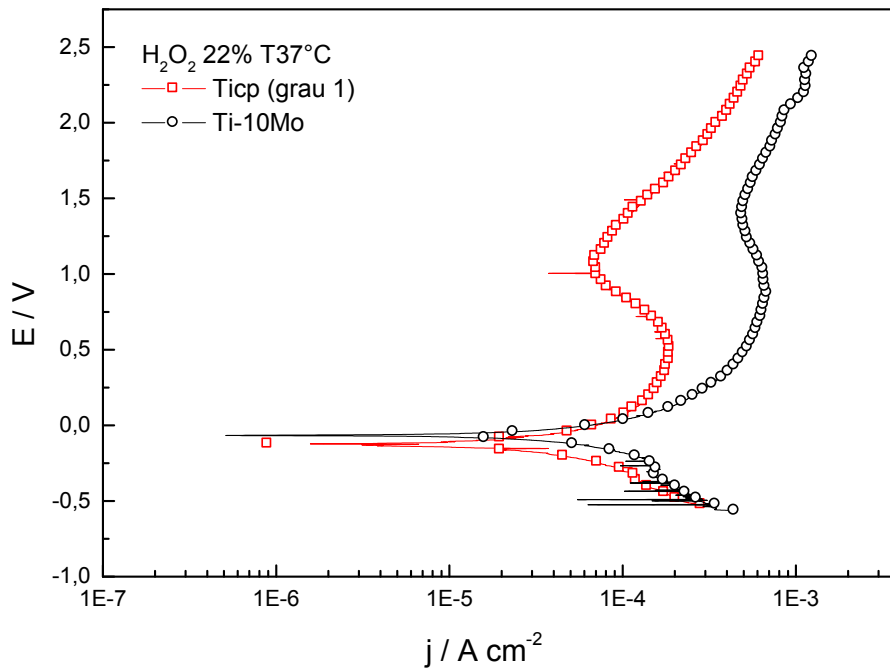


Figura 9. Curvas de polarização potenciodinâmicas para o TiCP (grau 1) e a liga de titânio

Noguchi et al.¹⁹ compararam diferenças na descoloração e dissolução entre liga de titânio comercialmente puro (TiCp) e seis ligas à base de titânio, quando imersas em peróxido de hidrogênio ou solução fluoretada. Seus resultados permitiram concluir que quando o titânio estava associado a 20% de cromo a descoloração e dissolução alcançavam os menores valores.

Wang e Qiao²⁰ avaliaram o efeito do peróxido de hidrogênio 10% e peróxido de carbamida 10% sobre a corrosão da liga de níquel-cromo e observaram menores valores na presença de peróxido de carbamida.

Também Takemoto et al.²¹ estudaram a descoloração de ligas de titânio - (Ti), Ti-Pd (TPD), Ti-Al-V (TAV), Ti-Al-Nb (TNB), Ti-Ni (TNI), Ti-Cu (TCU) e Ti-Cr (TCR). em soluções de peróxido e concluíram que quanto mais espessa a camada de óxido formada maior a descoloração observada na liga.

Conclusão

Conclusão

Com base na metodologia empregada e a partir dos dados e resultados coletados com as experiências realizadas concluiu-se que o comportamento eletroquímico da liga de titânio variou com a concentração da solução de ataque.

Referências

Referências

1. Alves-Rezende MCR, Alves-Claro APR, Codaro EN, Dutra CM. Effect of commercial mouthwashes on the corrosion resistance of Ti-10Mo experimental alloy. *J Mater Sci: in Medicine* 2007 18:149-154.
2. Callister WD. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. São Paulo: Editora LTC, 2002, 260p.
3. Hon YH, Wang JY, Pan YN. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. *Materials Transactions*. 2003 44: 2384-90.
4. Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Asami K, Oda Y. Corrosion mechanism of Ti-Cr alloys in solution containing fluoride. *Dent Mater*. 2009 25:467-72.
5. Tredwin CJ, Naik S, Lewis NJ, Scully C. Hydrogen peroxide tooth-whitening (bleaching) products: review of adverse effects and safety issues. *Br Dent J*. 2006 8: 371-6.
6. Al-Salehi SK, Hatton PV, Johnson A, Cox AG, Mcleod C. The effect of hydrogen peroxide concentration on metal ion release from dental casting alloys. *J Oral Rehabil*. 2008 35 :276–282.
7. Assis, S. L. *Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície*. 2006. 199f. Doutorado (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo.
8. Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications*. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, p. 379, 2003.
9. Lütjering G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ($\alpha+\beta$) titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*. 1998 243: 32-45.
10. Collings EW. The physical metallurgy of titanium alloys, in: H. L. Gegel (Ed.), *ASM Series in Metal Processing*, Edward Arnold Publications, Cleveland, Metals Park, OH, 1984.
11. Lee JW, Lin DJ, Ju CP, Yin HS, Chuang CC, Lin JH. In vitro and in vivo evaluation of a new Ti-15Mo-1Bi alloy. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2009 23, epub ahead of print.
12. Delvat E, Gordin DM, Gloriant T, Duval JL, Nagel MD. Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti-Mo-Ta sintered alloys. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2008 1:345-51.
13. Shen XT, Liu L, Mo KN, Zhang YZ, Liang BG. Study of the correlation between Streptococcus mutans' adhesion and surface corrosion in casting titanium and Ti alloy. **1**: Shanghai Kou Qiang Yi Xue. 2008 17:633-7

14. Kumar S, Narayanan TS. Corrosion behaviour of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. *J Dent.* 2008 36:500-7.
15. Oliveira NT, Guastaldi AC. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2008 5: 399-405.
16. Lee CM, Ju CP, Chern-Lin JH. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation.* 2002 29: 314-322, 2002.
17. Zhang BB, Zheng YF, Liu Y. Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti-Ag alloys in artificial saliva solutions. *Dent Mater.* 2009 25: 672-7.
18. Zhang BB, Zheng YF, Liu Y. Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti-Ag alloys in artificial saliva solutions. *Dent Mater.* 2009 25: 672-7.
19. Noguchi T, Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y. Discoloration and dissolution of titanium and titanium alloys with immersion in peroxide-or-fluoride-containing solutions. *Dent Mater.* 2008 27: 117-23.
20. Wang J, Qiao GY. The effect of hydrogen peroxide on the electrochemical corrosion properties and metal ions release of nickel-chromium dental alloys. *Shanghai Kou Qiang Yi Xue.* 2013;22(2):137-41.
21. Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y. Discoloration of titanium alloy in acidic saline solutions with peroxide. *Dent Mater J.* 2013; 32(1): 19–24