

Tema: Corrosão

EFEITO DO TERCEIRO ELEMENTO DE ADIÇÃO NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE LIGAS EXPERIMENTAIS Ni-Cr-X*

Venilton de Camargo Barbosa¹

José Wilson de Jesus Silva²

Natan Augusto da Silva Fernandes³

Carlos Angelo Nunes⁴

Heloisa Andréa Acciari⁵

Eduardo Norberto Codaro⁶

Resumo

Levando-se em conta o grande número de ligas Ni-Cr existentes nos mercados nacional e internacional bem como a variedade de elementos de adição, neste trabalho foram preparadas diferentes composições experimentais de Ni-Cr-X (X = Ta, Mo, W, Nb e Ti) para avaliar o efeito da adição do terceiro elemento na resistência à corrosão destas ligas em meio de fluoreto. As composições utilizadas foram escolhidas tomando-se como referência a de uma liga Ni-Cr-Mo amplamente comercializada no mercado odontológico. De acordo com os resultados obtidos concluiu-se que as respostas eletroquímicas dividem as cinco composições em dois conjuntos distintos, com respeito ao comportamento corrosivo, sendo as de maior resistência à corrosão aquelas em que X = Ta, W ou Mo, enquanto que, a corrosão localizada foi observada para X = Nb ou Ti.

Palavras-chave: Ligas de Ni-Cr; Fluoreto; Técnicas Eletroquímicas; Corrosão.

EFFECT OF THIRD ELEMENT OF ADDITION IN THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE NI-CR-X EXPERIMENTAL ALLOYS

Abstract

Taking into account the large number of existing alloys in national and international markets as well as the variety of elements of addition, in this work it were prepared different experimental compositions of Ni-Cr-X (X = Ta, Mo, W, Nb and Ti) to evaluate the effect of the addition of third component on the corrosion resistance of these alloys in fluoride medium. The compositions evaluated were used as reference to a Ni-Cr-Mo, widely marketed in the dental market. According to the results obtained it was concluded that the electrochemical responses divide the five compositions in two sets, with respect to corrosion behavior, being the higher corrosion resistance those where X = Ta, W or Mo, while localized corrosion was observed for Ni-Cr-Ti in Ni-Cr-Nb.

Keywords: Ni-Cr alloys; Fluoride; Electrochemical Techniques; Corrosion.

¹ Aluno de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia, Unesp, Guaratinguetá, SP, Brasil.

² Pós-Doutorado, Engenharia Mecânica, Pesquisador, Faculdade de Engenharia, Unesp, Guaratinguetá, SP, Brasil.

³ Aluno de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia, Unesp, Guaratinguetá, SP, Brasil.

⁴ Professor Adjunto, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, Lorena, SP, Brasil.

⁵ Professora Assistente Doutora, Faculdade de Engenharia, Unesp, Guaratinguetá, SP, Brasil.

⁶ Professor Adjunto, Faculdade de Engenharia, Unesp, Guaratinguetá, SP, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As ligas à base de Ni-Cr são comumente utilizadas na confecção de coroas metalocerâmicas e foram introduzidas na odontologia protética como substitutas das ligas de metais nobres (Au, Pt, Pd e Ag) de maior custo. Entretanto, muitas dúvidas ainda permanecem quanto à biocompatibilidade, pela possibilidade de liberação de íons que causam reações adversas à saúde, em decorrência dos processos de corrosão no meio bucal [1].

Elementos como Cr e Mo são adicionados às ligas Ni-Cr principalmente para aumentar a resistência à corrosão, uma vez que a função do Cr é formar uma película de Cr_2O_3 , enquanto o Mo forma polimolibdatos ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) de baixa solubilidade, que inibe a nucleação e crescimento de pites [2].

Estudos de corrosão via análise *ex situ* têm demonstrado que os elementos de adição Mo e W em ligas de Ni-Cr apresentam seus teores enriquecidos nas regiões danificadas pela corrosão por fresta e que, a presença de polimolibdatos impede a propagação das frestas a taxas mais elevadas, conduzindo a uma redistribuição da densidade de corrente dentro da região de corrosão por fresta. [3]

Uma explicação alternativa para a influência do Mo na corrosão localizada é a de que este elemento suprime a dissolução ativa na superfície da liga, enquanto a dissolução congruente dos demais elementos de liga é geralmente observada. Em outras palavras, Mo e W são primariamente retidos na corrosão localizada, ao passo que, Ni e Cr são predominantemente transportados para longe da região ativa. Considerando o argumento de que a propagação das frestas é controlada pela densidade de corrente anódica local, que por sua vez, é regulada pelo acúmulo de filmes de polimolibdato nas regiões ativas, sugere-se então que, enquanto o filme de polimolibdato pode influenciar fortemente a corrosão por fresta, é a redução do O_2 que conduz à repassivação da liga. [3]

Apesar de ser conhecida a função do Cr e a liberação de íons Ni^{2+} por algumas composições em meios cloretados, poucas pesquisas têm sido realizadas para analisar o efeito da adição de um terceiro elemento às ligas Ni-Cr, bem como a influência dos íons fluoreto na resistência à corrosão dessas ligas. Nesse contexto, torna-se importante aprofundar o conhecimento sobre a reatividade das ligas de Ni-Cr em meios aquosos ácidos contendo íons fluoreto, que simulam uma das composições mais agressivas dos cremes, géis e colutórios dentais.

Na cavidade oral, as próteses estão expostas a um meio salino agressivo que varia constantemente de composição, pH e temperatura, devido à ingestão de alimentos. Um fator agravante é que estas estão submetidas a esforços mecânicos favorecendo a fratura das mesmas por corrosão sob fadiga. Nestas condições, deseja-se que um material para uso odontológico apresente propriedades apropriadas para uso clínico. Para próteses metálicas podem ser citadas a resistência à compressão, dureza superficial, resistência à abrasão, baixa contração de fundição, resistência à corrosão, biocompatibilidade e baixo custo; para próteses metalocerâmicas, ponto de fusão mais elevado que a cerâmica e coeficiente de expansão térmica próximo da cerâmica. Impossível encontrar num só metal todas essas propriedades, daí a necessidade de se associar dois ou mais metais para a formação de uma liga dentária que reúna várias dessas características [4,5]. Além disso, a diversidade de ligas de Ni-Cr na Europa e em outros países é muito grande. [6] Considerando o grande número de composições existentes tanto no mercado nacional como internacional, bem como a variedade de elementos de adição, fica difícil avaliar o papel de um terceiro elemento às ligas de Ni-Cr.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Sendo assim, neste trabalho foram preparadas diferentes composições de ligas Ni-Cr-X experimentais (X= Ta, Mo, W, Nb e Ti), com a mesma porcentagem atômica, para avaliar o efeito da adição do terceiro elemento na resistência à corrosão de ligas Ni-Cr. Dois critérios foram adotados para escolha do terceiro elemento: estar presente nas ligas comerciais e não existir relatos de incompatibilidade ou rejeição. Alguns metais, como Mo, Ta e Nb, são reconhecidos como não tóxicos e não alérgicos, por meio de testes de viabilidade celular já reportados para metais puros [7]. As composições utilizadas foram escolhidas tomando-se como referência a de uma liga Ni-Cr-Mo dentária, amplamente comercializada no mercado odontológico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas experimentais foram confeccionadas utilizando-se um forno de fusão a arco-voltaico com atmosfera inerte (Ar), a partir de metais comercialmente puros (cp). A composição em massa de referência foi 65Ni-25Cr-10Mo, a partir da qual, foi calculada a relação atômica elementar comum para as ligas experimentais.

Os corpos-de-prova (c-d-p) obtidos foram usinados e desbastados mecanicamente sob fluxo de água, desengraxados com álcool iso-propílico em banho ultra-sônico, embutidos em resina para a preparação dos eletrodos de trabalho. Subsequentemente, os c-d-p foram lixados mecanicamente com lixas de SiC de granulações que variaram de 220 a 1500 mesh, em seguida, foram lavados com água destilada.

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula convencional termostaticada (37°C) composta de três eletrodos: um referência, de Ag|AgCl|KCl_{sat}. (0,197 V vs. EPH), um cilindro de grafite usado como auxiliar, e o eletrodo de trabalho, confeccionado a partir de cada uma das ligas em estudo. O eletrólito utilizado constituiu-se de uma solução de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7. Foram registradas curvas de potencial em circuito aberto com o tempo (OCP) imediatamente após a imersão e, curvas de polarização cíclica (CP) a uma velocidade de varredura de 0,001 V s⁻¹, até +0,7 V com o objetivo de se obter os limites ativo, passivo e transpassivo da varredura anódica. As medidas de impedância (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto alcançado no estado estacionário, com aplicação de uma perturbação no potencial na forma de uma onda senoidal de 0,01 V de amplitude, dentro da faixa de frequência que variou de 100 kHz a 10 mHz.

Foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302 com o programa GPES (General Purpose Electrochemical System) versão 4.9, para a obtenção de análise dos dados de OCP e CP; e o programa FRA (Frequency Response Analyser, Eco. Chemie B. V., Utrecht, Netherlands) versão 4.9, para a obtenção dos espectros de EIS. Um número mínimo de duas replicatas foi realizado para cada tipo de ensaio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentadas replicatas das curvas de OCP para as diferentes composições de Ni-Cr-X avaliadas em meio de fluoreto. Por meio destes resultados foi possível estabelecer uma comparação relativa do caráter nobre das ligas no meio considerado, de modo similar à construção de uma série galvânica [6]. De acordo com os perfis apresentados verificou-se que as medidas de OCP parecem dividir as cinco composições em dois conjuntos distintos. Nos casos em que X equivale a Ta,

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

W ou Mo, foi observado um comportamento ascendente de OCP com o tempo, provavelmente pela formação de um filme de óxidos, que tende a tornar a superfície menos ativa. Além disso, o aumento lento e progressivo de OCP próximo do estado estacionário pode estar relacionado a um espessamento desta camada passiva. O segundo grupo refere-se, portanto, às duas composições ternárias onde X equivale a Nb ou Ti. Nestes casos, a liga não deve formar filme de passivação (X = Nb) ou, quando forma (X = Ti), este é instável no meio de fluoreto, pelas flutuações no potencial, características de corrosão localizada.

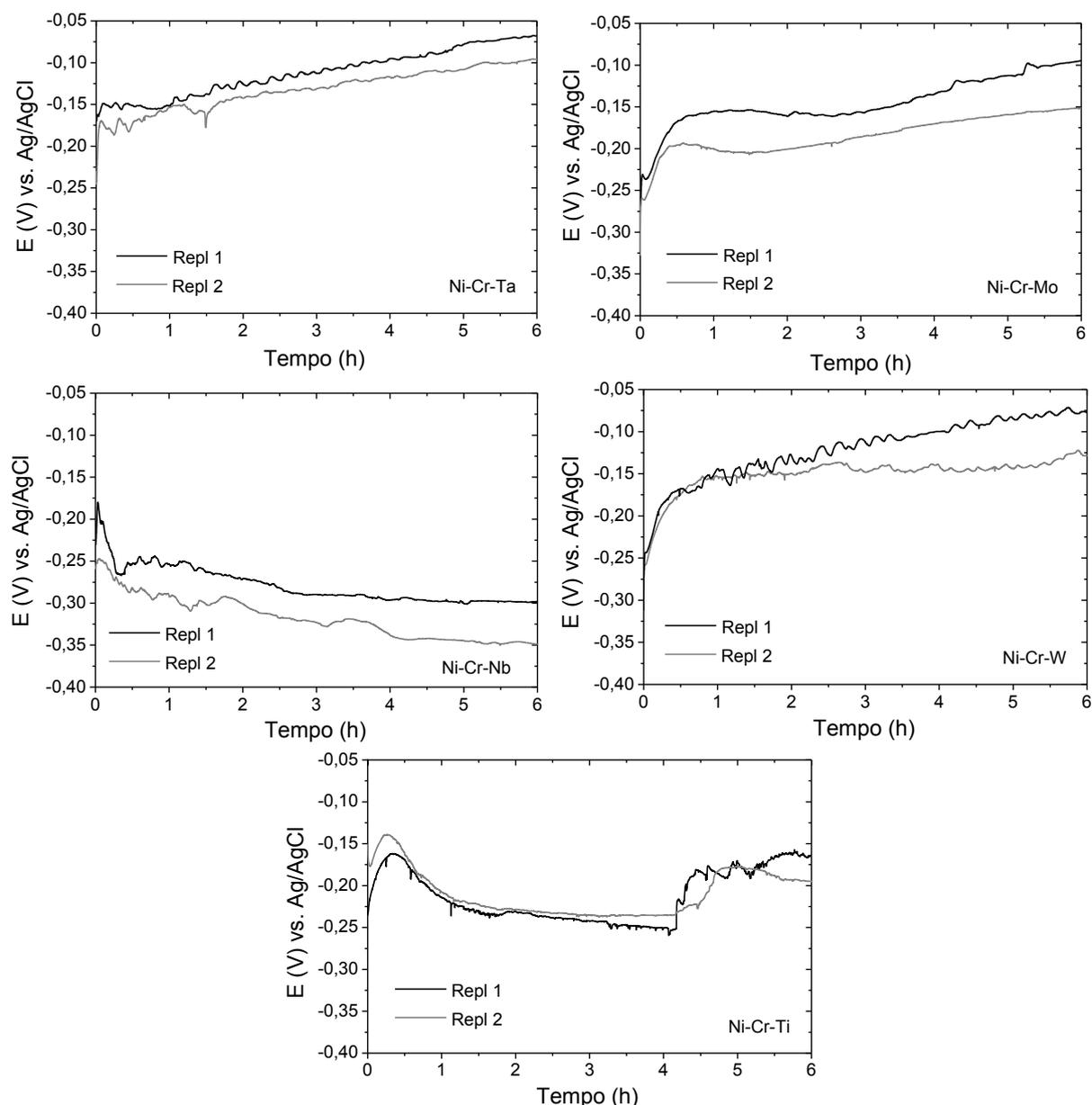


Figura 1. Curvas de OCP das ligas experimentais em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.

As mesmas diferenças observadas nas curvas de OCP, que separam estas ligas em dois conjuntos, também se refletem nas curvas CP, Figura 2. No conjunto de medidas que inclui X = Ta, W ou Mo, extensa faixa passiva (entre 0,3 e 0,4 V) foi registrada na varredura direta com valores de corrente de passivação, I_{pp} , que oscilam entre 1 e 10 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Além disso, o potencial de repassivação, E_{rp} , pôde ser

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

claramente identificado para estas três composições, no ponto de inflexão durante a varredura reversa em direção ao valor original de OCP. Deste modo, é possível estimar a diferença entre E_{rp} e OCP para cada composição estudada, a fim de inferir em qual situação a regeneração do filme passivo é mais favorável. Neste caso, comparando-se as três ligas do primeiro conjunto, verificou-se que esta diferença é maior para Ni-Cr-W (0,46 V), seguindo-se Ni-Cr-Mo (0,45 V) e, por último, Ni-Cr-Ta (0,10 V).

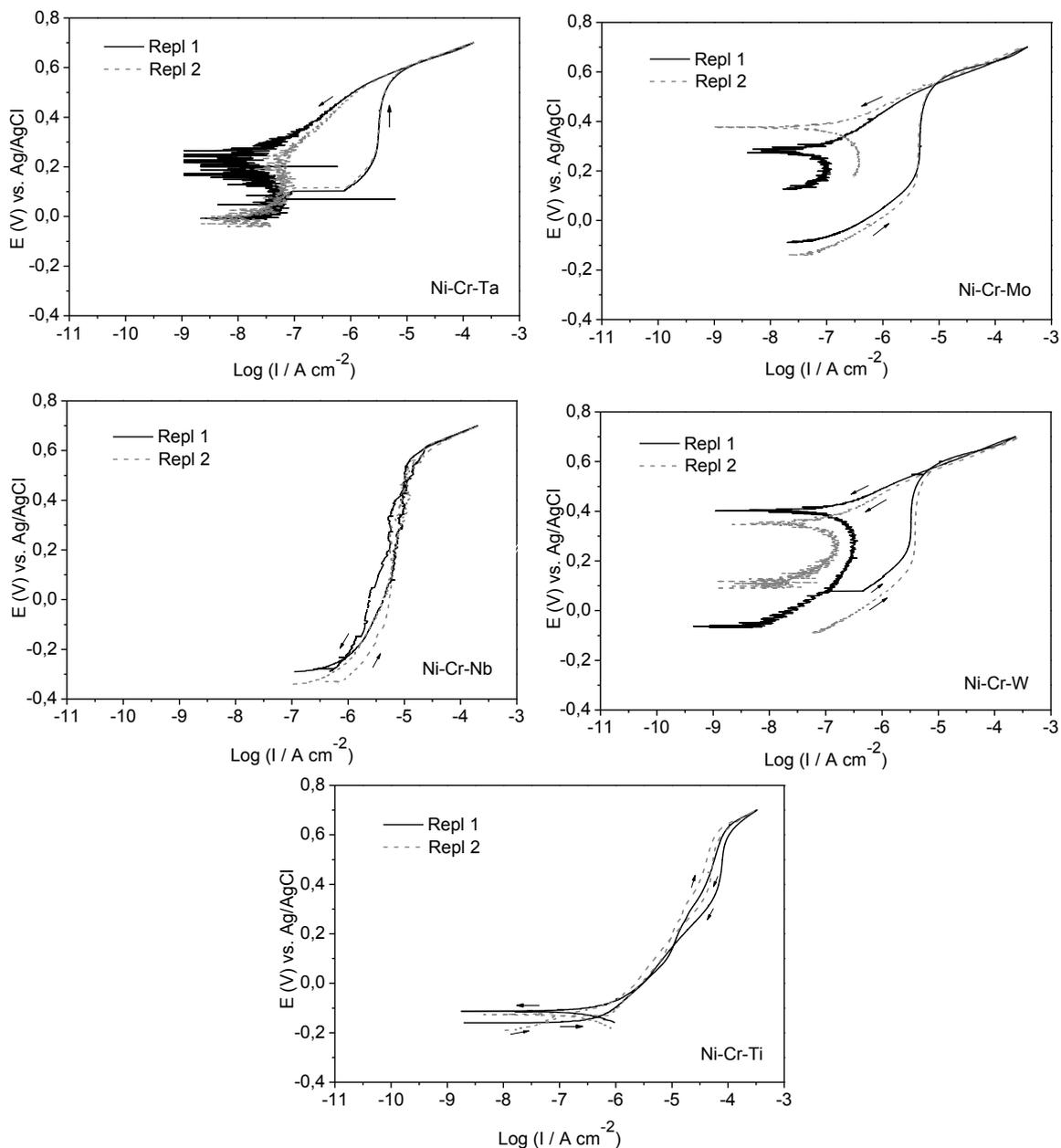


Figura 2. Curvas potenciodinâmicas das ligas experimentais em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.

Por outro lado, para a liga Ni-Cr-Ti um comportamento pseudopassivo foi obtido, com o aumento na densidade de corrente por quase toda a extensão da varredura anódica. Apenas uma estreita faixa passiva foi identificada no intervalo que variou de +0,4 a +0,5 V a uma densidade de corrente de aproximadamente $18 \mu\text{A cm}^{-2}$. Além disso, os valores do potencial de repassivação e de circuito aberto foram muito

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

similares, indicando que não ocorre repassivação nesta condição. Para Ni-Cr-Nb foram observadas oscilações frequentes na resposta de corrente registradas para uma ampla faixa de potencial aplicado durante a varredura anódica, que por sua vez, podem estar associadas a um processo de corrosão localizada.

As diferenças entre os espectros de impedância, Figura 3, confirmam esta análise, uma vez que, o diâmetro do arco capacitivo para Ni-Cr-X diminui na seguinte ordem: X = Ta > Mo > W > Ti > Nb.

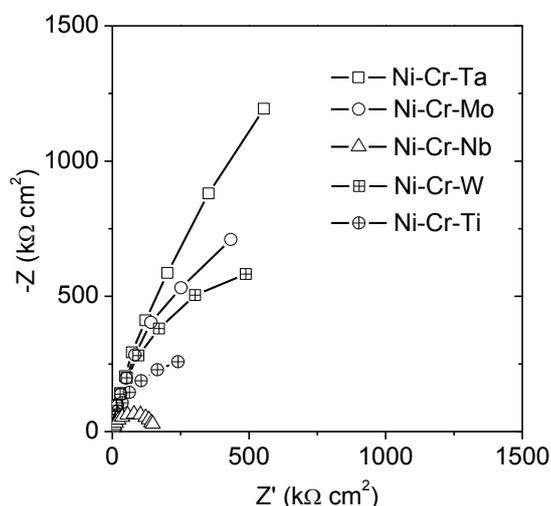


Figura 3. Espectros do plano complexo das ligas experimentais em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.

De acordo com os resultados obtidos, maior resistência à corrosão foi atribuída para a liga Ni-Cr-Mo, o que pode ser explicado pela formação de uma camada passiva mais compacta e uniforme de óxidos de Cr e de Mo. Apesar do Ti cp e das ligas usadas em parafusos (Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V) e em aparelhos ortodônticos (ligas nitinol: Ti- 48 a 60% Ni) apresentarem elevada resistência à corrosão em meios de cloreto, estes são atacados pelos fluoretos, principalmente em meio ácido, causando a dissolução da camada passiva por formação de fluoro e aquo-complexos. Quando o Ti é incorporado à liga Ni-Cr, na composição especificada neste trabalho, os ensaios eletroquímicos evidenciaram um comportamento pseudopassivo que pode ser originado pela ação complexante dos fluoretos [8-15].

Outro fator a ser considerado consiste em descobrir a porcentagem elementar mais apropriada para o aumento da resistência à corrosão de ligas Ni-Cr-Ti. Neste caso, o critério adotado foi confeccionar uma liga que tivesse a mesma relação atômica que aquela de Ni-Cr-Mo comercial, tomada como referência. Entretanto, devido às diferenças entre as massas atômicas do Cr e Ti, é provável que a quantidade de Ti adicionado seja insuficiente para se alcançar um comportamento desejável.

Apesar dos resultados eletroquímicos serem complementares entre si, os mesmos contribuem para uma avaliação incompleta das respostas obtidas, uma vez que, no estudo da corrosão de ligas metálicas, diferenças na composição elementar podem conduzir à obtenção de características estruturais distintas, que influenciam no comportamento eletroquímico. Assim, dentro dos limites deste estudo, os métodos utilizados necessitam ser complementados com informações acerca da microestrutura e composição da camada passiva com técnicas de análise de superfície. Em ligas contendo Ni, Cr, ta e Mo, além de outros elementos, por exemplo, o níquel aparece presente em maior quantidade nas fases nanocristalinas, com menores habilidades para passivação em meio de cloreto, do que em outras

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

fases [16]. Assim, o conhecimento da microestrutura torna possível verificar se a tendência à passivação está restrita a sítios isolados da superfície exposta.

Na caracterização do filme passivo formado sobre ligas de Co-Ni-Cr-Mo, Nagai e colaboradores [1] obtiveram cátions metálicos nos seguintes estados de oxidação: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} e Mo^{6+} , bem como espécies de oxigênio, como O^{2-} , OH^- e H_2O . A fração de Mo^{4+} no filme foi menor que a de Mo^{5+} e Mo^{6+} na liga polida e, aumentou após imersão da mesma em solução de Hanks. Os autores também consideraram que a superfície do filme de óxidos pode consistir de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 , MoO_2 , Mo_2O_5 e MoO_3 . Zhang e colaboradores [17] investigaram as propriedades passivas e transpassivas do filme de óxidos sobre uma liga de Ni-Cr-Mo e observaram que à medida que o potencial é aumentado dentro da região transpassiva ocorre a oxidação do Cr^{3+} dando lugar à formação de uma camada não uniforme sobre a superfície da liga. Como as ligas de metais básicos, usadas como biomateriais, são comumente cobertas com uma fina camada de óxidos metálicos aparentemente estáveis, a corrosão toma lugar devido a variações na morfologia, composição química ou outras propriedades do mesmo, quando em contato com o meio bucal, devido a um processo alternado de dissolução parcial e precipitação.

4 CONCLUSÃO

As ligas Ni-Cr-X (X = Ta, Mo ou W) mostraram maior resistência à corrosão (em particular a primeira) quando comparadas com Ni-Cr-X (X = Ti ou Nb) no meio fluoretado. As diferenças podem estar associadas à habilidade que cada composição apresenta para a formação e estabilidade dos filmes (provavelmente mistura de óxidos) em contato com o meio de fluoreto.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e PROPe/UNESP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Nagai A, Tsutsumi Y, Suzuki Y, Katayama K, Hanawa T, Yamashita K. Characterization of air-formed surface oxide film on a Co-Ni-Cr-Mo alloy (MP35N) and its change in Hanks' solution. *Applied Surface Science*. 2012;258:5490-98.
- 2 Bauer J, Costa JF, Carvalho CN, Grande RHM, Loguercio AD, Reis A. Characterization of two Ni-Cr dental alloys and the influence of casting mode on mechanical properties. *Journal of Prosthodontic Research*. 2012;56:264-271.
- 3 Jakupi P, Noel JJ, Shoesmith DM. The evolution of crevice corrosion damage on the Ni-Cr-Mo-W alloy-22 determined by confocal laser scanning microscopy. *Corrosion Science*. 2012;54:260-269.
- 4 Anusavice KJ. *Materiais Dentários*. 10^o ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A.; 1998.
- 5 Galan Júnior J. *Materiais Dentários*. São Paulo: Livraria Santos Editora Ltda.; 1999.
- 6 Reclaru L, Unger RE, Kirkpatrick CJ, Susz C, Eschler P-Y, Zuercher MH, *et al.* Ni-Cr based dental alloys; Ni release, corrosion and biological evaluation. *Materials Science and Engineering C*. 2012;32:1452-60.
- 7 Ninomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2003;4:445-454.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

- 8 Wylie CM, Shelton RM, Fleming GJP, Davenport AJ. Corrosion of nickel-based dental casting alloys. *Dental Materials*. 2007;23(6):655-776.
- 9 Manaranche C, Hornberger H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dental Materials*. 2007;23(11):1428-37.
- 10 Raman V, Nagarajan S, Rajendran N. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed over Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy. *Electrochemistry Communications*. 2006;8:1309-14.
- 11 Alves VA, Reis RQ, Santos ICB, Souza DG, Gonçalves T, Pereira-da-Silva MA, Rossi A, Silva LA. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37°C. *Corrosion Science*. 2009;51:2473-82.
- 12 Bai Y, Li SJ, Prima F, Hao YL, Yang R. Electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in a simulated physiological environment. *Applied Surface Science*. 2012;258:4035-40.
- 13 Reclaru L, Meyer JM. Study of Corrosion Between a Titanium Implant and Dental Alloys. *J. Dent*. 1994;22(3):159-163.
- 14 Al-Mayouf AM, Al-Swayih AA, Al-Mobarak NA, Al-Jabab AS. Corrosion Behavior of a New Titanium Alloy for Dental Implant Applications in Fluoride Media. *Mat. Chem. and Phys*. 2004;86:320-325.
- 15 Rezende MCRA, Alves APR, Codaro EN, Dutra CAM. Effect of Commercial Mouthwashes on the Corrosion Resistance of Ti-10Mo Experimental Alloy. *J. Mater. Sci.: Mater. in Med*. 2007;18:149-153.
- 16 Katagiri H, Meguro S, Yamasaki M, Habazaki H, Sato T, Kawashima A, Asami K, Hashimoto K. *Corrosion Science*. 2001;43:183-191.
- 17 Zhang X, Zagidulin D, Shoesmith DW. Characterization of film properties on the Ni-Cr-Mo Alloy C-2000. *Electrochimica Acta*. 2013;89:814-822.

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*