

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS EXPERIMENTAIS Ni-Cr-Mo E Ni-Cr-Ti¹

*José Wilson de Jesus Silva²
Venilton de Camargo Barbosa³
Wilson Kioshi Araki Júnior³
Heloisa Andréa Acciari⁴
Eduardo Norberto Codaro⁵*

Resumo

Levando-se em conta o grande número de ligas Ni-Cr existentes no mercado brasileiro e a variedade de elementos de adição, neste trabalho foram preparadas duas composições experimentais Ni-Cr-Mo e Ni-Cr-Ti, para avaliar tanto o efeito da adição do Ti como do Mo, na resistência à corrosão de ligas Ni-Cr 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 eletroquímicos verificou-se que a liga Ni-Cr-Mo mostrou maior resistência à corrosão quando comparada com a de Ni-Cr-Ti. Esta diferença pode estar associada à formação e estabilidade de um filme de óxidos de Cr e de Mo que protege a superfície metálica do ataque pelos íons fluoreto.

Palavras-chave: Ni-Cr-Mo; Ni-Cr-Ti; Fluoreto; Corrosão.

CORROSION RESISTANCE OF Ni-Cr-Mo AND Ni-Cr-Ti EXPERIMENTAL ALLOYS

Abstract

Taking into account the large number of existing Ni-Cr alloys in Brazilian market and variety of added elements, in this study it was prepared two experimental compositions of Ni-Cr-Mo and Ni-Cr-Ti, both to assess the effect of adding Mo and Ti in corrosion resistance of Ni-Cr alloys in fluoride medium. Compositions used were chosen taking as reference a Ni-Cr-Mo alloy widely commercialized in dentistry market. According to electrochemical results it was found that the Ni-Cr-Mo alloy showed a higher corrosion resistance when compared to the Ni-Cr-Ti. This difference may be related to formation and stability of an oxide film containing Cr and Mo which protects the metal surface from attack by fluoride ions.

Key words: Ni-Cr-Mo; Ni-Cr-Ti; Fluoride; Corrosion.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro civil. Pós-Doutorado, Engenharia Mecânica, Faculdade de Eng. de Guaratinguetá, UNESP, SP, Brasil.

³ Aluno, Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Eng. de Guaratinguetá, UNESP, SP, Brasil.

⁴ Química. Dra. Professora Assistente Doutora, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, SP, Brasil.

⁵ Químico. Dr. Professor Adjunto, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, 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. Uma possível alternativa para melhorar a resistência à corrosão destas ligas consiste na adição de Ti, um elemento conhecido por sua elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade.⁽²⁾

Apesar de ser conhecida a função do Cr e a liberação de íons Ni 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 com a influência dos íons fluoreto na resistência à corrosão dessas ligas.

Assim como a liberação de Ni^{2+} provoca reações alérgicas, elementos de liga menos nobres também podem ser dissolvidos e causar doenças decorrentes de um processo acumulativo que só se manifestará depois de muitos anos de uso da prótese. 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 as próteses são 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.^(3,4)

A diversidade de ligas de Ni-Cr na Europa e em outros países é muito grande.⁽⁵⁾ 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. Sendo assim, neste trabalho foram preparadas duas composições experimentais Ni-Cr-Mo e Ni-Cr-Ti, com a mesma porcentagem atômica, para avaliar tanto o efeito da adição do Ti como do Mo, na resistência à corrosão de ligas Ni-Cr. As composições utilizadas foram escolhidas tomando-se como referência a de uma liga Ni-Cr-Mo dentária amplamente comercializada no mercado odontológico.

2 MATERIAL 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). Dois critérios foram adotados para escolha do terceiro elemento (Ti ou Mo): estar presente nas ligas comerciais e não existir relatos de incompatibilidade ou rejeição. 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 1.500 mesh, em seguida, foram lavados com água destilada.

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula convencional termostatizada (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 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

Na Figura 1 o potencial de circuito aberto permite estabelecer uma comparação relativa do caráter nobre das ligas no meio considerado, similar a uma série galvânica. Este potencial é irreversível pela própria natureza da interface metal-solução, que em um processo de corrosão, varia com o tempo.⁽⁵⁾

De acordo com esta figura, observa-se que apesar dos comportamentos serem distintos ao longo de toda a extensão destes registros, o aumento progressivo de OCP nos estágios iniciais da imersão foi comum para as duas condições analisadas, incluindo a faixa de potencial em que este aumento aparece. Por esta razão, deduz-se que ocorre a formação imediata de um filme passivo, provavelmente de Cr₂O₃, pelo fato do Cr ser um elemento comum às duas ligas. Entretanto, com a diminuição subsequente no potencial supõe-se este filme seja instável na presença dos íons fluoreto.

Após 6 h de imersão, verifica-se que para a liga Ni-Cr-Mo o valor de OCP sofre um ligeiro aumento que pode estar relacionado a um espessamento da camada passiva,

enquanto que para Ni-Cr-Ti OCP tornou-se cada vez menor, apresentando inclusive flutuações características de corrosão localizada, assim como registrado no trabalho de Wylie et al.⁶⁾ Além disso, o valor de OCP alcançado no estado estacionário para Ni-Cr-Ti foi significativamente menor, quando comparado ao da liga Ni-Cr-Mo. Como geralmente um valor elevado de potencial pode indicar uma elevada resistência à corrosão,⁽⁷⁾ conclui-se que o melhor desempenho seja atribuído à liga formada pela adição de Mo.

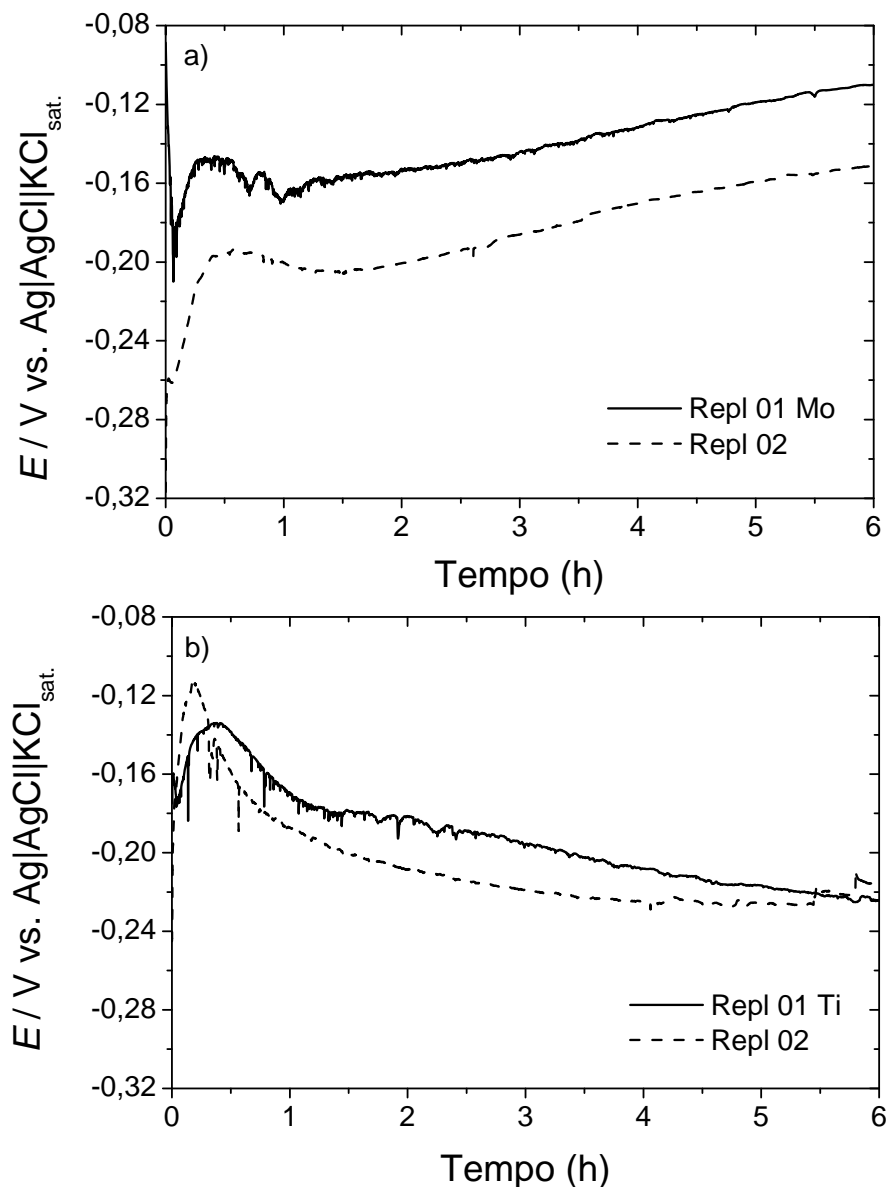


Figura 1. Curvas de OCP das ligas experimentais em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7: a) Ni-Cr-Mo e b) Ni-Cr-Ti.

As curvas potenciodinâmicas para as ligas estudadas estão apresentadas na Figura 2. De acordo com os perfis obtidos, observa-se uma extensa faixa de passiva para Ni-Cr-Mo, que se inicia em torno de + 0,2 V e termina em aproximadamente + 0,5 V com o início da região transpassiva. A densidade de corrente de passivação registrada foi próxima de $3,0 \mu\text{A cm}^{-2}$. Por outro lado, para a liga Ni-Cr-Ti um comportamento típico de pseudo-passivação foi obtido, com o aumento da

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 $18 \mu\text{A cm}^{-2}$. Outra diferença marcante pode ser observada na varredura reversa em direção ao valor inicial de OCP. Nesta região da curva potenciodinâmica identifica-se um ponto de inflexão somente nas replicatas correspondentes a Ni-Cr-Mo e que corresponde ao potencial de repassivação. Por outro lado, nas curvas registradas para Ni-Cr-Ti os valores do potencial de repassivação e de circuito aberto foram muito similares, indicando que não ocorre repassivação nesta condição.

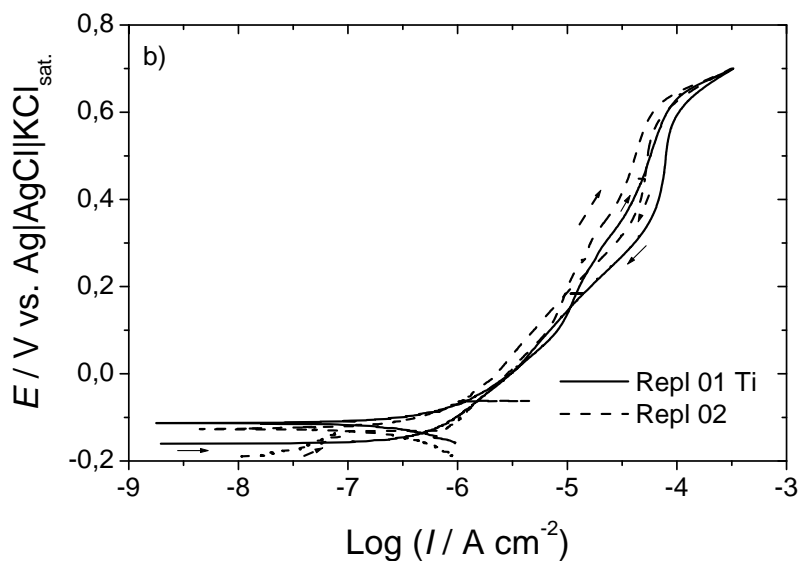


Figura 2. Curvas potenciodinâmicas das ligas experimentais em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7: a) Ni-Cr-Mo e b) Ni-Cr-Ti.

As diferenças entre os espectros de impedância (Figura 3), confirma esta análise, uma vez que o diâmetro do arco capacitivo no formato do plano complexo (Figura 3a), correspondente a Ni-Cr-Ti, foi significativamente menor, quando comparado àquele obtido para Ni-Cr-Mo. O máximo mais largo na variação do

ângulo de fase com a frequência para Ni-Cr-Mo (Figura 3b), está associado com a maior uniformidade do filme em termos de compactidade. Na literatura, este comportamento também é explicado pela interação de ao menos duas constantes de tempo. Ainda, o espessamento de um filme passivo também pode ser evidenciado pelo aparecimento de uma segunda componente no espectro de EIS.⁽⁸⁻¹⁰⁾

Os módulos de EIS apresentaram valores significativamente menores para Ni-Cr-Ti comparados àqueles obtidos para Ni-Cr-Mo, indicando maior resistência à corrosão para a liga contendo Mo. Além disso, dispersões observadas na região de frequências intermediárias foram registradas somente nesta condição experimental, resultando numa diminuição da inclinação do gráfico e afastando-se deste modo de um comportamento idealmente capacitivo. De acordo com esta análise, conclui-se que as diferenças na estimativa da resistência à corrosão das ligas estudadas determinam melhor desempenho para Ni-Cr-Mo, comparado com Ni-Cr-Ti.

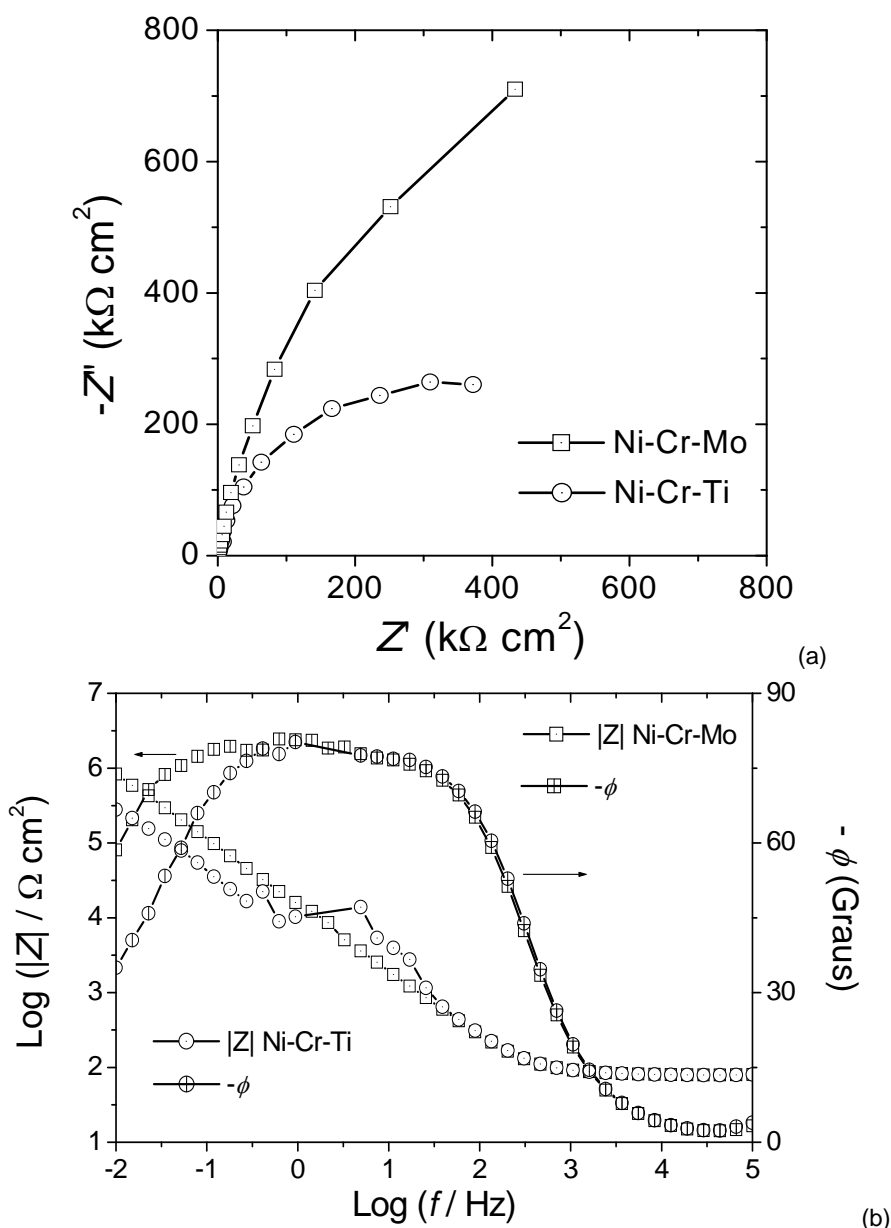


Figura 3. Espectros de EIS das ligas experimentais Ni-Cr-Mo e Ni-Cr-Ti em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7: (a) formato do plano complexo; (b) formato de Bode.

4 DISCUSSÃO

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.⁽⁸⁻¹³⁾

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, contribuem para uma avaliação incompleta das respostas obtidas, uma vez que, no estudo da corrosão de ligas metálicas, diferenças na composição elementar contribuem para a 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.

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⁽¹⁴⁾ 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 estável, 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.

5 CONCLUSÃO

A liga Ni-Cr-Mo mostrou maior resistência à corrosão quando comparada com a Ni-Cr-Ti no meio fluoretado. Os resultados eletroquímicos evidenciaram que esta diferença pode estar associada à formação de um filme de óxidos de Cr e de Mo mais compacto que protege a superfície metálica do ataque dos íons fluoreto.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e PROPe/UNESP pelo auxílio financeiro. Também ao Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes (EEL/USP) pelo fornecimento das ligas.

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*, v. 258, p. 5490-5498, 2012.
- 2 BAUER, J.; COSTA, J. F.; CARVALHO, C. N.; GRANDE, R. H. M.; LOGUERCIO, A. D.; REIS, A. Characterization of two Ni-Cr dental alloys and the influence of casting mode on mechanical properties. *Journal of Prosthodontic Research*, v. 56, p. 264-271, 2012.
- 3 ANUSAVICE, K.J.; *Materiais Dentários*, 10^o ed., Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, (1998).
- 4 GALAN JÚNIOR, J.; *Materiais Dentários*, 1^o ed., Livraria Santos Editora Ltda., São Paulo, (1999).
- 5 RECLARU, L.; UNGER, R. E.; KIRKPATRICK, C. J.; SUSZ, C.; ESCHLER, P. -Y.; ZUERCHER, M. -H.; ANTONIAC, I.; LUTHY, H. Ni-Cr based dental alloys; Ni release, corrosion and biological evaluation. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, p. 1452-1460, 2012.
- 6 WYLIE, C.M.; SHELTON, R.M.; FLEMING, G.J.P.; DAVENPORT, A.J. Corrosion of nickel-based dental casting alloys. *Dental Materials*, v. 23, n. 6, p. 655-776, June 2007.
- 7 MANARANCHE, C.; HORNBERGER, H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dental Materials*, v. 23, n. 11, p. 1428-1437, Nov. 2007.
- 8 RAMAN, V.; NAGARAJAN, S.; RAJENDRAN, N. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed over Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy. *Electrochemistry Communications*, v.8, p. 1309-1314, 2006.
- 9 ALVES, V. A.; REIS, R. Q.; SANTOS, I. C. B.; SOUZA, D. G.; GONÇALVES, T.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; ROSSI, A.; DA SILVA, L. A. 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*, v.51, p. 2473-2482, 2009.
- 10 BAI, Y.; LI, S. J.; PRIMA, F.; HAO, Y. L.; YANG, R. Electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in a simulated physiological environment. *Applied Surface Science*, v.258, p. 4035-4040, 2012.
- 11 RECLARU, L.; MEYER, J.M.; Study of Corrosion Between a Titanium Implant and Dental Alloys. *J. Dent.*, v. 22 (3), p. 159-163, 1994.
- 12 AL-MAYOUF, A.M.; AL-SWAYIH, AA.; AL-MOBARAK, N,A.; AL-JABAB, A.S.; Corrosion Behavior of a New Titanium Alloy for Dental Implant Applications in Fluoride Media. *Mat. Chem. and Phys.*, v. 86, p. 320-325, 2004.
- 13 ALVES REZENDE, M.C.R.; ALVES, A.P.R.; CODARO, E.N.; DUTRA, C.A.M.; Effect of Commercial Mouthwashes on the Corrosion Resistance of Ti-10Mo Experimental Alloy. *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, v. 18, p. 149-153, 2007.
- 14 ZHANG, X.; ZAGIDULIN, D.; SHOESMITH, D. W. Characterization of film properties on the Ni-Cr-Mo Alloy C-2000. *Electrochimica Acta*, v. 89, p. 814-822, 2013.