

# ESTUDO DA CORROSÃO DE LIGAS DENTÁRIAS Ni-Cr EM MEIOS FLUORETADOS<sup>1</sup>

Eduardo Norberto Codaro<sup>2</sup>  
José Wilson de Jesus Silva<sup>3</sup>  
Heloisa Andréa Acciani<sup>4</sup>  
Roberto Zenhei Nakazato<sup>4</sup>

## Resumo

Ligas à base de níquel foram introduzidas na Odontologia como possível substituinte das ligas nobres de ouro para aplicação como próteses fixas ou removíveis. Na cavidade oral essas estruturas estão expostas a um meio quimicamente adverso, considerando a elevada concentração de íons cloreto na saliva natural, bem como as constantes variações no pH e na temperatura, devido à ingestão dos alimentos, além da ação bacteriana. Soluções contendo íons fluoreto também são frequentemente utilizadas em agentes profiláticos nos tratamentos dentários para prevenir a formação de placas dentárias. Neste sentido, considerou-se importante investigar a resistência à corrosão de ligas dentárias Ni-Cr em meio ácido fluoretado, que simula a agressividade de alguns colutórios e cremes dentários. Para tanto, foram realizados ensaios eletroquímicos de corrosão, em uma solução tampão HF/NaF, de três ligas utilizadas no mercado odontológico, que se diferem fundamentalmente nos teores de Ni, Cr e Mo. Foram aplicadas técnicas eletroquímicas tradicionalmente utilizadas nas pesquisas de corrosão, como a polarização potenciodinâmica (PDS) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Verificou-se pelos resultados obtidos que o melhor desempenho, com respeito à resistência à corrosão no meio de fluoreto, foi atribuído à liga com maior teor de Cr, ou seja, à composição que possui a menor relação Ni/Cr.

**Palavras-chave:** Corrosão; Ligas Ni-Cr; Meio fluoretado; Eletroquímica.

## CORROSION STUDIES OF Ni-Cr DENTAL ALLOYS IN FLUORIDE MEDIUM

### Abstract

Nickel-based alloys have been introduced in dentistry as a possible substituent of noble gold alloys for application as fixed or removable prostheses. In oral cavity these structures are exposed to a chemically adverse environment, considering high concentration of chloride ions in natural saliva, as well as constant variations in pH and temperature, due to food entrance, besides bacterial action. Moreover, solutions containing fluoride ions are also commonly used in prophylactic agents in dental treatments to prevent dental plaque formation. Thus, it was considered important to investigate the corrosion resistance of Ni-Cr-Mo dental alloys in buffered fluoride medium, which simulates aggressiveness of mouthwashes and dental creams. This being so, electrochemical corrosion tests were carried out in a buffer HF/NaF solution of three commercially evaluated alloys which are different in relation to changes in Ni, Cr and Mo content. It was applied electrochemical techniques traditionally used in corrosion research, such as potentiodynamic polarization (PDS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). According to the obtained results, it was observed the best performance, with regard to corrosion resistance in the chloride medium, to the alloy with higher Cr content, that is, to the composition with the lowest Ni/Cr ratio.

**Key words:** Corrosion; Ni-Cr Alloys; Fluoride solution; Electrochemistry.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Químico, Dr. Ciências Químicas, Prof. Adjunto. Faculdade de Eng. de Guaratinguetá, Unesp, Brasil.

<sup>3</sup> Eng. Civil, Dr. Eng. Mecânica, Prof. Assistente. Faculdade de Eng. de Guaratinguetá, Unesp, Brasil.

<sup>4</sup> Química, Dr. Química, Prof. Assistente. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Unesp, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A perda da estrutura dentária é uma preocupação antiga na Odontologia devido aos malefícios de ordem estética e funcional que comprometem a saúde e a qualidade de vida dos pacientes. Muitos investigadores têm contribuído para o desenvolvimento de novos materiais que possam restituir as características e funções naturais dos dentes. As ligas de metais básicos, como as de Ni-Cr, surgiram no mercado odontológico como um resultado prático desse estudo e têm sido amplamente utilizadas na confecção de próteses fixas e removíveis, devido às suas propriedades físicas e mecânicas desejáveis, e também, por serem de fácil processamento e de baixo custo.<sup>(1)</sup> Entretanto, estas ligas sofrem oxidação no meio bucal, conduzindo à liberação de íons metálicos no organismo, com efeitos prejudiciais à saúde.<sup>(1,2)</sup> Esta é uma das razões, pela qual, novas formulações de ligas Ni-Cr têm sido avaliadas.

Pesquisadores da área de corrosão têm concluído que a quantidade de Ni liberado seja atribuída a uma combinação de vários elementos de adição e não apenas a um único componente de liga, embora a adição de Cr apareça como sendo o fator principal na redução da quantidade de Ni liberado para a solução. A porcentagem de Mo também tem um papel importante na inibição da corrosão. Estudo prévio tem mostrado evidências de maior suscetibilidade à corrosão por pites em torno da estrutura dendrítica, somente em composições livres de Mo ou com baixos teores deste elemento.<sup>(3)</sup> Este aumento na resistência à corrosão é conferido à formação de uma camada passiva, constituída por uma mistura de óxidos, que atua como uma barreira protetora contra a corrosão no meio bucal.<sup>(4)</sup>

Entre os trabalhos mais recentes, na investigação do comportamento eletroquímico destas ligas, é muito comum observar a escolha de diferentes autores pelo uso de salivas artificiais como meios corrosivos, ou de soluções com concentrações de íons cloreto similares àquela encontrada na composição química da saliva natural.<sup>(4-8)</sup> Por outro lado, soluções profiláticas contendo íons fluoreto, bastante utilizadas para prevenir a formação de placas bacterianas e evitar o desenvolvimento de cáries, também constituem agentes reativos que podem causar danos às restaurações metálicas.<sup>(9)</sup> Entretanto, são raras as investigações que envolvem a influência da presença de íons fluoreto na corrosão de ligas dentárias. Aqueles que descrevem este efeito utilizam ligas de titânio como objeto destes estudos.<sup>(10-12)</sup>

Neste trabalho foi avaliado o comportamento eletroquímico de três marcas comerciais de ligas Ni-Cr-Mo, que se distinguem fundamentalmente nos teores dos seus elementos constituintes, em um meio ácido de NaF 0,08 mol/L, que simula uma das condições mais agressivas dos cremes e colutórios (enxaguatórios) dentários, por conter a concentração máxima de íons fluoreto permitida nestes produtos, conforme prescrito na Portaria n. 21, de 25 de outubro de 1989, da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. A falta de precedente na literatura e a grande variedade de composições de ligas Ni-Cr-Mo existentes no mercado odontológico foram levadas em conta na proposição deste estudo.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Três marcas comerciais de ligas metálicas dentárias de Ni-Cr-Mo foram avaliadas neste trabalho, denominadas: Superbond (American Dent-All, EUA), Nichrom (Cromox Produtos de Prótese Dentária Ltda., Brasil) e Wiron 99 (Bego, Alemanha), cuja composição nominal é apresentada na Tabela 1. Para a análise metalográfica,

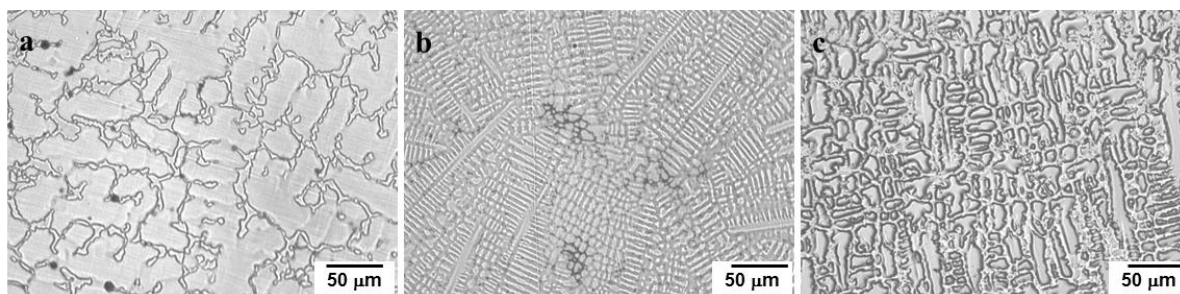
as amostras foram lixadas e polidas mecanicamente, utilizando-se lixas de SiC com granulações que variaram de 220 *mesh* a 1.500 *mesh*, e pano auto-adesivo para polimento, embebido em pasta de diamante (tamanho de partículas de 1  $\mu\text{m}$ ). Subsequentemente, foi realizado um ataque eletrolítico em solução de HCl 20% m/m utilizando-se uma fonte de corrente contínua HP, modelo E 3610A, com aplicação de 2,0 V por 3 s, para revelação das fases microestruturais. As imagens das superfícies sob análise foram obtidas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (SEM). As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula convencional termostatizada ( $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) com três eletrodos: uma referência, de calomelano saturado (SCE), um cilindro de grafite usado como auxiliar, e o eletrodo de trabalho, confeccionado a partir de cada uma das ligas em estudo, na condição como recebidas. 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 (varredura potenciodinâmica direta – PDS) a uma velocidade de varredura de 20 mV/min. As medidas de impedância (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto alcançado no estado estacionário (após 5 h de imersão), com aplicação de uma perturbação no potencial na forma de uma onda senoidal de 10 mV de amplitude, dentro da faixa de frequência que variou de 100 kHz a 10 mHz. As medidas eletroquímicas de OCP e PDS foram realizadas utilizando-se um potenciostato EG&G PAR 283 e, as medidas de EIS, um potenciostato/galvanostato Autolab (Eco Chemie, Netherlands).

**Tabela 1.** Composição química nominal (% massa) de três diferentes ligas Ni-Cr-Mo utilizadas no mercado odontológico

Ligas	Ni	Cr	Mo	Be	Si	Al	Co
Nichrom	62,0	32,7	1,00	-	-	-	3,00
Superbond	61,0	25,0	10,5	-	1,50	-	-
Wiron 99	65,0	22,5	9,50	-	-	1,80	-

### 3 RESULTADOS

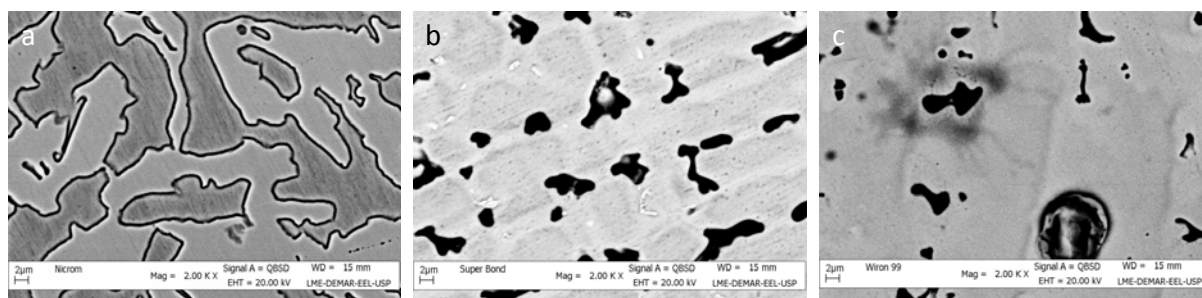
Pelas análises realizadas utilizando-se microscopia óptica das superfícies após ataque eletrolítico (Figura 1) foram observadas nas três ligas matrizes de solução sólida num arranjo dendrítico típico, que se diferenciam no grau de refinamento e na porosidade.



**Figura 1.** Imagens obtidas por microscopia óptica das ligas Ni-Cr-Mo após ataque eletrolítico: (a) Nichrom; (b) Superbond; e (c) Wiron 99.

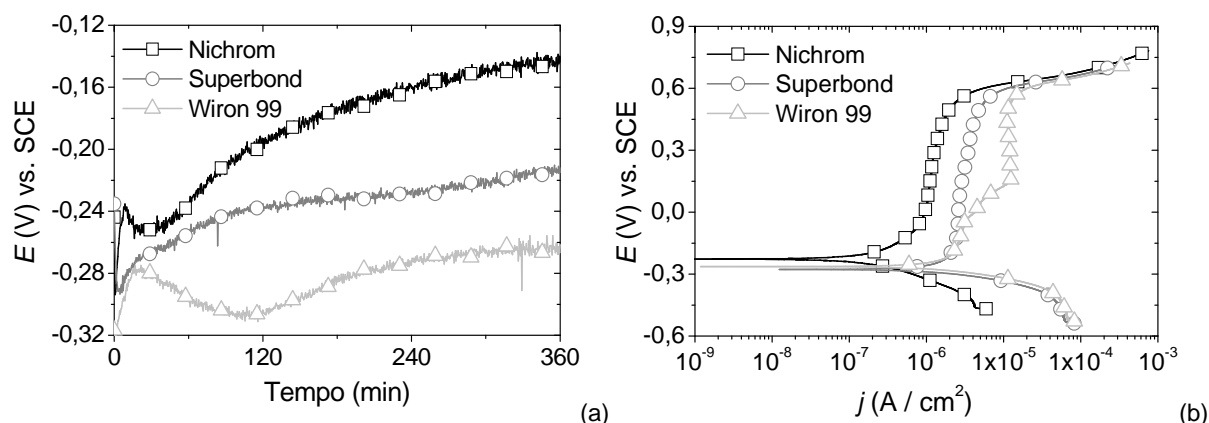
Na Figura 2 estão ilustradas as imagens obtidas por SEM das ligas Ni-Cr-Mo estudadas. Podem ser observadas microestruturas bifásicas (Figuras 2a e 2b), e uma matriz de solução sólida (Figura 2c). As superfícies das ligas Superbond e

Wiron 99 exibiram ainda, uma estrutura ondulada entre a matriz e as partículas dispersas (Figuras 2b e 2c). A presença de precipitados nas regiões interdendríticas também pode ser observada para estas duas composições apresentadas.



**Figura 2.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (2.000x) das ligas avaliadas: (a) Nickrom; (b) Superbond; e (c) Wiron 99.

Uma comparação da estabilidade destas ligas em solução de NaF 0,08 mol/L é apresentada na Figura 3a, pela obtenção das curvas OCP. Nesta figura, foi observado que a liga Nichrom, a que tem o maior teor de Cr, apresenta uma tendência em se estabilizar a potenciais mais positivos, quando comparada com as outras duas no mesmo meio. A liga Wiron 99, com o menor teor de Cr, apresentou uma tendência em se estabilizar a potenciais menos positivos, enquanto Superbond mostrou um comportamento intermediário. Supõe-se, em decorrência deste resultado, que exista uma correlação direta entre o potencial de estado estacionário e o teor de Cr na liga. No estágio inicial de cada imersão, as três ligas apresentaram uma diminuição no potencial, provavelmente associada a um processo de dissolução das mesmas, que aparece de forma mais acentuada para Wiron 99. Mais informações, acerca do tipo de comportamento corrosivo, podem ser obtidas a partir das curvas de polarização (Figura 3b). Nesta figura pode ser observado que os potenciais de corrosão foram muito similares, indicando que as maiores distinções nos perfis potenciodinâmicos referem-se à largura da faixa passiva.

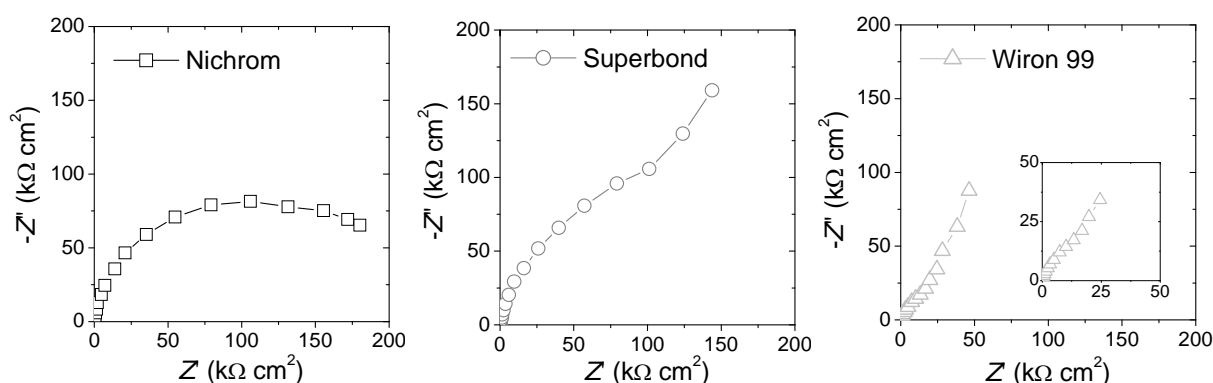


**Figura 3.** (a) Curvas de OCP; e (b) de PDS obtidas para as ligas em estudo, em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.

Uma diminuição no valor da corrente de passivação foi observada na seguinte ordem: Wiron 99 > Superbond > Nichrom, o que pode ser explicado pelo aumento do teor de Cr (para formar óxidos) e pela diminuição do teor de Ni (para formar espécies solúveis). Este comportamento é condizente com resultados da literatura,<sup>(4)</sup> que tem associado a menor resistência à corrosão ao menor teor de Cr nas ligas Ni-Cr-Mo. A curva representada pela liga Wiron 99 (Figura 3b), exibiu um aumento de corrente

em torno de -0,10 V, logo após a estreita faixa passiva, sugerindo uma ruptura da camada passiva, dissolução e posterior reparação do filme em torno de 0,20 V, porém a um valor de densidade de corrente significativamente maior. Para as três ligas, a potenciais maiores que 0,6 V, ocorreu a ruptura do filme e a dissolução dos componentes menos nobres das ligas, iniciando-se deste modo, a região transpassiva de cada uma destas curvas.

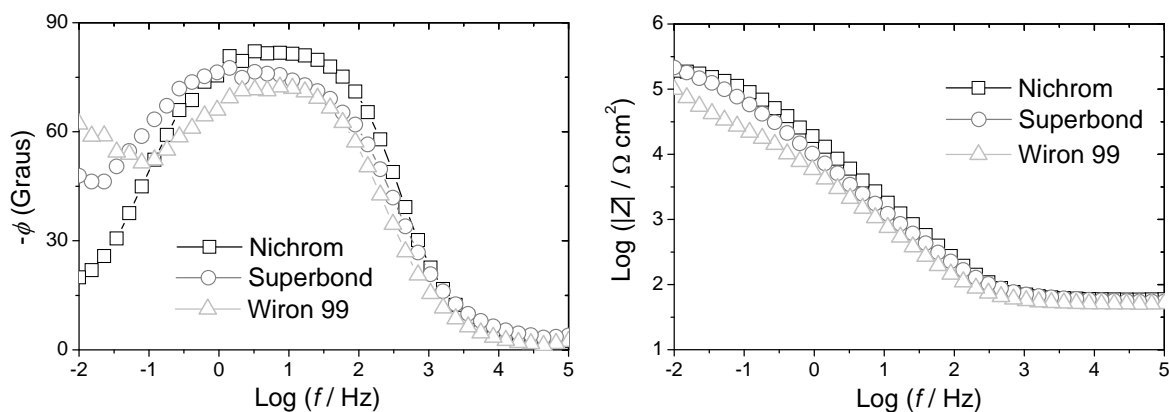
Espectros de impedância foram obtidos para cada uma das ligas em estudo após 5 h de imersão no meio de NaF, quando o sistema alcançou o estado estacionário. Na Figura 4 são mostrados os gráficos do plano complexo com comportamentos bastante distintos comparando-se as três composições avaliadas, pelas diferenças na forma e no diâmetro dos arcos capacitivos. Para Nichrom, uma única componente foi observada dentro da faixa de frequência investigada, enquanto que, para Superbond e Wiron 99 a resposta eletroquímica foi interpretada por meio de dois processos consecutivos representados na forma de duas constantes de tempo, sendo uma por um semicírculo não-ideal a altas frequências, e outra por um comportamento retilíneo, a baixas frequências.



**Figura 4.** Gráficos do plano complexo obtidos para as ligas em estudo, após 5 h de imersão em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.

As duas componentes capacitivas observadas no formato do plano complexo também aparecem na forma de um máximo largo em torno de  $80^\circ$  na variação do ângulo de fase com a frequência, no formato de Bode (Figura 5a). O limite mínimo de frequência, de  $10^{-2}$  Hz, permite registrar apenas o início da segunda constante de tempo, mais evidente para Superbond e Nichrom (Figura 5a).

Na Figura 5b pode-se observar que todos os diagramas exibiram um comportamento típico de estado passivo, ou seja, valores elevados de impedância com um comportamento capacitivo. A partir deste gráfico pode-se ter uma estimativa da resistência à corrosão do sistema, pela magnitude do módulo de impedância, que pode ser lido no próprio gráfico a partir da extrapolação da curva na região de baixas frequências. O termo  $|Z|_{\lim f \rightarrow 0}$  alcançou um valor mais elevado para Nichrom, bastante similar com aquele obtido para Superbond, seguindo-se Wiron 99. Esta ordem relativa da variação de  $|Z|$  é consistente com os dados obtidos das curvas de polarização, de onde se conclui que Wiron 99 apresentou o pior desempenho no meio considerado.



**Figura 5.** Espectros de impedância obtidos no formato de Bode para as ligas em estudo, após 5 h de imersão em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.

## 4 DISCUSSÃO

A relação entre microestrutura e comportamento eletroquímico de diferentes composições de ligas Ni-Cr-Mo tem sido registrada por diversos autores.<sup>(3,6-8)</sup> Em geral, os dados são discutidos em termos do teor de Cr nestas ligas, sendo estabelecido um limite mínimo necessário para conferir boa resistência à corrosão no meio salino. Foi registrado que em ligas com menos de 12,6 (% massa) de Cr, a suscetibilidade à corrosão aumenta consideravelmente.<sup>(5,8)</sup> A explicação para este resultado está fundamentada na provável tendência à formação de uma camada espessa de óxidos superficiais.<sup>(5)</sup>

Valores de potencial de estado estacionário, obtidos a partir das curvas OCP e, de densidade de corrente de passivação, determinados a partir das curvas de polarização, sofreram variações significativas, dependendo da composição. Também foi verificado, de acordo com os resultados obtidos neste estudo, que um aumento na resistência à corrosão é alcançado com o aumento no teor de Cr na liga. Os perfis potenciodinâmicos demonstram que prováveis diferenças na microestrutura, além daquelas existentes na composição, podem influenciar no crescimento, compacidade e heterogeneidade do filme passivo, pela forma das curvas na faixa de potencial que se restringe à região passiva.

Os gráficos de EIS medidos nos potenciais de circuito aberto exibiram valores de impedância significativamente elevados, da ordem de  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , indicando resistência à corrosão elevada para todas as composições avaliadas. Os ângulos de fase, por estarem muito próximos de  $90^\circ$ , a médias e baixas frequências, podem estar relacionados à formação de um filme compacto na interface.<sup>(6)</sup> A queda para valores próximos de  $50^\circ$ , observados para Superbond e Wiron 99, provavelmente indica uma mudança na morfologia do filme passivo, o que pode estar relacionada a um aumento no número de defeitos na escala atômica.<sup>(6)</sup>

Jakupi e colaboradores<sup>(4)</sup> caracterizaram o filme de óxidos formado sobre uma liga Ni-Cr-Mo em um meio salino neutro, utilizando EIS. Esta análise foi complementada com resultados de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Estes ensaios foram realizados a diferentes potenciais aplicados, de modo que, os autores puderam acompanhar as etapas de crescimento, espessamento (limite passivo) e dissolução do filme formado sobre a superfície da liga (limite transpassivo). Neste trabalho, a etapa de dissolução foi interpretada pelos autores em termos de perda das propriedades de barreira protetora, pelo aumento no número de defeitos no próprio filme, que por sua vez, promovem a ocorrência de reações de transferência

de carga na interface eletroquímica, mesmo a potenciais mais elevados. Os autores também observaram uma porcentagem elevada de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  sobre toda a faixa de potenciais investigada, pela análise das frações de diferentes espécies contendo Cr na superfície do eletrodo, após as oxidações potencioestáticas. O aumento no teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na superfície oxidada, a potenciais cada vez mais positivos, foi um indício do desenvolvimento de um filme protetor com predominância deste óxido.

## 5 CONCLUSÃO

Um comportamento favorável, em termos de resistência à corrosão relativa, foi obtido para Nichrom, seguindo-se a Superbond, ou seja, para as duas ligas metálicas que contém os maiores teores de Cr dentre as composições avaliadas. O pior desempenho, em termos de limite mais estreito de passividade, maior densidade de corrente de passivação e menor arco capacitivo no plano complexo, foi conferido à Wiron 99, provavelmente devido a uma combinação de dois fatores: é aquela que contém o maior teor de Ni e também o menor teor de Cr.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp, Prope-Unesp, Fundunesp e Capes, pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 LU, Y., CHEN, W., KE, W., WU, S. Nickel-based (Ni-Cr and Ni-Cr-Be) alloys used in dental restorations may be a potential cause for immune-mediated hypersensitivity. *Medical Hypotheses*, v. 73, n. 5, p. 716-717, Nov. 2009.
- 2 MCGINLEY, E.L., COLEMAN, D.C., MORAN, G.P., FLEMING, G.J.P. Effects of surface finishing on the biocompatibility of a nickel-chromium dental casting alloy. *Dental Materials*, v. 27, n. 7, p. 637-650, July 2011.
- 3 JONES, S.B., TAYLOR, R.L., COLLIGON, J.S., JOHNSON, D. Effect of element concentration on nickel release from dental alloys using a novel ion beam method. *Dental Materials*, v. 26, n. 3, p. 249-256, Mar. 2010.
- 4 JAKUPI, P., ZAGIDULIN, D., NOEL, J.J., SHOESMITH, D.W. The impedance properties of the oxide film on the Ni-Cr-Mo alloy-22 in neutral concentrated sodium chloride solution. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 17, p. 6251-6259, July 2011.
- 5 TUNA, S.H., PEKMEZ, N.O., KEYF, F., CANLI, F. The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dental Materials*, v. 25, n. 9, p. 1096-1103, Sept. 2009.
- 6 SAJI, V.S., CHOE, H-C. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys. *Trans. Nonferrous Metals Society of China*, v. 19, n. 4, p. 785-790, Aug. 2009.
- 7 LIN, H-Y., BOWERS, B., WOLAN, J.T., CAI, Z., BUMGARDNER, J.D. Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni-Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. *Dental Materials*, v. 24, n. 3, p. 378-385, Mar. 2008.
- 8 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.
- 9 KEDICI, S.P., AKSUT, A.A., KILIÇARSLAN, M.A., LU, G.B. Corrosion behavior of dental metals and alloys in different media. *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 25, n. 10, p. 800-808, Oct. 1998.
- 10 SCHIFF, N., GROSGOGÉAT, B., LISSAC, M., DALARD, F. Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires. *Biomaterials*, v. 25, n. 19, p. 4535-4542, Aug. 2004.

- 11 AL-MAYOULF, A.M., AL-SWAYIH, A.A., AL-MOBARAK, N.A., AL-JABAD, A.S. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media. *Materials Chemistry and Physics*, v. 86, n. 2-3, p. 320-329, Aug. 2004.
- 12 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-Mo experimental alloy. *Materials Science: Materials in Medicine*, v. 18, n.1, p. 149-154, Jan. 2007.