

Comportarea la coroziune a biomaterialelor pe bază de Ni-Cr în saliva Rondelli

DANIEL SUTIMAN, ADRIAN CĂILEAN, IGOR CREȚESCU*, MIRCEA NECHITA, DANIEL MARECI

Univesitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Bdul. D. Mangeron, 71A, 700050, Iași, România

The corrosion behaviour of nickel-based alloys (Heraenium, Verabond and V alloy) in simulated saliva was studied by gravimetric, pH-metric and conductometric methods, as well as by potentiodynamic polarization and by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The main parameters of the corrosion process were established. Additionally, the results obtained with SEM and AAS analyses were reported. All alloys pass directly into a stable passive region, without exhibiting the usual active-passive transition. The EIS results show that a Ni-based alloy exhibits passivity at open circuit potential. The proposed equivalent circuit contains two R-CPE elements in parallel. The physical meaning given to the circuit is the association of the film/electrolyte interface with the passive film itself. The corrosion resistance of the studied non-precious alloys is in the following order: Heraenium alloy > V alloy > Verabond alloy

Keywords: dental biomaterial, Ni-Cr based alloy, corrosion, artificial saliva, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy

Aliajele dentare reacționează uor cu lichidele din cavitatea orală, fiind degradate în special datorită fenomenului de coroziune electrochimică. Abordarea fundamentală a fenomenului de coroziune trebuie să țină cont de natura și structura aliajului, de natura mediului și de reacțiile care au loc la interfața aliaj-mediu. Comportamentul electrochimic al unui aliaj dentar în salivă artificială este o previziune a viitorului său comportament în cavitatea orală. Cele mai utilizate aliaje stomatologice pentru confecționare de coroane, punți și pivoți sunt cele pe bază de Ni-Cr. Recent, au început să fie utilizate în tehnica stomatologică noi oțeluri austenitice, fără conținut de nichel, dar cu un procentaj ridicat de crom, molibden și niobiu deoarece prezintă bune proprietăți mecanice, tribologice și de rezistență la coroziune [1]. De menționat că aliajele pe bază de titan prezintă excelente proprietăți la coroziune [2, 3], dar nu prezintă proprietăți tribologice satisfăcătoare. Cel mai important factor care influențează alegerea unui material metalic dentar este compatibilitatea aliajului cu cavitatea orală, sau așa-numita “biocompatibilitate”. Deoarece produșii de coroziune ai materialelor metalice dentare sunt ionii metalici, care pot provoca alergii sau pot declanșa anumite afecțiuni, comportamentul electrochimic al materialelor nenobile, cum ar fi aliajele pe bază Ni-Cr, a fost subiectul multor investigații [4-7].

Meyer și colaboratorii [8], au remarcat, într-un studiu electrochimic al aliajelor turnate pe bază de Ni, utilizate în tehnica dentară, faptul că aliajele cu un conținut ridicat de molibden și mangan, prezintă o mai bună rezistență la coroziune. Aliajele care nu conțin molibden sunt incapabile de a rezista în salivă artificială, fiind corodate chimic.

Cu toate că au fost semnalate multe utilizări ale metalelor prețioase, precum și multe evaluări ale acestora din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice, există puține date despre rezistența la coroziune a aliajelor nenobile [9]. Utilizarea Ni în compoziția aliajelor dentare este justificată de faptul că proprietățile acestuia satisfac o serie de cerințe esențiale pentru utilizări dentare: rezistență la coroziune, rezistență mecanică și cost scăzut. Aliajele pe bază de crom și cobalt prezintă proprietăți mecanice acceptate în stomatologie. În unele cazuri, un conținut scăzut de Cr în aliaj, de până la 11%, este suficient pentru formarea unui strat pasiv protector. Creșterea conținutului de Cr peste 11%, determină mărirea rezistenței la coroziune, dar acest lucru determină creșterea punctului de topire al aliajului [10,11], cu consecințe negative asupra prelucrabilității sale.

Adăugarea Ni într-un aliaj pe bază de Cr și Co mărește rezistența la coroziune a aliajului și îi îmbunătățește prelucrabilitatea [12]. Cu toate că Ni este considerat cancerigen, firmele producătoare de aliaje dentare îl folosesc totuși pe scară extinsă.

Prezenta lucrare, are ca scop studiul comportării la coroziune în salivă artificială a trei aliaje pe bază de Ni-Cr, comercializate de firme recunoscute în lume ca producători de aliaje dentare și acceptate de utilizatorii din România.

Partea experimentală

Biomaterialele dentare testate prezintă compoziția chimică și proveniența redată în tabelul 1.

Aliajele utilizate au fost prelucrate prin turnare la cald, în scopul obținerii unor probe de formă cilindrică cu

Tabelul 1
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE NICHEL ȘI CROM STUDIATE

Biomaterial	Compoziția chimică
Verabond (Aalba Dent- SUA)- 1	Ni max. 74.8%, Cr 12.7%, Mo 9%, Al 2%, Be max.1.95%, Co 0.45%
Alloy V (Vaskut-Hungary) – 2	Ni 72%, Cr 20%, Fe 6%
Heraenium (Heraeus Kulzer-Germany) - 3	Ni 59.3%, Cr 24,0%, Mo 10%, (Fe, Mn, Ta, Si, Nb < 2%)

* Tel.: 0232 278688 / 2338

diametrul de 10 mm, a căror suprafață a fost 0lefuită pentru obținerea unui aspect tip oglindă. Saliva Rondelli are următoarea compoziție, exprimată în g/L: KCl = 1,47, NaHCO₃ = 1,25, KSCN = 0,52, KH₂PO₄·H₂O = 0,19 și acid lactic până la pH 8,9.

Comportarea în mediu corosiv s-a realizat prin măsurători de pierdere în greutate, însoțite de determinări de pH, de conductibilitate electrică, de analiză cantitativă a soluției corosive referitoare la ionii existenți în soluție, precum și de examinări metalografice. Fiecare probă din cele trei aliaje, după o prealabilă degresare în etanol fierbinte timp de un minut, a fost imersată în 100 mL soluție de salivă artificială Rondelli, într-o eprubetă deschisă, timp de 60 de zile la temperatura constantă de 25°C. Din 10 în 10 zile, probele au fost cântărite la o balanță analitică, în vederea determinării pierderilor în greutate. În momentul determinării pierderii în greutate s-a măsurat pH-ul soluției cu un pH-metru HACH. După 60 de zile soluția a fost analizată prin spectroscopie de absorbție atomică, cu un spectrometru tip AAS-1, Carl Zeiss Jena, cu limită de detecție de 1μg/mL. Pentru vizualizarea suprafeței metalice a fost utilizat un microscop electronic cu baleiaj tip TESLA B300. Pentru determinarea parametrilor electrochimici ai procesului de coroziune au fost trasate curbe de polarizare ciclice și liniare utilizându-se sistemul electrochimic VOLTALAB-32, care cuprinde un potențiostat, o interfață electrochimică și un calculator personal echipat cu programul de achiziție și procesare a datelor VoltaMaster 2. S-a utilizat o celulă de măsură cu trei electrozi. Ca electrod de referință s-a utilizat un electrod de calomel saturat, iar contraelectrodul a fost confecționat din platină. Electrocul de lucru, realizat din proba de aliaj studiat, a fost prelucrat în formă cilindrică și încastrat în rășină epoxidică, astfel încât suprafața expusă coroziunii să fie o suprafață circulară.

Înainte de determinărilor experimentale, probele au fost prelucrate prin 0lefuire mecanică cu o serie de hârtii abrazive până la granulație 2500 mesh, spălate cu jet de apă, degresate în metanol și uscate. Curbele de polarizare ciclică au fost trasate cu o viteză de baleiere a potențialului 50mV/s, iar cele liniare cu o viteză de 1 mV/s. Trasarea spectrelor de impedanță a fost realizată cu aceeași celulă și în aceleași condiții în care au fost trasate curbele de polarizare potențiodinamică, utilizând un potențiostat de tipul PAR 263 A Princeton Applied Research, conectat cu un amplificator PAR 5210. Testele au fost efectuate la potențial în circuit deschis. Trasarea spectrelor a fost realizată într-un domeniu de frecvențe: 10⁻² – 10⁵ Hz, cu o amplitudine a potențialului de 10 mV în curent alternativ. Toate determinările au fost efectuate la temperatura camerei (25°C).

Rezultate și discuții

Viteza de coroziune (în g/m² h) a fost determinată considerând aria electrocului 0,785 cm². Variația vitezei de coroziune a celor trei biomateriale, exprimată prin pierderea în greutate este prezentată în figura 1.

Din figura 1 se observă că pentru toate dependența de timp a vitezei de coroziune are o alură, cele trei biomateriale au o comportare normală, în sensul că la început viteza de coroziune crește în primele 240 h, după care rămâne relativ constantă. Aliajul cu cea mai mare concentrație în crom, Heraenium, prezintă cea mai mică viteză de coroziune, aceasta crescând pe măsură ce scade concentrația în crom.

Variația pH-ului sistemului, exprimată în ΔpH, calculată după relația: ΔpH = pH_i - pH_n, în care pH_i reprezintă pH-ul inițial, iar pH_n valoarea pH-ului măsurată la momentul respectiv, este prezentată în figura 2.

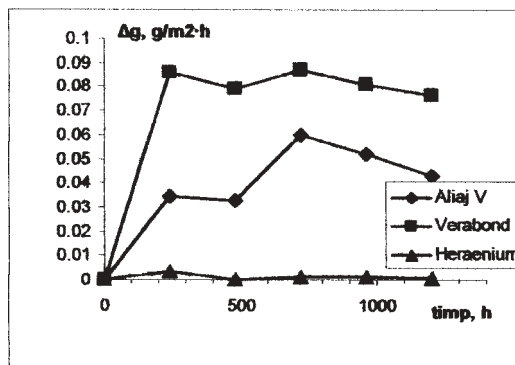
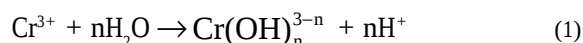


Fig. 1. Variația vitezei de coroziune în salivă Rondelli; t = 25°C

Se observă într-o primă etapă o scădere a pH-ului, ceea ce presupune o creștere a concentrației ionilor H⁺. Această scădere de pH poate fi datorată interacțiunii dintre ionii eliberați în soluție și moleculele de apă cu formarea unor oxocaioni:



unde n poate fi 1,2 sau chiar 3, fără a se atinge însă produsul de solubilitate a hidroxidului de crom, deoarece soluția a rămas limpede până la finalul celor 60 de zile. Același proces (1) poate avea loc și cu ionii de Ni²⁺ sau Fe^{2,3+}. Pe măsură ce procesul de coroziune continuă, se ating concentrațiile necesare reacțiilor dintre acești oxocaioni și ceilalți cationi existenți în soluție (Cl⁻, HCO₃⁻, SCN⁻, H₂PO₄⁻), cu formarea sărurilor respective, eliberarea grupărilor HO⁻ și reformarea moleculelor de apă, ceea ce implică duce la creșterea pH-ului, tendință arătată clar în figura 2.

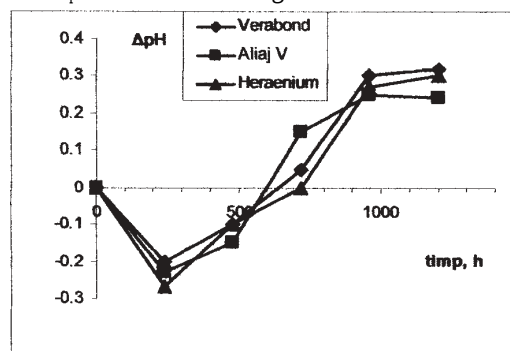


Fig. 2. Variația de pH în salivă Rondelli pentru cele trei aliaje studiate; t = 25°C

Variația de conductibilitate electrică s-a determinat cu ajutorul unui analizor multiparametru CONSORT 831C, CONSORT nv, Belgia, și este prezentată în figura 3.

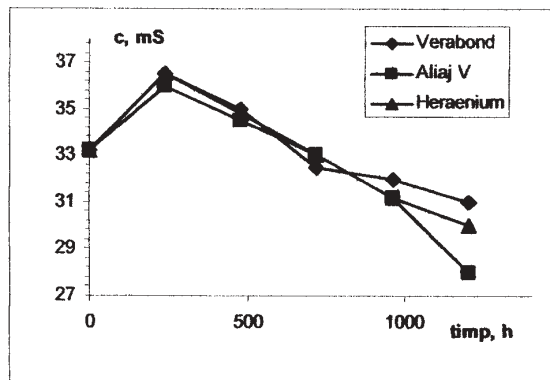


Fig. 3. Variația de conductibilitate electrică în salivă Rondelli; t = 25°C. Suprafața electrocului a fost de 0,785 cm²

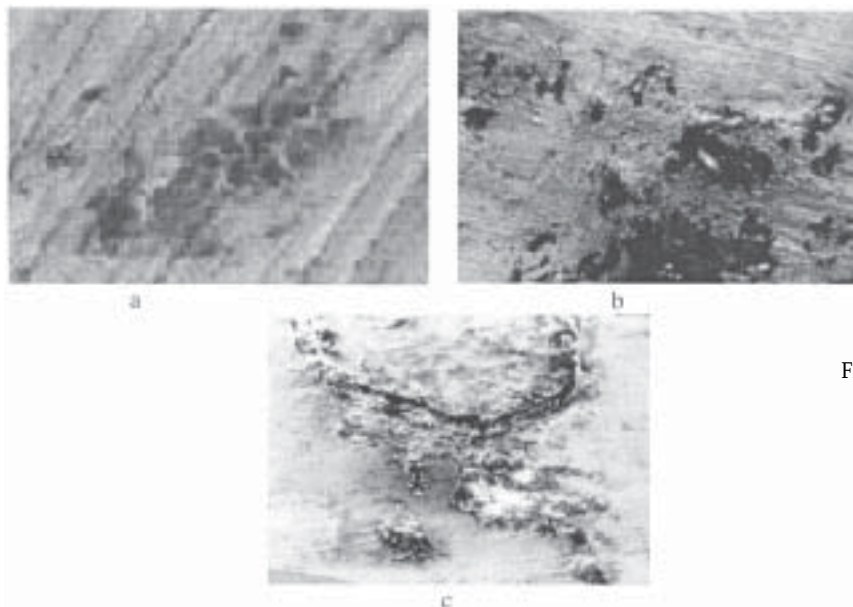


Fig. 4. Micrografii SEM ale suprafeței metalice după menținere 60 de zile în salivă Rondelli la 25°C: a-Verabond; b-aliaj V; c-Heraenium

și în acest caz avem o creștere a conductibilității electrice într-o primă etapă, datorată în cea mai mare măsură creșterii concentrației ionilor de hidrogen, a căror mobilitate electrică este foarte mare comparativ cu a celorlalți ioni din soluție (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}) [13]. Conductibilitatea electrică începe să scadă pe măsură ce scade concentrația ionilor de hidrogen și datorită precipitării sărurilor insolubile (carbonați și fosfați acizi) ale cationilor eliberați în soluție.

Din soluțiile obținute după atacul corosiv, s-a încercat determinarea prin absorbție atomică a concentrației ionilor Cr^{3+} și Ni^{2+} iar pentru aliajul Heraenium și a Fe^{3+} , dar nici unul din cei trei ioni metalici nu a depășit limita inferioară de detecție (1 $\mu\text{g/mL}$) pentru a fi identificați.

În vederea stabilirii tipului de coroziune, suprafața metalică a fost vizualizată prin microscopie electronică de baleiaj (x 3000) (fig. 4).

Se observă faptul că primele două biomateriale prezintă o coroziune în pitting, iar la aliajul Heraenium apare o coroziune generalizată, aceasta având suprafața acoperită cu un strat de produse de coroziune. Acest strat nu este însă uniform și deci nu conferă o protecție avansată.

Curbele de voltametrie ciclică utilizând cele trei aliaje studiate sunt prezentate în figura 5.

Din analiza acestor curbe rezultă că aliajul V prezintă domeniul de pitting la potențiale mai pozitive de 95 mV, aliajul Verabond pe tot domeniul de potențial, iar aliajul Heraenium nu prezintă pitting pe domeniul de potențial studiat.

Din curbele de voltametrie liniară prezentate în figura 6 se pot deduce următoarele:

- aliajul Verabond prezintă un domeniu de pasivare foarte îngust, între 412 și 590 mV;
- aliajul V are un potențial Flade la valoarea de +497 mV și prezintă un domeniu de pasivare în intervalul -849...+600 mV;
- aliajul Heraenium are de asemenea un domeniu de pasivare foarte larg, intervalul de potențiale fiind -849...+651 mV.

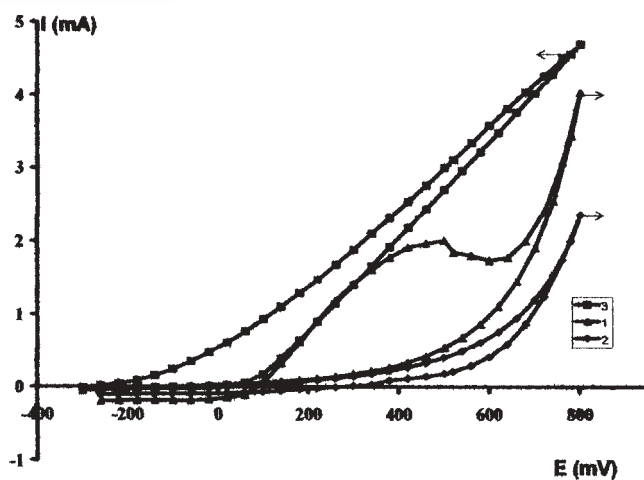


Fig. 5. Voltamograme ciclice în salivă Rondelli: 1- Verabond, 2- aliaj V, 3-Heraenium. Suprafața electrodului = 0,785 cm^2 , $v = 50$ mV/s, $t = 25^\circ\text{C}$

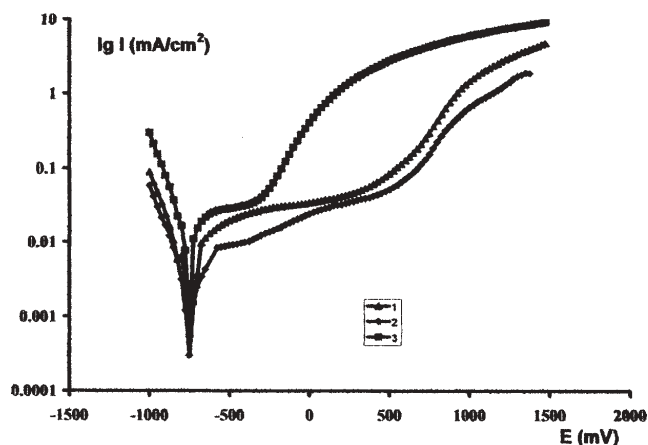


Fig. 6. Voltametrie liniară în salivă Rondelli: 1- Verabond, 2- aliaj V, 3-Heraenium, $v = 1$ mV/s, $t = 25^\circ\text{C}$

Tabelul 2

PARAMETRII DE COROZIUNE ÎN SALIVA RONDELLI: POTENȚIAL și CURENT DE COROZIUNE, REZISTENȚA LA POLARIZARE; $t = 25^\circ\text{C}$

Biomaterial	E_{st} , mV	E_{cor} , mV	$I_{cor} \cdot 10^5$, A/ cm^2	R_p , Ω/cm^2
Verabond	-749	-750	1.951	1750
Alloy V	-746	-762	0.071	3880
Heraenium	-746	-749	0.042	5810

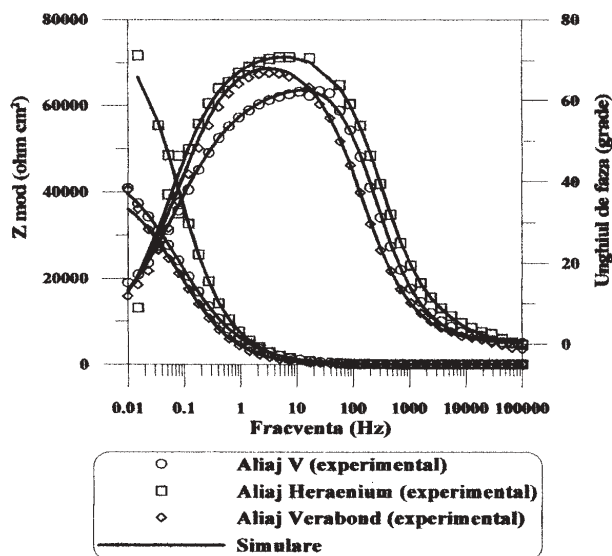


Fig.7. Spectrele Bode (modulul impedanței, unghiul de fază -funcție de frecvență) pentru aliajele dentare: Heraenium, V și Verabond;
t = 25°C

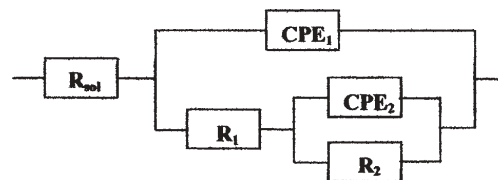


Fig. 8. Circuitul electric echivalent utilizat în simulare: R_{sol} , R_1 și R_2 - rezistențe ohmice; CPE_1 și CPE_2 - elemente de fază constantă, introduse pentru a generaliza comportarea capacitivă ($n = 1$ pentru condensator pur)

Tabelul 3
VALORILE ELEMENTELOR CIRCUITULUI ECHIVALENT.

Aliaj	R_1 ($k\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_1 ($S \text{ cm}^{-2} s^n$)	n_1	R_2 ($k\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_2 ($S \text{ cm}^{-2} s^n$)	n_2	R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$)
Heraenium	$7.3 \cdot 10^3$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	0.86	$6 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.8	$6.7 \cdot 10^4$
V	$6.8 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-5}$	0.8	$4 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	0.75	$4.7 \cdot 10^4$
Verabond	$3.7 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.83	$3 \cdot 10^4$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0.71	$3.4 \cdot 10^4$

Parametrii procesului de coroziune determinați din curbele de voltametrie liniară sunt prezentați în tabelul 2.

Din analiza valorilor intensității curentului de coroziune I_{cor} și a rezistenței la polarizare R_p se observă faptul că biomaterialul cu cea mai bună comportare în saliva Rondelli este Heraenium, cel care are cea mai mare concentrație în crom, fapt ce se poate justifica pe baza tendinței pronunțate a acestuia de a se pasiva în medii apoase prin formarea de oxid de crom, dar și a unui fosfat acid de crom insolubil, care protejează suprafața.

Spectroscopia de impedanță electrochimică a fost utilizată în scopul comparării cu rezultate obținute din curbele de polarizare potențiodinamică și din ciclovoltamograme.

În figura 7 sunt prezentate graficele Bode pentru cele trei aliaje testate.

Pentru toate cele trei aliaje, la frecvențe înalte valorile Z_{mod} rămân aproximativ constante, iar unghiul de fază crește rapid cu creșterea frecvenței. Acest răspuns este tipic pentru comportarea rezistivă a sistemului și corespunde rezistenței soluției. La frecvențe medii, se constată o dependență liniară între $\log Z_{mod}$ și $\log$ frecvență (a curentului alternativ). Pantele sunt mai mici decât -1, iar unghiul de fază maxim mai mic de 90°, indicând faptul că filmul pasiv pentru toate cele trei aliaje nu este complet capacitiv. La frecvențe mici, comportarea sistemelor devine rezistivă.

Pentru interpretarea datelor, a fost necesar un model fizic, respectiv un circuit echivalent care se compune dintr-o serie de rezistențe, condensatori și alte elemente cu ajutorul cărora să se poată descrie parametrii procesului electrochimic. Pentru simulare, s-a utilizat programul de soft ZsimWin, iar cea mai bună simulare a fost obținută utilizând circuitul echivalent prezentat în figura 8.

De menționat că în figura 7 datele experimentale sunt

indicate ca puncte individuale, iar linia continuă reprezintă spectrele teoretice obținute în urma simulării, utilizând circuitul echivalent prezentat în figura 8.

În acest model fizic, R_{sol} este rezistența ohmică a soluției, R_1 și CPE_1 sunt parametrii corespunzători interfeței film/electrolit, iar R_2 și CPE_2 - parametrii corespunzători filmului pasiv. R_p reprezintă rezistența transferului de sarcină, iar CPE_1 capacitatea stratului dublu electric, după cum indică și valoarea ridicată a exponentului n_1 . În tabelul 3 sunt prezentate valorile parametrilor circuitului echivalent din figura 8, pentru cele trei aliaje în salivă artificială.

Rezistența la polarizare, care este invers proporțională cu viteza de coroziune, conține și contribuții ale rezistenței filmului pasiv, R_2 . Se constată că cea mai mare rezistență la polarizare o prezintă aliajul Heraenium, urmat de aliajul V și aliajul Verabond. Aceste date sunt în concordanță cu cele obținute din curbele de polarizare potențiodinamice.

Concluzii

Determinările experimentale au demonstrat că toate cele trei biomateriale se corodează în saliva Rondelli, cu o viteză de coroziune dependentă de conținutul în crom al aliajului.

S-a mai evidențiat faptul că la concentrații mai mici de 20% Cr, biomaterialele sunt supuse unei coroziuni în pitting, în timp ce concentrațiile mai mari de 20% Cr determină o coroziune generalizată, cu formarea de film constituit probabil din fosfați insolubili.

Spectrele EIS au demonstrat formarea pe suprafața celor 3 aliaje a unor filme protectoare. În simularea datelor experimentale, s-a utilizat un circuit echivalent caracteristic materialelor pasivabile, constituit din perechi de elemente (R-CPE) conectate în paralel, corespunzătoare interfeței electrolit/film pasiv (R_1 - CPE_1) și filmului pasiv (R_2 - CPE_2).

Mulțumiri: Autorii mulțumesc Prof.dr.ing. Iulia Mîrza Roșca, Universitatea Las Palmas de Gran Canaria, Departamentul de Inginerie Mecanică, Spania, pentru facilitarea determinărilor de impedanță.

Bibliografie

- 1.DISEGI, J.A., ESCHBACH, L., Stainless steel in bone surgery, Injury, 31, 2000, p. 2
- 2.GONZALEZ, J.E.G., MIRZA-ROSCA, J.C., J. Electroanal. Chem., 471, 1999, p.109
- 3.MARECI, D., BOCANU, C., NEMTOI, GH., AELENEI, D., J.Serb.Chem.Soc., 70, nr. 6, 2005, p. 891
- 4.ANDERSON, J.A., Appl. Dent. Materials, sixth ed., Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1985, p. 43
- 5.FUJIMOTO, S., SEDDIK, K., Int. Dental J., 47, nr. 4, 2001, p. 543

- 6.AMEER, M.A., KHAMIS, E., AL-MOTLAQ, M., Corr. Sci., 46, 2004, p. 2825
- 7.MARECI, D., NEMTOI, GH., AELENEI, N., BOCANU, C., European Cells and Materials, 10, 2005, p. 1
- 8.MAYER, J.M., WIRTHNER, J.M., BARRAUD, R., SUSZ, P., NALLY, J.N., Corrosion, ASTM-STP 684, 1978, p. 2
- 9.KHAMIS, E., SEDDIK, M., Int. Dental J., 45, 1995, p. 209
- 10.JOHNSON, L.N., Int. J. Dent., 33, 1983, p. 41
- 11.PEYTON, F.A., Dent. Clinics of North America, November 1985
- 12.REDMOND, J.D., MISKA, K.H., K.J. Mc. Naughton Editor, The Basic of Stainless Steels in Chemical Engineering, second ed., vol. 1, McGraw-Hill, Publishing Co., New York, 1980
13. **** Manualul Inginerului Chimist, vol. 2, Editura Tehnică, București, 1952

Intrat în redacție: 17.04.2007