

STUDIU COMPARATIV PRIVIND COROZIUNEA ALIAJELOR ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ

Comparative study on the corrosion of alloys in artificial saliva

Asist. Univ. Dr. Laurențiu Drăguș^{1,2}, Conf. Dr. Ing. Cosmin Mihai Cotruț³,
Drd. Alexandru Daniel Referendaru¹, Conf. Dr. Raluca Monica Comăneanu¹,
Prof. Dr. Doina Lucia Ghergić¹

¹Facultatea de Medicină Dentară, Universitatea „Titu Maiorescu“, București

²Facultatea de Medicină și Farmacie, Universitatea „Dunărea de Jos“, Galați

³Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Politehnică, București

REZUMAT

Au fost luate în studiu pentru testarea rezistenței la coroziune 4 tipuri de aliaje dentare utilizate în tehnologia metalo-ceramică, două pe bază de NiCr și două pe bază de CoCr. Din cele 4 tipuri de aliaje s-au turnat în laboratorul de tehnică dentară eșantioane circulare cu diametrul de 14 mm și grosimea de 4 mm, care au fost ulterior prelucrate și supuse procesului de coroziune în salivă artificială, la temperatura corpului uman ($37 \pm 0,5^\circ\text{C}$) și la pH = 5,2.

În testele de evaluare a rezistenței la coroziune efectuate s-a evidențiat unul dintre aliajele pe bază de CoCr, care a prezentat cea mai mică densitate de curent de coroziune, cea mai mică rată de coroziune și o rezistență la polarizare mare

Cuvinte cheie: coroziune, aliaje dentare, biomateriale, salivă artificială

ABSTRACT

Four types of dental alloys used in metal-ceramic technology, two NiCr-based and two CoCr-based, were studied for corrosion resistance. Of the 4 types of alloys, circular samples of 14 mm in diameter and 4 mm thickness were poured into the dental laboratory which were subsequently processed and subjected to corrosion in artificial saliva at the temperature of the human body ($37 \pm 0.5^\circ\text{C}$) and at pH = 5.2.

In corrosion resistance testing performed, one of the CoCr-based alloys was shown to have the lowest corrosion current density, the lowest corrosion rate and a high polarization resistance.

Keywords: corrosion, dental alloys, biomaterials, artificial saliva

INTRODUCERE

Coroziunea reprezintă procesul alcătuit din reacții chimice și electrochimice dintre un metal/aliaj metalic și mediul său, soldat cu deteriorarea materialului și a proprietăților sale.

Aliajele dentare pe bază de CoCr și NiCr sunt utilizate în prezent pe scară largă în protetica dentară pentru confecționarea șeilor metalice pentru proteze scheletate sau drept suport metalic pentru restaurări protetice fixe mixte (1).

Este foarte importantă studierea coroziunii aliajelor metalice în mediul oral, deoarece acest proces

poate afecta negativ biocompatibilitatea și integritatea mecanică a restaurărilor protetice și poate duce la eșecul tratamentului (2).

Au fost exprimate preocupări serioase privind biocompatibilitatea aliajelor dentare în urma procesului de eliberare a ionilor metalici indus de coroziune (3). Prin urmare, investigarea biocompatibilității aliajelor din CoCr și NiCr este esențială pentru o mai bună înțelegere a proprietăților lor (4,5). Rezistența la coroziune a unui aliaj depinde nu numai de proprietățile sale, ci și de interacțiunea sa cu mediul înconjurător (6). Comportamentul la coroziune al unui aliaj dentar poate fi influențat de mediul oral

Autor corespondent:

Conf. Dr. Raluca Monica Comăneanu, Str. Ghe. Petrașcu nr. 67A, sector 3, București

E-mail: monica_tarcolea@yahoo.co.uk

(care conține saliva, placă dentară, bacterii și acid gastric de reflux), precum și de aciditate și nivelul de oxigen (2).

MATERIAL ȘI METODĂ

Au fost luate în studiu pentru testarea rezistenței la coroziune 4 tipuri de aliaje dentare utilizate în tehnologia metalo-ceramică, două pe bază de NiCr și două pe bază de CoCr.

Din cele 4 tipuri de aliaje s-au turnat în laboratorul de tehnică dentară eșantioane circulare cu diametrul de 14 mm și grosimea de 4 mm, care au fost ulterior prelucrate și supuse procesului de coroziune în salivă artificială în cadrul Laboratorului de Electrochimie și Funcționalizarea suprafețelor din Facultatea Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Politehnică București.

Probele supuse analizei au fost mai întâi codificate, pentru a ușura procesul de prelucrare a rezultatelor (Tabelul 1).

TABELUL 1. Codificarea probelor utilizate în testele electrochimice

Nr. crt.	Material/Denumire comercială	Codificare
1	Aliaj Co-Cr/Heraenium CE	CCH
2	Aliaj Co-Cr/Solibond C	CCS
3	Aliaj Ni-Cr/Kera N	NCK
4	Aliaj Ni-Cr/Solibond N	NCS

După codificare, probele au fost supuse șlefuirii succesive pe hârtii abrazive metalografice, cu grade de rugozitate cuprinsă între 600 și 1.200 microni. Șlefuirea a fost urmată de un protocol de lustruire cu o suspensie de particule de Al_2O_3 de 1 μm .

Rezistența la coroziune s-a determinat utilizând tehnica polarizării liniare, ce constă în trasarea curbelor de polarizare liniară urmând etapele:

- măsurarea pe o durată de 4 ore a potențialului de circuit deschis (E_{OC});
- trasarea curbelor Tafel de la -250 mV (vs OCP = potențialul de circuit deschis) la +250 mV (vs OCP), cu o rată de scanare de 1 mV/s.
- trasarea curbelor de polarizare potențiodinamice de la -1V (vs OCP) la +1V (vs E_{ref}) cu o rată de scanare de 1 mV/s.

Testele de evaluare a rezistenței la coroziune au fost realizate, ca și în cazul altor studii (7-10), cu ajutorul unui potențiostat/galvanostat (model PAR-STAT 4000, producator Princeton Applied Research,

USA), iar curbele potențiodinamice au fost achiziționate cu ajutorul software-ului VersaStudio v.2.50.3.

Testele s-au realizat cu ajutorul unei celule de coroziune (Fig. 1), compusă din:

- *electrod de referință* = electrod saturat de calomel
- *electrod de înregistrare* = electrod de platină
- *electrod de lucru* = probele supuse investigațiilor.

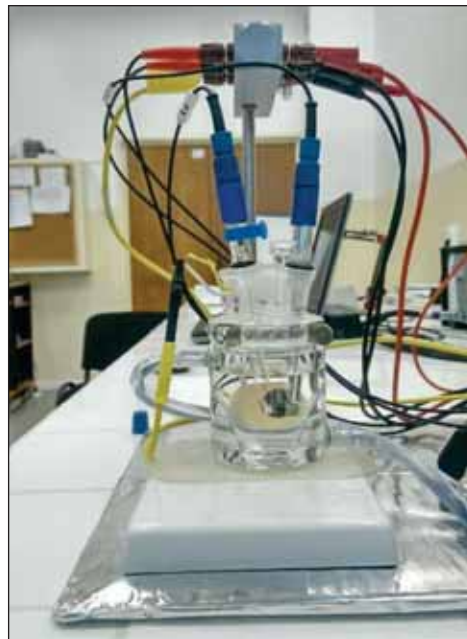


FIGURA 1. Celula electrochimică utilizată în cadrul testelor de coroziune

Pentru ca suprafața supusă coroziunii să nu depășească o arie de 1 cm^2 , probele au fost montate într-un suport special realizat din teflon.

Testele de coroziune au fost efectuate la temperatura corpului uman ($37 \pm 0.5^\circ C$) cu ajutorul unei băi cu încălzire și recirculare, model CW-05G (Jeio Tech).

Pentru testare s-a folosit ca electrolit saliva artificială (SA) Fusayama Meyer (compoziție: 0,4 $g l^{-1}$ NaCl, 0,9 $g l^{-1}$ KCl, 1 $g l^{-1}$ uree, 0,69 $g l^{-1}$ NaH_2PO_4 , 0,795 $g l^{-1}$ $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) la o valoare de pH=5,2.

REZULTATE

Variațiile potențialului de circuit deschis (E_{oc}) corespunzătoare probelor testate, înregistrate în SA, sunt prezentate în Fig. 2, iar curbele Tafel și curbele potențiodinamice sunt prezentate în Fig. 3 și respectiv Fig. 4.

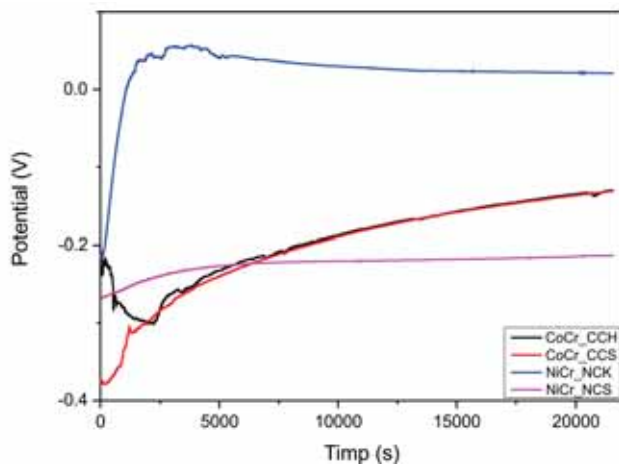


FIGURA 2. Evoluția potențialului de circuit deschis (E_{oc}) pentru probele investigate

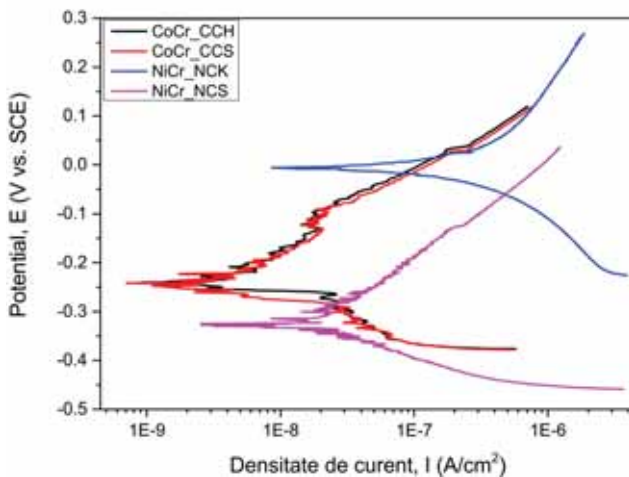


FIGURA 3. Curbele Tafel ale probelor investigate

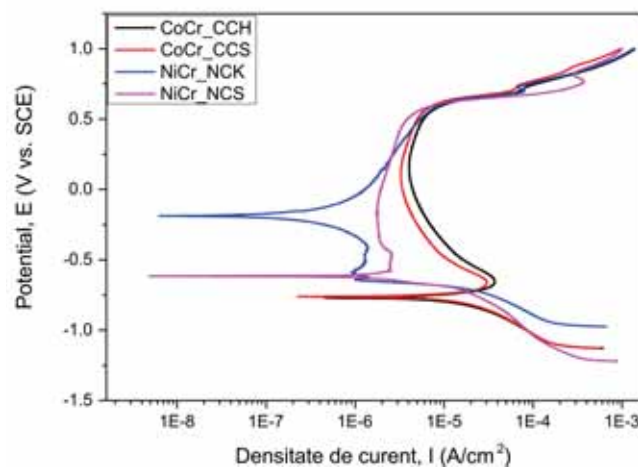


FIGURA 4. Curbele potențiodinamice ale probelor investigate

Pe baza testelor de coroziune în salivă artificială au fost determinați următorii parametri cu rol în caracterizarea rezistenței la coroziune a probelor studiate: potențialul de circuit deschis (E_{oc}), potențialul de coroziune (E_{cor}), densitatea curentului de coroziune (i_{cor}), panta curbei catodice (β_c) și panta curbei anodice (β_a).

Cu ajutorul parametrilor determinați din curbele Tafel au fost calculați și parametri precum: rata de coroziune (CR) și rezistența la polarizare (R_p).

Principalii parametri ai procesului de coroziune electrochimică sunt prezentați sintetic în Tabelul 2. Valorile potențialului de circuit deschis E_{oc} permit stabilirea caracterului „nobil” al probelor investigate.

Calcularea ratei de coroziune a fost realizată conform ASTM G102-89 (2004) cu ajutorul formulei:

$$CR = K_i \frac{i_{cor}}{\rho} EW$$

unde: CR – rata de coroziune,

$$K_i = 3,27 \times 10^{-3},$$

ρ – densitatea materialului,

i_{cor} – densitatea curentului de coroziune,

EW – greutatea echivalentă.

Rezistența la polarizare a fost realizată conform ASTM G59-97 (2003) cu ajutorul formulei:

$$R_p = 2.3 \frac{\beta_a + |\beta_c|}{\beta_a \beta_c} i_{corr}$$

unde: β_a – panta curbei anodice,

β_c – panta curbei catodice,

i_{cor} – densitatea curentului de coroziune.

DISCUȚII

S-au efectuat până în prezent numeroase studii în care s-a comparat rezistența la coroziune a diferitelor metale și aliaje în salivă artificială (11-25).

Rezistența la coroziune a probelor a fost examinată și evaluată în studiul nostru pe baza mai multor criterii.

Dacă luăm în considerare valoarea potențialului de circuit deschis (E_{oc}), se consideră că valorile mai

TABELUL 2. Principalii parametri ai procesului de coroziune

Nr. crt.	Proba	E_{oc} (mV)	E_{cor} (mV)	i_{cor} (nA/cm ²)	CR (μm/an)	β_c (mV)	β_a (mV)	R_p (kΩxcm ²)
1	CCH	-130	-223	6.81	0.717	112.07	216.50	4710.4
2	CCS	-131	-238	6.20	0.611	97.95	225.02	4789.6
3	NCK	21	-6	874.78	93.98	363.22	953.50	130.7
4	NCS	-213	-325	24.82	2.64	102.21	221.38	1224.9

electropozitive denotă un caracter mai nobil din punct de vedere electrochimic al probelor analizate, dar și o mai bună comportare la coroziune. Măsurătorile electrochimice, din punct de vedere al evoluției potențialului în circuit deschis, au arătat că proba NCK prezintă o valoare mai electropozitivă a potențialului în circuit deschis (21 mV) și în consecință o comportare mai bună la coroziune. La doar 1 mV diferență una de alta, probele CCH și CCS (aliajele Co-Cr) înregistrează următoarele valori mai electropozitive, iar cea mai mică valoare este cea înregistrată în cazul probei NCS.

Dacă analizăm valoarea potențialului de coroziune (E_{cor}), se consideră că valorile potențialului de coroziune E_{cor} mai electropozitive demonstrează o mai bună comportare la coroziune a probelor. Din acest punct de vedere, se observă că tot aliajul NCK are o valoare mai electropozitivă. Urmează aliajele CCH și CCK la o diferență de doar 15 mV.

Este cunoscut faptul că o densitate de curent de coroziune (i_{cor}) mică indică o bună rezistență la coroziune. Astfel, dacă luăm în considerare acest criteriu, se observă că proba CCS înregistrează cea mai mică valoare (6.2 nA/cm²) cu o diferență foarte mică față de valoarea densității curentului de coro-

ziune a probei CCH de 6,81 nA/cm², demonstrând că prezintă o mai bună rezistență la coroziune în SA din acest punct de vedere față de restul probelor investigate.

După calcularea ratei de coroziune a aliajelor testate în urma testelor electrochimice efectuate în SA, se observă că cea mică valoare este obținută în cazul CCS cu 0,611 μm/an. De asemenea, se poate observa că o rată de coroziune apropiată de cea a probei CCS este cea obținută pentru proba CCH, care prezintă o valoare de 6,81 μm/an.

Se cunoaște faptul că o rezistență la polarizare mare scoate în evidență o bună comportare la coroziune a unui material, iar o valoare mică a acestui parametru indică o comportare mai puțin bună la coroziune. Astfel, se observă că valoarea mai mare este cea a probei CCS (4.789,6 kΩxcm²), urmată la o valoare apropiată de proba CCH.

În concluzie, se poate spune că în testele de evaluare a rezistenței la coroziune efectuate în salivă artificială, la temperatura corpului uman (37±0,5°C) și la pH = 5,2, s-a evidențiat proba CCS cu cea mai mică densitate de curent de coroziune, cea mai mică rată de coroziune și o rezistență la polarizare mare.

BIBLIOGRAFIE

1. **Wataha J.C.** Biocompatibility of dental casting alloys: A review. *J Prosthet Dent.* 2000; 83(2):223–34. PMID: 10668036.
2. **Lu C., Zheng Y., Zhong Q.** Corrosion of dental alloys in artificial saliva with *Streptococcus mutans*, *PLOS One*, march, 2017, 1-12.
3. **Geurtsen W.** Biocompatibility of dental casting alloys. *Crit Rev Oral Biol Med.* 2002; 13(1):71–84. PMID: 1209723
4. **Upadhyay D., Panchal M.A., Dubey R.S., Srivastava V.K.** Corrosion of alloys used in dentistry: A review. *Mater Sci Eng A.* 2006; 432(1):1–11.
5. **Sun D., Monaghan P., Brantley W.A., Johnston W.M.** Potentiodynamic polarization study of the in vitro corrosion behavior of 3 high-palladium alloys and a gold-palladium alloy in 5 media. *J Prosthet Dent.* 2002; 87(1):86–93. PMID: 11807489
6. **Tuna S.H., Pekmez N.O., Keyf F., Canli F.** The electrochemical properties of four dental casting superstructure alloys coupled with titanium implants. *J Appl Oral Sci.* 2009; 17(5):467–75. <https://doi.org/10.1590/S1678-77572009000500022> PMID: 19936528
7. **Coman C., Comăneanu R.M., Hancu V., Barbu H.M., Cotruț C.M., Ghergic D.L.** Evaluarea experimentală a rezistenței la coroziune a unor aliaje utilizate în protetica dentară fixă, *Revista Română de Stomatologie*, vol. LXI, nr. 2, 2015, pag.117-120.
8. **Hancu V., Coman C., Comăneanu R.M., Ghergic D.L.** Evaluarea comparativă a restaurărilor metalo-ceramice cu substrat de Co-Cr-Mo și Ni-Cr-Mo, A VII-a ediție a Congresului Internațional al Societății Române de Reabilitare Orală, 2013.
9. **Hancu V., Comăneanu R.M., Coman C., Filipescu A.G., Ghergic D.L., Cotruț M.C.** In vitro studies regarding the corrosion resistance of NiCr and CoCr types dental alloys, *Revista de Chimie*, ISSN: 0034-7752, vol 65(6): 706-709, 2014.
10. **David S., Sârbu I., Cotruț M.C., Comăneanu R.M., Pătroi D.N.** Rezistența la coroziune a unui implant dentar din aliaj de titan, *Revista Română de Stomatologie*, vol. LXIV, nr. 2, 2018, pag. 91-94.
11. **Milosev I., Kapun B., Selih V.S.** The effect of fluoride ions on the corrosion behaviour of Ti metal, and Ti6-Al-7Nb and Ti-6Al-4V alloys in artificial saliva, *Acta Chimica Slovenica Open Access*, 2013, 60(3): 543-555.
12. **Mutlu I.** Synthesis and characterization of Ti-Co alloy foam for biomedical applications, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2016, 26(1): 126-137.
13. **Chelariu R., Mareci D., Munteanu C., Crimu C., Zetu I.** Electrochemical behavior of experimental Ti30ta alloy in the presence of fluoride and albumin protein, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2014, 9(4): 1349-1358.

14. **Baila D.I., Doicin C.V., Cotrut C.M., Ghionea I.G., Tarba C.I.**, Sintering the beaks of the elevator manufactured by direct metal laser sintering (DMLS) process from Co-Cr alloy, *Metalurgija* (Open Access), 2016, 55(4): 663-666.
15. **Xin X.Z., Chen J., Xiang N., Gong Y., Wei B.** Surface characteristics and corrosion properties of selective laser melted Co-Cr dental alloy after porcelain firing, *Dental Materials*, 2014, 30(3): 263-270.
16. **Alifui-segbaya F., Foley P., Williams R.J.** The corrosive effects of artificial saliva on cast and rapid manufacture-produced cobalt chromium alloys, *Rapid Prototyping Journal*, 2013, 19(2): 95-99.
17. **Ge Y., He X., Zhang F. L., Chen Z.Y., Wang X.** Evaluation on corrosion resistance of dental prosthetic materials Ni-Cr alloy, Co-Cr alloy and pure Ti in Cola, *Journal of Jilin University Medicine Edition*, 2013, 39(2): 335-338.
18. **De Aguiar S.R.M., Nicoai M., Almeida M., Gomes A.** Electrochemical behaviour of a cobalt-chromium-molybdenum dental alloy in artificial salivas, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2015, 25(1): 53-56.
19. **Puskar T., Jevremovic D., Williams R.J., Vukelic D., Budak I.** A comparative analysis of the corrosive effect of artificial saliva of variable pH on DMLS and cast Co-Cr-Mo, *Dental Alloy Materials* (Open Access), 2014, 6(9): 6486-6501.
20. **Matos I.C., Bastos I.N., Diniz M.G., De Miranda M.S.** Corrosion in artificial saliva of a Ni-Cr-based dental alloy joined by TIG welding and conventional brazing, *Journal of Prosthetic Dentistry*, 2015, 114(2): 278-285.
21. **Wan J., Qiao G.** The effect of hydrogen peroxide on the electrochemical corrosion properties and metal ions release of nickelchromium dental alloys, *Shanghai Journal of Stomatology*, 2013, 22(2): 137-141.
22. **Mutlu I.** Electrochemical corrosion behavior of TiN-coated biomedical Ti-Cu alloy foam in fluoride containing artificial saliva, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2014, 45(8): 3640-3644.
23. **Calderon Moreno J.M., Popa M., Ivanescu S., Neacsu E.I., Popa M.V.** Microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of Ti-20Zr alloy in undoped and NaF doped artificial saliva, *Metals and Materials International*, 2014, 20(1): 177-187.
24. **Mareci D., Chelariu R., Bolat G., Grancea V., Sutiman D.** Electrochemical behavior of Ti alloys containing Mo and Ta as β -stabilizer elements for dental application, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2013, 23(12): 3829-3836.
25. **Zhang C., Sun X., Hou X., Li H., Sun D.** The corrosion resistance of composite arch wire laser-welded by NiTi shape memory alloy and stainless steel wires with Cu interlayer in artificial saliva with protein, *International Journal of Medical Sciences Open Access*, 2013, 10(8): 1068-1072.