

# EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES DENTALES COBRE ALUMINIO NPG Y NPG+2 EN SALIVA ARTIFICIAL USANDO MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Elvar Quezada<sup>a</sup>, Bertha Quezada<sup>b</sup>, Arminda Tirado<sup>c</sup>

## RESUMEN

En este trabajo se han determinado las microestructuras de las aleaciones dentales cobre aluminio NPG y NPG+2 y se han trazado las curvas de polarización potenciodinámicas de estas aleaciones en saliva artificial. A partir de estas curvas se han determinado por el método de Tafel las densidades de corriente de corrosión, con las cuales se ha calculado la velocidad de disolución de las aleaciones en estudio, encontrándose que la más susceptible a la corrosión es la aleación NPG+2. Asimismo, se han analizado por EDAX los productos de corrosión, encontrándose que se liberan mayoritariamente al medio electrolítico iones de Cu y Al y en menor medida Zn, Fe y Ni, afectando la salud de los usuarios de prótesis dentales.

**Palabras clave:** corrosión, curvas de polarización, microestructura, saliva artificial.

## ABSTRACT

The present work include the determination of microstructures of copper-aluminum dental alloys NPG and NPG+2, and the plot of their respective potentiodynamical polarization curves in artificial saliva. Based in these curves, densities of corrosion currents were determined by Tafel method, values that were used to calculate alloy dissolution velocity, it was encountered NPG+2 alloy is the most susceptible to corrosion. Also, corrosion products have been analyzed by EDAX, obtaining as result that in the most cases ions of Cu and Al were liberated to electrolytic environment, and in the minority of cases ions el Zn, Fe and Ni. This behavior affects health of patients with dental prosthesis.

**Key words:** corrosion, polarization curves, microstructures, artificial saliva.

## INTRODUCCIÓN

Las aleaciones para uso odontológico se encuentran en una gran variedad de composiciones. Las más tradicionales son las aleaciones nobles que contienen no menos del 75 % de oro y metales del grupo del platino. Estas aleaciones no sufren deterioro de sus propiedades con el paso del tiempo ni pierden su aspecto estético. Sin embargo, tienen alta densidad, bajo módulo elástico y son excesivamente caras<sup>1,2</sup>.

Por esta razón y para sustituir las aleaciones con alto contenido de oro, se han desarrollado aleaciones no preciosas, las cuales han sido empleadas desde la década del 40 en países desarrollados como Estados Unidos y Alemania, entre estas aleaciones se encuentran las de Co-Cr, Ni-Cr, acero inoxidable y últimamente las de base titanio<sup>3</sup>.

Sin embargo, para abaratar aún más los costos y permitir el acceso a prótesis odontológicas a sectores de la sociedad con bajos recursos y que no pueden acceder a las aleaciones mencionadas, han aparecido en el mercado aleaciones base cobre tales como: Cu-Al, Cu-Ni y Cu-Zn. Estas aleaciones se usan masivamente en países los latinoamericanos<sup>4,5</sup>. Dichas aleaciones contienen aleantes que empeoran sus propiedades frente a la corrosión o conducen a un peligro potencial de la salud debido a la toxicidad de estos elementos. Existen pocas investigaciones sobre aleaciones dentales no preciosas que evalúan su comportamiento electroquímico en la cavidad oral<sup>6,7</sup>, así como normas que regulen su utilización en países latinoamericanos y

técnicas que permitan calificarlas a fin de que los usuarios conozcan sus verdaderas propiedades y no las que divulgan las cadenas comercializadoras. Por esta razón, en el presente trabajo evaluamos la resistencia a la corrosión de la aleación cobre/aluminio NPG+2 que contiene 2% de oro, frente a la aleación NPG que no contiene este metal noble, para determinar su performance en la cavidad oral a través de métodos *in vitro* de corrosión acelerada en salivar artificial. Determinaremos también los productos de corrosión liberados en la "cavidad oral" por efecto de la disolución de estas aleaciones en el medio electrolítico.

## MATERIAL Y MÉTODO

**2.1. Materiales.-** Se usaron dos aleaciones dentales cobre aluminio, NPG y NPG +2 cuyas composiciones químicas se muestran en la tabla 1.

| ALEACIÓN | COMPOSICIÓN QUÍMICA   |
|----------|---|
| NPG      | Cu 80,7 - Al 7,8 - Ni 4,3 - Fe 3,0 - Zn 2,7 - Mn 1,7        |
| NPG+2    | Cu 78,7 - Al 7,8 - Ni 4,3 - Fe 3,0 - Zn 2,7 - Mn 1,7 - Au 2 |

Tabla 1. Composición química de las aleaciones dentales empleadas en el presente trabajo (% de masa)<sup>10</sup>.

**2.2. Preparación de probetas.-** Las probetas de NPG y NPG+2 fueron preparadas por el método de la cera perdida con una llama de oxígeno - butano - propano, y sometidas a un proceso de centrifugación durante el colado; estas fueron láminas de 1 cm<sup>2</sup> de superficie por 0, 2cm de espesor aproximadamente.

<sup>a</sup> Dpto. Académico de Física. Univ. Nac. de Trujillo.

<sup>b</sup> Dpto. Académico de Ciencias. Univ. Privada Antenor Orrego.

<sup>c</sup> Dpto. Académico de Física y Química. Univ. Nac. Federico Villarreal.

Para la microestructura de las aleaciones en estudio se prepararon las probetas anteriores metalográficamente, puliendo con papeles de SiC desde malla 120 hasta 1200, luego con pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$ , se atacaron con una solución de: 20 mL de HCl, 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 5 g de  $\text{FeCl}_3$ , y se observaron con un microscopio óptico (Neophot 21).

Las probetas para analizar los productos de corrosión por EDAX se prepararon desprendiendo cuidadosamente los productos de corrosión de las probetas corroídas (después de trazar las curvas de polarización) y colocándolo en una superficie de titanio de 1  $\text{cm}^2$  de área aproximadamente.

**2.3. Electrolito.-** El electrolito usado en los ensayos potenciodinámicos fue una saliva experimental desarrollada previamente<sup>7,8</sup>, cuya composición (g/L) es: NaCl 0,600; KCl 0,72;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,22;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,68;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  0,856; KSCN 0,06;  $\text{KHCO}_3$  1,5; ácido cítrico 0,03. El electrolito fue preparado con agua deionizada de 18,20  $\text{M}\Omega\text{-cm}$  de resistividad eléctrica y con reactivos de grado analítico.

#### 2.4. Métodos electroquímicos

Las curvas de polarización se trazaron por triplicado usando una celda de tres electrodos y un potenciostato *Princeton Applied Research modelo 173* con accesorios. La celda contenía un electrodo de referencia (calomel saturado), un contraelectrodo de platino y un electrodo de trabajo (aleación Cu-Al). Previo al trazado se introdujo la probeta a la solución (saliva artificial) y al mismo tiempo se hizo circular aire a razón de 80 burbujas por minuto con un aireador de pecera. Antes de medir el potencial de corrosión se esperó 60 minutos para que se estabilice el potencial, siempre bajo la acción de la corriente de aire. Las curvas de polarización (anódica y catódica) se trazaron partiendo del potencial de electrodo de cada aleación con una velocidad de barrido de 12  $\text{mV}/\text{min}$ . Durante el trazado de las curvas de polarización se continuó aireando la solución.

#### 2.5. Análisis de productos de corrosión

Los productos de corrosión se analizaron con un microscopio electrónico de barrido Philips SEM 500, al cual se encuentra adosado un detector dispersivo de energía de rayos X (EDAX) DX4, cuyo volumen mínimo de detección es aproximadamente un micrón cúbico, concordante con la capacidad de detección del método EDSX usando en este trabajo.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Microestructura.-** Las microestructuras de NPG y NPG +2 se muestran en las Figs. 1 y 2 respectivamente. En ellas se observa la presencia de dendritas (zonas claras) inmersas en una región interdendrítica. De acuerdo con el diagrama de fase Cu-Al se determina que las zonas claras corresponden a la fase  $\alpha$ , que es una solución sólida de aluminio en cobre, y las zonas interdendríticas están formadas por la fase  $\beta$ , estable a altas temperaturas, que por debajo de aproximadamente 580  $^\circ\text{C}$  da lugar a la fase  $\alpha$  y  $\gamma_2$ <sup>11-13</sup>. En estas micrografías se observan que a mayor contenido de cobre las dendritas son más abundantes. También se

observa una fase  $\kappa$  constituida por precipitados de Fe y Ni<sup>13</sup>.

**3.2. Curvas de polarización.-** Las curvas de polarización se muestran en la Fig. 3, las cuales se determinaron en condiciones hidrodinámicas estáticas a temperatura ambiente. Si bien la temperatura bucal es de 37  $^\circ\text{C}$ , se observó que no existen diferencias significativas en el comportamiento electroquímico de materiales dentales entre la temperatura ambiente (25  $^\circ\text{C}$ ) y la temperatura de la boca.

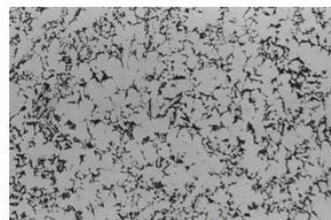


Figura 1. Micrografía óptica de aleación NPG a 160 $\times$

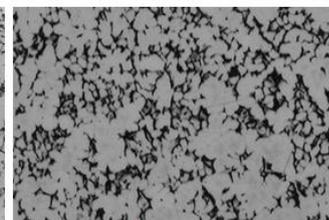


Figura 2. Micrografía óptica de aleación NPG+2 a 160 $\times$

Las curvas catódicas de las aleaciones en estudio son semejantes: para pequeños sobrepotenciales catódicos la densidad de corriente aumenta rápidamente, observándose una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la corriente.

El NPG tiene un potencial de corrosión de -265  $\text{mV}_{\text{ECS}}$  a partir del cual la corriente aumenta hasta alcanzar un pico máximo correspondiente a -200  $\text{mV}_{\text{ECS}}$ . Luego se pasiva y después la corriente aumenta lentamente. A partir de 240  $\text{mV}_{\text{ECS}}$  la corriente se incrementa indefinidamente debido a la disolución de la estructura interdendrítica (fase  $\kappa$ ) formada por segregaciones de Fe y Ni debido a su insolubilidad en la fase  $\alpha$ .

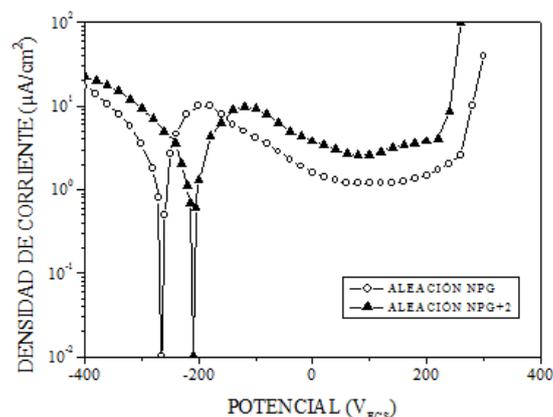


Figura 3. Curvas de polarización de aleaciones dentales NPG y NPG+2 en saliva artificial.

El potencial de corrosión de la aleación NPG+2 es -210  $\text{mV}_{\text{ECS}}$  y su comportamiento electroquímico es semejante a la aleación NPG. Alcanza su pico máximo a -100  $\text{mV}_{\text{ECS}}$ , se pasiva y después la corriente aumenta lentamente hasta un potencial de 180  $\text{mV}_{\text{ECS}}$ . A partir de 200  $\text{mV}_{\text{ECS}}$  la corriente aumenta rápidamente por la misma razón anterior.

**3.3. Velocidad de corrosión.-** Los parámetros de corrosión de las aleaciones NPG y NPG+2 se muestran en la tabla 2. Las densidades de corriente de corrosión

se determinaron usando el método lineal de Tafel y la velocidad de corrosión con la fórmula<sup>14</sup>

$$v_{\text{corr}} = \frac{3,15 \times 10^5 i_{\text{corr}} W}{nF\rho}$$

donde  $W$  = peso molecular de la aleación,  $n$  = número del equivalente químico involucrado en los procesos de corrosión, en este caso 2,  $F$  = 96500 C/eq y  $\rho$  la densidad. Los valores de  $\rho$  y  $W$  calculados para aleaciones Cu-Al fueron 6,2 g/cm<sup>3</sup> y 47,45 g/mol respectivamente.

Tabla 2. Parámetros de corrosión de las aleaciones en estudio.

| ALEACIÓN | $E_{\text{corr}}$ (mV <sub>ECS</sub> ) | $I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{año}$ ) |
|----------|--|---|--|
| NPG      | -265                                   | 2,26  | 28,23  |
| NPG+2    | -210                                   | 2,47  | 30,85  |

De la tabla 2 observamos que la velocidad de disolución de la aleación NPG+2 es mayor que la velocidad de disolución de la aleación NPG. Así mismo, de las curvas de polarización observamos también que la densidad de corriente promedio en la zona pasiva de la aleación NPG+2 (3,29  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) es mayor que la densidad de corriente en dicha zona de la aleación NPG (1,84  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

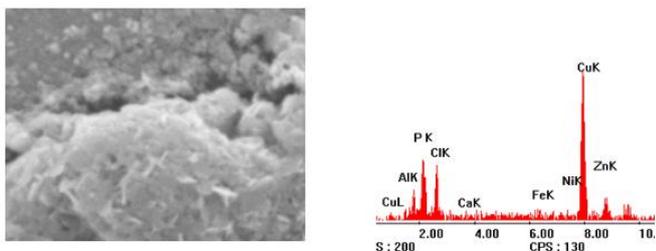


Figura 4. Productos de corrosión y EDAX de NPG en saliva artificial a 3200 $\times$ .

En un trabajo anterior a igualdad de condiciones<sup>9</sup>, se encontró que la densidad de corriente de corrosión de las aleaciones Cu-Al: Idealloy y Orcastr fue de 3,185  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y 5,178  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente, con las que se obtendría una velocidad de corrosión de 39,78  $\mu\text{m}/\text{año}$  y 64,68  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para estas aleaciones. De este modo, se puede apreciar que de las aleaciones odontológicas cobre aluminio, las estudiadas en este trabajo son menos susceptibles a la corrosión, por tanto, son más adecuadas para utilizarse en la reconstrucción de piezas dentales en la cavidad oral.

**3.4. Productos de corrosión.** – Los productos de corrosión y los EDAX de las aleaciones NPG y NPG+2 se muestran en las Figs. 4 y 5 respectivamente, observándose que los espectros sobre las superficies de las aleaciones tienen grandes picos de Cu, P y Cl, y pequeños picos de Al, Zn, Fe y Ni. Por lo que hay que esperar que los compuestos que se formen principalmente sean óxidos de estos elementos, fosfatos y cloruros de hierro y níquel en forma minoritaria.

Los iones Cu, Al, Fe, Ni y Zn liberados a la solución al disolverse las aleaciones en estudio afectan la viabilidad y proliferación de los linfocitos. Con el tiempo la concentración de cobre aumenta en las encías,

produciéndose inflamaciones, alteración de la inmunidad celular y homeostasis bucal. En general, estos iones contribuyen a una variedad de condiciones inmunopatológicas que incluyen enfermedades periodontales y disminución de la resistencia a enfermedades orales<sup>15,16</sup>.

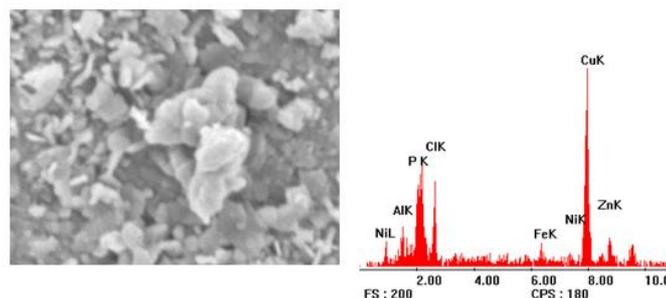


Figura 5. Productos de corrosión y EDAX de PPG+2 en saliva artificial a 3200 $\times$ .

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir:

- La velocidad de corrosión de la aleación NPG+2 es mayor que la velocidad de corrosión de la aleación NPG, por lo tanto, la aleación NPG es más resistente a la corrosión que la aleación NPG+2 en saliva artificial, y por consiguiente en la cavidad oral.
- Los productos de corrosión liberados en la cavidad oral al medio electrolítico durante el proceso corrosivo de las aleaciones en estudio, forman óxidos, cloruros y fosfatos de Fe y Ni afectando con el tiempo la salud de los usuarios.
- Las aleaciones NPG y NPG+2 son más resistentes a la corrosión que las aleaciones cobre aluminio Orcastr e Idealloy debido probablemente a su menor contenido de aluminio.

## AGRADECIMIENTO

Al Laboratorio de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica (Constituyentes) de la Republica Argentina, por permitirnos usar sus equipos en las secciones de Corrosión y Microscopía Electrónica.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Muller HJ. Tarnish and corrosion of dental alloys. In: Davis JR, Destefani JD, editors. Metal Handbook 9na ed, Vol. 13 Corrosion. ASM International, Metal Park 1992. P. 1336-66.
- [2] Marek M. Corrosion of Dental Materials. In: J.C. Scully, editor. Treatise on Material Science and Technology, Vol. 23. Academic Press, N.Y. 1993. P. 331-92.
- [3] Guide to Dental Materials and Devices, American Dental Association, 7ª edition Chicago 1974.
- [4] Nakayama M, Moser, JB, Greener, EH. Corrosion and Tarnish of Aluminum Bronze Dental Mater J 1984; 3(2):133-8.
- [5] Ravnholt G, Jensen. J. Corrosion investigation of two materials for implant supraconstructions coupled to a titanium implant. Scand J Dent Res 1991; 99:181-6.
- [6] Quezada E, Duffó G. Corrosión de pares galvánicos de aleaciones dentales base cobre con amalgamas de plata en la cavidad oral. En: Actas del Congreso CONAMET/SAM SIMPOSIO MATERIA 2002. Vol. I: 407-411. Santiago. Chile.
- [7] Quezada E. Determinación de la susceptibilidad a la corrosión de aleaciones de uso odontológico (tesis de maestría). Univ. Nac. de General San Martín – Comisión Nacional de Energía Atómica. Argentina; 1997.
- [8] Duffó G, Quezada E. Development of an artificial saliva solution for studying the corrosion behavior of dental alloys. Corrosion Science 2004; 60: 594-602.
- [9] Quezada E. Corrosión de pares galvánicos de aleaciones dentales en la cavidad oral (tesis doctoral). Univ. Nac. de General San Martín – Comisión Nacional de Energía Atómica. Argentina; 2004.
- [10] AlbaDent. Product Catalog. 1999 – 2000.
- [11] Muller HJ. The effects of a Human salivary dialysate upon ionic release and electro chemical corrosion of a Copper-Aluminium alloy. J. Electrochem Soc 1987; 134:575-80.
- [12] Riesgo O, Bianchi GL, Duffó GS. Susceptibilidad a la corrosión de bronce al aluminio para uso odontológico. Revista metalúrgica 1992; Madrid 28 (5):306-12.
- [13] Brezina P. Heat treatment of complex aluminium. International Metals Reviews 1982; 27:77-119.
- [14] Dean Jr SW. Electrochemical methods of corrosion testing, en: Baboian R, editor. Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE 1976, Texas. P. 52-60.
- [15] Brune D, Gjerdet N, Paulsen G. Gastrointestinal and in Vitro release of copper, cadmium, indium, mercury and zinc from conventional and copper-rich amalgams. Scand J Dental Res 1983; 91:66-71.
- [16] Bumgardner JB, Lucas LC, Alverson MW, Tilden Jr AB. Effects of copper-based dental casting alloys on two lymphocyte cell lines and the secretion of Interleukin 2 and IgG. Dent Mater 1993; 9:85-90.

**E-mail:** elvarq@yahoo.es  
quezada\_b@yahoo.es