

Estudio comparativo del comportamiento frente a corrosión en aleaciones metálicas utilizadas en la industria dental obtenidas mediante fabricación convencional y fabricación aditiva

M. López¹, D. Álvarez², Ó. Barro³

¹Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial, Universidad de Vigo. martagiluni@gmail.com

²Universidad de Vigo, grupo de investigación E-Materiais, Escuela de Ingeniería Industrial, 36310 Vigo.

³CINTECX, Universidad de Vigo, grupo de investigación LaserOn, Escuela de Ingeniería Industrial, 36310 Vigo.

Resumen: El presente documento aborda el estudio e interpretación de diferentes ensayos de corrosión en medios fluorados a las aleaciones metálicas más utilizadas en la industria protésica dental, el acero inoxidable 316L, el titanio cpí y las aleaciones dentales de Co-Cr. Cada uno de los metales ensayados ha sido obtenido por mecanizado convencional y fabricación aditiva mediante deposición por tecnología láser a partir de polvo metálico. El objeto del estudio ha sido evaluar si la fabricación aditiva permite obtener un material más resistente a la corrosión en medios fluorados que su análoga tradicional. Cada material se ha sometido a caracterizaciones electroquímicas, composicionales y microestructurales (SEM/EDX). Una vez obtenidos estos resultados, se propone un mecanismo de acción para la explicación de los fenómenos electroquímicos presentados. Finalmente, se concluye si ambas técnicas de fabricación son adecuadas para la fabricación de prótesis dentales y se exponen los motivos para elegir un material u otro en función de los requerimientos específicos.

Palabras clave: Corrosión, Aleaciones dentales, Fabricación aditiva, Técnicas electroquímicas

1. INTRODUCCIÓN.

Actualmente un gran número de personas necesitan prótesis dentales, muchas de ellas fabricadas en aleaciones metálicas, como aleaciones de Ti, Co-Cr o AISI 316L, por sus buenas prestaciones mecánicas y su enorme capacidad de compatibilidad con los tejidos óseos y epiteliales. Según datos aportados por la FOR (*Fundation for Oral Rehabilitation*) hay unos 240M de personas en el mundo que necesitan una o varias prótesis dentales. En 2019, esta industria movió 4230M \$ en el mercado mundial y se prevé que siga al alza.

El entorno bucal es un medio físico-químico con unas condiciones que experimentan gran variabilidad en periodos cortos de tiempo, por ejemplo, se estima que su pH puede variar de 5,9 a 7,6 en unos pocos minutos, lo cual genera un ambiente de inestabilidad electroquímica para las aleaciones metálicas que se utilizan en la industria de implantología y protésica dental, que puede dar lugar a la aparición de fenómenos de corrosión en ellas y producir el fallo del implante [1]. La mayoría de los productos para higiene oral utilizados masivamente contienen altas cantidades de flúor, que genera un ambiente ácido y corrosivo para las aleaciones biomédicas en solución acuosa. Además, recientemente se han incorporado al mercado nuevas técnicas de fabricación que podrían modificar la estructura química de las aleaciones obtenidas y variar su respuesta frente a corrosión en dichos medios [2].

El trabajo se enmarca en el estudio de los materiales metálicos utilizados en protésica dental. Las prótesis y los implantes dentales son elementos artificiales que se utilizan para reponer la funcionalidad de las piezas dentales dañadas o perdidas debido a procesos patogénicos o traumáticos.

2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

En este apartado se explican las 3 técnicas electroquímicas empleadas y en la Tabla 1 se recogen los ensayos realizados, así como se detallan las especificaciones seguidas para este estudio.

2.1 Polarizaciones o voltametrías.

Las curvas de polarización son técnicas rápidas y sencillas que se utilizan para estudiar los fenómenos que acontecen en la superficie metal/electrolito. Se emplean para evaluar la susceptibilidad de la superficie metálica a ciertos tipos de corrosión o para determinar los parámetros de corrosión utilizando el método de extrapolación de las pendientes de Tafel, que viene definido mediante la ecuación del coeficiente de Stern-Geary (1). [3][4]

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

2.2 Espectroscopias de Impedancia Electroquímica. EIS.

Las EIS se utilizan para la caracterización de sistemas electroquímicos durante periodos de tiempo prolongados, pudiendo estudiar la evolución temporal de las diferentes superficies y los fenómenos de corrosión asociados. Así, se obtiene una caracterización eléctrica del material en el medio electrolito y se basa en la obtención de la respuesta de dicho material a pequeñas perturbaciones de intensidad o voltaje conocidas. Dicho estudio se realiza mediante la interpretación de los gráficos de Nyquist, que presentan diferentes formas en función del caso estudiado, y cada una se asocia a un tipo de resistencia a la polarización concreto. [3]

2.3 Ensayos de acoplamiento galvánico.

Se evalúan las densidades de corriente y el voltaje que se genera entre dos materiales que están conectados por un medio conductor y que actúan como electrodos. Su principio de funcionamiento se debe a las diferencias de potencial que se originan entre ellos debido a su diferente estabilidad electroquímica en dicho medio [3].

Tabla 1. Condiciones y parámetros de los ensayos

Ensayo	Tipo	Tiempo	Parámetros
Voltametría cíclica	Destructivo	1 hora	+1,5V vs. OCP
Polarización corta	No destructivo	15 días	±20 mV vs. OCP
EIS	No destructivo	15 días	±5 mV vs. OCP – 0,01-100000 Hz
ZRA	No destructivo	8 días	$\Delta V_{m1-m2}=0$ Sensibilidad 1 nA

3. DISEÑO EXPERIMENTAL.

Las probetas de cada material se prepararon y lijaron hasta granulometría P800, se muestran en la Figura 1.

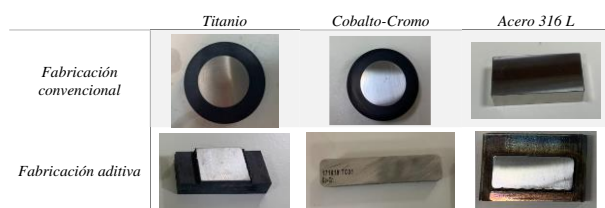


Figura 1. Probetas ensayadas

Para llevar a cabo los ensayos se configuraron celdas de 3 electrodos que tenían 2 configuraciones diferentes en función del ensayo realizado. Para las voltametrías y las EIS se utilizó un electrodo de referencia calomel, un contraelectrodo de grafito o Ti MMO, y como electrodo de trabajo, el material de interés a analizar (Figura 2.a). Para las celdas de par galvánico, en donde el Ti siempre actuó como ánodo, y los otros materiales como cátodo, utilizando el mismo electrodo de referencia y en ambos casos también el mismo electrolito (Figura 2.b). La disolución (0,15M NaCl y 0,1M NaF) se eligió intentando emular las cantidades de flúor presentes en los productos de higiene bucal, como pastas dentífricas y colutorios.

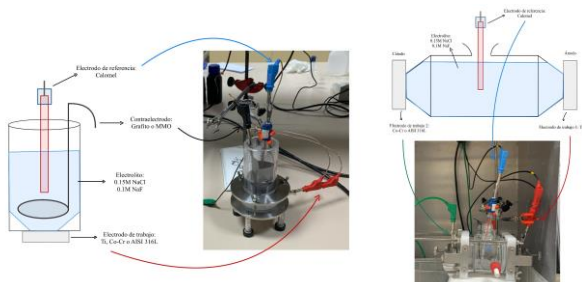


Figura 2. Celda de 3 electrodos para los ensayos de voltametrías y EIS (a) y para ensayo de par galvánico (b)

4.- RESULTADOS.

Los resultados se engloban en la respuesta de cada una de las probetas ensayadas a la caracterización electroquímica que se les impone en cada ensayo.

4.1 Voltametrías cíclicas.

En la Figura 3 se muestran las curvas de polarización para todas las probetas ensayadas, (a) las curvas correspondientes a los metales mecanizados (b) las curvas correspondientes a los metales obtenidos mediante fabricación aditiva.

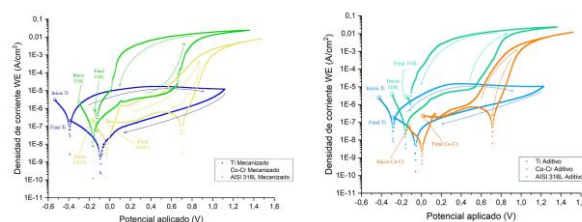


Figura 3. Voltametrías de los materiales mecanizados (a) y aditivos (b).

De manera general, se puede afirmar que, para el mismo material obtenido por 2 métodos de fabricación diferentes, los resultados en este ensayo son muy similares, pero sí se distinguen 2 comportamientos en función del material considerado, aquellos en los que se ha alcanzado el límite de picadura, los dos aceros, y aquellos en los que se han formado óxidos pasivos protectores en la superficie, los titanios y las aleaciones de Co-Cr. En la Figura 4 se detallan las picaduras en ambos tipos de aceros ensayados, que presentan una diferente morfología en función del tipo de método empleado para la fabricación de la probeta.

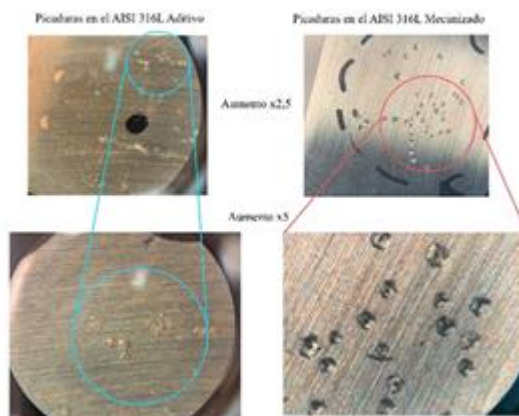


Figura 4. Picaduras en el acero aditivo (a) y mecanizado (b).

4.2 Espectroscopias de impedancia y polarizaciones cortas.

El comportamiento del Ti mecanizado y aditivo es similar, como se refleja en los resultados de la Figura 5. En cuanto a las polarizaciones cortas, para el caso mecanizado, el OCP se desplaza cara a potenciales más electropositivos durante las primeras 24 horas, pero tras 192 horas de contacto con el medio, este se sitúa en potenciales menos nobles, lo que indica un aumento de la corriente de corrosión (Figura 5.a). Sin embargo, para el Ti aditivo, esta variabilidad es mucho menor, y su OCP y su corriente de corrosión presentan una mayor estabilidad (Figura 5.b). En la evolución de las curvas de Nyquist, que se muestra en las Figuras 5.c y 5.d, tras 24 horas de exposición al medio, aumenta la resistencia a polarización del material, pero tras 192 horas de contacto con el medio, el arco disminuye, lo que indica una bajada de la resistencia a polarización del material,

como se refleja de una manera más consistente en el Ti aditivo, donde los arcos se van reduciendo paulatinamente.

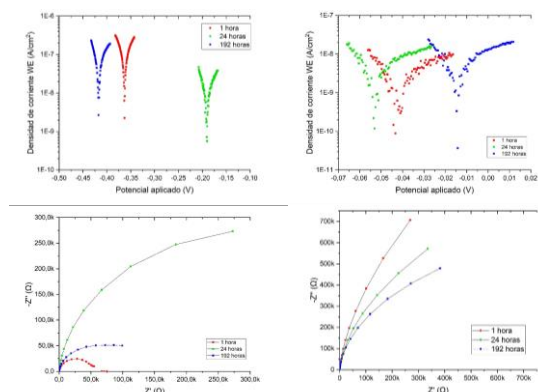


Figura 5. Polarizaciones cortas del Ti mecanizado (a) y Ti aditivo (b) y diagramas de Nyquist del Ti mecanizado (c) y Ti aditivo (d).

Los resultados de las pruebas de exposición para el Co-Cr se recogen en la Figura 6. Para el mecanizado hay un desplazamiento de OCP cara a potenciales menos nobles, lo que indica un aumento de la corriente de corrosión (a), y en el caso aditivo, se constata una mayor constancia en la corriente de corrosión, además de situarse en potenciales más nobles (b). La evolución de las curvas de Nyquist presenta valores más o menos constantes durante las primeras horas para el Co-Cr mecanizado, pero tras 192 horas de exposición al medio, la curva se hace cada vez más pequeña, indicando una disminución de la resistencia a la polarización (Figura 6.c). Para el caso aditivo, el arco se hace cada vez mayor, indicando un aumento de la resistencia a polarización del material en el medio (Figura 6.d).

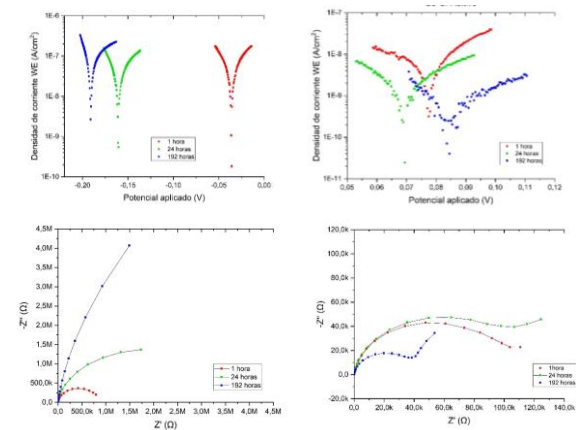


Figura 6. Polarizaciones cortas del Co-Cr mecanizado (a) y Co-Cr aditivo (b) y diagramas de Nyquist del Co-Cr mecanizado (c) y Co-Cr aditivo (d).

En los resultados del acero, para el caso mecanizado, el OCP se sitúa primeramente en valores poco nobles, pero tras pasar mayor tiempo en contacto con el medio, vuelve a valores cercanos a los iniciales, estabilizando la corriente de corrosión (Figura 7.a); mientras que para el acero aditivo, se desplaza cada vez hacia potenciales más electronegativos. Se debe tener en cuenta que aquí se parte desde un primer momento de potenciales absolutos más positivos (Figura 7.b). La evolución de las curvas de Nyquist en este caso es más compleja que

en los dos anteriores, debido a la presencia de las colas de difusión, que dificultan la interpretación del diagrama. La resistencia a polarización en ambos casos parece aumentar, o como mínimo, mantenerse constante a lo largo de los 15 días de ensayo. (Figuras 7.c y 7.d).

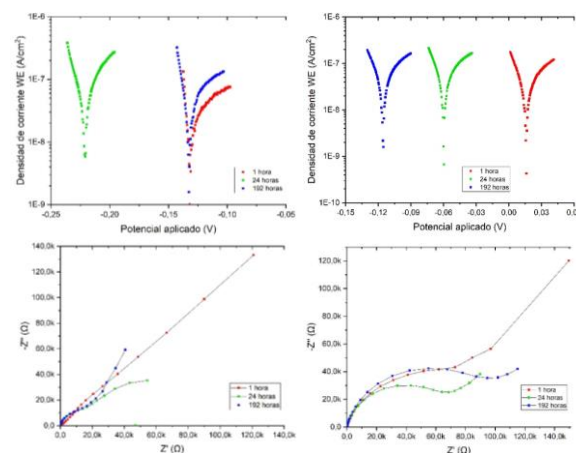


Figura 7. Polarizaciones cortas del AISI 316L mecanizado (a) y AISI 316L aditivo (b) y diagramas de Nyquist del AISI 316L mecanizado (c) y AISI 316L aditivo (d).

4.3 Ensayos de par galvánico.

En los estudios de par galvánico se muestra la evolución de la corriente y el potencial de par a lo largo de la semana de establecimiento del par (Figura 8). Siempre que la corriente de par tienda a aumentar, el potencial de par tendrá que hacerse más electronegativo, como así ocurre en ambos casos para la pareja de Ti y Acero, tanto aditivo, como mecanizado. De manera muy similar en los dos pares, la corriente aumenta aproximadamente un orden de magnitud, y el potencial de par disminuye en -0,2V en la semana de estudio. Todo esto es indicativo de que se está acelerando la cinética de corrosión del material que actúa como ánodo, el Ti.

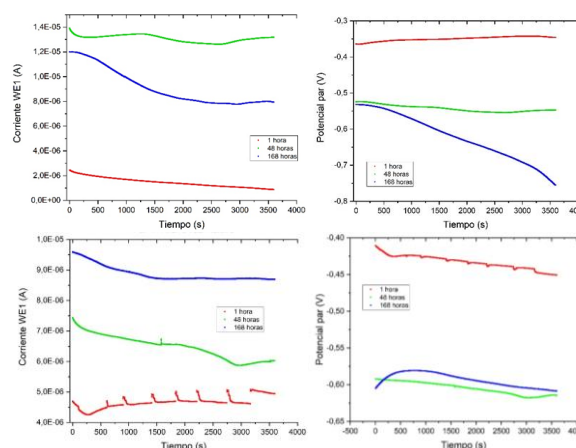


Figura 8. Corriente (a) y potencial (b) de par para Ti-AISI 316L mecanizado y corriente (c) y potencial (d) de par para el Ti-AISI 316L aditivo

Los resultados para el par titanio-cobalto-cromo difieren entre sí para ambos métodos de fabricación. Para la pareja mecanizada (Figuras 9.a y 9.b), los resultados siguen una tendencia similar al caso anterior, la corriente de par tiende a aumentar, en una semana se

incrementa la corriente de par en 0,7 μA , mientras que el potencial de par se hace menos noble, disminuyendo en -0,1V aproximadamente. Sin embargo, es totalmente diferente lo que ocurre para el par de materiales aditivos (Figuras 9.c y 9.d), en donde la corriente de par se vio reducida a medida que se establecía el mismo, y fue también el único caso en donde el potencial se incrementó, es decir, se hizo más electropositivo en +0,1V aproximadamente. Cabe destacar que este fue el único par de los 4 ensayados en el que se dio esta situación.

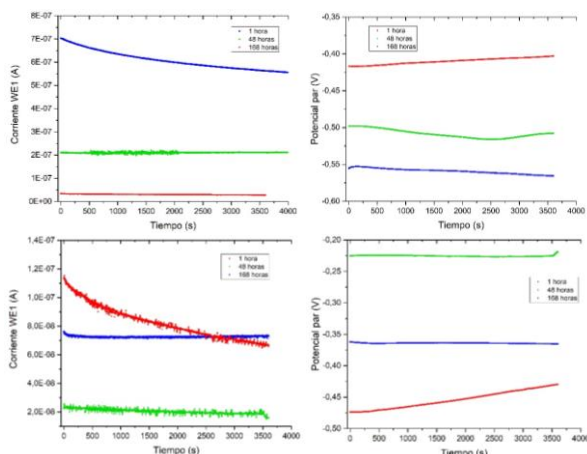


Figura 9. Corriente (a) y potencial (b) de par para Ti-Co-Cr mecanizado y corriente (c) y potencial (d) de par para el Ti-Co-Cr aditivo.

En cuanto al estado visual de las probetas de titanio tras la realización de los ensayos, la Figura 10.a corresponde al Ti aditivo procedente del par Ti-AISI 316L, mientras que la Figura 10.b se corresponde con el Ti mecanizado procedente del par Ti-Co-Cr. En ambos casos la formación de una capa de óxidos superficial es evidente.

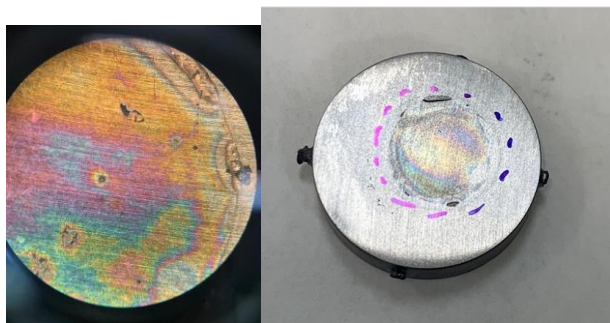


Figura 10. Superficie de Ti aditivo (a) y mecanizado (b) tras los ensayos de par.

5.- DISCUSIÓN.

La resistencia a corrosión en el Ti se debe a la formación de una capa pasiva de óxidos en su superficie, pero ésta puede verse alterada debido a una disminución de pH en la cavidad oral provocada por la presencia de metabolitos bacterianos, procesos infecciosos o inflamatorios o ciertos alimentos. Y también se destruye debido a la presencia de compuestos que contienen flúor, como pueden ser los utilizados en productos dentífricos.

Esto último se debe a que el flúor en sí ya provoca una acidificación del medio por la formación de ácido fluorhídrico cuando se encuentra en disolución acuosa. Posteriormente, este ácido fluorhídrico formado

reaccionará con los óxidos protectores de la capa nativa del Ti, disolviéndolos, originando complejos F-Ti solubles, favoreciendo la cinética de corrosión del Ti (Figura 11) y privándolo así de su capacidad de resistencia a la corrosión en el medio [5].

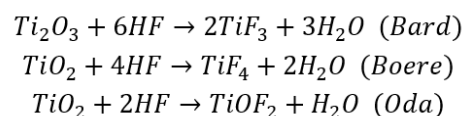


Figura 11. Reacciones de disolución de los óxidos de Ti

También algunos autores han reportado un efecto protector de ion fluoruro en presencia de cloruros en la corrosión de los aceros inoxidable. [6]

6.- CONCLUSIONES.

En general, los resultados son similares para los materiales obtenidos por ambos métodos de fabricación, aunque los materiales aditivos presentan resultados levemente mejores en la mayoría de estudios.

En los estudios de corta duración, la mejor evolución presentada fue la de Ti y la peor la del acero, mientras que, en los estudios de larga duración, la peor evolución fue la presentada por el Ti y la mejor la del Co-Cr aditivo; por lo tanto, es destacable reseñar que se obtienen diferentes conclusiones en función de la duración del estudio.

Y finalmente, en los pares galvánicos cabe destacar que el Ti siempre actuó como ánodo en todos ellos, que en el par Ti-Acero 316L aditivo fue en donde este presentó una corrosión general más acusada, mientras que el par Ti-CoCr aditivo fue el único que arrojó unos resultados favorables de cara a su uso en prótesis e implantología dental, como ya actualmente se está empleando en la industria.

7.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] G. Lütjering y J. Williams, «Titanium. 2,» Berlin, Germany, Springer, 2007.
- [2] J. Davis, «ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys,» de *ASM International*, Materials Park, 2001.
- [3] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 ed., vol. 1, D. Harris, Ed., Austin, Texas: John Wiley and Sons, 2001.
- [4] ASTM International, *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, West Conshohocken, 2003.
- [5] M. Nakagawa, S. Marsuya, S. T. y M. Ohta, «Effect of Fluoride Concentration and pH on Corrosion Behavior of Titanium for Dental Use,» *Journal of Dental Research*, vol. 9, nº 78, pp. 1568-1572, 1999.
- [6] Z. Luo, J. Zuo, H. Jiang, W. Geng, Y. Zhou, Z. Lian y W. Wei, «Inhibition Effect of Fluoride Ion on Corrosion of 304 Stainless Steel in Occluded Cell Corrosion Stage in the Presence of Chloride Ion.» *Metals*, vol. 11, nº 2, pp. 2075-4701, 2021.