

**LUCÍOLA LUCENA DE SOUSA**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DE LIGAS Ni-Cr-Mo REFUNDIDAS UTILIZADAS  
EM PRÓTESES DENTÁRIAS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do  
Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual  
Paulista, para a obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton de Felipe

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Guaratinguetá  
2005

S725c Sousa, Lucíola Lucena de  
Caracterização microestrutural e resistência à corrosão de ligas  
Ni-Cr-Mo refundidas utilizadas em próteses dentárias / Lucíola  
Lucena de Sousa - Guaratinguetá : [s.n.], 2005  
140f.: il.

Bibliografia: f. 129-140  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2005  
Orientador: Prof. Dr. Hamilton de Felipe  
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

1. Corrosão 2. Ligas dentárias 3. Microestrutura I. Título

CDU 620.193

**DADOS CURRICULARES**  
**LUCÍOLA LUCENA DE SOUSA**

NASCIMENTO 08.03.1979 - ANÁPOLIS- GO

FILIAÇÃO Francisco Zenilton Lucena de Sousa  
Maria Francisca Raymundo de Sousa

1999/2001 Curso Técnico em Química Industrial  
SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

1998/2001 Curso de Graduação  
Licenciatura em Química - Universidade Estadual de Goiás (UEG)

2003/2005 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Mestrado  
UNESP - Campus de Guaratinguetá , na área de Projetos e Materiais

*Dedico este trabalho*

Ao meu pai, Francisco Zenilton Lucena de Sousa,  
pela minha educação, pelo apoio, incentivo,  
amor e compreensão.

À minha mãe, Maria Francisca Raymundo de Sousa,  
pelo amor, carinho, dedicação, apoio  
e principalmente pela minha vida..

Ao meu irmão e compadre, Antônio Unias de Lucena,  
pela amizade, compreensão e carinho.

Ao meu filho, Breno Antônio Unias de Lucena Silva,  
pelos momentos que passamos juntos no início  
desse curso e pela alegria que me dá desde a  
sua existência. Você é o maior presente  
que Deus me deu.

Essa conquista é nossa!!!!

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, pela força que me concede em todos os anos de minha vida e por ter me escolhido e me abençoado com a graça de ser mãe durante esse mestrado.

À UNESP - Campus de Guaratinguetá, pela oportunidade de realizar o curso de pós-graduação.

Ao meu orientador, Dr. Hamilton de Felipe, pela orientação, amizade, paciência, apoio, empenho e dedicação durante toda a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Eduardo Norberto Codaro, pela importante co-orientação empenhada para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato, pela dedicação, amizade, paciência, incentivo e por estar sempre disposto a me ajudar em todos os momentos e principalmente pela oportunidade concedida no início do curso. Sempre serei grata por isso.

A Silmara Cristina Baldissera pela amizade, dedicação e pela ajuda em todos os momentos, principalmente na realização da parte experimental.

Aos professores Dr. José Marques Luiz e Dr<sup>a</sup>. Sandra Aparecida Vestri Alvarenga e às funcionárias Conceição Aparecida Matsumoto Dutra e Ana Maria da Silva do DFQ pela amizade e companheirismo dedicados. A todos os alunos de pós-graduação e iniciação científica do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, pela amizade e pelo companheirismo em todas as fases da pesquisa. Ao José Benedito Galhardo pela usinagem dos corpos-de-prova.

Ao protético Dairo Pimentel do Laboratório de Prótese Odontolabor (Guaratinguetá) e a Oswaldo Luiz Salgueiro do Laboratório Salgueiro (São José dos Campos) pela fundição dos corpos-de-prova.

Ao Prof. Dr. Hécio José Izário Filho do Laboratório Absorção Atômica - DEQUI - FAENQUIL - Campus I pela análise de absorção atômica realizada por Eduardo de Oliveira Baltazar.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Júnior do LME-DEMAR-FAENQUIL - Campus II pelas análises de MEV e EDS realizada por Marcos Roberto Vargas Moreira e Rosinei Batista Ribeiro.

Ao Eng. João Marcos Arneiro e ao Sr. Luiz Carlos Neves da Tenaris CONFAB - Pindamonhangaba pela análise química realizada por Daniel Dias dos Santos e João Carlos Batista..

À Empresa Wilcos do Brasil e Com. LTDA, pelo fornecimento das ligas Ni-Cr (Wiron 99 e Wironia).

Ao Prof Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pela ajuda e uso do Laimat I para a realização das análises de microscopia óptica. Aos técnicos do DMT Manoel Francisco dos Santos Filho, Wilson Roberto Monteiro e Célio José de Souza, pelo apoio na execução dos trabalhos experimentais.

Às funcionárias da seção de pós-graduação, Elisa Mara de Carvalho Nunes, Maria Auxiliadora e Regina Célia Galvão F. Alves, pela colaboração e apoio nos períodos de matrículas e términos dos trabalhos.

Às funcionárias da Biblioteca pela dedicação, atenção, boa vontade e em especial a Ana Maria Ramos Antunes pelo profissionalismo, colaboração e paciência nos trabalhos de pesquisa dos periódicos.

Agradecimento a todas as pessoas que, de uma forma direta ou indireta, contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Este trabalho contou com apoio financeiro das seguintes entidades:

- CAPES - pela concessão da bolsa de Mestrado
- PROAP e PROPP - pela verba concedida para a participação nos congressos

Que eu nunca perca a VONTADE DE VIVER, mesmo sabendo que a vida é, em momentos dolorosa.

Que eu não perca a VONTADE DE TER AMIGOS, mesmo sabendo que, com as voltas do mundo, eles acabam indo embora de nossas vidas.

Que eu nunca perca a VONTADE DE AJUDAR as pessoas, mesmo sabendo que muitas delas são incapazes de ver, reconhecer e retribuir, esta ajuda.

Que eu nunca perca o EQUILÍBRIO, mesmo sabendo que inúmeras forças querem que eu caia.

Que eu nunca perca a GARRA, mesmo sabendo que a derrota e a perda são dois adversários extremamente perigosos.

Que eu nunca perca a RAZÃO, mesmo sabendo que as tentações da vida são inúmeras e deliciosas.

Que eu nunca perca o SENTIMENTO DE JUSTIÇA, mesmo sabendo que o prejudicado possa ser eu.

Que eu nunca perca a BELEZA e a ALEGRIA de VIVER, mesmo sabendo que muitas lágrimas brotarão dos meus olhos e escorrerão da alma.

Que eu nunca perca o AMOR por MINHA FAMÍLIA, mesmo sabendo que ela muitas vezes me exigiria esforços incríveis para manter a sua harmonia.

Que eu jamais me esqueça que Deus me ama infinitamente.

Que um pequeno grão de alegria e esperança dentro de cada um é capaz de mudar e transformar qualquer coisa, pois.

**A VIDA É CONSTRUÍDA NOS SONHOS E CONCRETIZADA NO AMOR!**

Francisco Cândido Xavier



SOUSA, L. L. **Caracterização microestrutural e resistência à corrosão de ligas Ni-Cr-Mo refundidas utilizadas em próteses dentárias.** 2005. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2005.

## **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de diferentes processos de refundição e resfriamento na microestrutura e nas propriedades mecânicas e eletroquímicas de duas ligas de Ni-Cr-Mo, Wiron 99 e Wironia, utilizadas em próteses dentárias fixas. As ligas como recebidas (bruta de fusão) foram refundidas em chama aberta com maçarico oxi-GLP e por indução em forno de alta frequência utilizando diferentes velocidades de resfriamento. As microestruturas reveladas por ataque eletroquímico nas amostras bruta de fusão (BF), foram analisadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, apresentam caráter dendrítico; as amostras refundidas apresentam duas fases: uma solução sólida de Ni-Cr-Mo e precipitados. A região de precipitados tem maior teor de Mo que na fase principal. As amostras Wironia refundida em chama aberta (MRL), refundidas por indução seguida de resfriamento em água fria (IRR) e seguida de resfriamento natural (IRL) apresentam maior número de precipitados que a Wiron 99. O estudo eletroquímico foi realizado em meio de NaCl 0,9% em massa, pH 6 a 37°C, utilizando as técnicas de medidas de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica. Diferentes procedimentos de refundição alteram parâmetros eletroquímicos como potencial de estabilização em circuito aberto, densidade de corrente e intervalo de passivação. As alterações foram mais pronunciadas para as ligas Wironia IRL e Wiron 99 IRL. Ensaio de imersão durante um ano em solução de NaCl 0,9% mostraram dissolução de Ni, Cr e Mo em maior quantidade para a Wironia MRL e IRR. A dureza e a resistência à abrasão foram menores nas ligas refundidas do que nas BF. Diferentes procedimentos de refundição e resfriamento afetam a microestrutura e a resistência à corrosão destas ligas.

**PALAVRAS-CHAVE:** ligas Ni-Cr-Mo, corrosão, microestrutura, ligas dentária.

SOUSA, L. L. **Microstructure characterization and corrosion resistance of recast Ni-Cr-Mo alloys used in dental prostheses.** 2005. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2005.

## **ABSTRACT**

This work aim has been to study the effect of different recast and cooling processes in microstructure and in mechanical and electrochemical properties of two Ni-Cr-Mo alloys, Wiron 99 and Wironia, used in fixed dental prostheses. The alloys as-received (as-cast) have been recast in an open flame (oxy-LPG torch) and through induction in high frequency furnace by using different cooling rates. Microstructures revealed through as-cast (AC) electrochemical attack analyzed through light and scanning electronic microscopy present dendritic character; recast samples present two phases: a Ni-Cr-Mo solid solution and precipitates. Precipitates region has Mo content greater than the main phase. Wironia samples recast through open flame (TSC - Torch followed by slow cooling), recast through induction followed by cooling in cold water (IRC - Induction followed by rapid cooling) and then by natural cooling (ISC - Induction followed by slow cooling) present a precipitate number greater than Wiron 99. Electrochemical study has been carried out in 0.9% NaCl, pH 6 at 37°C, by using open circuit potential techniques, potentiodynamic polarization and cyclic voltammetry. Different recast procedures change electrochemical parameters as stabilizing potential in open circuit, current density and passivation interval. Changes have been more markedly for ISC Wironia and ISC Wiron 99. Immersion tests during one year in NaCl 0.9% have displayed Ni, Cr and Mo dissolution in major quantity for TSC and IRC Wironia. Hardness and abrasion resistance have been smaller for recast than in AC alloys. Different recast and cooling procedures affect microstructure and corrosion resistance of these alloys.

**KEYWORDS:** alloys Ni-Cr-Mo, corrosion, microstructure, dental alloys.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
1.1	OBJETIVO DO TRABALHO.....	20
1.2	HISTÓRICO DAS LIGAS PARA APLICAÇÃO DENTÁRIA.....	20
<b>1.2.1</b>	<b>Ligas de metais nobres</b> .....	20
<b>1.2.2</b>	<b>Ligas de metais básicos</b> .....	23
1.3	PROCESSOS DE FUNDIÇÃO.....	27
1.4	PROPRIEDADES DAS LIGAS Ni-Cr-Mo.....	31
<b>1.4.1</b>	<b>Diagrama de fases</b> .....	31
<b>1.4.2</b>	<b>Influência dos principais componentes nas ligas Ni-Cr</b> .....	34
1.5	ESTUDOS DA ESTRUTURA E CORROSÃO DAS LIGAS Ni-Cr-Mo.....	37
<b>2.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	54
2.1	MATERIAIS.....	54
<b>2.1.1</b>	<b>Composição das ligas estudadas</b> .....	54
<b>2.1.2</b>	<b>Processos de fundição</b> .....	54
<b>2.1.3</b>	<b>Reagentes e soluções</b> .....	58
2.1.3.1	Reagentes .....	58
2.1.3.2	Soluções .....	58
<b>2.1.4</b>	<b>Eletrodos</b> .....	58
<b>2.1.5</b>	<b>Célula eletroquímica</b> .....	60
<b>2.1.6</b>	<b>Equipamentos</b> .....	60
2.2	MÉTODOS.....	62
<b>2.2.1</b>	<b>Técnicas de análise</b> .....	62
2.2.1.1	Análise química.....	62
2.2.1.2	Análise metalográfica.....	63
2.2.1.2.1	Revelação da microestrutura.....	64
2.2.1.2.2	Microscopia óptica (MO).....	64
2.2.1.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
2.2.1.3	Análise por espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDS).....	66
2.2.1.4	Análise quantitativa por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite das soluções do ensaio de imersão.....	66
<b>2.2.2</b>	<b>Ensaio de corrosão</b> .....	67
2.2.2.1	Técnicas não-eletroquímicas.....	67
2.2.2.1.2	Ensaio de imersão.....	67

2.2.2.2	Técnicas eletroquímicas.....	69
2.2.2.2.1	Medidas de potencial em circuito aberto.....	69
2.2.2.2.2	Curvas de polarização potenciodinâmica.....	70
2.2.2.2.3	Voltametria cíclica.....	72
<b>2.2.3</b>	<b>Ensaio mecânico</b> .....	74
2.2.3.1	Ensaio de dureza.....	74
2.2.3.2	Ensaio de abrasão.....	75
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	76
3.1	ANÁLISES QUÍMICA E METALOGRAFICA.....	76
<b>3.1.1</b>	<b>Análise química das ligas Ni-Cr-Mo (Wiron 99 e Wironia)</b> .....	76
<b>3.1.2</b>	<b>Análise metalográfica</b> .....	76
3.1.2.1	Microscopia óptica (MO).....	76
3.1.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDS).....	83
3.2	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	100
<b>3.2.1</b>	<b>Técnicas não-eletroquímicas</b> .....	100
3.2.1.1	Ensaio por imersão.....	100
<b>3.2.2</b>	<b>Técnicas eletroquímicas</b> .....	108
3.2.2.1	Medidas de potencial em circuito aberto.....	108
3.2.2.2	Curvas de polarização potenciodinâmica (CP) .....	112
3.2.2.3	Voltametria cíclica.....	115
3.2.2.4	Mecanismo de Corrosão.....	118
3.3	ENSAIOS MECÂNICOS.....	123
3.3.1	Ensaio de dureza.....	123
3.3.2	Ensaio de abrasão.....	124
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	127
	<b>PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	128
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	129

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Diagrama de fases da liga Ni-Cr.....	32
FIGURA 2- Diagrama de fases da liga Cr-Mo.....	33
FIGURA 3- Diagrama de fases da liga Mo-Ni.....	33
FIGURA 4- Cilindro a base de silicone.....	55
FIGURA 5- Revestimento de fosfato.....	55
FIGURA 6- Molde endurecido.....	55
FIGURA 7- Moldes no forno a 800°C.....	55
FIGURA 8- Corpos-de-prova no cadinho.....	56
FIGURA 9- Fundição por chama aberta.....	56
FIGURA 10- Molde após a fundição.....	56
FIGURA 11- Forno de indução de alta frequência.....	57
FIGURA 12- Eletrodo de trabalho utilizado na célula convencional.....	59
FIGURA 13- Célula eletroquímica convencional empregada nos ensaios eletroquímicos.....	60
FIGURA 14- Equipamento Potenciostato / Galvanostato - EG&G PAR – Modelo 283.....	62
FIGURA 15- Espectrometria de emissão por plasma induzido em argônio (ICP) .....	63
FIGURA 16- Microscópio ótico.....	65
FIGURA 17- Microscópio eletrônico de varredura.....	66
FIGURA 18- Ensaio de imersão das ligas Wiron 99 e Wironia.....	68
FIGURA 19- Curvas esquemáticas de potencial de circuito aberto com o tempo.....	69

FIGURA 20- Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis; (2) pseudo-passiváveis; (3) não-passiváveis.....	71
FIGURA 21- Curva de polarização potenciodinâmica esquemática.....	71
FIGURA 22- (a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.....	73
FIGURA 23- Durômetro.....	75
FIGURA 24-Máquina de desgaste abrasivo cilíndrica.....	75
FIGURA 25-Micrografia óptica da liga Wiron 99 BF.....	78
FIGURA 26 - Micrografia da liga Wironia BF.....	78
FIGURA 27- Micrografia da liga Wiron 99 IRR.....	79
FIGURA 28- Micrografia óptica da liga Wironia IRR.....	79
FIGURA 29- Micrografia óptica da liga Wiron 99 MRL.....	80
FIGURA 30- Micrografia óptica da liga Wironia MRL.....	80
FIGURA 31- Micrografia óptica da liga Wiron 99 IRL.....	81
FIGURA 32- Micrografia óptica da liga Wironia IRL.....	81
FIGURA 33- Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 BF.....	84
FIGURA 34- Micrografia eletrônica da liga Wironia BF.....	84
FIGURA 35- Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 IRR.....	85
FIGURA 36- Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 IRL.....	85
FIGURA 37- Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 MRL.....	86
FIGURA 38- Micrografia eletrônica da liga Wironia MRL.....	86
FIGURA 39- Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 IRL.....	87
FIGURA 40- Micrografia eletrônica da liga Wironia IRL.....	87

FIGURA 41- Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 BF.....	88
FIGURA 42- Espectro de EDS da liga Wiron 99 BF fase homogênea.....	89
FIGURA 43- Espectro de EDS da liga Wiron 99 BF região dos precipitados..	89
FIGURA 44- Espectro de EDS da liga Wiron 99 BF região dos precipitado 1.	89
FIGURA 45- Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 IRR.....	90
FIGURA 46- Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRR fase homogênea.....	90
FIGURA 47- Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRR região dos precipitados	90
FIGURA 48- Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRR região dos precipitados 1.....	91
FIGURA 49- Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 MRL.....	91
FIGURA 50- Espectro de EDS da liga Wiron 99 MRL fase homogênea.....	91
FIGURA 51- Espectro de EDS da liga Wiron 99 MRL região dos precipitados.....	92
FIGURA 52- Espectro de EDS da liga Wiron 99 MRL região dos precipitados 1.....	92
FIGURA 53- Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 IRL.....	92
FIGURA 54- Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRL fase homogênea.....	93
FIGURA 55- Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRL região dos precipitados.....	93
FIGURA 56- Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRL região dos precipitados 1.....	93
FIGURA 57- Micrografia eletrônica da liga Wironia BF.....	95
FIGURA 58- Espectro de EDS da liga Wironia BF fase homogênea.....	95
FIGURA 59- Espectro de EDS da liga Wironia BF região dos precipitados....	95
FIGURA 60- Micrografia eletrônica da liga Wironia IRR.....	96
FIGURA 61- Espectro de EDS da liga Wironia IRR fase homogênea.....	96

FIGURA 62- Espectro de EDS da liga Wironia IRR região dos precipitados..	96
FIGURA 63- Micrografia eletrônica da liga Wironia MRL.....	97
FIGURA 64- Espectro de EDS da liga Wironia MRL fase homogênea.....	97
FIGURA 65- Espectro de EDS da liga Wironia MRL região dos precipitados	97
FIGURA 66- Micrografia eletrônica da liga Wironia IRL.....	98
FIGURA 67- Espectro de EDS da liga Wironia IRL fase homogênea.....	98
FIGURA 68- Espectro de EDS da liga Wironia IRL região dos precipitados...	98
FIGURA 69- Micrografia óptica da superfície da liga Wiron 99 IRR antes do ensaio de imersão.....	103
FIGURA 70- Micrografia óptica da superfície da liga Wiron 99 IRR após o ensaio de imersão.....	103
FIGURA 71- Micrografia óptica da superfície da liga Wiron 99 MRL antes do ensaio de imersão.....	104
FIGURA 72- Micrografia óptica da superfície da liga Wiron 99 MRL após o ensaio de imersão.....	104
FIGURA 73- Micrografia óptica da superfície da liga Wironia IRR antes do ensaio de imersão.....	105
FIGURA 74- Micrografia óptica da superfície da liga Wironia IRR após o ensaio de imersão (Lado 1).....	105
FIGURA 75- Micrografia óptica da superfície da liga Wironia IRR após o ensaio de imersão (Lado 2).....	106
FIGURA 76- Micrografia óptica da superfície da liga Wironia MRL antes do ensaio de imersão.....	106
FIGURA 77- Micrografia óptica da superfície da liga Wironia MRL após o ensaio de imersão (Lado 1).....	107
FIGURA 78- Micrografia óptica da superfície da liga Wironia MRL após o ensaio de imersão (Lado 2).....	107



FIGURA 79- Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Wiron 99 e dos metais c.p em solução NaCl 0,9%, pH 6,0.....	110
FIGURA 80- Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Wironia e dos metais c.p em solução NaCl 0,9%, pH 6,0.....	110
FIGURA 81- Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Wiron 99 em solução NaCl 0,9%, pH 6,0.....	111
FIGURA 82- Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Wironia em solução NaCl 0,9%, pH 6,0.....	111
FIGURA 83- Curvas de polarização da liga Wiron 99 em NaCl 0,9 %, pH 6,0	114
FIGURA 84- Curvas de polarização da liga Wironia em NaCl 0,9 %, pH 6,0..	114
FIGURA 85- Curvas de polarização dos metais puros em NaCl 0,9 %, pH 6,0	115
FIGURA 86- Voltamogramas cíclicos, $v=33,3$ mV/s, para a liga Wiron 99 em NaCl 0,9%.....	116
FIGURA 87- Voltamogramas cíclicos, $v=33,3$ mV/s, para a liga Wironia em NaCl 0,9 %.....	117
FIGURA 88- Voltamogramas cíclicos, $v=33,3$ mV/s dos metais c.p. em NaCl 0,9 %.....	117
FIGURA 89- Voltamogramas cíclicos, $v=3,33$ mV/s, da liga Wiron99 BF e dos metais c.p.....	118
FIGURA 90- Curva de polarização potenciodinâmica da liga Wironia MRL interrompida em diferentes potenciais.....	119
FIGURA 91- Micrografia óptica da liga Wironia MRL antes do ensaio eletroquímico.....	121
FIGURA 92- Micrografia óptica da liga Wironia MRL no Ponto A.....	121
FIGURA 93- Micrografia óptica da liga Wironia MRL no Ponto B.....	122
FIGURA 94- Micrografia óptica da liga Wironia MRL no Ponto C.....	122

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Classificação e composição (% em massa) típica das ligas de ouro.....	21
TABELA 2 – Composição (% em massa) de algumas ligas de Ni-Cr.....	24
TABELA 3 – Composição (% em massa) de algumas ligas de Co-Cr.....	24
TABELA 4 – Composição (% em massa) de algumas ligas de Ni-Cr .....	26
TABELA 5 – Composição das ligas Ni-Cr.....	40
TABELA 6 – Composição química das ligas Ni-Cr.....	41
TABELA 7 – Composição das ligas (m/m).....	42
TABELA 8 – Composição (% em massa) de ligas à base de Ni-Cr.....	44
TABELA 9 – Composição química, temperatura de fusão e fundição das ligas.....	45
TABELA 10 – Composição (% em massa) de ligas à base de Ni-Cr.....	46
TABELA 11 – Concentração do níquel e berílio dissolvido de ligas expostas em saliva artificial a 25°C durante 7 dias.....	47
TABELA 12 – Composição química dos materiais dentários estudados.....	49
TABELA 13 – Composição (% em massa) de ligas à base de Ni-Cr.....	51
TABELA 14 – Composição química das ligas metálicas (% massa).....	54
TABELA 15 – Propriedades Mecânicas das ligas metálicas.....	54
TABELA 16 – Análise Química das ligas como recebidas e refundidas por diferentes processos (% m/m).....	76
TABELA 17 – Análise por EDS da liga Wiron 99 como recebida e refundida por diferentes processos (% massa) .....	94
TABELA 18 – Análise por EDS da liga Wironia como recebida e refundida por diferentes processos (% massa) .....	99

TABELA 19 – Precipitados formados nas ligas Ni-Cr-Mo segundo alguns autores.....	100
TABELA 20 – Ensaio de imersão em NaCl 0,9%, pH 6,0 a 37°C das ligas Ni-Cr-Mo.....	101
TABELA 21– Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga Wiron 99 e do Cr c.p.....	113
TABELA 22– Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga Wironia e do Cr c.p.....	113
TABELA 23 – Dureza Vickers (HV) das ligas Wironia e Wiron 99 BF e refundidas.....	123
TABELA 24 – Dureza Vickers (HV) de materiais de interesse odontológico.	123
TABELA 25 – Resultados dos ensaios de abrasão das ligas BF e refundidas por diferentes processos: Lixa R228.....	125
TABELA 26 – Resultados dos ensaios de abrasão das ligas BF e refundidas por diferentes processos: Lixa R224.....	126

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BF - Amostra como recebida do fabricante (bruta de fusão)

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

FAENQUIL - Faculdade de Engenharia Química de Lorena

FEG - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

ICP - Espectrometria de Emissão por Plasma Induzido em argônio

IRR - Fundição por forno de indução seguido de resfriamento brusco com mergulho em água corrente

IRL - Fundição por forno de indução seguido de resfriamento natural

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO - Microscopia óptica

MRL - Fundição por maçarico seguido de resfriamento natural

m/m - Concentração percentual em massa

$j_{\text{pass}}$  - Densidade de corrente de passivação

$j_{\text{corr}}$  - Densidade de corrente de corrosão

$j_{\text{min}}$  - Densidade de corrente mínima

$j_{\text{crit}}$  - Densidade de corrente crítica

$E_{\text{ruptura}}-E_{\text{corr}}$  - Intervalo de passivação

$E_{\text{corr}}$  - Potencial de corrosão

$E_{\text{ruptura}}$  - Potencial de ruptura

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Correlacionar a microestrutura de ligas de Ni-Cr-Mo refundidas com a resistência à corrosão em meio fisiológico.
- Caracterizar o comportamento mecânico dessas ligas através de ensaios de dureza e abrasão.

## 1.2 HISTÓRICO DAS LIGAS PARA APLICAÇÃO DENTÁRIA

### 1.2.1 Ligas de metais nobres

A história das ligas odontológicas para a fundição tem sido influenciada por três fatores principais: (1) as mudanças tecnológicas das próteses dentárias; (2) os avanços metalúrgicos; e (3) as variações de preços dos metais nobres desde 1968 (ANUSAVICE, 1998).

Segundo Morris e Asgar (1975), a técnica da fundição por cera perdida foi introduzida na Odontologia por Philbrook, em 1897, mas foi Taggart (1907), dez anos mais tarde, quem publicou o artigo que se tornou um marco histórico das próteses dentárias. A partir desse trabalho, o emprego de próteses na Odontologia foi impulsionado.

Taggart (1907) apresentou pela primeira vez na literatura, método de fundição por cera perdida para a confecção de restaurações metálicas fundidas em ouro. O padrão de cera era confeccionado e provado diretamente na boca do paciente. A técnica de fundição era realizada de maneira que a cera, eliminada pelo calor, era

substituída pelo ouro fundido. Esse método resultou na diminuição de tempo e confecção de próteses mais complexas.

Devido às excelentes propriedades das ligas áuricas, estas ganharam importância na elaboração de peças protéticas fundidas por sua resistência à corrosão, a biocompatibilidade, a alta densidade, a reprodutibilidade de artefatos complexos, e ainda as ótimas propriedades mecânicas.

Essas ligas podem ser classificadas em quatro grupo distintos, segundo Mondelli (1995), conforme a dureza que varia com a composição, Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação e composição (% em massa) típica das ligas de ouro (MONDELLI,1995)

Descrição	Tipos	Ouro	Cobre	Prata	Paládio	Platina	Zinco
Mole	I	87,0	4,0	9,0	-	-	-
Médio	II	76,0	8,0	13,0	2,5	-	0,5
Dura	III	70,0	10,0	15,0	3,0	1,0	1,0
Extradura	IV	66,0	15,0	12,0	3,0	2,0	2,0

O ouro é sempre o componente em maior percentual com pequenas quantidades de prata e cobre. Algumas composições também contêm menores quantidades de platina, paládio e zinco. A prata tem um leve efeito sobre a resistência mecânica e neutraliza a coloração avermelhada do cobre. O cobre é um componente muito importante, pois aumenta a resistência mecânica, particularmente nas ligas de ouro tipo III e IV, e reduz a temperatura de fundição. A concentração máxima de cobre que pode ser adicionado é 15%, pois em excesso ele pode levar à fratura da liga. A platina aumenta a resistência e a temperatura de fundição. O paládio tem o mesmo efeito da platina, mas é consideravelmente mais barato. O zinco age prevenindo a oxidação e melhorando as propriedades de fundição.

Raper e Rhodes (1936) observaram a influência de certos metais sobre as propriedades das ligas e verificaram que a adição de irídio e rutênio às ligas de ouro diminuía o tamanho dos grãos cristalinos com melhoria das propriedades mecânicas. Observaram que a platina contida num máximo de até 12% também diminuía o

tamanho dos grãos cristalinos, mas com o paládio já não se verificava o mesmo efeito de maneira tão acentuada. Os investigadores verificaram, ainda, que o tungstênio e o molibdênio também diminuía o tamanho dos grãos cristalinos, mas a sua presença era um inconveniente por se oxidarem com facilidade.

As ligas de Au-Pd-Ag que contém de 5 a 12% de Ag são alternativas econômicas às ligas de Au-Pt-Pd. Sua excelente resistência à corrosão e ao escurecimento e sensibilidade da técnica associada com a queima da porcelana em diferentes condições térmicas tem contribuído para seu sucesso por longo tempo. A principal desvantagem dessa liga é a descoloração da porcelana devido à presença de prata. Essa liga possui boa fundibilidade, resistência a união com a porcelana, bom brunimento, qualidade de boa solda, resistência à corrosão e melhor resistência mecânica em relação às ligas com alto conteúdo de ouro (ANUSAVICE, 1985).

As ligas de Au-Pd com alto conteúdo de Ag (12 a 22%) têm sido alternativas para as ligas com alto conteúdo de ouro por muitos anos apesar do seu efeito para a descoloração da porcelana. Essas ligas são brancas e são usadas principalmente pelo seu custo mais acessível e propriedades físicas comparáveis as aúricas (ANUSAVICE, 1985).

No final dos anos 50, um avanço ocorreu na tecnologia odontológica que influenciou significativamente a fabricação de restaurações dentárias. Esse avanço foi o bem-sucedido recobrimento de um metal com porcelana odontológica. Até aquela época, a porcelana odontológica tinha um coeficiente de expansão térmica baixo e diferente daquele das ligas de ouro, tornando impossível a união entre os dois componentes estruturais. Foi descoberto que adicionando platina e paládio ao ouro, diminuiria o coeficiente de contração térmica das ligas suficientemente para assegurar a compatibilidade física entre a face de porcelana e a subestrutura de metal (ANUSAVICE, 1998).

Segundo O'Brien; Kring e Ryge (1964), coroas e próteses metalocerâmicas começaram a serem desenvolvidas a partir da década de 50. Para o novo sistema, concomitante aos avanços das cerâmicas, novas ligas de ouro foram introduzidas apresentando propriedades mecânicas (resistência, dureza, resistência a altas temperaturas) que, até então, as tradicionais ligas de ouro não apresentavam. Além

disso, segundo os autores, os coeficientes de expansão térmica destas novas ligas precisavam ser semelhantes ao das cerâmicas para minimizar a tensão na interface. Ressaltaram que, como resultado do desenvolvimento dos materiais e técnicas apropriadas, próteses metalocerâmicas com ligas à base de Au tornaram-se procedimento de rotina.

No entanto, com as diversas crises financeiras que abalaram a economia mundial na década de 70, o custo de ligas com alto conteúdo de ouro e/ou paládio passou a ser proibitivo. Desta forma, ocorreu o desenvolvimento de ligas comumente chamadas de alternativas (DHARMAR; RATHNASAMY; SWAMINATHAN, 1993).

### **1.2.2 Ligas de metais básicos**

As ligas de metais básicos utilizadas na fabricação de próteses parciais foram introduzidas nos anos 30. Desde essa época as formulações níquel-cromo e cobalto-cromo têm se tornado cada vez mais populares competindo em propriedades mecânicas com as ligas de ouro convencionais Tipo IV (extradura). As vantagens óbvias das ligas de metais básicos são seus pesos leves e os custos reduzidos. Por essas razões, tanto as ligas de níquel quanto as de cobalto têm substituído amplamente as ligas de metais nobres para próteses parciais removíveis e fixas (ANUSAVICE, 1998).

O sucesso das ligas de metais básicos para confecção da estrutura da prótese parcial removível fez com que fosse despertado um interesse na aplicação das mesmas para confecção de outros tipos de restaurações. Entretanto, pesquisas intensas sobre as características das ligas para esses propósitos foram estimuladas pelo aumento rápido do preço dos metais nobres. Naturalmente, as evoluções das ligas de níquel-cromo e cobalto-cromo para próteses parciais fizeram destas uma escolha lógica para avaliação como prováveis alternativas para outras aplicações odontológicas. Uma pesquisa com 1.000 proprietários de laboratórios odontológicos nos E.U.A., em 1978, revelaram que somente 29% desses usavam ligas de Ni-Cr ou Co-Cr para fundição de metais e para restauração metalocerâmicas. Em 1980 e 1981, a percentagem de laboratórios que faziam uso dessas ligas predominantemente de metais básicos aumentou para 66% e 70%, respectivamente, devido ao preço instável dos metais nobres durante esse



período. A percentagem de ligas de metais básicos usados em odontologia continuou crescendo entre 1981 e 1995. Muitos desses laboratórios indicam preferência por ligas de Ni-Cr sobre as ligas de Co-Cr (ANUSAVICE, 1998).

Diversas formulações de ligas alternativas foram introduzidas na Odontologia, como aquelas à base de cobalto-cromo (Co-Cr), níquel-cromo (Ni-Cr) e titânio. Entre estas, as ligas à base de Ni-Cr merecem uma atenção especial devido ao seu baixo custo, versatilidade e vasta aplicação, que vai desde o uso como restaurações metalocerâmicas, pinos intra-radulares, coroas e próteses parciais removíveis.

Para Mondelli (1995) dois grupos básicos de composição de ligas não preciosas são oferecidos comercialmente para restaurações metalocerâmicas: um a base de níquel como apresentado na Tabela 2 e outro de cobalto como apresentado na Tabela 3, sendo o cromo o segundo metal predominante.

A composição básica das ligas comerciais à base de Ni-Cr existentes é de 62,5 a 80% de níquel e 12 a 23% de cromo (MONDELLI, 1995).

Tabela 2 – Composição (% em massa) de algumas ligas de Ni-Cr (MONDELLI, 1995)

Nome	Fabricante	Ni	Cr	Mo	Co	Fe	Mn	Zn
Nicron G	Metalloy	70,0	19,1	4,20	0,25	0,68	0,65	0,10
Kromalit	Kenebel	62,5	20,4	6,58	1,60	2,50	0,15	0,005
Resistal P	Degussa	62,5	18,5	9,85	2,50	2,10	0,22	0,006

Tabela 3 – Composição (% em massa) de algumas ligas de Co-Cr (MONDELLI, 1995)

Nome	Fabricante	Co	Cr	Mo
Biosil H	Degussa	65,7	28,5	4,5
Vitallium	Nobelparma	60,6	31,5	6,0
Wisil	Krupp	65,0	28,0	5,0

Os fatores mais importantes que afetam a escolha de ligas metálicas dentais são a aceitabilidade do corpo para estas ligas, ou a denominada biocompatibilidade. Isto inclui adaptação com tecidos vivo, propriedades mecânicas, fácil formalização e sua resistência à corrosão. Também, as ligas usadas têm que resistir à umidade, a mudança

de temperatura dentro da boca que altera de 0 a 70°C e também do pH que muda de 2 a 11, que acontece durante o processo de mastigação dentro da boca. Entretanto, muitas categorias de alimentos têm níveis de pH diferente, em sua maioria são menores que 7, correspondendo a um meio de corrosão agressivo (AMEER; KHAMIS; AL-MOTLAQ, 2004).

Moffa et al. (1973) avaliaram as propriedades físicas e mecânicas de duas ligas, tomando como referência uma liga de ouro. Avaliaram a resistência à tração, módulo de elasticidade, porcentagem de alongamento e microdureza Vickers, bem como a habilidade de resistir à deformação a elevadas temperaturas, a resistência de adesão metal-cerâmica correlacionando com a composição química quantitativa de cada liga. Os pesquisadores constataram que ambas as ligas não preciosas tinham valores significativamente maiores para todas as propriedades de resistência, com exceção do alongamento. O módulo de elasticidade era aproximadamente 2 a 2,5 vezes maior que o da liga de ouro e os valores de dureza Vickers variavam de 270 a 310. Eles comentaram que estes valores de dureza eram aceitáveis, uma vez que eles estavam sendo usados para indicar o potencial de resistência à abrasão e propriedades de resistência à tração. E mais, podiam proporcionar certas vantagens clínicas sobre as ligas à base de Au.

Moffa & Jenkins (1974) relataram a utilização das ligas de metais básicos para coroas e pontes. Mais uma vez, comentaram que essas ligas, com maior rigidez e módulo de elasticidade em relação às ligas de ouro, proporcionavam planejamentos de pontes com estruturas mais finas. A dureza Vickers era em torno de duas vezes maior e, devido a sua alta dureza, o uso de equipamento de alta rotação era necessário durante os procedimentos de acabamento e polimento. Ressaltaram que, com algumas exceções, a porcentagem de alongamento era significativamente maior que a das ligas de ouro.

A alta resistência ao desgaste das ligas de metais básicos tem sido associada à dureza, geralmente elevada (CIVJAN et al.,1972; KING et al.,1994). Uma restauração com maior valor de dureza tende manter a superfície polida por mais tempo devido à sua alta resistência ao risco, dificultando, porém, o acabamento superficial (MOON; MADJESKI, 1976; MORRIS,1989a,1990; KING et al.,1994).



### 1.3 PROCESSOS DE FUNDIÇÃO

As propriedades mecânicas de uma peça fundida dependem de vários fatores, entre os quais: composição da liga, a forma e volume da peça, o número de grãos cristalinos, o tipo de liga formada, o trabalho mecânico sofrido pela peça, a possibilidade de tratamento térmico, a existência de impurezas ou poros etc. Estes fatores podem ser alterados no processo de fundição (VIEIRA, 1967).

No processo de fundição obtém-se uma peça a partir do estado líquido, por solidificação em um molde refratário, cuja forma corresponde, em negativo, à da peça desejada. No caso odontológico chama-se de molde à peça assim obtida, e já com a forma definitiva pela qual irá ser empregada (incrustação no caso de restauração individual para um dente, armação metálica ou arcação de prótese removível, componente de prótese fixa, etc.). A fundição feita para a restauração do dente, individualmente, costuma ser chamada de incrustação. Chamam-se lingotes às peças obtidas por fundição e destinadas a sofrer trabalho mecânico (usinagem, no caso de liga para amálgama; laminação no caso do ouro em folha para aurificações ou da platina destinada à construção de matrizes, nos trabalhos com porcelana; trefilagem no caso de fios ortodônticos, estampagem no de coroas para ortodontia, etc.).

As fases fundamentais do processo de fundição são as seguintes:

- ❖ Confecção do modelo – modelação;
- ❖ Confecção do molde – moldagem;
- ❖ Obtenção do metal líquido – fusão;
- ❖ Enchimento do molde com metal – vazamento;
- ❖ Retirada da peça do molde com metal – desmoldagem;
- ❖ Corte e limpeza da peça – limpeza e acabamento;
- ❖ Polimento.

Ao dentista interessa o chamado processo de fundição pela “cera perdida”, que foi aperfeiçoado o suficiente para ser chamado de processo de fundição de precisão (VIEIRA, 1967). Este processo consiste, fundamentalmente, em obter modelos precisos em cera; essa cera é incluída numa mistura com consistência de lama obtida de um revestimento refratário especial espatulado com água, revestimento este feito

com materiais tais como gesso, pó de sílica, pó de zircônio, etc. Depois de endurecido o revestimento, ele é aquecido, a cera funde-se e evapora, resultando uma cavidade ou molde no interior daquele; o aquecimento e secagem do revestimento continuam, até temperaturas que dependem do material empregado e da liga metálica a ser fundida, para queima total do material de modelo e eliminação da umidade. O molde é então vazado ou injetado com o metal ou liga fundida, com auxílio da pressão de ar, do vácuo ou da força centrífuga. Solidificado o metal no interior do molde, procede-se a desmoldagem da peça obtida (VIEIRA, 1967).

As ligas para uso odontológico podem ser fundidas através de vários sistemas de aquecimento:

- Maçarico com mistura ar-gás combustível (GLP);
- Maçarico com mistura oxigênio-acetileno;
- Maçarico com mistura oxigênio-gás combustível;
- Forno por indução;
- Forno elétrico automático tipo Thermotrol.

As temperaturas de fusão das ligas Ni-Cr e Co-Cr variam com a composição das mesmas, mas geralmente estão na faixa de 1200-1500°C. Isso é consideravelmente mais alto do que para a fusão de ligas de ouro que raramente tem temperaturas de fusão acima de 950°C, que podem prontamente serem alcançadas usando uma mistura de gás-ar. Para ligas de metal base, entretanto, é exigido, uma chama de oxigênio acetileno (uma alternativa é oxigênio – GLP) ou um forno de indução. Esse último método tende a ser mais favorável porque permite operações sob condições mais controladas. Quando se usa uma chama de oxiacetileno a proporção de oxigênio para o gás acetileno deve ser cuidadosamente controlada. Oxigênio demais pode causar oxidação da liga enquanto um excesso de acetileno produz um aumento na quantidade de carvão do metal levando ao enfraquecimento das próteses fundidas (MCCABE, 1990).

Os valores da densidade de ligas de metal base são aproximadamente metade daqueles das ligas de ouro fundidas. Por essa razão a pressão desenvolvida durante a fundição pode ser um tanto menor, com a possibilidade de que a fundição possa não preencher adequadamente o molde. As máquinas de fundição usadas para ligas de

metal-base devem, portanto ser capazes de produzir pressão extra que supere essa deficiência. O problema pode ser agravado se o molde não for suficientemente poroso para permitir a evasão de ar capturado e outros gases. O uso cuidadoso de saídas ou escape e montantes de tamanho adequado são normalmente suficientes para superar tais problemas (MCCABE, 1990).

Do ponto de vista metalúrgico a fundição por chama direta, empregada tradicionalmente, é a mais indesejável, pois neste processo, o metal que se quer fundir é exposto a todos os inconvenientes que advém deste tipo de fundição, tais como: inclusões de óxidos metálicos provenientes das reações dos metais fundidos com o oxigênio do ar, porosidade e outras impurezas que poderão comprometer a liga frente a corrosão no ambiente bucal (GUASTALDI; BEATRICE; VAZ, 1994).

O processo de fundição por indução é freqüentemente considerado como aquele que fornece melhores resultados, principalmente por não introduzir substâncias estranhas ao metal que se quer fundir. Pode-se, no entanto, melhorar ainda mais o processo se essa fundição for feita a vácuo ou em atmosfera inerte, como a atmosfera de argônio, pois o oxigênio a altas temperaturas apresenta grande difusão e reatividade, podendo formar óxidos metálicos indesejáveis, que podem vir a comprometer o comportamento da peça fundida quanto às suas propriedades mecânicas, físico-químicas e, principalmente, quanto à resistência à corrosão. (FRANCISCO, 2001).

Segundo Lewis (1977) as fundições por indução de ligas à base de Ni-Cr e Co-Cr apresentam duas desvantagens relacionadas com a rápida elevação de temperatura no forno de indução:

- Possibilidade de sobreaquecimento;
- Desenvolvimento em gradiente de temperatura dentro da liga no tempo de fundição.

O sobreaquecimento resulta em solubilidade aumentada de gases do meio ambiente pela liga fundida e sua eliminação subsequente durante o resfriamento podendo produzir microporosidades.

Paralelamente a isto, estudos têm demonstrado que a fundição de ligas nobres e básicas em ambiente não controlado expõe o metal a absorver gases e elementos

deletérios, como o nitrogênio e o oxigênio oriundos do ar atmosférico (STRANDMAN, 1976; ENGSTROM; FREDRIKSSON; WICTORIN, 1982).

A presença de uma atmosfera gasosa é inevitável durante qualquer processamento de um metal, desde a elaboração de uma liga até sua utilização na forma de um produto final. Os gases podem agir na superfície de um metal através, por exemplo, de reações de oxidação, sulfetação, cloração, etc., ou podem se dissolver no metal formando soluções sólidas ou líquidas, participando de reações ou precipitando novas fases (AVILLETZ, SILVA, 1987).

Pequenos nódulos na fundição são causados por bolhas de ar que ficam aprisionadas no modelo durante ou após o procedimento de inclusão. Tais nódulos poderão, por vezes, ser removidos se não estiverem em área crítica. O melhor método para evitar bolhas de ar é o uso de técnicas de fundição a vácuo.

A absorção de gases é baseada na reação entre o metal e elementos presentes na atmosfera ambiente, porém, a dissolução de gases no metal fundido é extremamente dependente do tempo de aquecimento, composição da liga e métodos de fundição (TAJIMA et al., 1984).

Uma outra forma de contaminação da liga ocorre durante o processo de fundição por maçarico quando a combustão é incompleta levando à formação de carbono, que também altera as propriedades físicas das ligas de Ni-Cr (BARAN, 1979).

O carbono, proveniente da base formadora do cadinho, do maçarico ajustado imprópriamente ou do revestimento contendo carbono, pode ser absorvido pela liga durante a fundição. Essas partículas podem promover a formação de carbeto ou mesmo a inclusão visível do carbono. (ANUSAVICE, 1998).

Diferentes processos de fundição, bem como o número de refunções pode também influenciar nas propriedades mecânicas.

Podemos citar o trabalho de Lewis (1975a) que realizou uma seqüência de cinco fundições sucessivas em ligas à base de níquel (ADA nº14) utilizando três técnicas diferentes de fundições: por indução, por resistência e com oxiacetileno as quais resultaram na perda, em um maior ou menor grau na concentração de seus elementos. Essas perdas podem afetar as propriedades mecânicas desejáveis do metal, tanto

diretamente ou indiretamente, pela influência da fusibilidade da liga. A perda mais séria foi do carbono que, juntamente com uma redução simultânea no conteúdo de alumínio que representou a razão principal para valores de resistência menores. Pequena alteração na resistência mecânica foi explicada pela diminuição de molibdênio e berílio. A perda de manganês, ferro e silício têm, provavelmente, significância pequena, enquanto que o aumento do nitrogênio não levou a aumento na resistência. A perda dos constituintes da liga estaria relacionada com a relativa dificuldade na refundição de amostras da liga previamente fundidas, portanto as mudanças composicionais foram atribuídas diretamente ao aquecimento prolongado, e ao sobreaquecimento.

LEWIS (1975b) também analisou os efeitos dessas refundições sobre as propriedades mecânicas da liga. O autor constatou que as propriedades mecânicas não somente variaram de acordo com o número de vezes que a liga era fundida, como também com o método utilizado. Verificou, ainda, que os valores de dureza diminuíram progressivamente nos três métodos.

## 1.4 PROPRIEDADES DAS LIGAS Ni-Cr-Mo

### 1.4.1 Diagrama de fases

O estudo dos diagramas de equilíbrio entre fases das ligas oferecerá ao pesquisador uma base racional de temperatura para tratamentos térmicos possibilitando alterações das quantidades relativas dos constituintes da estrutura interna e decorrentes modificações das características e propriedades das ligas metálicas, bem como outras informações.

As Figuras 1 a 3 apresentam os diagramas binários de equilíbrio de fases dos principais elementos constituintes das ligas em estudo, sendo os seguintes sistemas: níquel-cromo, cromo-molibdênio, molibdênio-níquel.



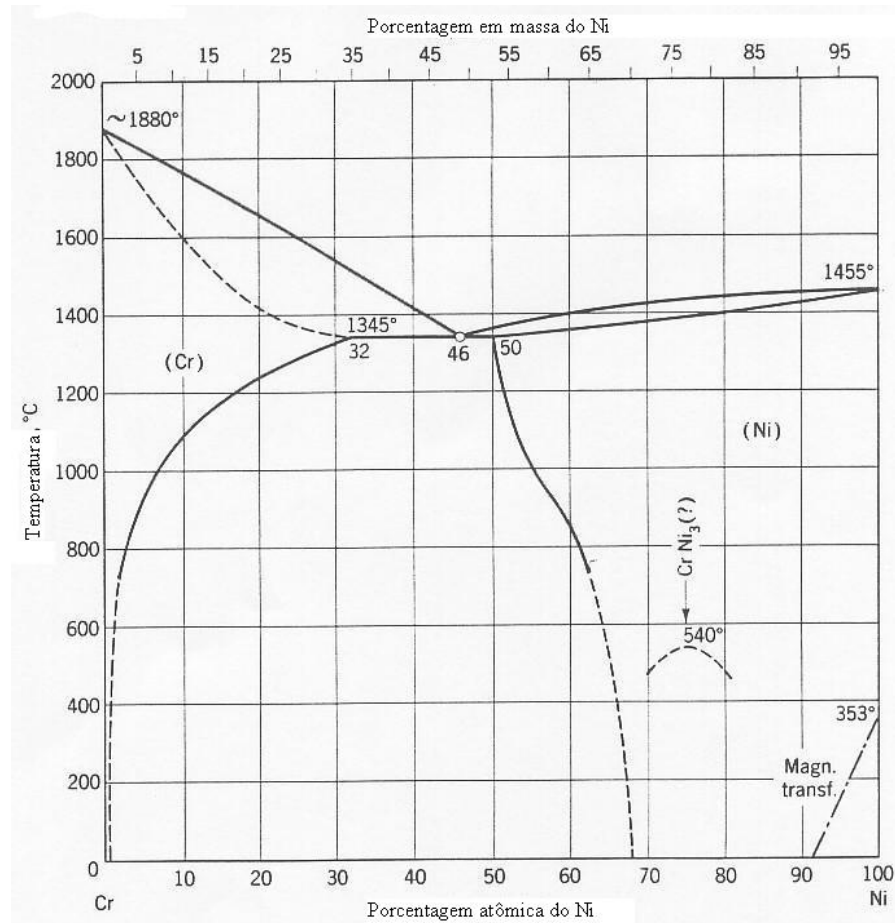


Figura 1 – Diagrama de Fases da liga Ni-Cr (BARAN, 1983)

Segundo Baran (1983) o diagrama de fase binária para o sistema Ni-Cr apresentado na Figura 1 mostra solubilidade sólida extensa de cromo em níquel. Como resultado, as ligas binárias não endurecem por precipitação. Aproximadamente 37% de Cr pode permanecer dissolvido à temperatura ambiente na matriz chamada  $\gamma$ . O diagrama Cr-Mo da Figura 2 indica completa solubilidade do Cr em Mo no estado líquido e sólido e o diagrama Mo-Ni da Figura 3 indica solubilidade de Mo em Ni acima de 12% em massa. Da análise dos três diagramas apresentados nas Figuras 1 a 3 infere-se que ligas de níquel contendo teores de cromo menores que 30% em massa e teores de molibdênio menores que 12% em massa formam soluções sólidas com a estrutura cúbica de face centrada. As ligas deste trabalho apresentam composição com teores menores que o limite sendo, portanto soluções sólidas com solidificação tipo dendrita nas condições bruta de fusão.

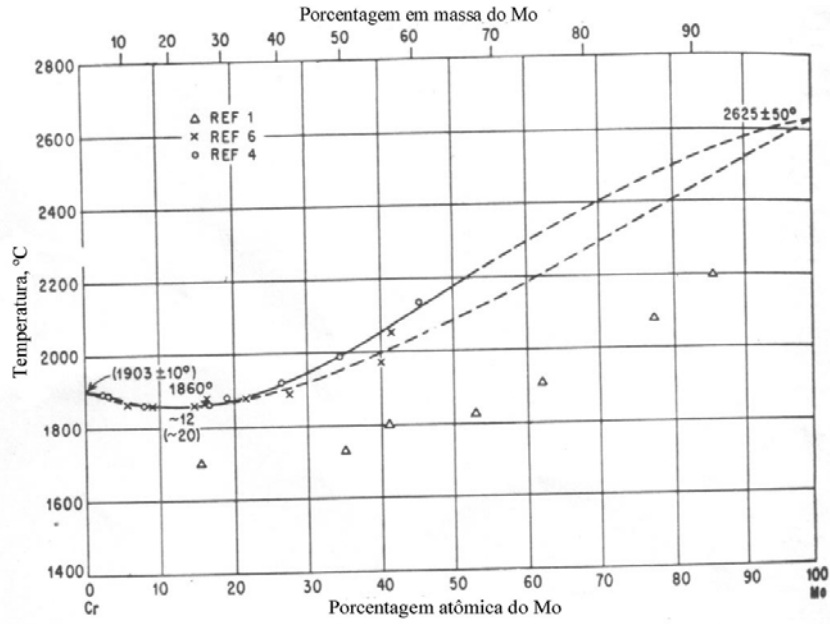


Figura 2 – Diagrama de Fases da liga Cr-Mo

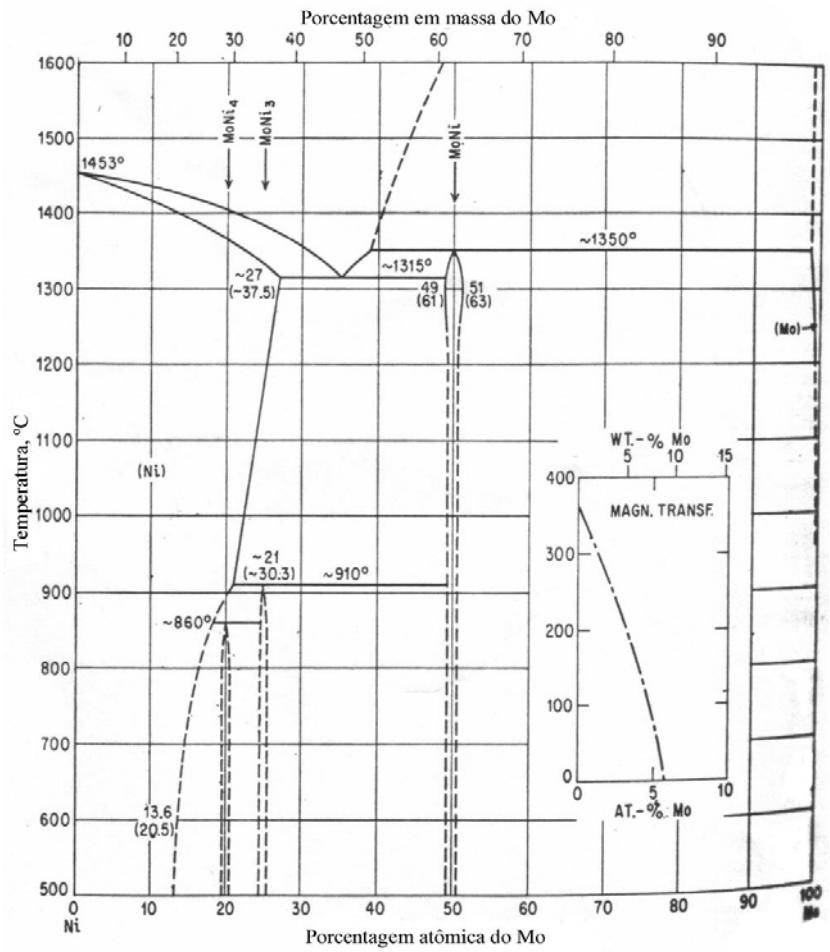


Figura 3 – Diagrama de Fases da liga Mo-Ni

### 1.4.2 Influência dos principais componentes nas ligas Ni-Cr

Os elementos níquel (Ni), cromo (Cr), molibdênio (Mo), nióbio (Ni), silício (Si), carbono (C) e nitrogênio (N) são adicionados à liga com finalidades específicas descritas a seguir:

➤ O níquel é responsável pela resistência mecânica e estabilidade da liga que cristaliza-se em estrutura cúbica de face centrada, consistindo essencialmente de uma solução sólida de cromo em níquel. A estrutura cúbica de face centrada da matriz do níquel ( $\gamma$ ) pode ter a resistência aumentada por soluções-sólidas endurecedoras, precipitação de carbeto ou compostos intermetálicos (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1990). Vale ressaltar que casos de dermatite de contato observados com estas ligas são associados à presença do Ni (BEZZON, 1993; LATTA; MCDOUGAL; BOWLES, 1993; KONNONEM et al., 1995).

➤ O cromo é responsável pela formação de uma película de óxidos firmemente aderida e responsável pela resistência à corrosão, comumente chamada de camada passivadora (HUANG, 2003). Para a formação dessa película resistente à corrosão são necessários, no mínimo, em peso, 12% de Cr (ANUSAVICE, 1998; BENATTI et al., 2000). Estudos laboratoriais indicam que concentrações de 16%-27% tendem a formar uma camada mais uniforme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  com uma maior resistência à corrosão (BARAN, 1983; MARCUS; GRIMAL, 1992). As propriedades mecânicas de uma liga de Ni-Cr também podem sofrer alterações pela presença de cromo, devido à formação de carbeto metálicos,  $\text{M}_7\text{C}_3$  e/ou  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , encontrados na região interdendrítica, responsáveis por alterações de propriedades como a diminuição da ductibilidade e aumento dos valores de carga para ruptura (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1990).

➤ O molibdênio é adicionado para atuar em conjunto com o cromo na resistência à corrosão. Concentrações deste elemento devem se apresentar em torno de 8% para que haja aumento na resistência à corrosão por pite, desde que as concentrações de cromo

também apresentem patamares maiores que 20% (GEIS-GERSTORFER; SAUER; PASSLER, 1991; HUANG, 2002). O aumento da resistência à corrosão por pite proporcionada pelo molibdênio, pode ser devida à formação de um polimolibdato ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ) de baixa solubilidade que, por possuir uma alta afinidade com íons hidrogênio, leva à formação de um sal que pode ser absorvido ou precipitar na superfície do metal. Isto ocorre em condições de extrema acidez, onde a elevada concentração de hidrogênio favorece a formação do sal e retarda a formação do pite (OGURA; OHAMA, 1984). O Mo possibilita, ainda, a formação dos carbetos  $\text{Mo}_{23}\text{C}_6$  ou  $\text{Mo}_6\text{C}$ , que melhoram algumas propriedades mecânicas (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1990). É essencial, também, para as reações de oxidação, pelo aumento da afinidade da superfície da espécie em direção ao oxigênio e porque aumenta a resistência ao pite em um eletrólito contendo cloreto. (KHAMIS; SEDDIK, 1995). O molibdênio tem um alto ponto de fusão mas sua resistência a oxidação, porém, é pobre a temperaturas acima de  $400^\circ\text{C}$ , quando um óxido de  $\text{MoO}_3$  altamente volátil é formado (LEWIS, 1975a).

➤ O nióbio apresenta uma grande tendência de formar óxidos com excelente resistência à corrosão, isto porque o óxido produzido apresenta uma reduzida solubilidade em soluções com baixo pH (POURBAIX, 1974). Há também a especulação de que o óxido de nióbio seja fortemente aderido ao substrato metálico, o que contribui para uma melhor adesão à porcelana (BEZZON et al., 1998). Este elemento ainda tem a possibilidade de formar um composto eutético com o níquel ( $\text{Ni}_{84}\text{Nb}_{16}$ ) que poderia auxiliar na fluidez da liga, porém, a temperatura de fusão ( $1281^\circ\text{C}$ ) deste composto é próxima à da fusão da própria liga de Ni-Cr (LEONHARDT; LOSER; LINDENKREUZ, 1999).

➤ O elemento silício é adicionado à liga com a função de proteção, para que se evite que elementos importantes se oxidem durante o processo de fundição (PHILLIPS, 1991). Este elemento ainda atua como redutor no processo de fundição, altera as propriedades mecânicas e melhora a ductibilidade. A concentração deste elemento deve ficar com teores menores que 3,5% para que se alcance uma liga de

propriedades favoráveis ao uso odontológico. O silício também pode ser incorporado a liga durante o processo de fundição porque o molde contém compostos de silício.

➤ De todos os constituintes presentes nas ligas de Ni-Cr, o teor de carbono é o mais crítico. Pequenas variações têm um efeito pronunciado na resistência mecânica, dureza e ductibilidade. O carbono tem afinidade com uma série de elementos presentes nas ligas, formando inúmeros carbeto metálicos. A precipitação de carbeto é um fator de importância na resistência de uma liga, porém, se houver excesso, uma indesejável fragmentação pode ocorrer (PHILLIPS, 1991). O carbono pode formar dois tipos de solução sólida: a substitucional e a intersticial. Devido ao pequeno raio atômico apresentado pelos átomos de carbono, estes podem estar dispostos no interior da rede cristalina formando uma solução sólida do tipo intersticial. Este tipo de solução proporciona uma influência nas propriedades mecânicas maiores do que as soluções do tipo substitucional (ZINELIS, 2000). Uma mudança no conteúdo de carbono em 0,20% altera severamente as propriedades, o que inviabiliza o uso da liga para fins odontológicos. Uma redução no conteúdo de carbono diminuiria o limite convencional de escoamento e a resistência máxima à tração da liga (CRAIG; POWERS, 2002). Valores entre 0,05% e 0,20% de carbono parecem ser o ideal para as ligas de Ni-Cr (LEWIS, 1979). Elementos como cromo, titânio, nióbio, silício e molibdênio apresentam a habilidade de formar carbeto do tipo MC,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_2C_3$  (LEWIS, 1975b; PIEKARSI, 2001). Os carbeto são ainda responsáveis pela melhoria da resistência à fluência (LIU et al., 2003). Parece claro que o aumento da concentração de carbono tem uma influência na diminuição da resistência à corrosão, já que o carbono tem a característica de formar compostos com elementos formadores da película passivadora.

➤ Outros elementos em proporções menores, porém fundamentais para ações metalúrgicas específicas, também apresentam suas particularidades (KELLY; ROSE, 1983). O boro foi usado como agente desoxidante e fundente para melhorar o processo de fundição. O boro, que ocorre principalmente nos contornos do grão ou dendrita, reduz a solubilidade do carbono notadamente, estabilizando, desse modo, a formação

de carbeto. O boro, gálio e berílio são eficazes em diminuir o ponto de fusão da liga. Os elementos de terras raras, bem como o estanho e gálio, controlam a oxidação das ligas durante a queima da porcelana. A inclusão de uma série de outros elementos está sendo proposta para desenvolver ligas com melhores propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade, entretanto o manuseio incorreto dessas ligas, na etapa de fundição, pode acarretar uma série de alterações nas propriedades necessárias para o bom desempenho clínico do material.

➤ A princípio o nitrogênio não é um elemento de liga. Entretanto ele é incorporado no processo de fundição, devido à sua alta reatividade com elementos da liga, gerando compostos intermetálicos na forma de nitretos. Na verdade, a incorporação de nitrogênio na liga pode ser caótica, a não ser que as fundições sejam realizadas em ambientes controlados, como em vácuo ou argônio. A inclusão maior que 0,1% de nitrogênio na liga leva à perda da ductibilidade da peça (CRAIG; POWERS, 2002).

#### 1.4 ESTUDOS DA ESTRUTURA E CORROSÃO DAS LIGAS Ni-Cr-Mo

Civjan et al. (1972) propuseram-se a estudar os efeitos de tratamentos térmicos sobre as propriedades mecânicas de duas ligas comerciais de Ni-Cr. Ressaltaram que as ligas de metais básicos substituíam as ligas de ouro na confecção de subestruturas metálicas para restauração metalocerâmica e pouca informação ainda estava disponível em relação às suas propriedades mecânicas. Concluíram que o tratamento térmico das ligas estudadas podia ser usado para facilitar a adaptação e acabamento, para atenuar os efeitos do trabalho a frio e aumentar a dureza das restaurações. Para estes autores diferentes taxa de resfriamento afetaram a microestrutura e as propriedades mecânicas.

Lewis (1975c) observou uma solução sólida principal e uma fase interdendrítica com estrutura lamelar e microporosidades num lingote original de uma liga de Ni-Cr. Segundo esse autor a morfologia do tipo lamelar foi considerada a forma normal produzida como um resultado da solidificação eutética. Numa primeira fundição observou estruturas lamelares com distribuição interdendrítica. A segunda fase de

eutético interdendrítico foi identificada como um carbeto por causa: a) alta concentração de carbono na liga; b) a alta solubilidade do carbono no níquel; c) sua similaridade morfológica aos carbetos dos outros sistemas. Segundo o autor, a progressiva eliminação desses em sucessivas refundições foi provavelmente o fator principal responsável pela perda de resistência mecânica da liga.

Moffa (1977) observou que a maioria das ligas de metais básicos era formada por Ni (68,0 a 80,0%) e Cr (11,9 a 26,3%). Ele comentou que o elemento Cr, embora desempenhasse papel fundamental na capacidade passivadora da liga, tendia a aumentar a dureza e a temperatura de fusão, sendo, esta última, importante característica para aumentar a margem de segurança durante a queima da cerâmica.

Huget (1980) comentou que as ligas de Ni-Cr apresentavam aproximadamente a seguinte composição química:

- Ni – 67% a 80%; Cr – 12% a 20%; Al – 2%;
- Mo, Mn, Co, C, Si.

Segundo o autor, o composto intermetálico,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , contribuía para a resistência e dureza. O elemento Be, quando presente, diminuía a temperatura de fusão, melhorava a estrutura granular e ajudava a adesão química do metal à cerâmica. Os valores típicos de dureza Rockwell 30N oscilavam entre 50 e 60 e dureza Brinell, 370.

Baran (1983) ressaltou a presença de carbetos do tipo MC,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_6\text{C}$  com M sendo representado por vários elementos metálicos. Mencionou, ainda, que a dureza Vickers não podia prover uma média uniforme da dureza em ligas multifásicas devido à diferença no tamanho da indentação e sua geometria. Ressaltou, também, que após a solidificação, as ligas Ni-Cr possuem uma morfologia dendrítica. A estrutura dendrítica é acompanhada pela segregação composicional evidenciada na microestrutura das amostras da liga reveladas por ataque eletroquímico. A microestrutura de ligas de níquel fundidas é definida durante a solidificação e permanece relativamente imune aos tratamentos térmicos encontrados durante o processamento de laboratório dental. Entretanto, as ligas podem amolecer depois do cozimento da porcelana, embora razões para este amolecimento não estejam claras. A homogeneização pode ocorrer e pode ser responsável pelas mudanças na dureza e na ductilidade.

Micheli e Riesgo (1982) trabalharam com três ligas Ni-Cr referenciadas como A, B e C na Tabela 5 em solução de saliva artificial ( $K_2HPO_4$  0,200 g/l,  $Na_2HPO_4$  0,260 g/l, KSCN 0,330 g/l,  $NaHCO_3$  1,500 g/l, NaCl 0,700 g/l, KCl 1,200 g/l, uréia 0,130 g/l) a 37°C. Os corpos-de-prova foram fundidos com uma mistura de oxigênio e gás natural rico em metano e vazados em uma máquina horizontal centrífuga. O objetivo desse trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico in vitro de ligas Ni-Cr usadas em odontologia como base para sistemas de substratos de porcelana. As amostras foram aquecidas à 950°C por aproximadamente 20 min que é o tempo requerido para sucessivos aquecimentos se as ligas são usadas para cobertura de porcelana. Foram realizadas curvas de polarização, análise microestrutural e análise de raios-X. Análise dispersiva de raios-X foi realizada para determinar as diferenças quantitativas entre Ni e Cr nas regiões não corroídas e nas zonas dendríticas após o ensaio eletroquímico. Este resultado indicou que as zonas interdendríticas ricas em Ni foram preferencialmente dissolvidas acima do potencial de ruptura. Esta característica pode ser explicada com base nos conteúdos a base de Mo e de Mn de ambas as ligas. Porém, foram observados potenciais de ruptura bastante altos para a liga C que exibe o mais baixo conteúdo de Mo. Este comportamento poderia ser relacionado a algum efeito de passividade de Nb ou Sn. Nessas ligas o processo de dissolução ocorreu por pites. O baixo teor de Mo foi considerado a causa da corrosão por pites.



Tabela 5 – Composição das ligas Ni-Cr (MICHELI; RIESGO,1982)

	Liga A	Liga B	Liga C
Ni	70,6	69,2	74,7
Cr	15,7	20,4	11,3
Mo	4,5	6,3	2,6
Mn	3,2	-	-
Al	3,2	-	-
Si	1,5	3,6	2,3
Fe	0,2	-	-
Co	0,2	-	-
C	0,12	-	-
B	-	0,5	0,5
Sn	-	-	3,4
Nb	-	-	5,2

Geis-Gerstorfer e Weber (1987) trabalharam com quatro ligas de Ni-Cr em soluções 0,02 M; 0,2 M; 1,0 M de NaCl e ácido láctico com NaCl 0,1 M a 37° C em meio desaerado por borbulhamento de nitrogênio 2 horas antes de cada medida com suas composições mostradas na Tabela 6. As medidas de polarização potenciodinâmica em diferentes soluções de NaCl utilizando eletrodo de referência calomelano (ECS) indicaram uma diminuição drástica de potencial de ruptura e uma corrosão elevada para a liga B. O potencial de ruptura da liga A (0,68 V) foi pouco afetada pelas várias concentrações de cloreto de sódio. Realizando um teste de imersão com a solução de cloreto de sódio - ácido láctico, a perda de massa foi medida analiticamente por AAS. A liga A teve a perda mais baixa de massa e a liga B mostraram valores ligeiramente mais altos. Ambos estavam abaixo de  $16\mu\text{g}/\text{cm}^2$  em 14 dias. Os elementos predominantes dissolvidos foram níquel e molibdênio, seguidos por quantidades pequenas de cromo e ferro. A liga A foi a mais resistente à corrosão e mostrou somente alguns pites após análise por MEV. A liga C que não contém molibdênio foi mais susceptível a corrosão por pite. Neste trabalho, a resistência à corrosão das ligas A e B foram relativamente bem melhores que as C e D, ocorrendo

pois uma perda de níquel de cerca de  $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  por dia, considerando que nas liga C e D ocorreram uma perda de níquel de cerca de  $500\text{-}1000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  por dia.

Tabela 6 – Composição química das ligas Ni-Cr (GEIS-GERSTORFER; WEBER, 1987)

	A	B	C	D
wt%	Wiron 88	Microbond NP/2	Euro-Ceram	Ultratek
Ni	61,2	66,9	7,25	80,1
Cr	24,7	12,5	23,1	11,4
Mo	9,9	7,2	-	2,5
Fe	1,9	5,3	1,1	0,07
Be	-	-	-	1,7
Ga	-	7,1	-	-

Hsieh (1989) pesquisou a evolução da corrosão e as propriedades microestruturais de ligas metálicas à base de cobre, níquel e ouro, quando submetidas à fundição odontológica por meio de maçarico gás-ar-comprimido e por processo de indução. O autor utilizou técnicas potenciostáticas na obtenção das curvas de polarização, em solução eletrolítica de  $\text{NaCl } 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 7,4 e saliva artificial. Concluiu que as ligas de cobre são mais sensíveis à corrosão do que as demais, e que o meio salino é mais corrosivo quando comparado à saliva artificial. Com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura, verificou que houve mudanças na superfície das ligas de cobre quando foram expostas à solução salina, evidenciando um ataque corrosivo. Já com as demais ligas em estudo, o autor não verificou essa mudança microestrutural.

Angelini e Zucchi (1991) fizeram tratamentos térmicos em quatro ligas de Co-Cr e duas de Ni-Cr, suas composições são apresentadas na Tabela 7. O tratamento consistiu no aquecimento a 880, 980, 1080°C por 30 minutos seguido de resfriamento lento. Os ensaios eletroquímicos foram executados pelas medidas das curvas de polarização anódica em saliva artificial ( $\text{KCl } 1,47\text{g}$ ;  $\text{NaHCO}_3 \text{ } 1,25\text{g}$ ;  $\text{KSCN } 0,52\text{g}$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O } 0,19\text{g}$ ; água destilada, ácido láctico, pH 6,7) e solução de Ringer ( $\text{NaCl}$

9,00g; CaCl<sub>2</sub> 0,24g; KCl 0,43g; NaHCO<sub>3</sub> 0,20g; água destilada), a 37°C utilizando eletrodo de referência calomelano (SCE). As duas ligas de Ni-Cr diferem no seu comportamento eletroquímico em saliva artificial. O desempenho da liga E pareceu adversamente influenciado pelo envelhecimento à 1080°C. Para a liga F, os tratamentos térmicos não alteraram a forma das curvas de polarização. Para todas as amostras a zona passiva foi estreita com aumentos bruscos dos valores de corrente em potenciais ligeiramente mais alto que 0 V (SCE). Com o exame metalográfico das ligas de Ni-Cr observaram que a influência do envelhecimento não é tão claramente dependente da temperatura de tratamento. Desses resultados, concluíram que o comportamento eletroquímico e a morfologia das ligas de metais básicos Co-Cr e Ni-Cr foram influenciadas por tratamentos térmicos de 30 min a temperaturas entre 880 e 1080°C. Em particular foi encontrado que o envelhecimento a 880°C afeta de forma prejudicial a resistência à corrosão de ligas Co-Cr; a zona passiva foi estreita e mostrou densidades atuais bastante altas. Pelo contrário, as amostras temperadas em 1080°C mostraram uma resistência à corrosão superior. Para a Wiron 88, uma liga de Ni-Cr, o efeito foi oposto. Porém, o comportamento eletroquímico de outras ligas Ni-Cr sob esse estudo, não foi afetado pelos tratamentos térmicos. A Wirolloy teve o potencial de transpassividade mais negativo em saliva artificial e não pode ser passivado em solução de Ringer. As análises por MEV das ligas evidenciaram as modificações das microestruturas induzidas por tratamentos térmicos.

Tabela 7 – Composição das ligas (m/m) (ANGELINI; ZUCCHI, 1991)

Código	Ligas	Ni	Co	Fe	Cr	Mo	Mn	C	Si
A	Wironit	-	63,18	0,50	28,30	5,20	1,15	0,35	1,32
B	Wironit E. H.	-	62,75	0,38	28,92	5,13	0,95	0,41	0,90
C	Wirobond	-	62,97	0,55	30,61	3,63	0,97	0,02	1,25
D	Wironium	-	63,43	-	29,75	5,23	0,44	0,25	0,90
E	Wiron 88	64,35	-	0,85	24,69	10,89	-	0,02	-
F	Wirolloy	63,54	-	9,67	22,80	3,92	-	0,07	-

Comerio e Stolf (1991) relataram que a maioria das ligas de metais básicos para metalo-cerâmica são as do tipo Ni-Cr que, além de serem de custo muito reduzido, formam óxidos metálicos durante o processo de cocção das porcelanas, responsáveis pela adesão química da união metalo-cerâmica. Analisaram quatro ligas de Ni-Cr para metalo-cerâmica e observaram que as mesmas apresentaram diminuição dos valores de dureza superficial (Knoop) após a fundição, comparando-se com a dureza superficial das mesmas como recebidas do fabricante. Concluíram também os autores que todas as ligas apresentaram o mesmo tipo de cristalização dendrítica, entretanto, a liga com estrutura cristalina, com grãos maiores, conforme demonstrado por fotomicrografia, apresentou dureza superficial maior.

Bumgardner e Lucas (1993) estudaram as composições da superfície de quatro ligas comerciais à base de Ni-Cr (Neptune, Rexalloy, Regalloy T e Verabond). As ligas foram divididas em: ligas com e sem níveis aceitáveis de Cr e com e sem adição de Be. A Tabela 8 apresenta as composições químicas dessas ligas; dados fornecidos pelos fabricantes e análise química realizada pelos autores. Os resultados mostraram que as ligas que não continham Be exibiram uma superfície homogênea de Cr-Mo que resultou em ligas mais resistentes à corrosão. As ligas contendo Be mostravam superfícies não uniformes. A superfície destas ligas apresentou regiões com baixos teores de Cr e O e altos teores de Be. As superfícies dessas ligas foram mais fáceis de se romperem e ofereceram pequena resistência ao processo de corrosão. Esses autores também avaliaram a microestrutura dessas ligas. A liga Neptune exibiu uma fase matriz de solução sólida contendo precipitados intermetálicos. A Rexalloy mostrou uma matriz de solução sólida com arranjo dendrítico típico e uma estrutura eutética sólida entre os dendritos. As ligas VeraBond e Regalloy também tiveram uma matriz de solução sólida com um arranjo dendrítico típico, e uma estrutura eutética solidificada junto com precipitados entre os dendritos. Quantidades menores de estrutura eutética solidificada estiveram presente nas ligas Rexalloy e Regalloy T que nas ligas VeraBond.

Tabela 8 – Composição (% em massa) de ligas à base de Ni-Cr (BUMGARDNER; LUCAS, 1993)

Liga	Ni	Cr	Mo	Fe	Al	Outros
Neptune*	61-63	20-23	7-9	1-3	-	-
Neptune**	63,36	20,95	8,40	1,73	0,16	4,10Nb;Si;Mn;Ti
Rexalloy*	64-67	12-14	6-8	2-4	-	6-8
Rexalloy**	67,21	12,88	6,76	5,18	-	7,04Ga;Si;Mn;Co
Regalloy T*	72,0	16,0	4,5	-	3,0	0,5Be;4,0Mn
Regalloy T**	71,2	15,89	4,50	0,10	3,31	0,57Be;4,28Mn;Si
VeraBond*	76,9	12,6	5,0	-	2,9	1,75Be
VeraBond**	77,36	12,27	4,84	0,14	2,76	1,67Be;Co;Ti;Si

\*fabricante

\*\* análise química

Guastaldi; Beatrice e Vaz (1994) compararam o comportamento, frente à corrosão, de uma liga metálica odontológica à base de cobre, em amostras submetidas à fundição de precisão utilizando duas fontes de calor (maçarico gás-ar e indução). Os ensaios de corrosão em solução aerada de NaCl 0,15 mol.L<sup>-1</sup>, pH 7, à temperatura ambiente, consistiram no levantamento de curvas de polarização potencioestáticas. Os autores observaram que as amostras obtidas por indução apresentaram melhor desempenho, provavelmente devido à menor presença de gases e impurezas durante a fundição.

Bezzon et al. (1994) relataram o desenvolvimento de uma liga experimental composta de níquel, cromo, berílio e nióbio, com a finalidade de contribuir para o desenvolvimento das ligas de Ni-Cr para restaurações metalocerâmicas. Na formulação da liga, a proporção do cromo foi de 15% para proporcionar resistência à corrosão. Para resistir à corrosão, vários fabricantes incorporaram o molibdênio nas suas formulações. Todavia a liga experimental foi formulada com a expectativa de que a substituição do molibdênio pelo nióbio, não seja impedida para sua aplicação clínica, uma vez que se espera, para o nióbio, ação metalúrgica semelhante ao molibdênio.

Khamis e Seddik (1995) em seu estudo com três ligas de cobalto e uma de níquel em soluções de saliva artificial e saliva artificial contendo 3% NaCl com pH 6,65 a 37°C cujas composições são apresentadas na Tabela 9 observaram que

aumentando o número de sucessivas refunções da liga Wiroloy aumentou-se o potencial de pite, evidenciando aumento na resistência à corrosão da liga Wiroloy após as refunções. Foi encontrado que a liga Wiroloy corrói 26 vezes mais rapidamente do que a liga Wironit em mesma solução. As ligas contendo cobalto e molibdênio mostraram uma maior resistência à corrosão do que aquelas contendo níquel. Adicionalmente, a resistência à corrosão das ligas Co-Cr não foi afetada por sucessivas fusões e refunções. Em soluções de cloreto as ligas Ni-Cr mostraram uma elevada suscetibilidade a corrosão por pite, enquanto as ligas Co-Cr mostraram um comportamento nobre. A resistência à corrosão de quatro ligas não-preciosas estão na seguinte ordem: Biocast > Wironit > Cobond > Wiroloy.

Tabela 9 – Composição química, temperatura de fusão e fundição das ligas (KHAMIS; SEDDIK, 1995)

Metal / Liga	Wiroloy	Wironit	Cobond	Biocast
Co	-	66,0	65,0	63,0
Cr	24,0	28,0	27,0	30,0
Ni	63,0	0,1	-	-
Mo	3,0	5,0	6,0	3,0
Si	2,5	0,6	2,0	4,0
Mn	0,5	0,3	-	-
Fe	2,0	0,1	-	-
C	0,07 max.	0,35 max.	-	-
Temperatura de fusão (°C)	1220-1260	1330-1350	1290	1290
Temperatura de Fundição (°C)	1430	1510	1510	1510

Pan et al. (1995) estudaram ligas de Ni-Cr na condição bruta de fusão, em solução de saliva modificada Fusayama (NaCl 0,4; KCl 0,4; CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 0,795; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O 0,69; Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O 0,005; uréia 1) a 25°C e sua composição química é apresentado na Tabela 10. As medidas de potencial em circuito aberto obtidas num período de 7 dias, mostraram que o potencial das ligas com baixo teor de Be aumentaram com o tempo, indicando que estas tornam-se passivas após um certo

tempo de exposição em saliva artificial. Nas curvas de polarização potenciodinâmica as ligas sem berílio (B0) e com baixo teor de berílio (B1) exibiam comportamento passivo, com uma densidade de corrente de  $0,5 \mu\text{Acm}^{-2}$ . O pico menos pronunciado de transição ativa-passiva e a faixa de potencial mais larga de B1 comparada com a de B0 indicou que uma quantidade pequena de adição de berílio  $\sim 0,2 \text{ m/m}$  pode melhorar a resistência à corrosão da liga. A liga B2 ( $0,6 \text{ m/m}$ ) apresentou uma região passiva estreita, mas com densidade de corrente em torno de  $10 \mu\text{Acm}^{-2}$  quando o potencial é  $> 0,2\text{V}$ , indicando uma taxa de dissolução mais alta do que as ligas B0 e B1. No MEV os autores observaram que estas ligas consistem de uma matriz solução sólida dendrítica contendo uma mistura eutética precipitada em forma lamelar onde a segunda fase é NiBe. Isto provavelmente é devido a regiões de superfície localizadas que são ricas em Be e pobres em Cr e onde um filme passivo protetor não pode ser formado. Adição de berílio secundária parece ser suficiente para causar segregação no óxido da superfície embora composição de Cr-Mo, e a fase de NiBe na área do eutético são pobres em cromo e molibdênio. Assim, pode ser concluído que as áreas de NiBe menos protegidas foram mais propensas a processos de corrosão. O efeito do berílio pode ser explicado em termos do seu efeito na microestrutura. Quando a liga contém uma certa quantidade de berílio ( $\geq 0,6 \text{ m/m}$ ), uma fase eutética de NiBe na estrutura dendrítica é formada. Esta fase é pobre em cromo e molibdênio, sem habilidade para formar um filme passivo uniforme protetor na superfície interna da liga. Condições para corrosão localizada são criadas quando a liga é exposta a uma solução agressiva como saliva artificial.

Os resultados obtidos da análise química das soluções após 7 dias de imersão indicaram alta dissolução de  $\text{Ni}^{++}$  e Be na amostra B3 como apresentado na Tabela 11.

Tabela 10 – Composição (% em massa) de ligas à base de Ni-Cr (PAN et al., 1995)

Ligas	Ni	Cr	Mo	Mn	Si	Be
B0	63,9	24,5	10,0	0,4	1,2	0,0
B1	63,7	24,5	10,0	0,4	1,2	0,2
B2	63,3	24,5	10,0	0,4	1,2	0,6
B3	62,8	24,5	10,0	0,4	1,2	1,1

Tabela 11 – Concentração do níquel e berílio dissolvido de ligas expostas em saliva artificial a 25°C durante 7 dias (PAN et al., 1995)

Ligas	Ni (ppm.cm-2)	Be (ppm.cm-2)
B0	1,5(0,2)	<0,12
B1	1,2(0,2)	<0,12
B2	1,2(0,3)	<0,12
B3	3,3(0,1)	0,14(0,03)

Metwally; Habib e Katamish (1995) compararam os processos de corrosão em três ligas metálicas: à base de níquel (65,0% Ni; 22,5% Cr; 9,5% Mo; 0,5% Fe; 1,0% Nb; 0,5%Ce; 1,0% Si; C < 0,2), à base de cobalto (65,0% Co; 28,0% Cr; 4,5% Mo; 1,6% Si; Fe, Mn, Al, La, Ce < 1%) e à base de ferro (Fe Bal.; 12,5% Ni; 0,5% Mo; 26,0% Cr; 2,0% Mn; 0,35% C; 2,0% Si). Os ensaios foram feitos com solução de NaCl 1%, a um pH neutro, em condições aeradas e desaeradas, sendo que os ensaios realizados em condições desaeradas foram realizadas com borbulhamento de argônio na solução, uma hora antes e durante o experimento. Fez-se análise da superfície corroída utilizando-se microscopia eletrônica de varredura. Para esses autores a estrutura da liga à base de Ni era constituída por uma estrutura sólida rica em Ni com alguns carbeto de Ni dispersos. Nas curvas de polarização potenciodinâmicas as ligas à base de níquel, em condições desaeradas, apresentaram um maior potencial de corrosão e menor corrente de corrosão. O comportamento da corrosão, para todas as ligas estudadas, esteve diretamente relacionado aos elementos em maior concentração nos materiais estudados. As ligas à base de níquel apresentam um potencial de corrosão mais nobre e melhor resistência à corrosão. Sob condições aeradas, uma variação no potencial de corrosão e um aumento na corrente de corrosão, foram observados para todas as ligas estudadas. Entretanto, a corrente anódica para a liga níquel-cromo foi mais alta. Os autores concluíram que em meio desaerado a liga a base de Ni-Cr é mais resistente que a liga à base de cobalto. Isso poderia estar relacionado a maior nobreza e resistência à corrosão inerte do níquel em atmosfera não-oxidantes. O cobalto tem um comportamento de corrosão semelhante ao níquel, ainda com um potencial de corrosão menos nobre e resistência à corrosão global mais



baixa. Em condições aeradas a liga a base de cobalto tem mostrado um potencial de corrosão mais nobre e uma performance relativamente melhor do que as ligas a base de Ni. Isto está relacionado ao comportamento do cobalto em presença de cromo, já que ele apassiva mais que o níquel.

Vaz (1998) estudou os efeitos que as fontes de calor utilizadas no processo de fundição odontológica de precisão exercem sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão apresentada por duas ligas metálicas destinadas a aplicações odontológicas, ambas à base de cobre, sendo uma comercial e outra experimental. Concluiu que, quanto ao processo corrosivo, a liga experimental apresentava melhor desempenho do que a liga comercial, e que o tipo de fonte de calor exerceu pequena influência nas propriedades mecânicas e de corrosão das ligas metálicas estudadas.

Gil et al. (1999) estudaram a resistência à corrosão de seis ligas metálicas em saliva artificial ( $K_2HPO_4$  0,20 g/dm<sup>3</sup>; KCl 1,20 g/dm<sup>3</sup>; KSCN 0,33 g/dm<sup>3</sup>,  $Na_2HPO_4$  0,26 g/dm<sup>3</sup>, NaCl 0,70 g/dm<sup>3</sup>,  $NaHCO_3$  1,50 g/dm<sup>3</sup>, uréia 1,50 g/dm<sup>3</sup>, ácido láctico pH 6,7), a 37°C, pH 6,7 utilizando eletrodo de referência Ag/AgCl cujas composições são apresentadas na Tabela 12. As amostras foram imersas em eletrólito desaerado por 250 minutos. O titânio fundido e usinado teve valores de densidade de corrente mais passivos (0,8 e 0,9 mA/cm<sup>2</sup>) e a liga níquel-cromo (1,9 mA/cm<sup>2</sup>) teve os mais ativos. Os valores de densidade de corrente passiva foram 0,68 mA/cm<sup>2</sup> para Rematitan (titânio) e 1,88 mA/cm<sup>2</sup> para Aldenor 40. Os menores valores de potencial e maiores densidades de corrente foram obtidas com a liga Verabond (Ni-Cr).

As microestruturas da liga Ni-Cr (Verabond) revelaram uma estrutura dendrítica e uma fase eutética laminar, que é suscetível a dissolução preferencial. Isto significa que existem placas uma do lado da outra com composição química diferente, dessa maneira a estrutura atua como se fosse uma célula eletroquímica. Foi observado por MEV que a superfície atacada mostra uma corrosão preferencial da fase eutética.

Tabela 12 – Composição química dos materiais dentários estudados (GIL et al., 1999)

Ligas	Materiais	Composição química
Ti	Rematitan	Ti comercialmente puro grau 1 (>99,99%Ti)
Au-Ag-Pd	Argenco 4	70% Au; 22% Ag; 4% Pd; 2% Cu; 1,5% Zn; 0,5% Pt
Ag-Au-Pd	Selector 3	40% Ag; 20% Au; 20% Pd; 1,5% Zn; 5% In
Pd	Cerapall 2	79% Pd; 7,0% Cu; 5,5% Ga; 4,5% In; 2% Sn; 2% Zn
Ag-Pd	Aldenor 40	46% Ag; 30% Pd; 19% Cu; 4% Au; 1% Ga
Ni-Cr	Verabond	64% Ni; 24% Cr; 10% Mo; 2% Be

Benatti et al. (2000), em seu estudo in vitro e in vivo avaliou a corrosão de duas ligas de cobre-alumínio [Cu-Al (MS-Duracast) e Cu-Al-Zn (Goldent)] comparadas com uma liga Ni-Cr (Durabond). As ligas a base de Cu-Al em alguns países substituem as tradicionais ligas de ouro tipo III, e as ligas de Ni-Cr são usadas principalmente para aplicações metalocerâmicas. As ligas foram fundidas em um maçarico de gás propano em uma máquina de fundição centrífuga padrão. Para o ensaio in vitro os cinco corpos-de-prova foram cuidadosamente imersos usando um fio de nylon em frascos especiais utilizando as seguintes soluções: (a) saliva artificial (teor de peso em uma solução de 1000cm<sup>3</sup>: 0,96 KCl; 0,674g NaCl; 0,0405g MgCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O; 0,117g CaCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O; 0,091g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 0,11g metil-p-hidroxibenzoato; 8,0g celulose metil carboxil sódio; 24,0g 70% solução sorbitol), (b) solução aquosa de cloreto de sódio 0,9%; e (c) sulfeto de sódio 1,0%. Os corpos-de-prova foram embutidos nas faces palatal e bucal das dentaduras antigas de maneira que uma superfície fosse deixada exposta no nível base da resina. Dois blocos da mesma liga foram embutidos em cada dentadura. As ligas foram ensaiadas nos seguintes sítios: (1) em direção e em contato imediato com a mucosa palatal, estando sujeita a auto-limpeza parcial; (2) em direção à cavidade oral, considerada ser uma superfície auto-limpante; e (3) a superfície do fundo do corpo-de-prova exposta à cavidade oral, considerada ser uma superfície auto-limpante. Na última a perfuração em forma de túnel foi feita através da resina de maneira que a saliva pudesse circular. Para cada liga, para cada solução de corrosão, e para o sítio auto-limpante parcial, 5 corpos-de-prova foram preparados, ao passo que ambas as condições no sítio auto-limpante e não auto-limpante foram

obtidas das superfícies opostas dos outros cinco corpos-de-prova. Os dados foram analisados usando um teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Havia três ligas para esses experimentos, três sítios na cavidade oral (sítios auto-limpante relativo, auto-limpante e não auto-limpante) e dois períodos de avaliações (1 e 3 meses). Conseqüentemente havia um total de 36 condições experimentais. Quase não ocorreu corrosão com a liga Ni-Cr, nem no ensaio in vitro e nem no in vivo. Por outro lado, as duas ligas à base de Cu-Al mostraram corrosão alta na solução de sulfito. Os resultados desse estudo sugerem que as ligas Ni-Cr podem ser usadas com segurança na prática clínica por causa de sua excelente resistência à corrosão. O comportamento diferente observado com as várias ligas dentárias pode ser explicado pelo seu mecanismo de resistência à corrosão.

Silva (2000), estudou o comportamento eletroquímico do cromo em soluções contendo íon cloreto, observando os processos da dissolução ativa, da formação e constituição de filmes na região passiva e do rompimento do filme na região de transpassivação. Também foi analisada a influência do pH nos processos citados, empregando-se soluções com diferentes valores de pH (0,3; 1, 2, 3, 4 e 5) e com força iônica constante ( $I=0,5$ ). Utilizaram-se as técnicas de potencial em circuito aberto em função do tempo, voltametria cíclica, curva de polarização, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os ensaios foram feitos com solução de cloreto de sódio, utilizando-se ácido clorídrico para preparar as soluções eletrolíticas com diferentes valores de pH. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado. Antes de cada experimento o eletrólito era tratado borbulhando-se gás argônio durante 1 hora para remoção do oxigênio dissolvido. A partir dos resultados obtidos dos ensaios de potencial em circuito aberto em função do tempo, observou-se que o potencial de estabilização diminuiu com aumento do valor do pH e que, para todos os casos, o potencial do eletrodo segue valores mais positivos até praticamente atingir o estado estacionário ou potencial de corrosão. O potencial de corrosão variou de  $-0,59$  (pH=5) até  $-0,044V$  (pH=0,3). Das curvas de polarização potenciodinâmica nota-se uma diminuição da corrente de corrosão com o aumento do pH indicando assim uma diminuição da velocidade de corrosão para eletrólitos com menor concentração hidrogeniônica.

A contribuição mais recente foi dada por Huang (2002) em seu trabalho com seis ligas de Ni-Cr com composição química apresentada na Tabela 13, utilizando solução de saliva artificial desaerada com pH 5,0 a 37°C. Todas as ligas apresentaram dendritas de solidificação com uma estrutura eutética lamelar após fundição em forno de indução. O autor mostrou que a resistência à corrosão das ligas fundidas Ni-Cr-Mo está associada com a formação de um filme passivo na superfície contendo Ni(OH)<sub>2</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MoO<sub>3</sub>. As ligas Ni-Cr-Mo com quantidades maiores de Cr (~ 21%) e Mo (~ 8%), tiveram uma faixa passiva muito maior na curva de polarização e ficaram imunes à corrosão por pite devido à presença de quantidades de Cr e Mo elevadas (máximo 31-35%) na superfície do filme passivo. A Wiron 99 revelou uma região passiva mais ampla (cerca de duas vezes) maior do que as outras amostras. Nessa mesma amostra não apareceu ciclo de histerese na curva de polarização, indicando que esta liga foi resistente à corrosão por pite. Os resultados indicam que o teor de Cr e Mo tem um importante papel na resistência à corrosão de liga dentária à base de Ni. O comportamento da corrosão na liga Ni-Cr-Mo está relacionado à caracterização do filme passivo na superfície que depende da composição química da liga. Segundo o autor a resistência à corrosão de uma liga fundida dentária Ni-Cr-Mo em saliva artificial ácida, está relacionada não somente com os compostos do filme passivo da superfície, incluindo Ni(OH)<sub>2</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MoO<sub>3</sub>, mas também com o teor de Cr e Mo no filme passivo.

Tabela 13 – Composição (% em massa) de ligas à base de Ni-Cr (HUANG, 2002)

	Cr	Mo	Ti	Al	Cu	Si	Fe	Mn	Be	Co	Nb	Ni
VB	12,4	4,9	-	2,9	-	-	-	-	1,6	0,4	-	Bal
BB	21,10	8,42	0,10	0,07	-	-	1,00	-	-	-	3,52	Bal
W99	21,71	8,28	-	0,01	-	0,85	-	0,33	-	-	0,83	Bal
NiTi <sub>8</sub>	13,68	3,80	3,63	1,88	3,1	0,85	-	1,02	-	0,44	-	Bal
TA	12,96	5,23	0,26	2,17	-	-	-	-	-	0,14	-	Bal
TIT	13,65	8,05	0,25	2,43	-	-	-	-	-	0,11	-	Bal

Huang (2003) continuando seu estudo com seis diferentes ligas dentárias fundidas à base de Ni-Cr em solução de saliva artificial modificada Fusayama (NaCl 400mg/l, KCl 400mg/l, CaCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O 795 mg/l, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 690mg/l, KSCN 300 mg/l, NaS.9H<sub>2</sub>O 5,6 mg/l e uréia 1000 mg/l), pH 5,0 utilizou técnicas de impedância, ensaios de decaimento de potencial e análise química da superfície. Na impedância inferiu a presença na superfície de um filme passivo, atribuindo a uma combinação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> nas ligas a base de Ni-Cr. Afirmou que a porcentagem maior de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MoO<sub>3</sub> no filme passivo poderia levar a uma resistência maior para a transferência dos íons metálicos através do filme passivo. Isso explicaria o fato dos corpos-de-prova BB e W99 exibirem resistência à corrosão muito maior em termos de resistência a polarização, densidade de corrente de passivação, velocidade de passivação mais rápida e filme passivo mais estável do que os outros corpos-de-prova. Os resultados das análises química por EDS na superfície do filme passivo, em diferentes ligas à base de Ni-Cr depois das medidas espectroscopia de impedância eletroquímica, indicaram a existência de um filme passivo para todos os corpos-de-prova contendo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO e Ni(OH)<sub>2</sub>.

Nesta introdução foram apresentadas as ligas de Ni-Cr como sucedâneas das ligas aúricas na confecção de próteses dentárias fixas. Do exposto pode-se concluir que a resistência à corrosão está associada ao teor de cromo, que deve ser maior que 18%. Estas ligas usualmente são comercializadas na condição bruta de fusão e são refundidas para a fabricação de próteses. Vários autores analisaram o comportamento dessas ligas na condição de bruta de fusão, sendo portanto necessário mais estudos sobre o comportamento da prótese em condições mais próximas as existentes no meio bucal. Os procedimentos mais utilizados na refundição (chama aberta e forno de indução) bem como diferentes taxas de resfriamento podem afetar a microestrutura e a resistência à corrosão.

Geralmente sempre existem preocupações quanto à estabilidade química das ligas Ni-Cr, em particular a resistência que elas têm à corrosão. O níquel foi detectado na saliva de pacientes com aplicações ortodônticas fixas (METWALLY; HABIB; KATAMISH, 1995).

Os estudos de corrosão *in vivo* são difíceis de serem realizados, pois o tempo de consumo é influenciado pelas características individuais dos pacientes e, como conseqüência, difíceis de generalizar, além de oferecer pouco ou quase nenhum parâmetro de medidas. As medidas *in vitro* são mais reprodutíveis, permitindo especificar e qualificar a liberação do íon metal e promover oportunidades para simulação específica das condições *in vivo* (METWALLY; HABIB; KATAMISH, 1995).

Para prever e comparar o comportamento da corrosão das ligas sob certas condições ambientais, a investigação de seu comportamento de passivação é também de grande importância, por exemplo, a dependência do potencial das reações de dissolução. Isto motiva o uso de técnicas eletroquímicas, mais comumente a polarização potenciodinâmica com uma baixa taxa de varredura.

Neste trabalho nos propomos a estudar as alterações microestruturais e a resistência à corrosão de duas ligas comerciais (Wiron 99 e Wironia) antes e após diferentes procedimentos de refundição.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

#### 2.1.1 Composição das ligas estudadas

Foram estudadas duas ligas de Ni-Cr-Mo comercialmente disponíveis no mercado para fundição dental: Wironia e Wiron99 (BEGO, Alemanha). A Tabela 14 apresenta suas composições químicas típicas e a Tabela 15 as propriedades mecânicas fornecidas pelo fabricante.

Tabela 14 – Composição química das ligas metálicas (% massa)

Ligas	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ce	Si	C
Wiron99	65,0	22,5	9,5	1,0	0,5	0,5	1,0	Máx. 0,02
Wironia	59,6	24,0	9,8	-	-	-	-	-

Tabela 15 – Propriedades mecânicas das ligas metálicas

Propriedades mecânicas	Wiron 99	Wironia
Limite alongamento Rp 0,2	330 MP <sub>a</sub>	390 MP <sub>a</sub>
Módulo de Elasticidade	205.000 MP <sub>a</sub>	200.000 MP <sub>a</sub>
Dureza Vickers ( HV 10)	180	200
Flexibilidade dúctil (A5)	25%	19%
Densidade	8,2 g/cm <sup>3</sup>	8,2 g/cm <sup>3</sup>
Coeficiente de dilatação térmica		
	20-600°C	14,0 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
	25-500°C	13,8 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Temperatura de fundição	1420 °C	1430°C

#### 2.1.2 Processos de fundição

Os processos de fundição consistiram na aplicação do método da cera perdida, utilizando num processo como fonte de calor uma chama aberta (maçarico oxi-GLP) e num outro um forno de indução de alta frequência.

Para confecção dos corpos-de-prova foram utilizados oito cilindros de cera de aproximadamente 0,5 cm<sup>2</sup> da seção transversal de área por 3 cm de comprimento, que foram fixados numa base de silicone, Figura 4.

O padrão de cera foi apoiado em uma base de silicone através de um conduto de alimentação feito de cera e em seguida preenchido com a mistura do revestimento, como mostrado na Figura 5. A mistura do revestimento foi preparada utilizando 250g de pó (composição: fosfato mono amônio, óxido de magnésio, cristobalita, sílica e pigmentos) para 62,5 ml do revestimento líquido especial (composição: sílica coloidal em solução aquosa), da marca FLASH.

As ligas de Ni-Cr têm um coeficiente de contração de fundição relativamente alto (2,22%) e para tal é preciso empregar revestimentos fosfatados associados a uma expansão térmica e higroscópica (ANUSAVICE, 1998).



Figura 4 – Cilindro a base de silicone

Figura 5 – Revestimento de fosfato

Em seguida aguardou-se o tempo de presa, aproximadamente 2 horas. Após esse período a base de silicone e o cilindro foram removidos, Figura 6. O molde foi levado ao forno a uma temperatura de 800°C por 30 a 60 minutos, Figura 7, deixando uma cavidade no molde de revestimento.



Figura 6 – Molde endurecido



Figura 7 – Moldes no forno a 800°C

A fusão do metal e sua injeção na cavidade do molde ocorreram imediatamente após o aquecimento. Poderia ocorrer contração de revestimento por esfriamento se o procedimento demorasse muito tempo.



Quantidade suficiente de metal (aproximadamente 18 g) foi colocado em um cadinho de cerâmica e fundidos utilizando como fonte de calor:

❖ Chama aberta (maçarico oxi-GLP). A chama foi incidida sobre o metal, e após a formação de uma gema, Figura 8, o molde foi retirado do forno, colocado perto do cadinho e por centrifugação o metal fundido penetrou no molde, Figura 9. Esse molde foi deixado esfriar sobre a bancada a temperatura ambiente durante 24 horas para depois remover o cilindro metálico como visto na Figura 10. O corpo-de-prova obtido por este procedimento será denominado nesta dissertação de MRL (Maçarico Resfriamento Lento).



Figura 8 – Corpos-de-prova no cadinho



Figura 9 – Fundição por chama aberta



Figura 10 – Molde após a fundição

❖ Indução em forno de alta frequência (Forno de indução MANFREDI ALLY DIGITAL), Figura 11. O sistema de aquecimento indutivo é constituído por um conjunto de espiras de cobre em forma de tubo, com água de arrefecimento, servindo de circuito primário, e por onde circulam correntes elétricas de alta frequência (450 KHz), que geram um campo magnético. Este induz correntes de grandes intensidades, que circulam por toda a massa metálica, elevando a temperatura até a fusão. As correntes induzidas recebem a denominação de correntes parasitas, e o processo de propagação através da massa metálica que se quer fundir é chamada de circuito

secundário. Neste tipo de máquina o metal foi fundido pelo campo de indução que se desenvolveu no interior do cadinho, a 1500°C. Em seguida, o molde aquecido foi colocado no forno de indução próximo ao cadinho e preenchido pelo metal líquido, por centrifugação.

Neste processo também não foi efetuado controle atmosférico e foram utilizados dois procedimentos de resfriamento:

- ❖ o primeiro envolveu resfriamento brusco com mergulho em água corrente. O corpo-de-prova obtido será denominado Indução Resfriamento Rápido (IRR);

- ❖ e o outro por resfriamento natural até a temperatura ambiente. O corpo-de-prova obtido será denominado Indução Resfriamento Lento (IRL).



Figura 11 – Forno de indução de alta frequência

Após a fundição as amostras foram removidas do molde, usinadas na forma cilíndrica e cortadas com disco de diamante (aproximadamente 1 cm de comprimento) e nesta condição utilizadas nos ensaios.

Os procedimentos utilizados pelos protéticos são MRL e IRR Foi feito um novo procedimento (IRL) para estudar o comportamento da liga nesta condição.

### **2.1.3 Reagentes e soluções**

#### **2.1.3.1 Reagentes**

Para a preparação das soluções utilizadas nos ensaios de imersão, eletroquímicos e análise metalográfica foram empregados reagentes de grau analítico: NaCl p.a. (Vetec) e HCl p.a. (Merck).

#### **2.1.3.2 Soluções**

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir da dissolução dos reagentes (P.A.) em água destilada.

❖ Solução de NaCl 0,9%, pH 6,0 utilizada nos ensaios de imersão e nos estudos eletroquímicos. O pH da solução foi ajustado pela adição gota a gota de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, com o auxílio de um agitador magnético, empregando-se um pHmetro com eletrodo de vidro combinado.

❖ Solução de HCl 20% (em massa), utilizada para a revelação das microestruturas.

### **2.1.4 Eletrodos**

Para a confecção dos eletrodos de trabalho, as ligas Ni-Cr como recebidas e refundidas foram polidas mecanicamente. Uma das extremidades da peça foi perfurada e soldada fixando um fio de latão de 0,2 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento. O conjunto foi desengraxado com acetona em um banho de ultra-som durante 15 minutos. O cilindro metálico foi centralizado em um molde de polietileno e preso por uma garra, fixada a um suporte metálico. O espaço entre o metal e o tubo foi preenchido com resina poliéster (Redefibra) de polimerização rápida, mantendo o tubo na vertical para facilitar a saída de bolhas de ar presentes no interior. Após 48 horas os eletrodos foram retirados do molde e utilizados para a realização dos ensaios eletroquímicos. A figura 12 mostra o aspecto do eletrodo após o embutimento.



Figura 12 – Eletrodo de trabalho utilizado na célula eletroquímica

O eletrodo de referência utilizado para os experimentos realizados neste trabalho foi o de calomelano saturado (ECS) ( $\text{Pt,Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ). Os eletrodos de referência são sistemas eletroquímicos com potenciais fixos conhecidos, cujo uso é necessário quando se pretende avaliar o potencial do eletrodo de trabalho, pois pode-se medir a diferença de potencial entre os dois. De modo a controlar o potencial do eletrodo com precisão, é preciso que a resistência entre os eletrodos de trabalho e referência seja tão pequena quanto possível e para isto significa um posicionamento próximo, que muitas vezes é difícil de se conseguir. Nestes casos pode-se usar um capilar de Luggin, uma peça de vidro dentro da qual é inserido o eletrodo de referência e cuja ponta, finamente estirada, é colocada próximo do eletrodo de trabalho.

Como eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo foi utilizado uma placa ou espiral de platina lisa de área grande.

### 2.1.5 Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional termostaticada de vidro como vista na Figura 13. Esta célula baseia-se de dois compartimentos:

❖ Internamente, um copo de vidro resistente (borossilicato), com capacidade para 250 ml de solução, com uma tampa de náilon com orifícios para a adaptação dos eletrodos de trabalho, auxiliar, referência e o termômetro.

❖ Externamente uma passagem para a refrigeração da água ligada ao termostato e conectadas a duas mangueiras para a entrada e saída de água.



Figura 13 – Célula eletroquímica convencional empregada nos ensaios eletroquímicos

### 2.1.6 Equipamentos

- Espectrômetro de emissão de plasma induzido em argônio, ICP SPECTRO FLAME (Tenaris CONFAB – Pindamonhangaba) para a realização da análise química das ligas;
- Espectrômetro de Absorção Atômica AAnalyst 800 Perkin Elmer instruments (Laboratório Absorção Atômica – DEQUI – FAENQUIL – Campus I);

- Microscópio eletrônico de varredura LEO 1450VP, munido de um analisador por separação de energia dispersiva de raios-X, que permite a análise elementar localizada qualitativa e semi-quantitativa (LME-DEMAR-FAENQUIL-Campus II);
- Microscópio ótico NIKON EPIHOT 200 com câmara de vídeo PIXERA Professional, acoplada a um microcomputador DELL DIMENSION L66Tr (PENTIUM III – 66 MHz) munido de programa SPOT para captura e tratamento das imagens (LAIMat 1 – FEG/UNESP);
- O pHmetro DIGIMED modelo DM20 com eletrodo combinado de vidro e agitador magnético TECNAL modelo TE-085, foram utilizados no ajuste das medidas de pH de cada solução preparada;
- Politriz STRUERS modelo DP-10 empregada no polimento mecânico das ligas Ni-Cr (Wiron99 e Wironia);
- Banho ultra-sônico THORNTON modelo METASOM-14, para limpeza dos corpos-de-prova por imersão em acetona;
- Balança analítica SARTORIUS modelo WERKE GMBH com precisão de 0,2 mg, para pesagem das amostras antes e após os ensaios de imersão e de abrasão;
- A caracterização mecânica da superfície das ligas foi feita através de um durômetro marca WOLPERT (FEG/UNESP), para as medidas de dureza Vickers, utilizando um penetrador cone de diamante com uma carga aplicada de 10 kgf num tempo de 15s;
- Máquina de desgaste abrasivo cilíndrica AP 40 613.20 R 20/83 (FEG/UNESP);
- Potenciostato MQPG-01 acoplado a um computador através de uma interface MQ/12/8PCC (FEG-UNESP), para as medidas de potencial em circuito aberto-tempo;
- Potenciostato EG&G PAR 283, Figura 14, interfaceado a um microcomputador GS – Pentium II através de uma interface GPIB munido dos programas Softcorr III e Power Suite para o controle e processamento dos dados utilizados na obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas e de voltametria cíclica. (FEG/UNESP).



Figura 14 – Equipamento Potenciostato / Galvanostato - EG&G PAR - Modelo 283.

## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 Técnicas de análise

#### 2.2.1.1 Análise química

A análise da composição química das ligas Ni-Cr-Mo foi feita por Espectrometria de emissão por plasma induzido em argônio (ICP), Figura 15.

Esta técnica analítica para determinação de elementos de uma amostra sólida, líquida ou gasosa, com nível de detecção de parte por bilhão. O método usual de utilização de um espectrômetro requer a construção de uma curva de referência também chamada de curva de calibração para os elementos de interesse a serem determinados na amostra desconhecida. A análise das amostras desconhecidas é realizada efetuando sua queima nas mesmas condições utilizadas nas queimas dos padrões. Após a quantificação de cada elemento da amostra, obtém-se a concentração dos mesmos a partir da curva de calibração levantada previamente para cada um dos elementos de interesse.



Cerca de 0,20 g das ligas Ni-Cr e dos padrões foram colocados em 20ml de HCl concentrado e 3ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. Em seguida, as amostras foram levadas para uma chapa aquecedora de aproximadamente 100°C até dissolução completa, depois disso, para chapa aquecedora com temperaturas próximas de 300°C e mantida em ebulição até total desprendimento dos vapores nitrosos. As amostras e os padrões foram filtrados à temperatura ambiente em papel faixa preta (filtragem rápida), colhendo o filtrado em balão volumétrico de 100ml, completou-se o volume da solução com água destilada em seguida as amostras foram levadas ao aparelho para a respectiva análise. Para calibração do aparelho foram lidos os padrões de 55% Ni, 20% Cr, 5% Mo m/m; 60% Ni, 30% Cr, 10% Mo m/m e 70% Ni, 35% Cr, 15% Mo m/m.



Figura 15 – Espectrometria de emissão por plasma induzido em argônio (ICP)

#### 2.2.1.2 Análise metalográfica

A metalografia, um dos principais ramos da metalurgia física, estuda a constituição, a estrutura e a textura dos metais, suas ligas e produtos metálicos e seu relacionamento com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e processos de fabricação (COUTINHO,1980).

A observação das microestruturas metálicas sob aumentos convenientes é de grande importância para estudantes, engenheiros e pesquisadores. É necessário ressaltar que a análise química por si não permite concluir sobre as propriedades mecânicas, físicas ou mesmo tecnológicas de uma liga metálica, e a micrografia preenche, pelo menos em parte, essa lacuna.



Neste trabalho foi realizada, após a revelação da microestrutura, a análise por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

#### 2.2.1.2.1 Revelação da microestrutura

Na preparação das amostras para análise microestrutural foram utilizadas lixas de grana 220 a 1500 mesh e polidas em um pano de polimento com pasta de diamante de 3 $\mu$ m. Em seguida, foram submetidas a um ataque eletroquímico em solução de HCl 20% (em massa) utilizando um aparelho HEWLETT PACKARD E 3610A como fonte de corrente contínua. As condições utilizadas foram:

- Wironia BF: 3V 0,5 A durante 3s;
- Wironia MRL: 2V 0,5 A durante 7s;
- Wironia IRR e Wironia IRL: 2V 0,5 A durante 4s;
- Wiron 99 BF: 2V 0,25 A durante 5s;
- Wiron 99 MRL: 2V 0,25 A durante 10s;
- Wiron 99 IRR: 2V 0,25 A durante 7s;
- Wiron 99 IRL: 2V 0,25 A durante 5s.

As imagens foram adquiridas em um microscópio ótico (MO) e em um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

#### 2.2.1.2.2 Microscopia ótica (MO)

Muitos métodos têm sido utilizados na determinação da estrutura interna dos metais, mas o exame metalográfico por meio do microscópio ótico de reflexão constitui um dos mais importantes.

A microscopia ótica, Figura 16, possibilita imagens da topografia ou caracterização microestrutural ou macroestrutural de superfícies polidas e atacadas com aumentos que vão de 50 a 1000x. Além disso, facilita a análise dos tamanhos de grãos, distribuição das fases, inclusões e deformações mecânicas.

Por meio da microscopia é possível verificar os seguintes fatores:

- Forma, distribuição e desenvolvimento de grãos e seus contornos;

- Bolhas, porosidades, rechupes, provenientes de gases dissolvidos, de reações químicas e das paredes dos moldes;
- Cavidades interdendríticas e trincas de contração;
- Inclusões metálicas e não metálicas, resíduos de escórias;
- Segregações e heterogeneidades químicas;
- Fenômenos de corrosão e resíduos.



Figura 16 – Microscópio ótico

#### 2.2.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nesta técnica um feixe de elétrons de diâmetro controlado é projetado sobre a superfície da amostra a ser analisada, adquirindo sinais provocados por colisões destes elétrons com os elétrons da superfície da amostra. Um MEV, Figura 17, é constituído basicamente por uma fonte de elétrons (sistema de iluminação), um sistema ótico (responsável pelo controle do diâmetro do feixe de elétrons projetado), porta amostra, sistema de geração de vácuo, um sistema de detecção e interpretação de sinais. A interação entre o feixe de elétrons e a superfície sólida da amostra produz vários sinais (como raios-X, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, luz, calor e elétrons Auger), que são provenientes de colisões entre os elétrons do feixe e elétrons e núcleos

dos átomos da amostra, emitidos a partir de diferentes profundidades de penetração na superfície da amostra. Parte do feixe que incide na superfície da amostra é refletido e coletado por um detector que converte este sinal em imagem.

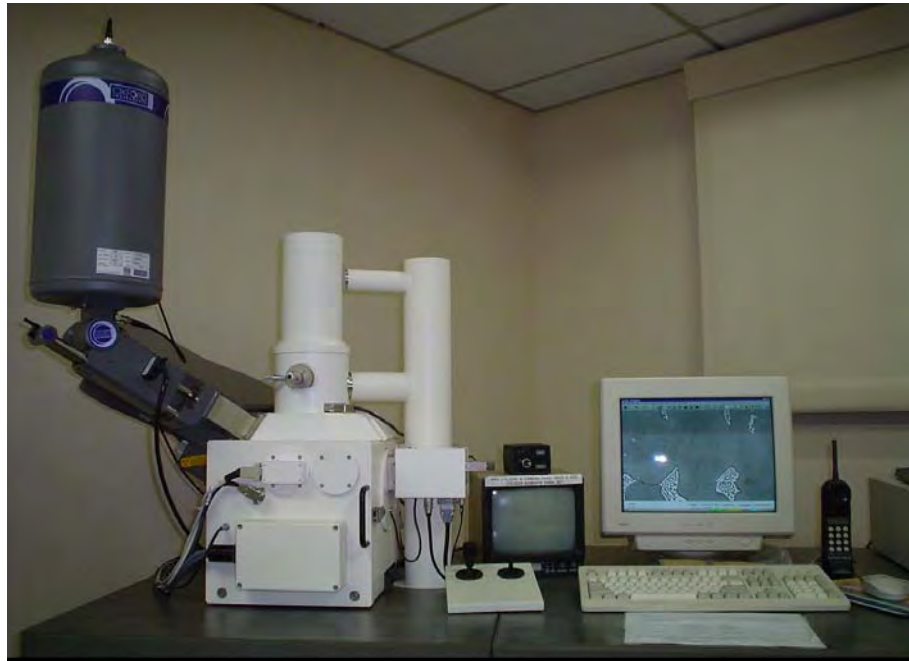


Figura 17 – Microscópio eletrônico de varredura

#### 2.2.1.3 Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

O MEV possui uma sonda que permite a análise elementar semiquantitativa das amostras em vários pontos. O EDS é realizado escolhendo uma região da amostra para verificar a quantidade de elementos químicos existente, nessa determinada área.

#### 2.2.1.4 Análise quantitativa por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite das soluções do ensaio de imersão

Esta técnica é uma importante ferramenta da química analítica devido à sua alta sensibilidade e capacidade de distinguir um elemento de outro em uma amostra complexa. No experimento de absorção atômica, uma amostra líquida é aspirada para o forno, o líquido evapora e o sólido remanescente é atomizado no forno. Os átomos

absorvem parte da radiação proveniente da fonte e a radiação restante alcança detector e dispositivo de leitura. Em um procedimento típico são injetados 10µl de amostra líquida. O forno é programado para secar a amostra a 125°C por 20s para retirar o solvente. A secagem é seguida de 60s de queima a 1400°C para destruir a matéria orgânica. Após a queima, a amostra é atomizada a 2100 °C por 10s, durante os quais a amostra evapora. A absorvância chega no máximo e diminui assim que a amostra evapora no forno. O sinal analítico é a absorvância integrada no tempo durante a atomização. Seguindo a atomização, o forno é aquecido a 2500°C por três segundos para eliminar qualquer resíduo que tenha ficado (HARRIS, 2001, p.533).

## **2.2.2 Ensaio de corrosão**

### 2.2.2.1 Técnicas não-eletroquímicas

#### 2.2.2.1.2 Ensaio de imersão

Os ensaios de perda de massa foram realizados de acordo com a norma técnica (ASTM G 31, 1972).

Nos ensaios de imersão, os corpos-de-prova são imersos completamente na solução, geralmente sob condições controladas de aeração e temperatura, embora seja difícil controlar esses parâmetros simultaneamente. Este ensaio tem uma importância devido às respostas propiciarem condições para estudar a morfologia superficial e identificar os produtos de corrosão formados durante o tempo de imersão. Esse ensaio foi feito com o objetivo de estudar a variação de massa e a detecção de íons dissolvidos na solução após um período de 12 meses.

Para a realização do ensaio de imersão foram selecionadas as ligas Wiron 99 (IRR e MRL) e Wironia (IRR e MRL) porque permitia a comparação dos diferentes procedimentos de refundição e resfriamento.

Os corpos-de-prova com aproximadamente 1 cm de comprimento tiveram suas superfícies planas polidas até pasta de diamante 3µm e foram fotografadas com uma ampliação de 200x utilizando um microscópio ótico. Em seguida, mergulhados em

acetona num banho ultra-sônico por um período de 15 minutos, lavadas em água destilada e pesadas em balança analítica após a secagem, obtendo-se a massa inicial ( $m_{inicial}$ ). Cada amostra foi pendurada com um fio de náilon e colocada em um frasco com aproximadamente 200 ml de NaCl 0,9% (m/m), pH 6,0 e utilizou-se um termostato para manter a 37°C. Os corpos-de-prova foram mantidos em estado estático durante um período de um ano de imersão como apresentado na Figura 18.

Após este período, os corpos-de-prova foram retirados, lavados com água destilada e acetona, secados em fluxo de ar e pesados, obtendo a massa final ( $m_{final}$ ). As superfícies de cada corpo-de-prova foram examinadas utilizando um microscópio ótico com um aumento de 200x. O cálculo da perda de massa foi feito através da expressão abaixo:

$$\text{Perda de massa } \%. \text{cm}^{-2} = \left( \frac{m_{inicial} - m_{final} / A_{exposta}}{m_{inicial}} \right) 100 \quad (1)$$

onde:

$A_{exposta}$  = área do corpo-de-prova

As soluções foram analisadas por espectrometria de absorção atômica para detecção e quantificação de íons níquel, cromo e molibdênio.



Figura 18 – Ensaio de imersão das ligas Wiron 99 e Wironia

### 2.2.2.2 Técnicas eletroquímica

O comportamento eletroquímico das ligas Ni-Cr (Wiron 99 e Wironia) foi estudado em solução de NaCl 0,9%, pH 6,0 a 37°C, em meio aerado naturalmente. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram:

#### 2.2.2.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto

O objetivo desse ensaio foi verificar a estabilidade do sistema, no meio empregado, na ausência de campo elétrico aplicado, para obter informações sobre o comportamento químico das ligas.

O potencial de circuito aberto de uma liga metálica em um determinado meio em que está imersa, é usado para mostrar que grupo de materiais são: (a) pouco resistentes, (b) moderadamente resistentes ou (c) muito resistentes à corrosão neste meio.

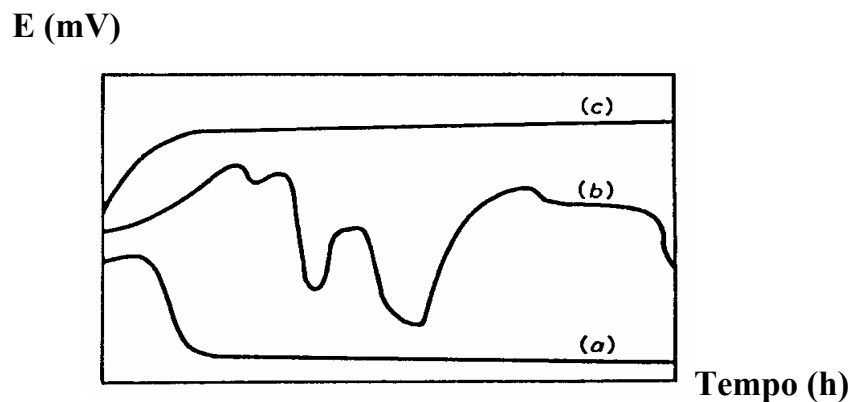


Figura 19 – Curvas esquemáticas de potencial de circuito aberto com o tempo.

Na Figura 19, a curva ‘a’ esquematiza o potencial de circuito aberto com o tempo de uma liga metálica, mostrando ruptura de filme e corrosão generalizada, logo que a liga é exposta ao meio. A curva ‘b’ mostra o comportamento de uma liga que após um período inicial de espessamento do filme, passa por uma ruptura do filme e corrosão por pite. A curva ‘c’ mostra o comportamento de uma liga metálica, no qual depois do filme formado, torna-se um tanto espesso e permanece intacto. Das curvas

mostradas, as ligas metálicas que se comportam conforme a curva 'c' são materiais com boa resistência à corrosão e muito estáveis quando usadas em meios agressivos (HOAR; MEARS,1966).

Em nosso trabalho, depois de montado o sistema eletroquímico conforme item 2.1.4, procedeu-se à imersão do eletrodo de trabalho (ligas estudadas) em meio de NaCl 0,9%, medindo-se o potencial em função do tempo durante um período de 12 horas utilizando um Potenciostato MQPG-01 acoplado a um computador através de uma interface MQ/12/8PCC.

#### 2.2.2.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica

A corrosão eletroquímica de um determinado material, num certo meio, pode ser estudada, qualitativa ou quantitativamente, por meio das curvas de polarização obtidas. Por meio delas procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência à corrosão.

Utilizando-se curvas de polarização para estudos qualitativos de corrosão, como apresentado esquematicamente na Figura 20, podem ocorrer três situações distintas:

- Ligas passiváveis (curva 1) – na obtenção das curvas de polarização, num determinado meio agressivo, o produto de corrosão forma uma película totalmente aderente à superfície metálica (passa a fazer parte do eletrodo de trabalho), esse material interpõe-se entre o eletrodo e o meio, e como consequência a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação;
- Ligas denominadas “pseudo-passiváveis” (curva 2) – na obtenção das curvas de polarização, parte do produto da corrosão torna-se semi-aderente à superfície do eletrodo de trabalho e parte desse produto passa para o meio, como consequência a velocidade de corrosão é intermediária nesta região;
- Ligas não passiváveis (curva 3) – na obtenção das curvas de polarização, o produto de corrosão é solúvel, passando totalmente para o meio, como consequência há um aumento da velocidade de corrosão.

É importante salientar que uma mesma liga metálica pode ser passivável em um determinado meio agressivo e não-passivável ou “pseudo passivável” em outro meio.

Portanto a passividade de uma determinada liga está diretamente ligada à reação que ocorre na superfície com o meio.

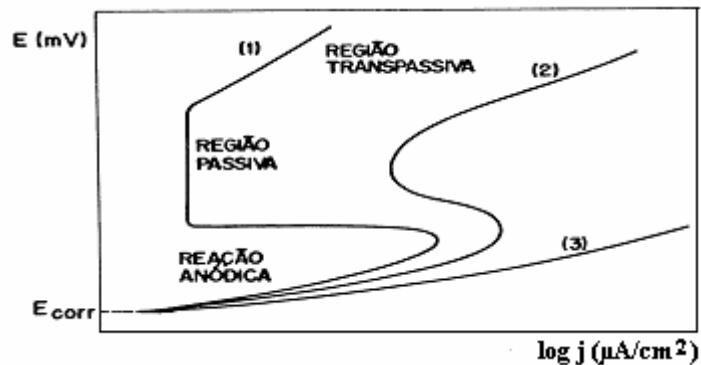


Figura 20 – Curvas de polarização anódica para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis; (2) pseudo-passiváveis; (3) não-passiváveis (BABOIAN,1976).

Nos processos de corrosão eletroquímica podem ocorrer, simultaneamente, duas ou mais reações sobre um eletrodo, sendo que uma pode polarizar a outra de maneira tal que ambas podem assumir um potencial de eletrodo comum, denominado potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , e nesta situação ambas as reações ocorrem com velocidades iguais, denominadas densidade de corrente de corrosão,  $j_{corr}$ .

Com base nestas informações pode-se determinar, pela obtenção das curvas de polarização, os parâmetros citados acima, como também,  $j_{min}$  (densidade de corrente mínima),  $j_{crit}$  (densidade de corrente crítica) e seus respectivos potenciais, conforme mostra esquematicamente a Figura 21 (BABOIAN,1976).

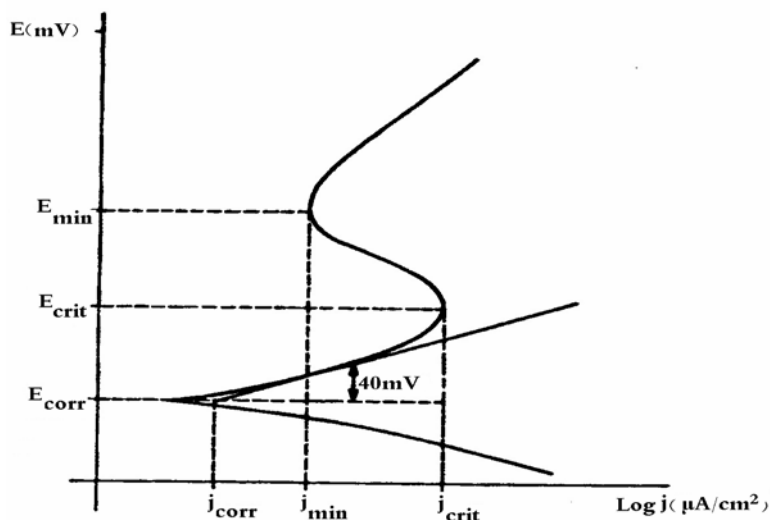


Figura 21 – Curva de polarização potenciodinâmica esquemática



Em nosso trabalho, os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em uma faixa de potencial de  $-1,0$  V a  $1,0$  V. A velocidade de varredura para todos os ensaios foi de  $0,333$  mV/s, utilizando o potenciostato EG&G PAR 283, interfaceado a um microcomputador GS – Pentium II através de uma interface GPIB munido do programa Softcorr III. Todas as curvas de polarização potenciodinâmica tiveram uma série de três repetições para cada material estudado a fim de se verificar sua reprodutibilidade.

#### 2.2.2.2.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) ou voltametria de varredura linear de potenciais (VVLV) constitui-se em um dos métodos mais adequados para a obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema, seus potenciais formais, ocorrência ou não de reações acopladas aos processos de transferência de elétrons, bem como sobre a carga elétrica envolvida no processo, a reprodutibilidade da superfície (MARINO, 1997). Esta técnica é caracterizada pela aplicação de uma variação linear de potenciais entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, em função do potencial. Na voltametria cíclica, é usual partir-se de um potencial inicial ( $E_i$ ) e varre-se o potencial até um potencial final ( $E_f$ ) mais anódico que  $E_i$  e, então, inverte-se o sentido da varredura retornando-se ao potencial inicial. Para o estudo das reações de redução, faz-se o contrário. A varredura na voltametria pode ser iniciada próxima ao potencial em circuito aberto onde geralmente não se observa processo faradaico até um potencial onde ocorre oxidação ou redução da espécie eletroativa em estudo. As correntes resultantes dos processos de eletrodo, isto é, de modificações da superfície e de reações presentes na interface, são registradas nos voltamogramas e analisadas por modelos cinéticos (MARINO, 1997). A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudados. Por esta razão, a voltametria é uma técnica bastante versátil no estudo de mecanismos de reações e de outras complicações, como a adsorção (SILVA,

2001). A Figura 22 mostra de forma genérica a perturbação de potencial/tempo aplicada (a) e resposta de corrente (b) sob a forma I versus E. Os parâmetros como corrente de pico anódico,  $I_{p,a}$ , e catódico  $I_{p,c}$  e os valores de potenciais correspondentes aos máximos de corrente,  $E_{p,a}$  e  $E_{p,c}$ , obtidos a partir dos perfis voltamétricos, são importantes na caracterização do sistema.

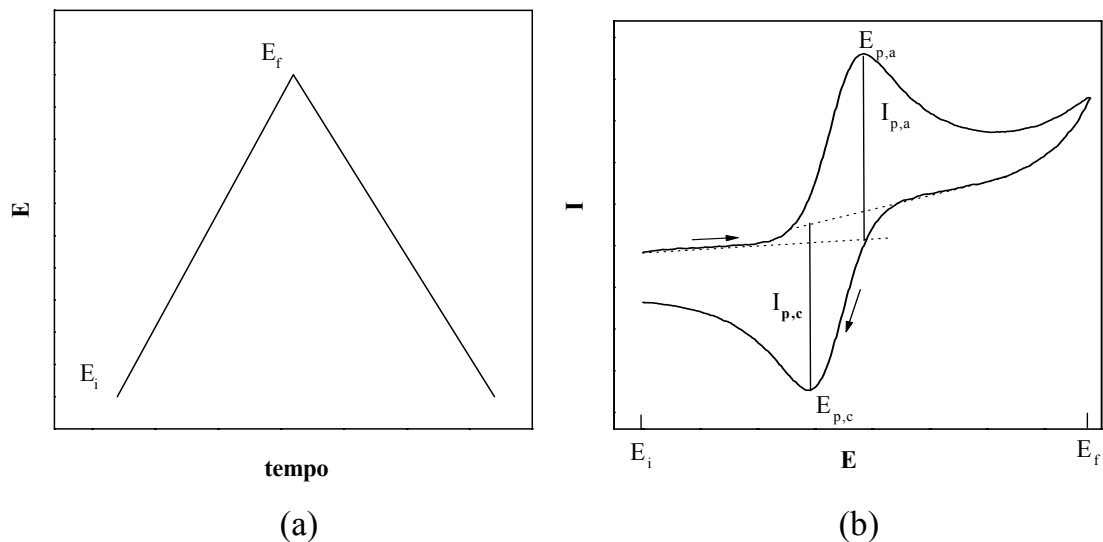


Figura 22 – (a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos das ligas Ni-Cr-Mo e do metal Cr foram realizados em uma faixa de potencial de  $-1,0\text{V}$  a  $0,8\text{ V}$  com velocidade de varredura de  $33,3\text{ mV/s}$ . Para o molibdênio a faixa de potencial utilizada foi de  $-1,0\text{ V}$  a  $0,1\text{ V}$  com mesma velocidade de varredura das ligas Ni-Cr-Mo e do metal Cr. Para a liga Wiron 99 BF o potencial inicial foi de  $-1,0\text{ V}$ ; foi feita uma varredura nos potenciais finais de  $0,2\text{ V}$  a  $0,7\text{ V}$ . Para o níquel inicialmente foi feita uma varredura com potenciais de  $-1,0\text{ V}$  a  $0,8\text{ V}$  na mesma velocidade de varredura dos outros metais, posteriormente foi feita uma varredura nos potenciais finais de  $0,0\text{ V}$  a  $0,8\text{ V}$  com uma velocidade de  $3,33\text{ mV/s}$ . As medidas foram realizadas em duplicata a fim de se verificar sua reprodutibilidade utilizando o potenciostato EG&G PAR 283 interfaceado a um microcomputador GS – Pentium II através de uma interface GPIB munido do programa Power Suite para o controle e processamento dos dados.

## 2.2.3 Ensaaios mecânicos

### 2.2.3.1 Ensaaios de dureza

Dureza é uma propriedade de conceituação difícil. Pode ser interpretada tecnologicamente como resistência à deformação permanente, ou a resistência à penetração e menos precisamente como a resistência ao corte ou a ser riscada ou ainda a resistência ao desgaste. Todos esses conceitos são passíveis de crítica; assim, não existe relação definida entre dureza e resistência ao corte ou ao desgaste, devido à falta de homogeneidade dos materiais que podem ter constituintes diversos (DIETER,1961).

A resistência ao desgaste, ou a abrasão, podem ser grosseiramente avaliadas pela dureza de um metal ou liga metálica; em geral, alta dureza é indicativa de resistência à abrasão e ao desgaste elevados.

Pode-se dividir o ensaio de dureza em três tipos principais, que dependem da maneira com que o ensaio é conduzido: por penetração, por choque, por risco (ASM,1992b).

O teste mais usado é o de penetração estática, no qual uma esfera, cone de diamante ou pirâmide é forçada para dentro de um material testado. A relação entre a carga aplicada e a área da profundidade de penetração dão a medida de dureza. Deste tipo são os testes de Rockwell, Brinell, Knoop e Vickers (VIEIRA,1967).

As medidas de dureza Vickers foram obtidas em um durômetro, marca Wolpert, como apresentado na Figura 23 com uma carga aplicada de 10 kgf num tempo de 15s, seguindo a norma (ASTM, E 92, 1982). Mediu-se a diagonal 1 e 2 com a régua do monitor. Com o valor médio dessas diagonais tem-se o valor da dureza diretamente na tabela. Foram feitas 10 medidas em cada corpo-de-prova, em diversas regiões da amostra, tomando-se uma média que representasse, estatisticamente, o valor da dureza.



Figura 23 – Durômetro

### 2.2.3.2 Ensaio de abrasão

Para a realização do ensaio de abrasão foi utilizada uma máquina de desgaste abrasivo cilíndrica, Figura 24, duas lixas de 80 mesh R 224 e R 228 e o espaço percorrido foi de 40 metros após 84 revoluções. Os parâmetros medidos foram a perda de massa e o comprimento. O cálculo feito foi:

$$\text{Perda de massa (\%)} \text{ ou } \text{perda de comprimento (\%)} = \left( \frac{X_{\text{inicial}} - X_{\text{final}}}{X_{\text{inicial}}} \right) 100 \quad (2)$$

Onde: X= massa ou o comprimento do corpo-de-prova



Figura 24 – Máquina de desgaste abrasivo cilíndrica

As amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica. Em seguida mediu-se o comprimento e o diâmetro com um paquímetro seguindo a norma (ASTM, G 132, 1996).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 ANÁLISES QUÍMICA E METALOGRAFICA

##### 3.1.1 Análise química das ligas Ni-Cr-Mo (Wiron 99 e Wironia)

Os principais elementos das ligas Wiron 99 e Wironia apresentados na Tabela 16 foram verificados e confirmados por Espectrometria de Emissão por Plasma Induzido em Argônio (ICP). As amostras Wironia e Wiron 99 BF tiveram as composições semelhantes ao fabricante como apresentado na Tabela 14. A Wironia IRL tem menos Cr em relação a BF, IRR e MRL. Analisando-se os resultados obtidos das análises químicas, verifica-se que a refundição não altera a composição da liga.

Tabela 16 – Análise química das ligas como recebidas e refundidas por diferentes processos (% m/m)

Procedimentos utilizados	Ligas					
	Wironia			Wiron 99		
	Ni	Cr	Mo	Ni	Cr	Mo
BF	58	23	10	64	23	9
IRR	59	24	10	64	23	9
MRL	60	23	10	65	23	9
IRL	59	19	10	63	22	9

##### 3.1.2 Análise metalográfica

###### 3.1.2.1 Microscopia ótica (MO)

A superfície das ligas bruta de fusão, após revelação por ataque eletroquímico, com uma ampliação de 200x evidencia uma estrutura constituída por uma matriz de solução sólida em disposição dendrítica típica de estado bruto de fusão (fase primária) e uma fase interdendrítica (secundária) regularmente distribuída como mostrado nas Figuras 25 e 26. Nas amostras refundidas, Figuras 27, 29 e 31 para a amostra Wiron 99; Figuras 28, 30 e

32 para a Wironia são observadas duas fases: principal (solução sólida de Ni-Cr-Mo) e precipitados ricos em Mo.

A liga Wiron 99 IRR, Figura 27, apresenta alguns poros e precipitados menores que a Wironia IRR, Figura 28. A Wiron 99 MRL, Figura 29, ainda mantém caráter dendrítico, possui poros que pode ter sido adquirido na refundição, os precipitados são menores. A Wironia MRL, Figura 30, possui precipitados maiores que a Wiron 99 MRL e em maior quantidade que a Wironia IRR, Figura 28. A Wiron 99 IRL, Figura 31, possui alguns precipitados pequenos enquanto na Wironia IRL, Figura 32, percebe-se uma maior quantidade de precipitados em relação à Wiron 99 IRL, Figura 31 e a mesma quantidade de precipitado que a Wironia MRL, Figura 30.

As ligas Wironia IRR, MRL e IRL apresentam precipitados maiores que a Wiron 99 e nessa liga percebe-se que não há a presença de muitos poros na amostra como visto na Wiron 99 MRL e IRR.

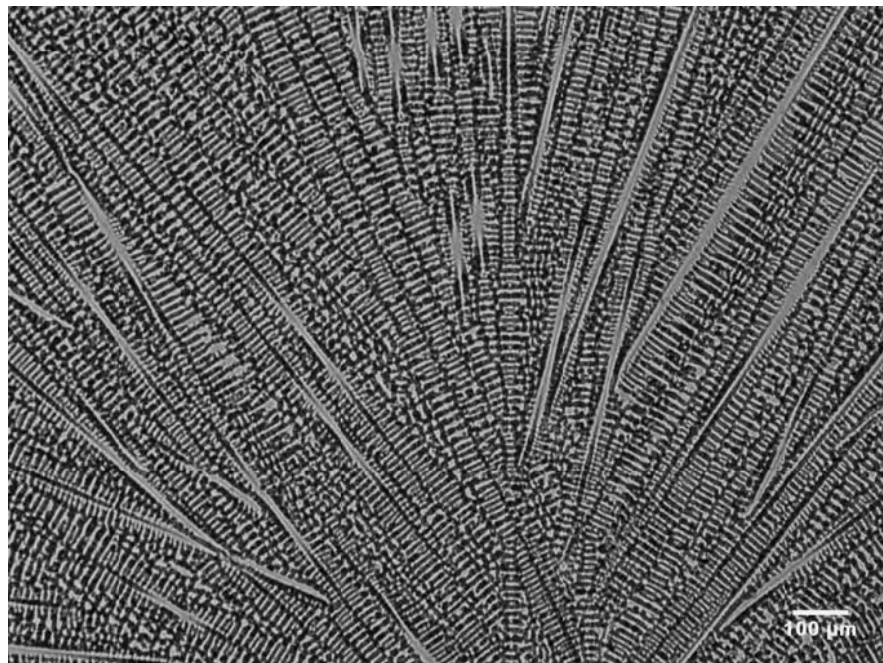


Figura 25 – Micrografia óptica da liga Wiron 99 BF

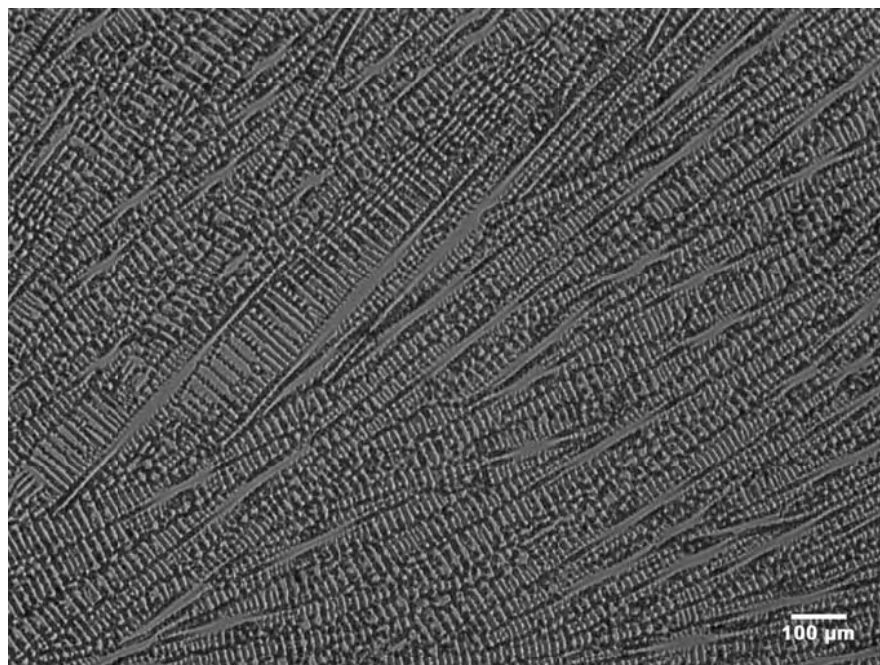


Figura 26 – Micrografia da liga Wironia BF

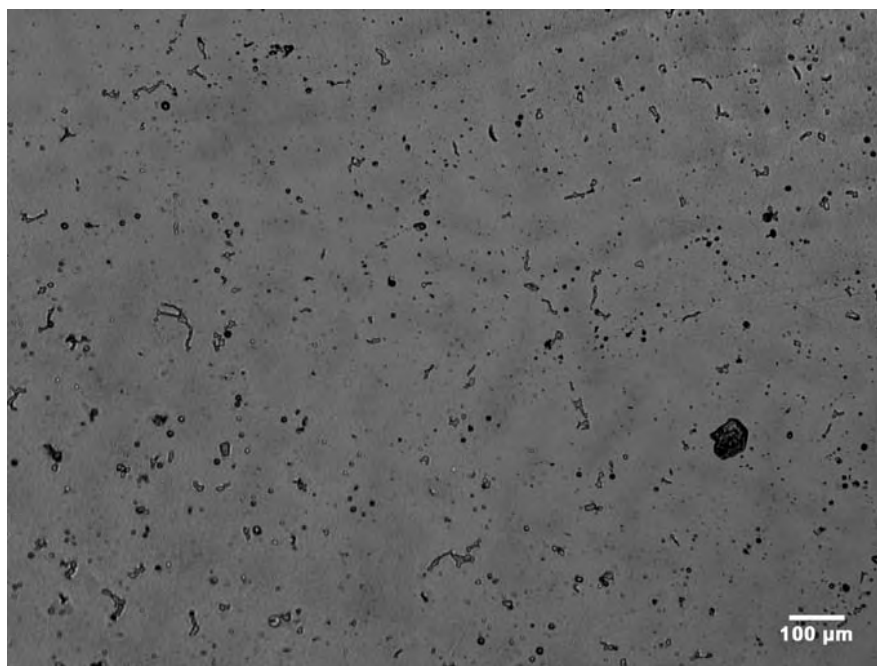


Figura 27 – Micrografia da liga Wiron 99 IRR

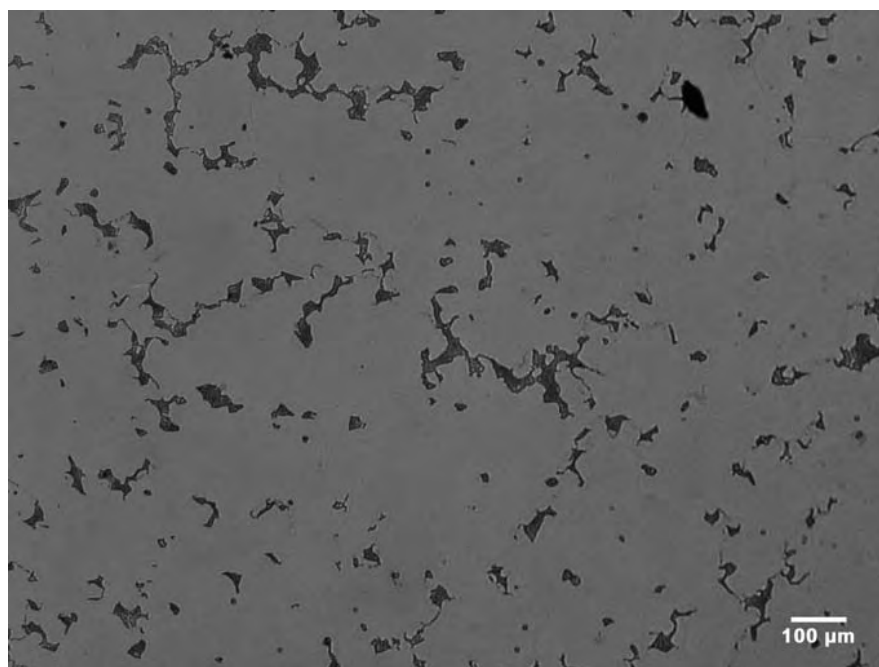


Figura 28 – Micrografia óptica da liga Wironia IRR



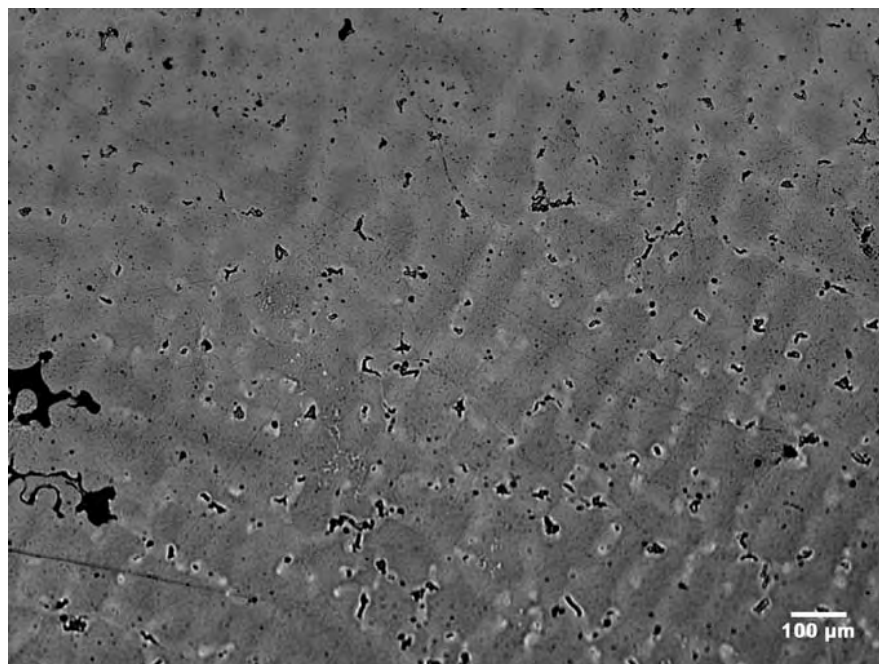


Figura 29 – Micrografia óptica da liga Wiron 99 MRL

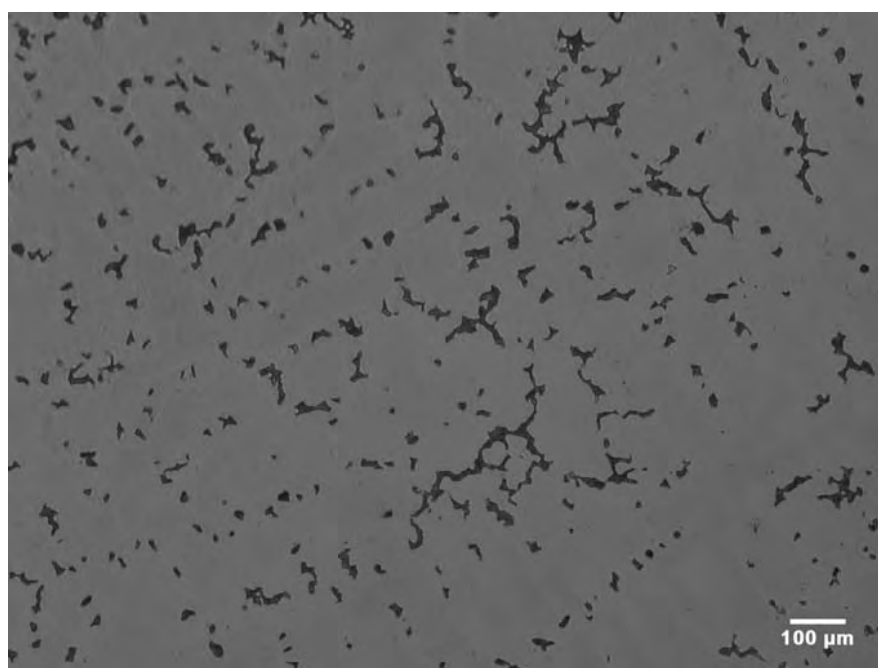


Figura 30 – Micrografia óptica da liga Wironia MRL

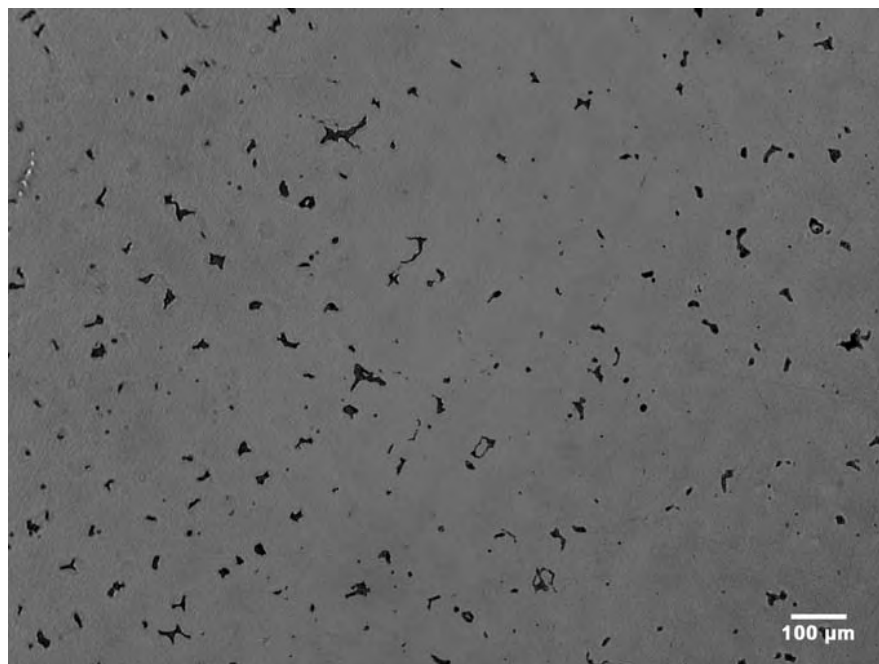


Figura 31 – Micrografia óptica da liga Wiron 99 IRL

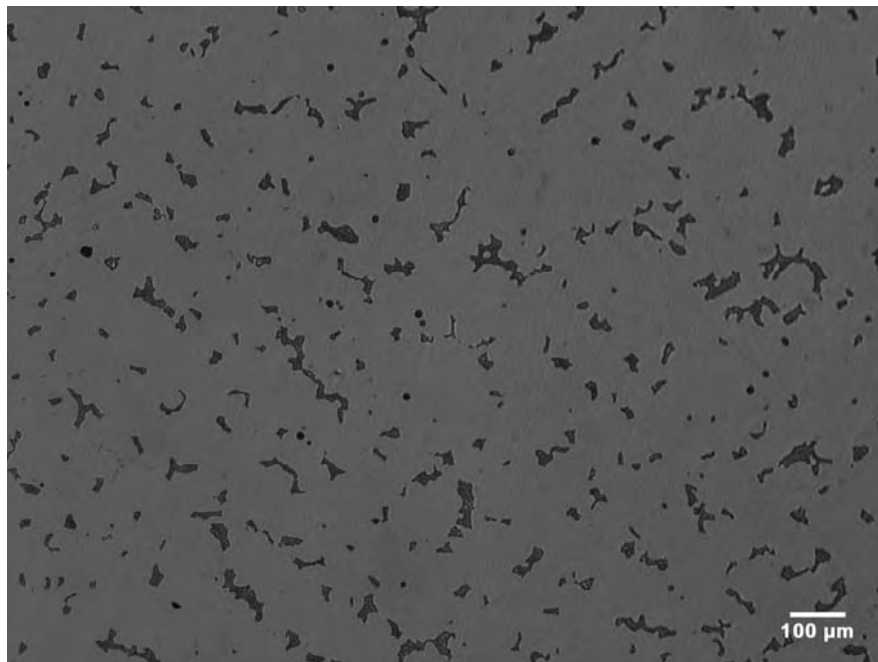


Figura 32 – Micrografia óptica da liga Wironia IRL

A estrutura bruta de fusão é predominantemente dendrítica e sabe-se que nesta estrutura, as dendritas tem concentração dos metais presentes, diferentes da concentração dos metais nos espaços inter-dendríticos. Isto ocorre devido ao processo de solidificação, onde, as dendritas solidificam-se primeiro e, como consequência, apresentam resistências ao ataque eletroquímico e químico diferentes (GOMES, 1986).

No processo de resfriamento e solidificação é que a microestrutura das ligas é definida (BARAN, 1983). Nesse processo, a precipitação de fases secundárias resulta da saturação da matriz que separa os elementos ligantes. Como resultado, formam uma nova fase (BARAN, 1979).

A formação de carbeto metálicos se dá durante a solidificação da liga fundida (BARAN, 1979). A facilidade de reação do carbono com outros elementos metálicos resulta na formação de uma variedade de carbeto do tipo MC,  $M_6C$  e  $M_{23}C_6$ , sendo M representado por vários elementos metálicos (LEWIS, 1975c, 1975d; BARAN,1979,1983).

Por serem as últimas fases da liga a se solidificarem, os carbeto estariam situados predominantemente na fase interdendrítica e nessa região, seriam amplamente responsáveis pela dureza e resistência mecânica, parecendo particularmente importantes na resistência à abrasão (LEWIS 1975c; EARNSHAW, 1956; CRNKOVIC,O.R.; CANALE,L.C.F.; SANTOS,H.M., 1991). Os carbeto predominantes na região interdendrítica são do tipo  $M_{23}C_6$ , com formas irregulares, sendo M representado por Cr, principalmente, mas com possíveis contribuições de Mo e outros elementos, quando presentes (LEWIS, 1975c, 1975d; BARAN, 1979, 1983).

### 3.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

Com a finalidade de se obter mais informações sobre a superfície, as ligas Wiron 99 e Wironia foram submetidas à análise por MEV. O resultado por MEV é idêntico ao da MO, apresentando fase dendrítica principal e precipitados regularmente dispersos.

As Figuras 33 a 40 apresentam a microestrutura das ligas Wiron 99 e Wironia BF, IRR, MRL e IRL com uma ampliação de 500x. A análise metalográfica da superfície das ligas Wiron 99 BF e Wironia BF caracterizam-se por uma matriz de solução sólida em disposição dendrítica típica de estado bruto de fusão (fase primária), Figuras 33 e 34, e uma fase interdendrítica (secundária) regularmente distribuída. Nas amostras refundidas, Figuras 35 a 40, são observadas duas fases: principal e contorno de grão. A principal, também conhecida como homogênea, ainda mantém um caráter dendrítico; no contorno de grão são observados aglomerados, provavelmente constituídos por carbeto de Cr e Mo. Na liga Wiron 99 IRR, Figura 35, os precipitados obtidos são heterogêneos, assemelhando-se a eutéticos lamelares.

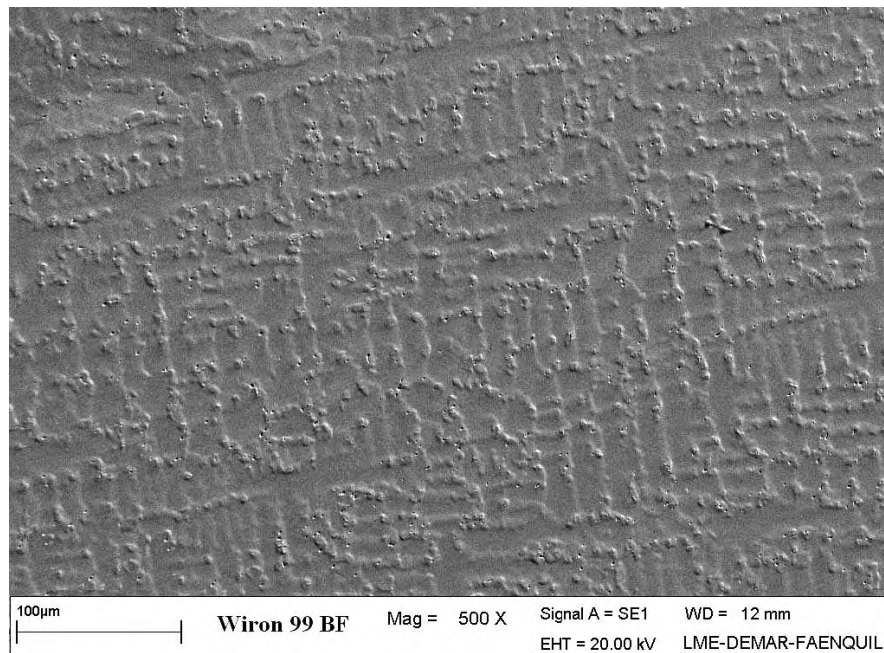


Figura 33– Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 BF

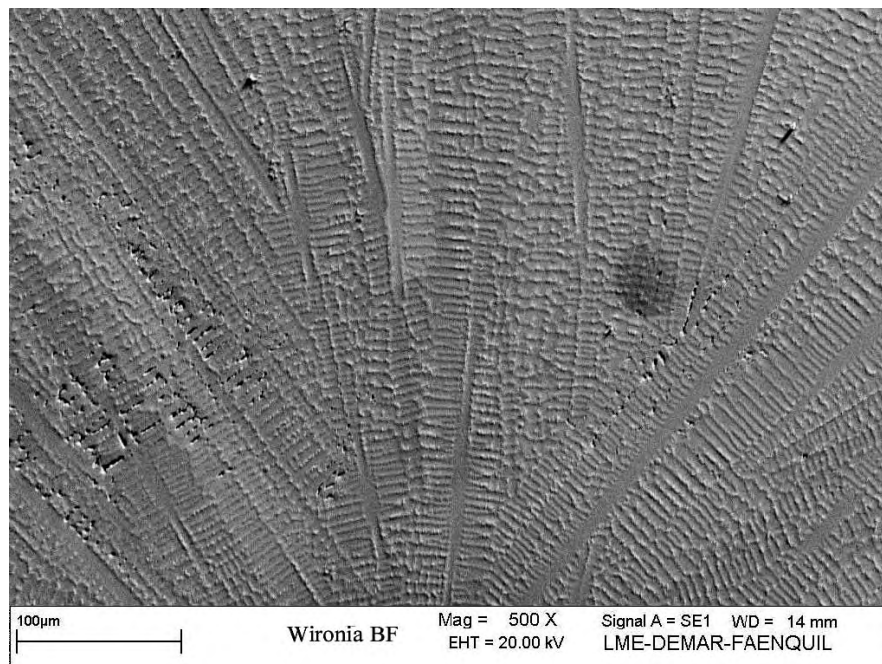


Figura 34 – Micrografia eletrônica da liga Wironia BF

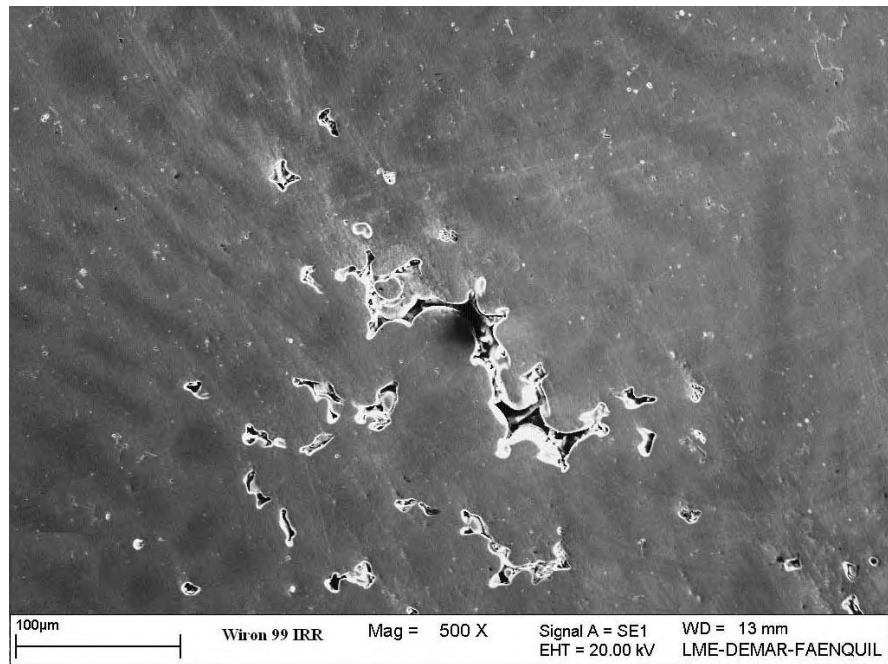


Figura 35 – Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 IRR

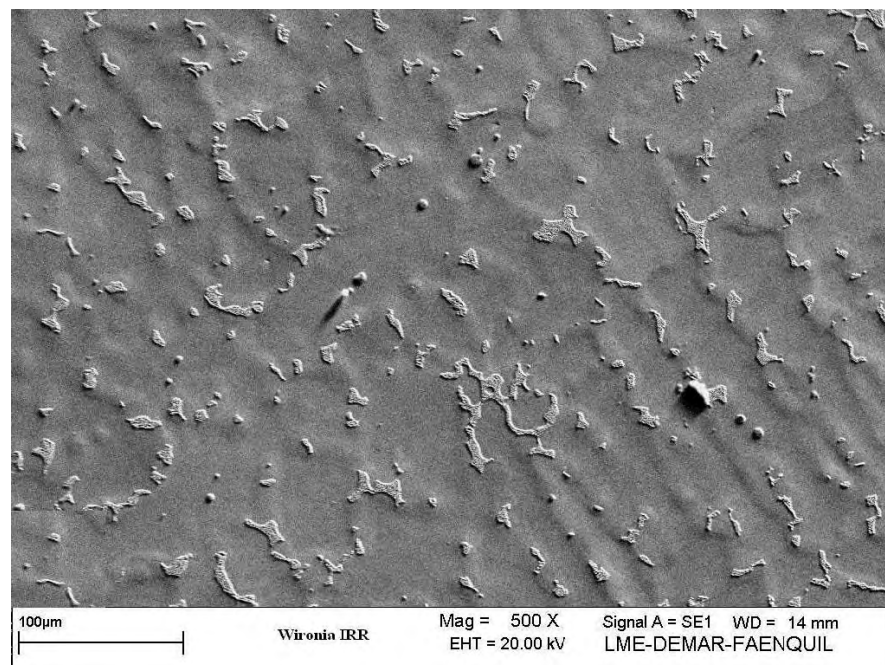


Figura 36– Micrografia eletrônica da liga Wironia IRR

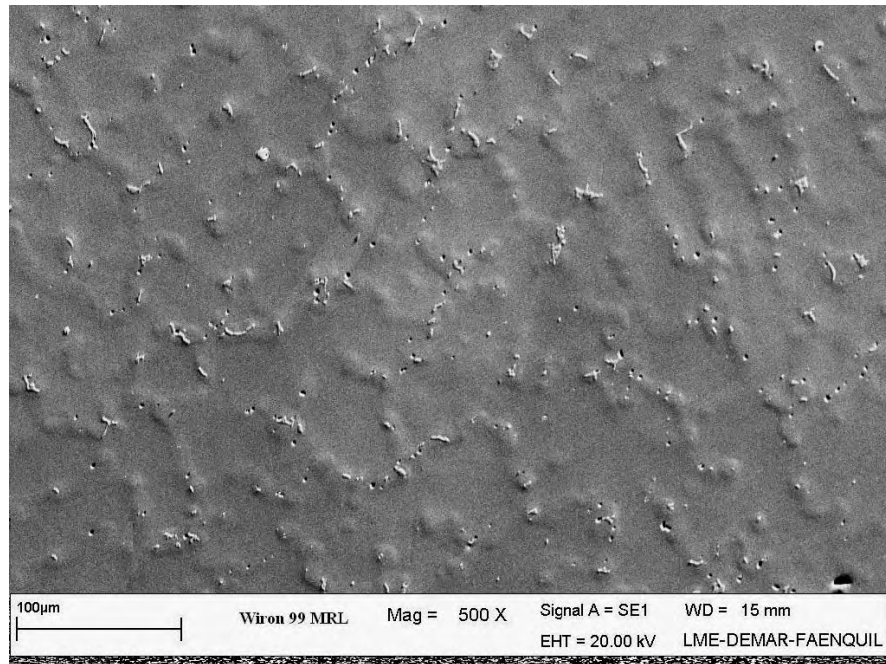


Figura 37 – Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 MRL.

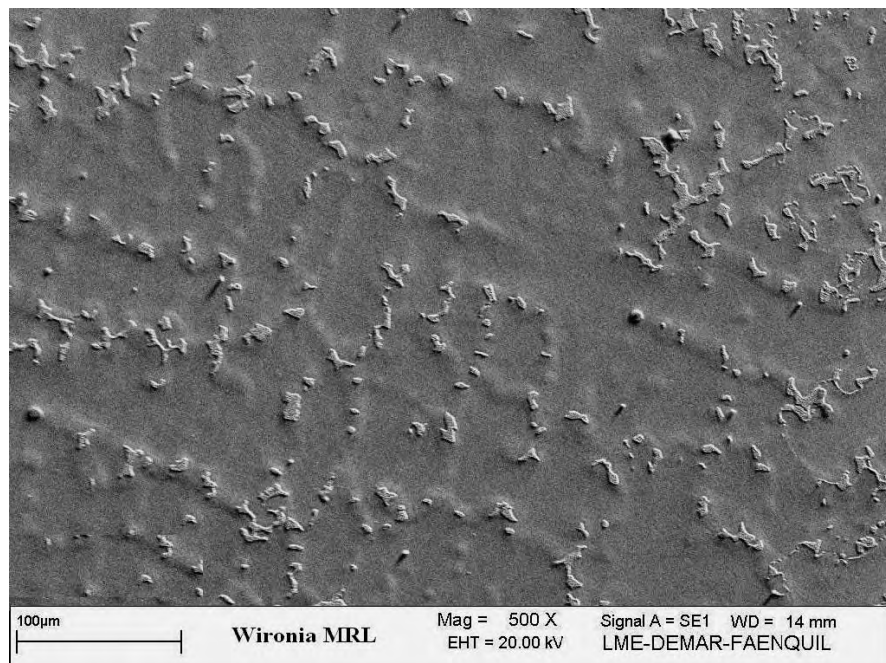


Figura 38 – Micrografia eletrônica da liga Wironia MRL



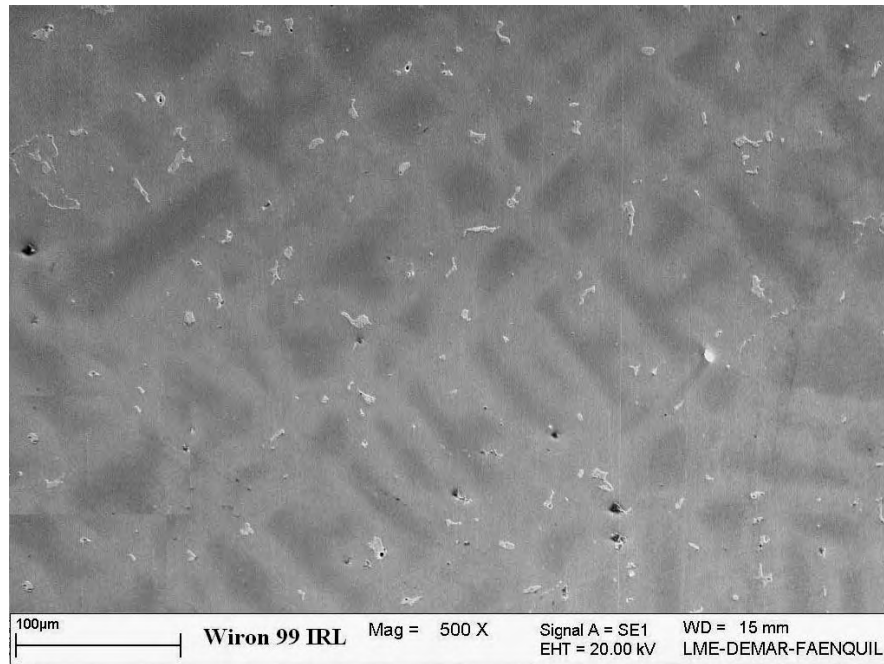


Figura 39 – Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 IRL

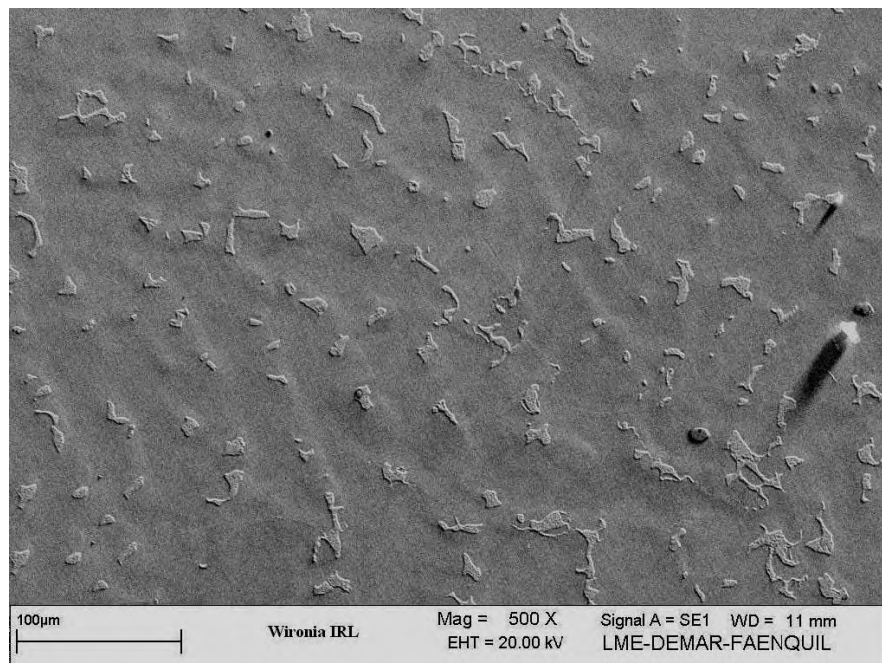


Figura 40 – Micrografia eletrônica da liga Wironia IRL.



Utilizando-se de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), tornou-se possível quantificar a distribuição dos elementos em cada fase das ligas.

As Figuras 41, 45, 49 e 53 apresentam imagens obtidas por MEV da liga Wiron 99 B.F, IRR, MRL e IRL com uma ampliação de 1000x. Os resultados da análise de EDS para as ligas BF (Figuras 42 a 44), IRR (Figuras 46 a 48), MRL (Figuras 50 a 52) e IRL (Figuras 54 a 56) não ocorreu nenhuma variação significativa nos teores de Ni, Cr e Mo na região homogênea (V). No precipitado (P) para a liga IRL, o teor de Ni e o teor de Cr diminuíram e o teor de Mo triplicou em relação a IRR. Nos pontos pretos (P<sub>1</sub>), os teores de Ni e Cr são menores em IRL e o teor de Mo em IRR. Em P e P<sub>1</sub> há presença de Si, sendo em P<sub>1</sub> maior que em P. A presença de Si na liga IRL pode ser devido à contaminação do molde no processo de refundição, Tabela 17.

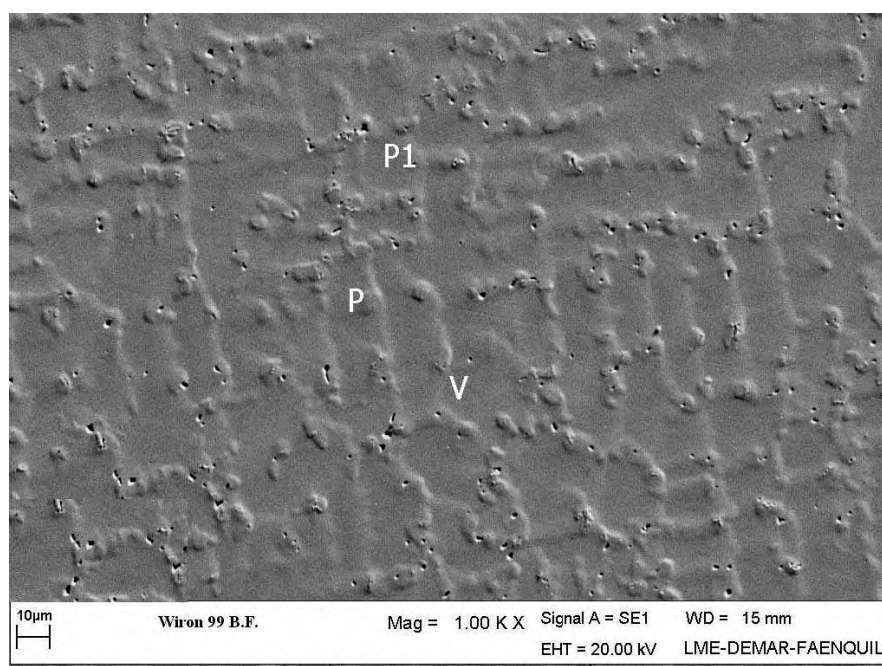


Figura 41 – Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 BF

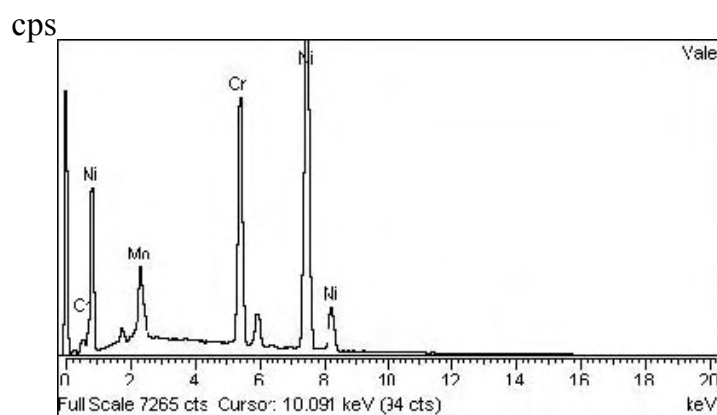


Figura 42 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 BF fase homogênea

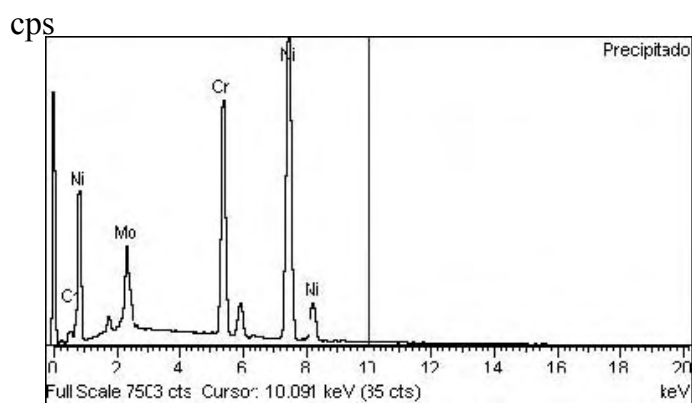


Figura 43 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 BF região dos precipitados.

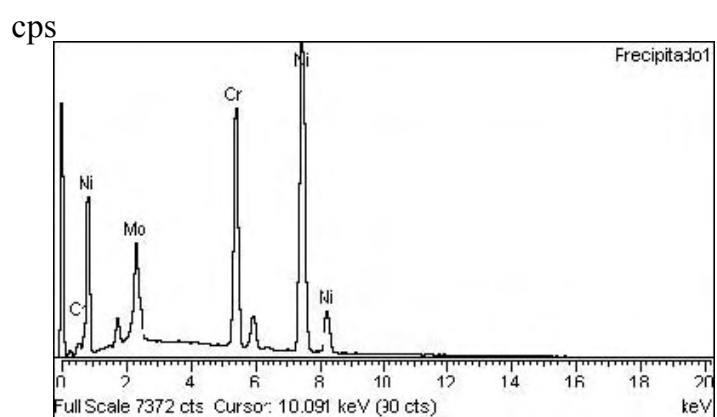


Figura 44 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 BF região dos precipitado 1.

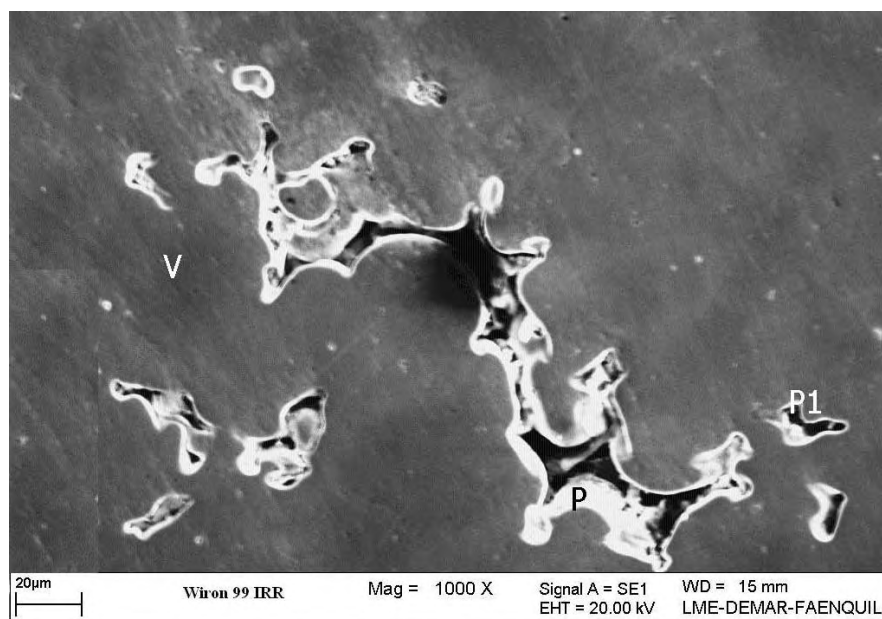


Figura 45– Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 IRR

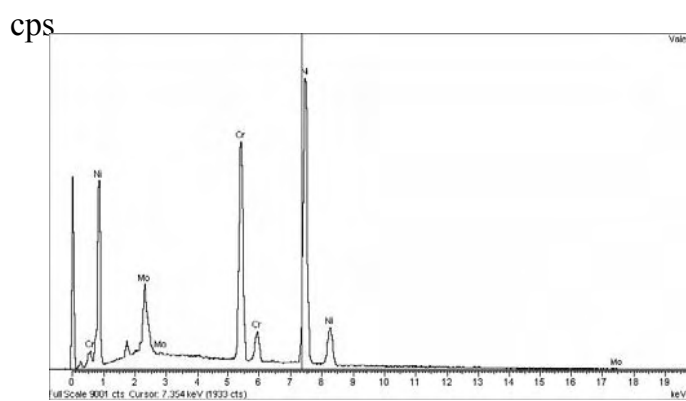


Figura 46 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRR fase homogênea

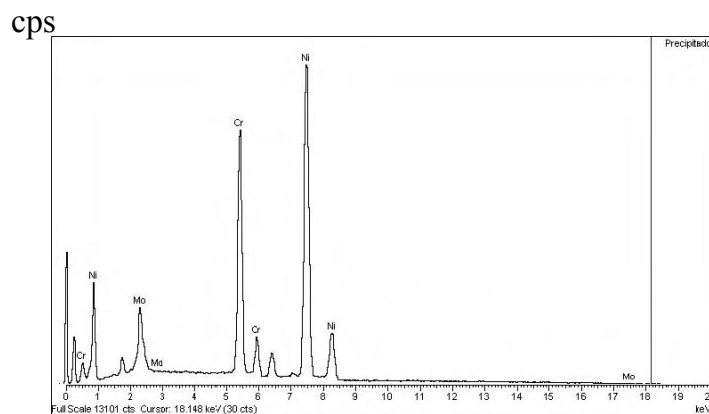


Figura 47 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRR região dos precipitados

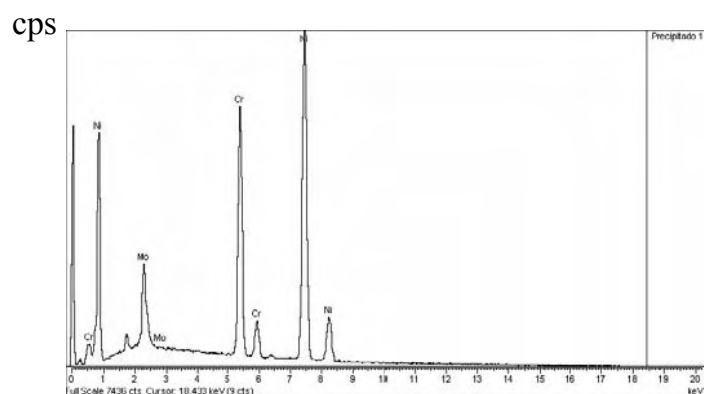


Figura 48 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRR região dos precipitados 1

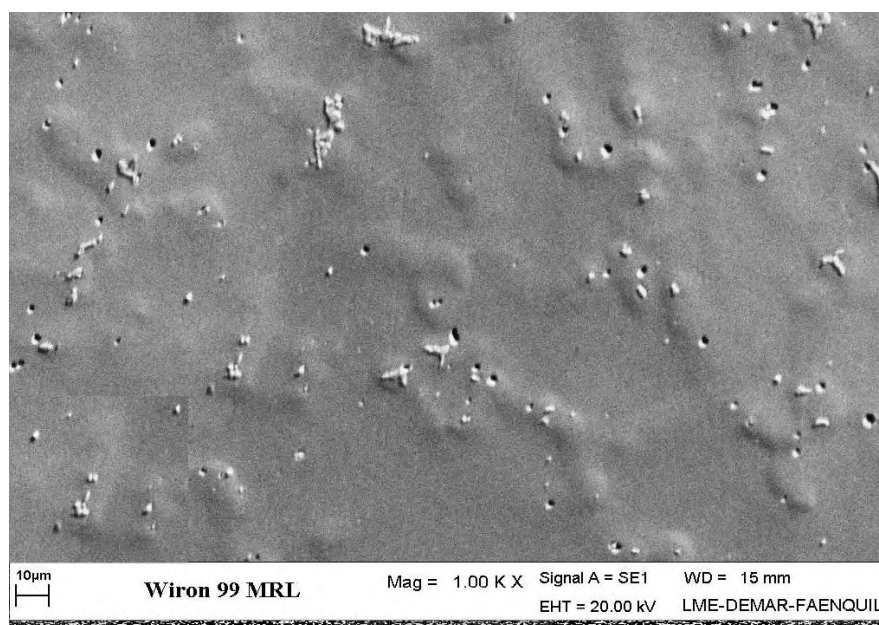


Figura 49 – Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 MRL

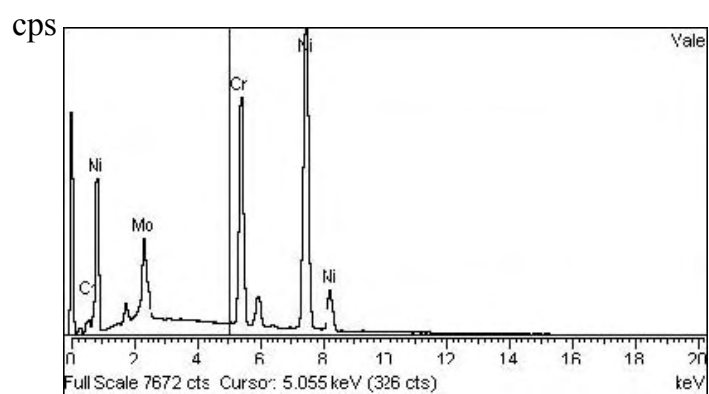


Figura 50 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 MRL fase homogênea

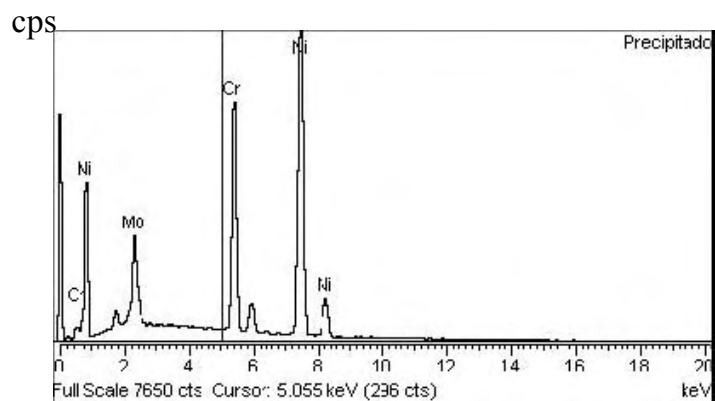


Figura 51 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 MRL região dos precipitados

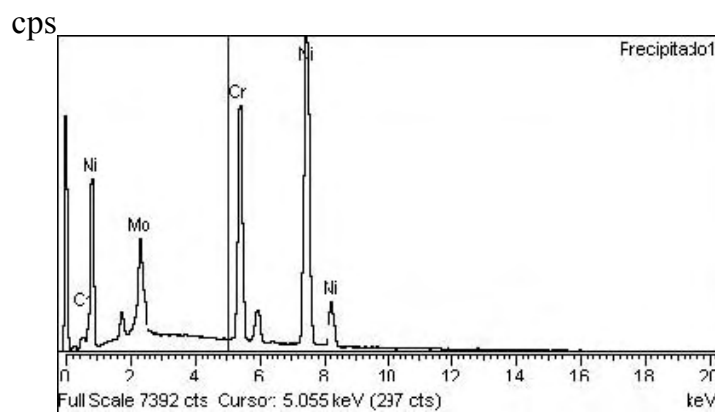


Figura 52 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 MRL região dos precipitados 1

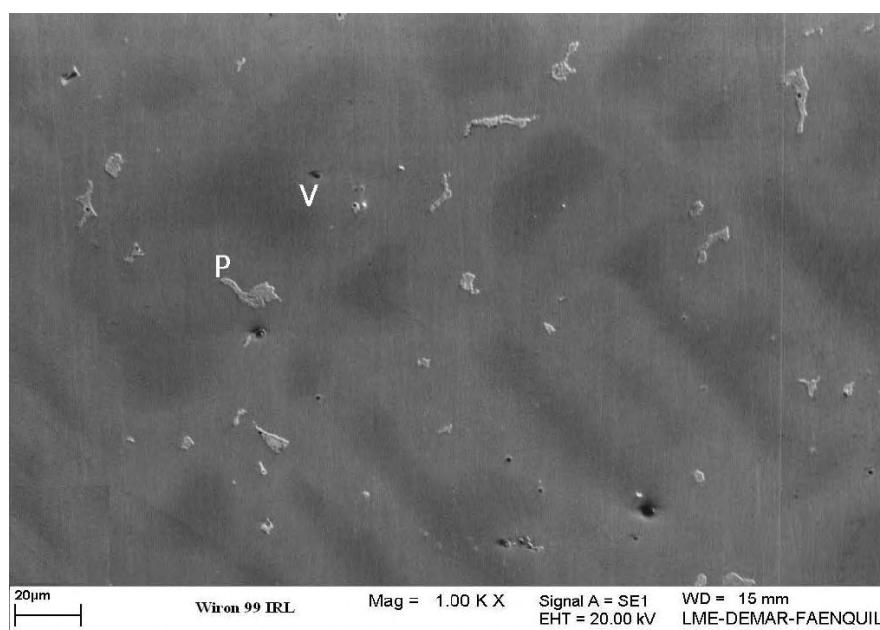


Figura 53 – Micrografia eletrônica da liga Wiron 99 IRL

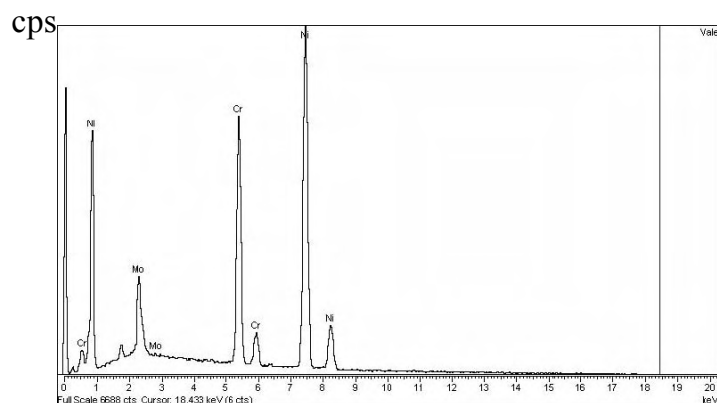


Figura 54 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRL fase homogênea

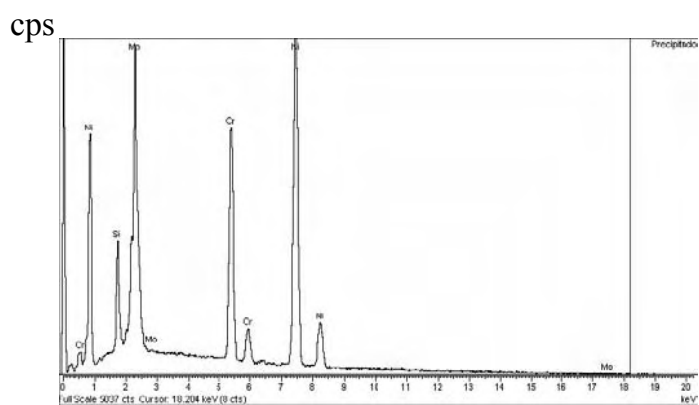


Figura 55 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRL região dos precipitados

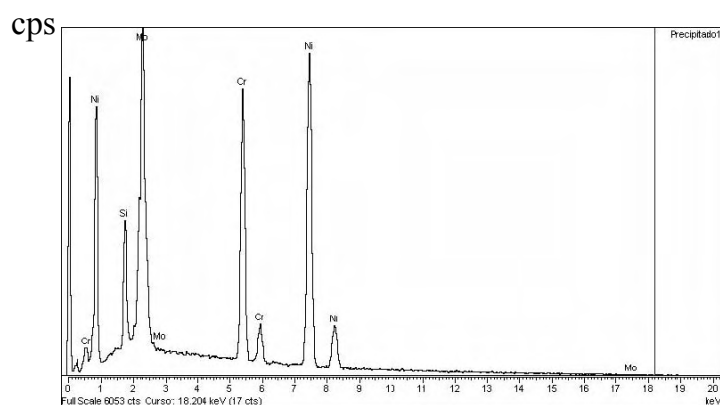


Figura 56 – Espectro de EDS da liga Wiron 99 IRL região dos precipitados 1

Tabela 17 – Análise por EDS da liga Wiron 99 como recebida e refundida por diferentes processos (% massa)

W99	V			P				P <sub>1</sub>			
	Ni	Cr	Mo	Ni	Cr	Mo	Si	Ni	Cr	Mo	Si
El.											
BF	67,93	24,03	8,05	66,31	24,45	9,24	—	65,91	23,85	10,24	—
IRR	67,27	24,01	8,72	68,43	24,74	6,83	—	67,05	23,96	8,99	—
MRL	66,37	24,04	9,60	66,01	23,86	10,13	—	66,01	23,77	10,22	—
IRL	67,80	23,38	8,81	55,19	19,31	20,69	4,80	53,03	21,64	19,63	5,69

As Figuras 57, 60, 63 e 66 apresentam imagens obtidas por MEV da liga Wironia B.F, IRR, MRL e IRL com uma ampliação de 1000x. O resultado das análises de EDS para as ligas BF (Figuras 58 e 59), IRR (Figuras 61 e 62), MRL (Figuras 64 e 65) e IRL (Figuras 67 e 68) não apresentaram variação significativa para o Ni, o Cr e o Mo na região homogênea (V) antes e depois das refundições. No precipitado (P) os teores de Ni e Cr são maiores na liga BF. O teor de Mo foi menor na BF e nas amostras refundidas duplicou em relação a BF, Tabela 18. O resultado do Ni da amostra BF é diferente da composição química do fabricante como visto na Tabela 14 e da análise química realizada por ICP como apresentado na Tabela 16. O teor de Ni aumentou 4 % no EDS na região homogênea (V).

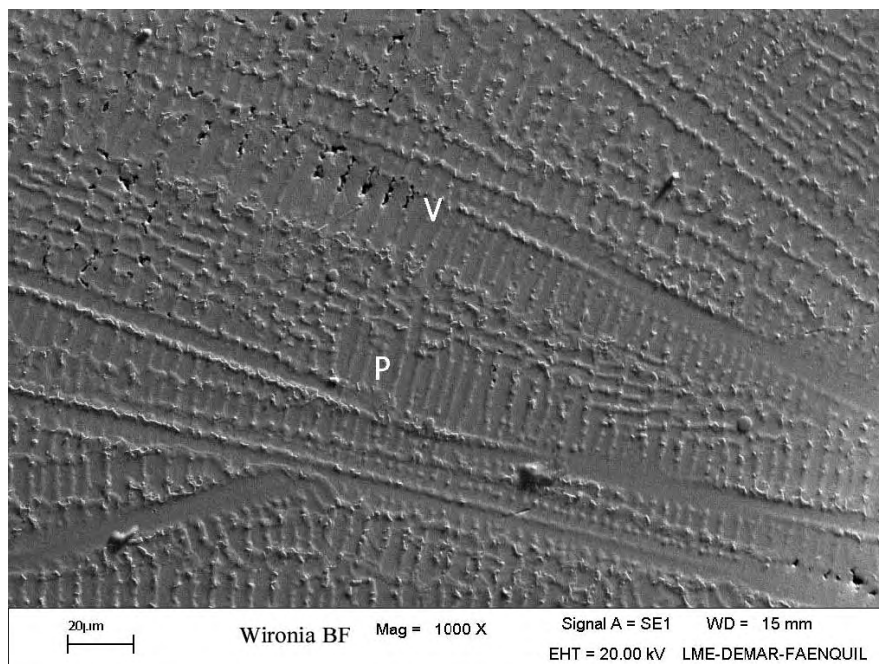


Figura 57 – Micrografia eletrônica da liga Wironia BF

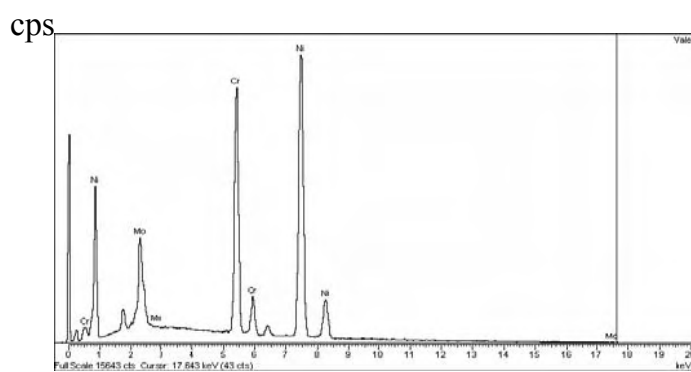


Figura 58 – Espectro de EDS da liga Wironia BF fase homogênea

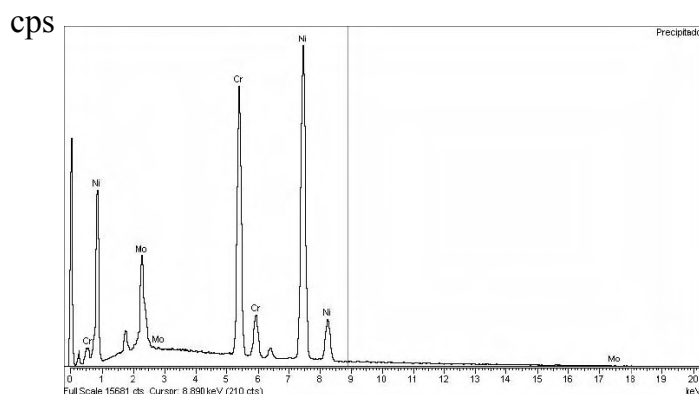


Figura 59 – Espectro de EDS da liga Wironia BF região dos precipitados



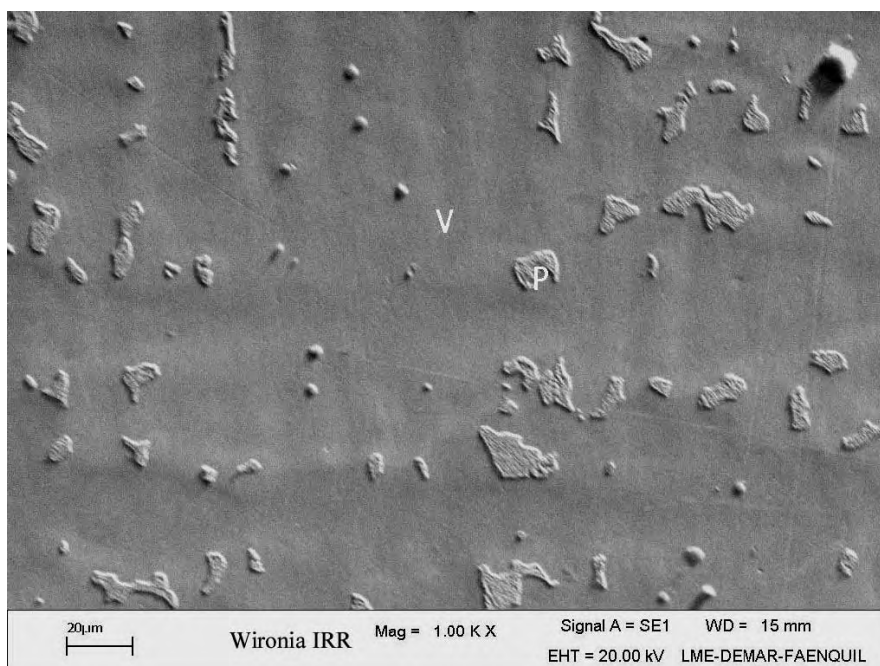


Figura 60 – Micrografia eletrônica da liga Wironia IRR

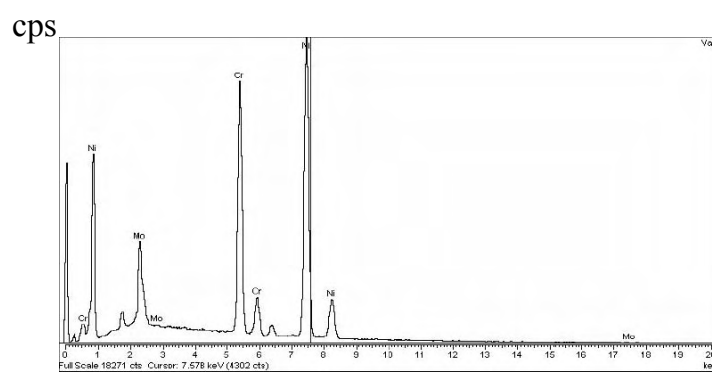


Figura 61 – Espectro de EDS da liga Wironia IRR fase homogênea

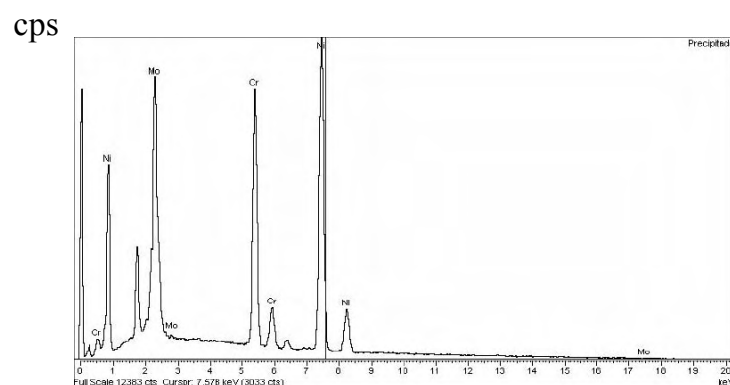


Figura 62 – Espectro de EDS da liga Wironia IRR região dos precipitados

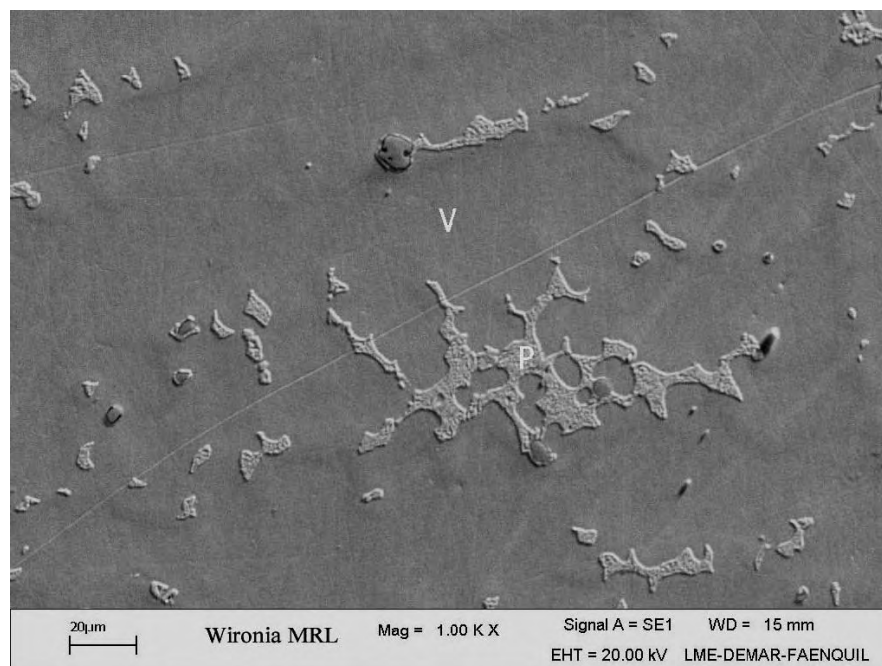


Figura 63 – Micrografia eletrônica da liga Wironia MRL

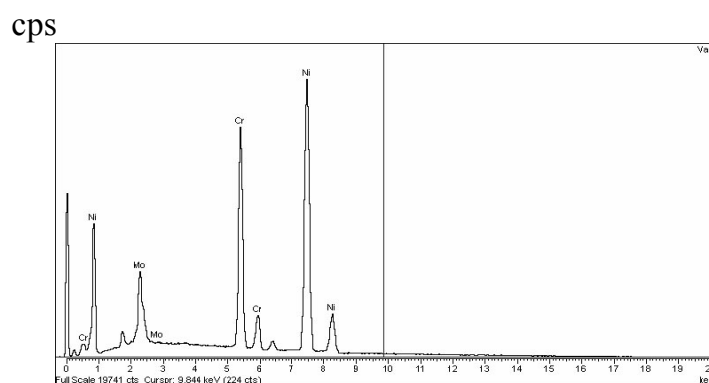


Figura 64 – Espectro de EDS da liga Wironia MRL fase homogênea

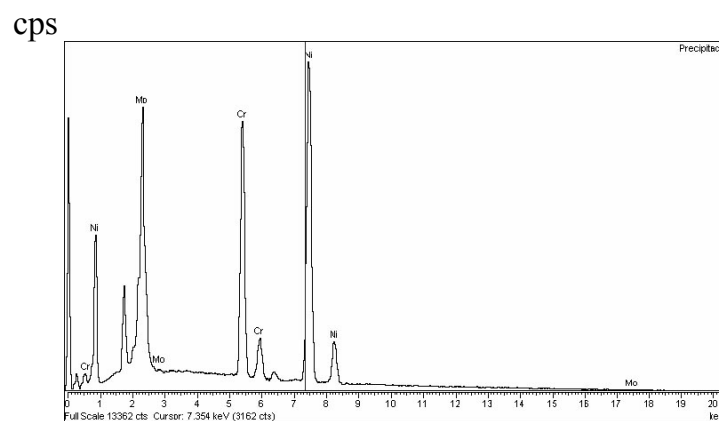


Figura 65 – Espectro de EDS da liga Wironia MRL região dos precipitados

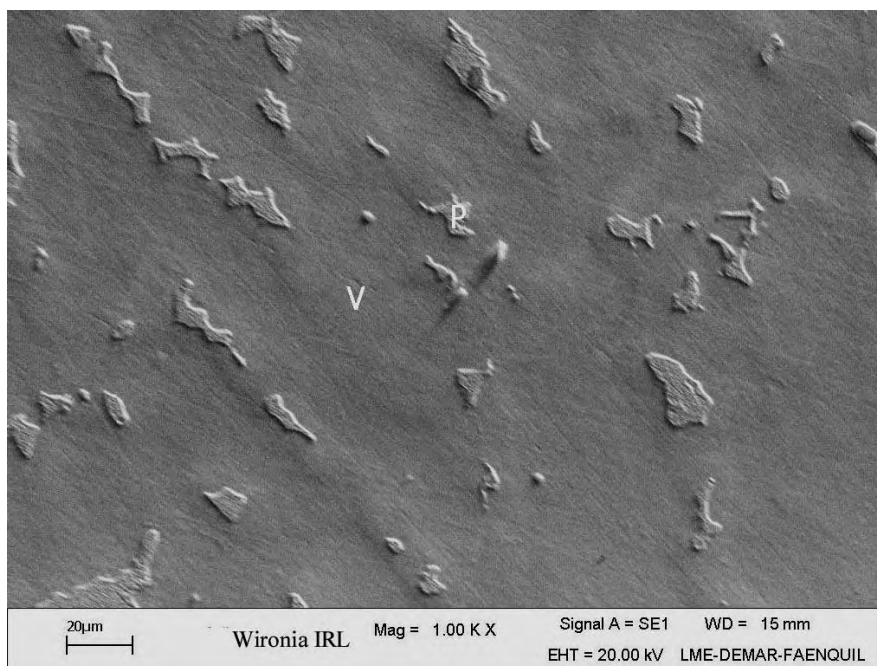


Figura 66 – Micrografia eletrônica da liga Wironia IRL

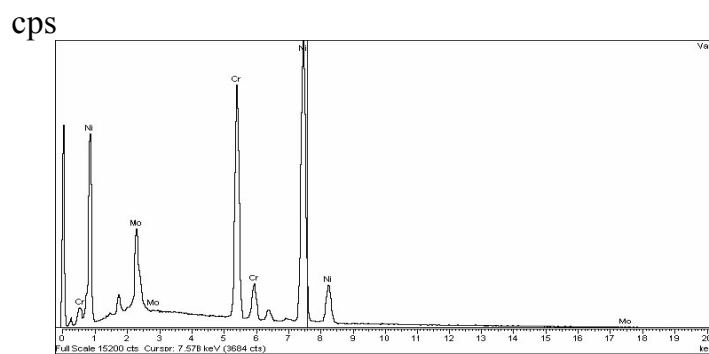


Figura 67 – Espectro de EDS da liga Wironia IRL fase homogênea

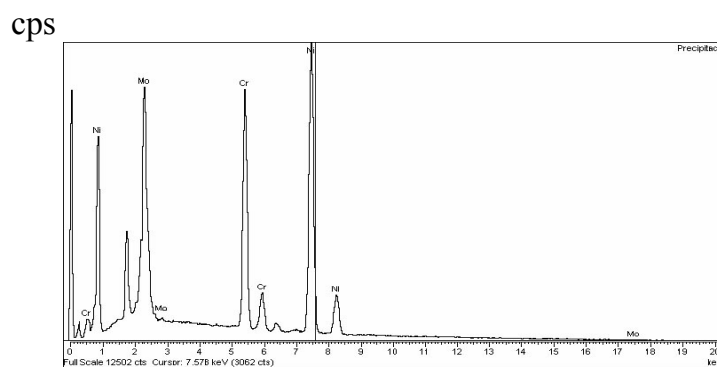


Figura 68 – Espectro de EDS da liga Wironia IRL região dos precipitados

Tabela 18 – Análise por EDS da liga Wironia como recebida e refundida por diferentes processos (% massa)

Wironia	V			P		
Elementos	Ni	Cr	Mo	Ni	Cr	Mo
BF	64,03	25,93	10,05	64,49	26,00	9,50
IRR	65,00	25,48	9,52	57,41	22,54	20,05
MRL	65,85	25,07	9,08	57,63	22,26	20,12
IRL	64,73	25,29	9,98	57,56	22,84	19,59

A fase principal, também conhecida como homogênea é constituída de uma solução sólida de Ni-Cr-Mo que ainda mantém um caráter estrutural dendrítico e a segunda fase são precipitados eutéticos lamelares nos contornos de grãos (Lewis, 1975c). Baran (1983) trabalhou com a liga Wiron 77 e Huang (2002) trabalhou com a liga Wiron 99 e obtiveram resultados parecidos. Para diversos autores (LEONHARDT, 1999 e outros autores) que analisaram ligas com composições próximas a deste trabalho a segunda fase seriam aglomerados, provavelmente constituídos por carbeto de Cr e Mo como mostrado na Tabela 19.

A diferença principal de comportamento entre a Wironia e a Wiron 99 pode estar relacionado ao fato da Wiron 99 apresentar uma quantidade muito baixa de carbono (<0,02% C) e a presença de Nb (1,0% Nb), que tem uma afinidade maior ao carbono levando a formação do carbeto de Nb, enquanto o Cr é mantido na solução para manter a resistência à corrosão.

A ordem de estabilidade de óxidos em termos de energia livre segundo Rosenqvist (1974) é:  $\text{NiO} < \text{MoO}_2 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{NbO}_2 < \text{NbO} < \text{SiO}_2$  e a estabilidade de carbeto por mol de carbono:  $\text{NbC} < \text{SiC} < \text{Cr}_2\text{C}_6$  sendo possível a formação de uma mistura de compostos.

Tabela 19 – Precipitados formados nas ligas Ni-Cr-Mo segundo alguns autores

Partículas	Referências
$Ni_{84}Nb_{16}$	LEONHARDT, 1999
Carbetos de nióbio	METWALLY, 1995
$M_{23}C_6$ e $M_6C$	ANGELINI, 1991
MC, $M_{23}C_6$ , $M_6C$	BARAN, 1983
$Ni_3Al$	HUGET, 1980
MC, $M_{23}C_6$ , $M_6C$	BARAN, 1979
MC, $M_{23}C_6$ , $M_6C$	LEWIS, 1975c; LEWIS, 1975d

## 3.2 ENSAIOS DE CORROSÃO

### 3.2.1 Técnicas não-eletroquímicas

#### 3.2.1.1 Ensaios por imersão

Os ensaios foram realizados em solução de NaCl 0,9% (m/m), pH 6,0 aerada a temperatura controlada de  $(37 \pm 2)$  °C utilizando as ligas Wiron 99 e Wironia (IRR, MRL).

Após um ano de imersão, as amostras foram lavadas com água destilada, acetona e secas em um fluxo de ar e, finalmente pesadas. A determinação da perda de massa é importante para a biocompatibilidade dos materiais devido às conseqüências biológicas dos íons metálicos liberados tais como níquel. Os resultados indicam que a perda de massa percentual dessas amostras após a imersão é praticamente zero para todas as ligas, sendo que a Wironia IRR foi a que perdeu mais massa (-0,21%) como apresentado na Tabela 20. O fato das perdas de massa apresentarem resultados muito pequenos para as ligas Ni-Cr-Mo, não permite tirar conclusões sobre qual condição de liga sofreu maior desgaste, tendo um significado meramente comparativo.

Neste meio o pH da solução aumentou, sendo que o pH inicial era em torno de 6,0 e o pH final em torno de 6,7 –7,3 como apresentado na Tabela 20.

A análise quantitativa por absorção atômica em forno de grafite feita em todas as soluções após os ensaios de imersão apresentou para a Wiron 99 MRL conteúdo de íons de Ni e Mo menor em relação a Wiron 99 IRR. Os teores de íons de Cr dessas duas amostras foram praticamente idênticos. Na Wironia IRR detectou-se um menor teor de íons de Ni e Cr, e maior teor de íons de Mo em relação a Wironia MRL. A relação concentração/unidade de área exposta ( $\mu\text{gL}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ) foi menor na Wiron 99 MRL e 20 vezes maior na Wironia MRL, conforme visto na Tabela 20.

Tabela 20 – Ensaio de imersão em NaCl 0,9%, pH 6,0 a 37°C das ligas Ni-Cr-Mo

Ligas	Concentração iônica ( $\mu\text{g/L}$ )				Concentração/unidade de área exposta ( $\mu\text{gL}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	Variação de massa ( $\% \text{cm}^{-2}$ )	Aumento de pH
	Ni	Cr	Mo	Total			
Wiron 99 IRR	41	19,4	8,9	70	25,2	-0,15	0,8
Wiron 99 MRL	17	20,2	3,8	41	13,2	0	0,7
Wironia IRR	551	23,9	112,0	687	208,6	-0,21	1,3
Wironia MRL	809	38,8	72,0	920	277,0	-0,07	1,3
Limite de detecção para cada íon	1	0,4	0,6	-----	-----	-----	-----

Através da microscopia ótica foi possível observar o aspecto das superfícies frontais corroídas das ligas Wiron 99 e Wironia, onde as regiões mais representativas da superfície de cada liga foram analisadas por MO com um aumento de 200x.

As ligas Wiron 99 (IRR e MRL) e Wironia IRR antes do ensaio de imersão, Figuras 69, 71 e 73 apresentavam superfícies homogêneas com pequenos poros (buracos)

formados durante o processo de refundição. A Figura 76 apresentava presença de poros e superfície heterogênea com início de revelação microestrutural promovido pelo processo de polimento.

As Figuras 70, 72, 74, 75, 77 e 78 apresentam as superfícies corroídas das ligas Wiron 99 e Wironia, respectivamente. Na Figura 70 observa-se regiões atacadas com dissolução preferencial em menor quantidade que na liga Wiron 99 MRL, Figura 72. Na Figura 72 a superfície observada após o ensaio de imersão é diferente da microestrutura revelada por ataque eletroquímico como visto nas Figuras 29, 37 e 49. Na Figura 74 a superfície é heterogênea apresentando áreas atacadas (corrosão por dissolução seletiva) em menor quantidade que a Wironia MRL, Figura 68. Em um dos lados como observado nas Figuras 75 e 78 formou-se uma região de coloração verde a olho nu e nesta região com o auxílio da microscopia ótica observou-se cristais aciculares (agulhas) provavelmente de óxido ou hidróxido insolúvel.

A presença destes cristais poderia estar correlacionada, pelo menos em parte, com a variação de massa negativa.

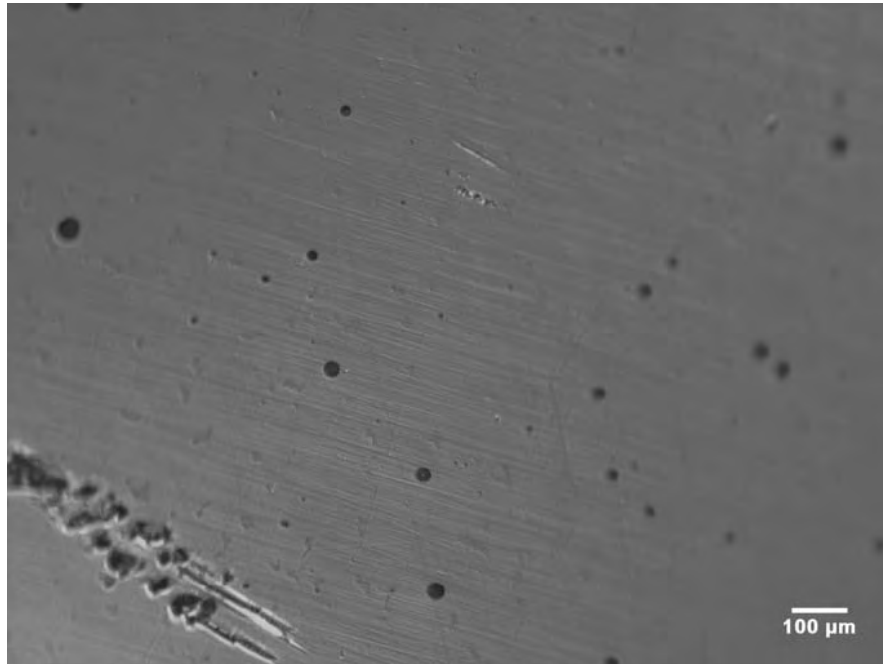


Figura 69– Micrografia óptica da superfície da liga Wiron 99 IRR antes do ensaio de imersão

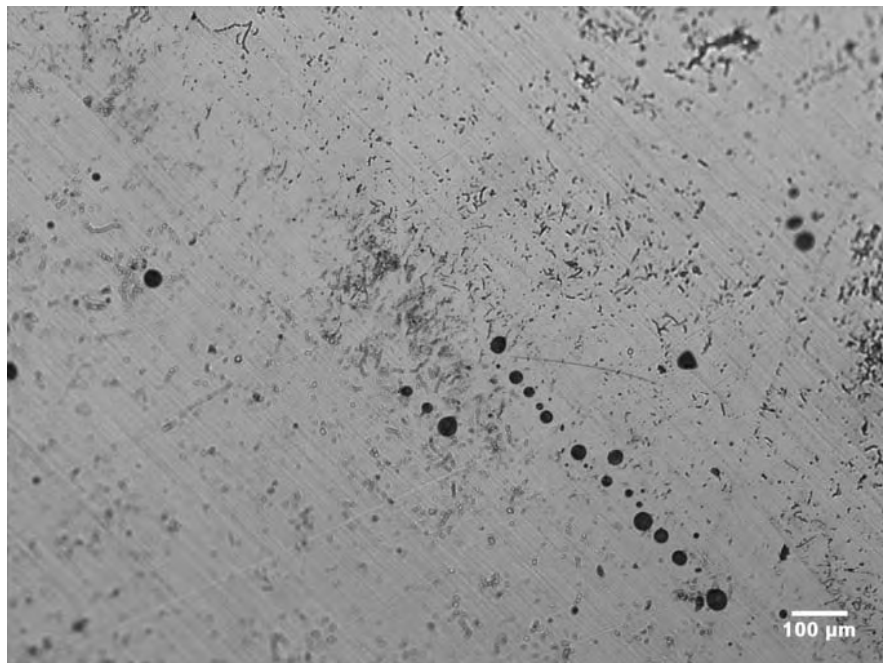


Figura 70 – Micrografia óptica da superfície da liga Wiron 99 IRR após o ensaio de imersão





Figura 71 – Micrografia óptica da superfície da liga Wiron 99 MRL antes do ensaio de imersão

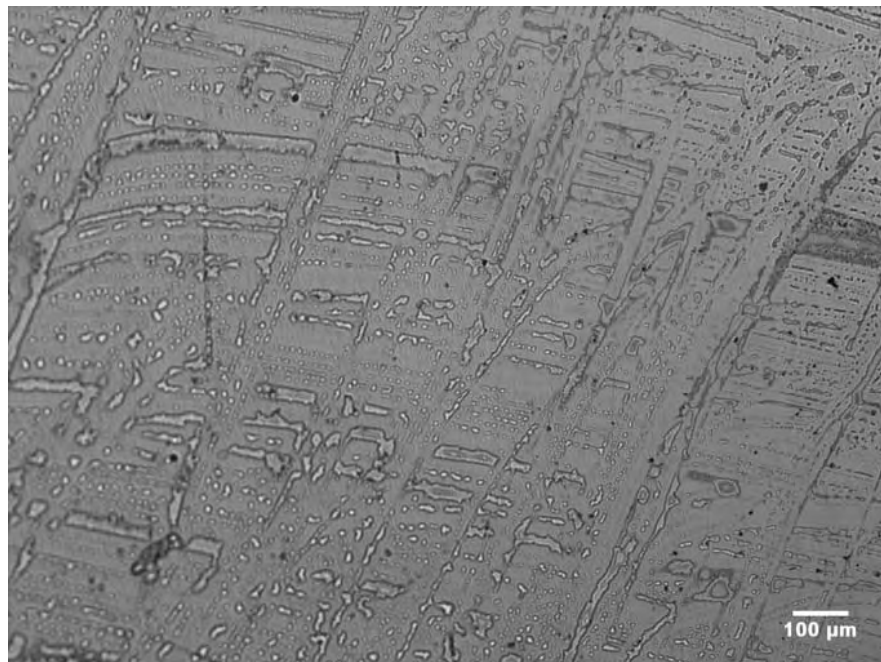


Figura 72 – Micrografia óptica da superfície da liga Wiron 99 MRL após o ensaio de imersão

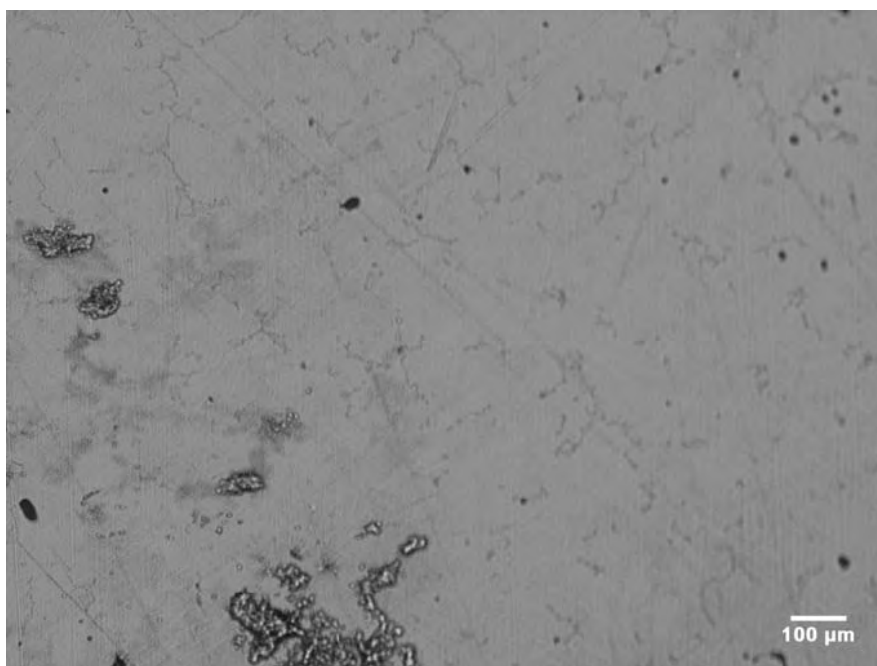


Figura 73 – Micrografia óptica da superfície da liga Wironia IRR antes do ensaio de imersão



Figura 74 – Micrografia óptica da superfície da liga Wironia IRR após o ensaio de imersão (Lado 1)



Figura 75 – Micrografia óptica da superfície da liga Wironia IRR após o ensaio de imersão (Lado 2)

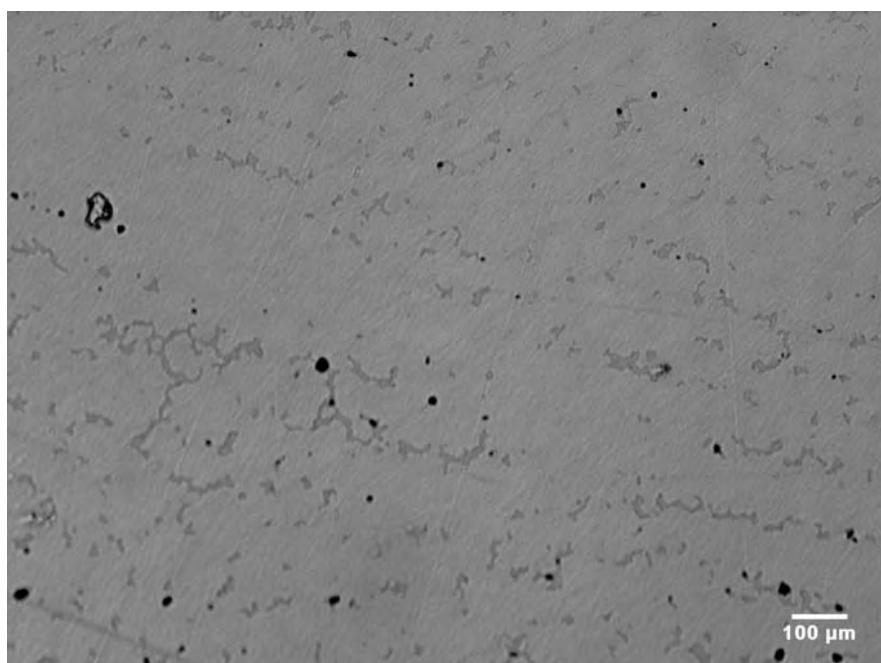


Figura 76 – Micrografia óptica da superfície da liga Wironia MRL antes do ensaio de imersão

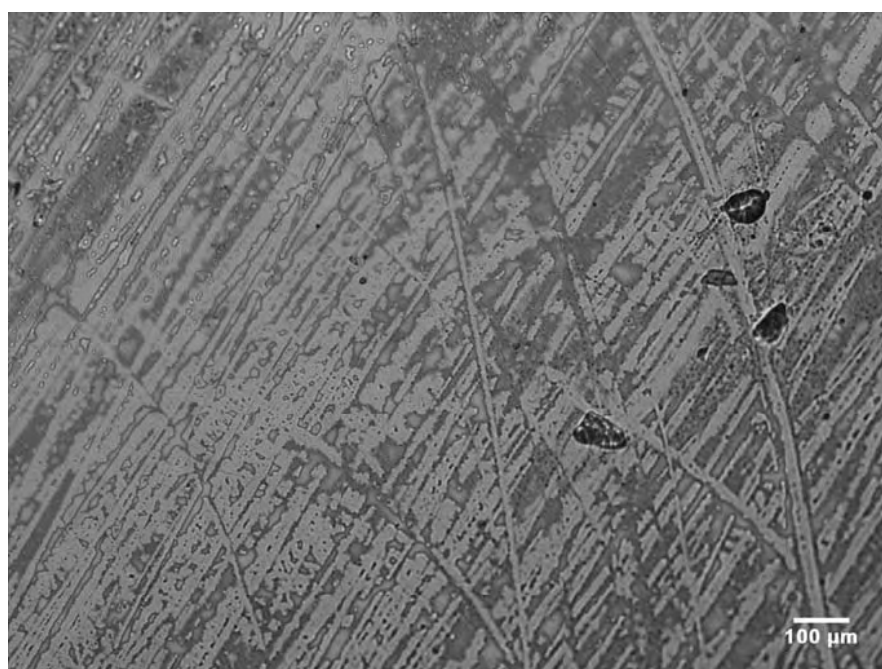


Figura 77 – Micrografia óptica da superfície da liga Wironia MRL após o ensaio de imersão (Lado 1)



Figura 78 – Micrografia óptica da superfície da liga Wironia MRL após o ensaio de imersão (Lado 2)

### 3.2.2 Técnicas eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos realizados foram: medidas de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica.

#### 3.2.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto

Os ensaios de potencial em circuito aberto com o tempo fornecem informações sobre a estabilidade do material quando imerso no meio agressivo estudado. Este ensaio é de grande importância, não só para investigar a ocorrência de alguma reação química na superfície do material com o tempo de exposição, mas também para se obter as faixas de potencial para aplicação das técnicas de polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica, que são também os objetivos deste trabalho.

As medidas de potencial em circuito aberto durante o tempo de imersão foram realizadas com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico das ligas no meio estudado, sem passagem de corrente elétrica. Uma comparação da estabilidade das ligas Wiron 99 e Wironia em solução de NaCl 0,9%, pode ser observada nas Figuras 79 a 82, para valores de pH 6,0 em sistema aerado a 37°C .

Nas Figuras 79 e 80, as curvas de potencial em circuito aberto para as ligas Wiron 99 e Wironia submetidas a diferentes procedimentos de refundição e para os metais puros Cr, Ni e Mo apresentam uma tendência a se estabilizar em potenciais mais positivos. O deslocamento de potencial para valores mais nobres do que o observado no instante da imersão indica a formação de um filme superficial. Os valores de potenciais em circuito aberto após doze horas de imersão para as ligas Wiron 99 e Wironia BF, IRR, MRL e IRL em solução de NaCl 0,9%, pH 6,0 a 37°C são ligeiramente diferentes. Existe um aumento muito grande de potencial nos primeiros minutos de imersão, sendo que as ligas Wiron 99 MRL e BF; Wironia BF não se estabilizaram após 720 minutos. As ligas Wiron 99 IRL e o Ni c.p. se estabilizaram após 40 minutos; a Wiron 99 e a Wironia IRR após 200

minutos; o Mo c.p. após 100 minutos e o Cr c.p. após 250 minutos, conforme visto nas Figuras 79 a 82.

O enobrecimento do potencial nos primeiros minutos para as ligas Ni-Cr é devido à formação e espessamento de um filme que apresenta características de proteção. A estabilização do potencial a qual é mais evidente na IRR e IRL mostra que o filme está formado. Este tipo de comportamento, onde o potencial cresce até um limite e depois atinge estados estacionários, é previsto para ligas metálicas resistentes à corrosão, já descrito por Hoar e Mears (1966) em trabalhos com ensaios de potencial de circuito aberto com o tempo, Figura 19. Apesar dos potenciais de estabilização serem diferentes, Figuras 81 e 82, as curvas se assemelham à observada para o Cr c.p., portanto esse comportamento pode ser atribuído à presença de óxidos de cromo e provavelmente de Mo na superfície da liga. As ligas Wiron 99 e Wironia BF apresentaram um enobrecimento do potencial ligeiramente superior às demais ligas refundidas. A liga Wiron 99 IRL, Figura 81, e a liga Wironia MRL, Figura 82, parecem ser relativamente menos resistente à corrosão que as demais ligas.

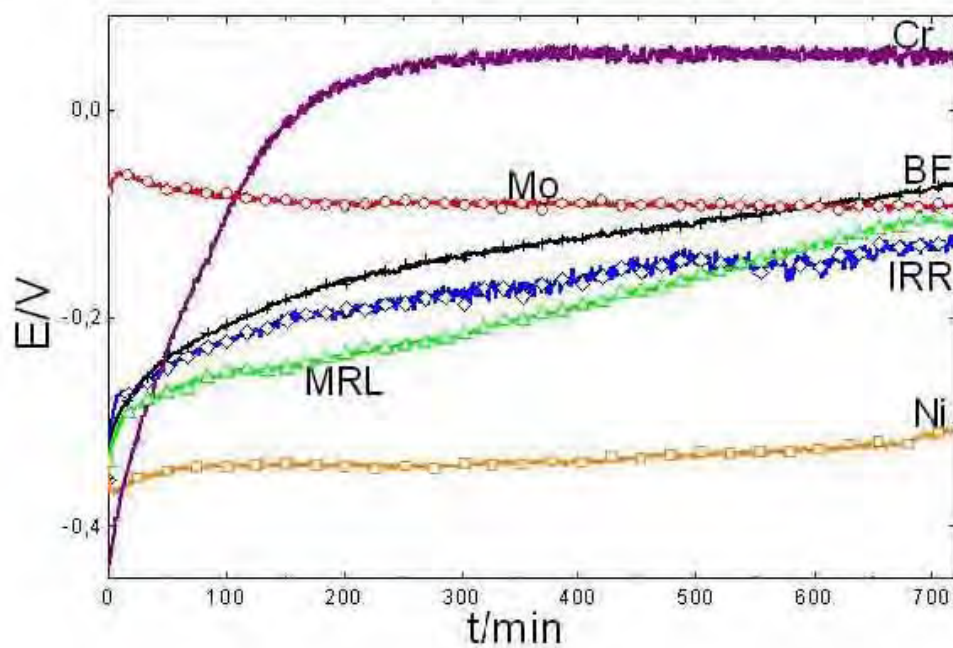


Figura 79 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Wiron 99 e dos metais c.p. em solução NaCl 0,9%, pH 6,0.

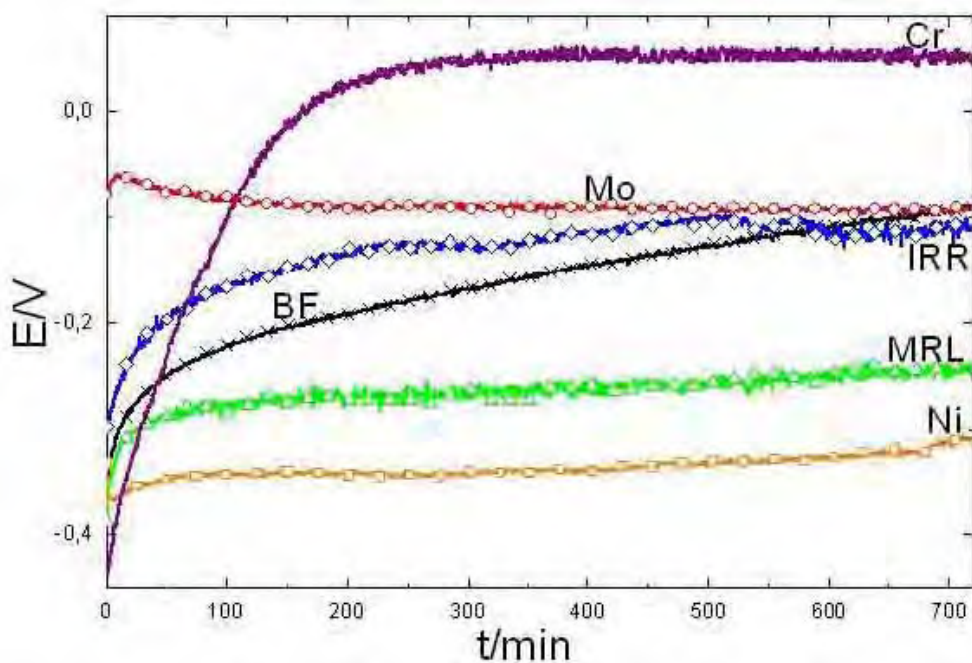


Figura 80 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Wironia dos metais c.p. em solução NaCl 0,9%, pH 6,0.



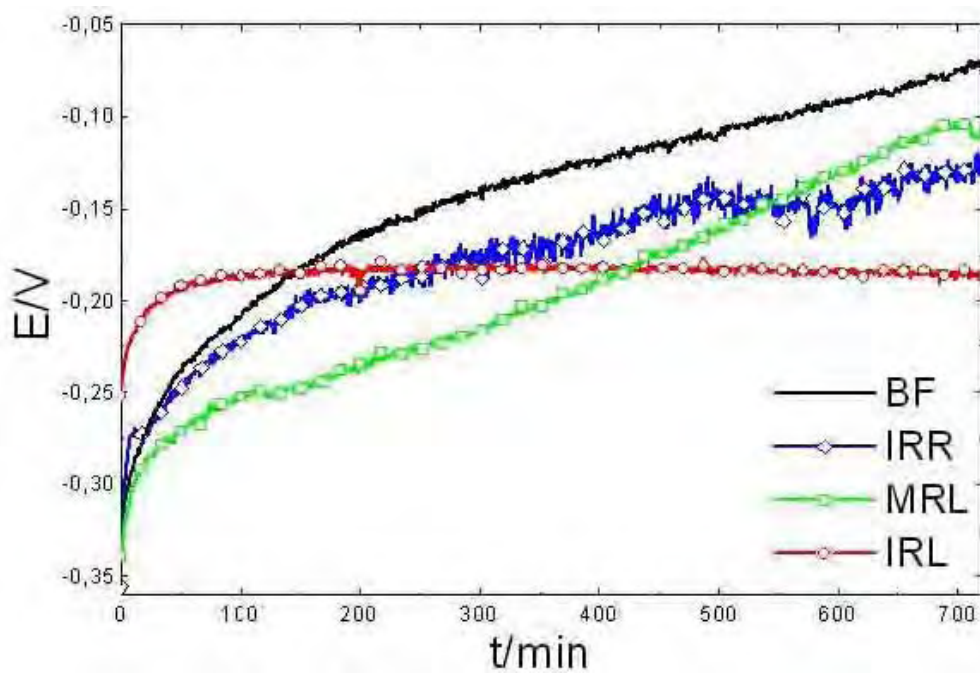


Figura 81 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Wiron 99 em solução NaCl 0,9%, pH 6,0.

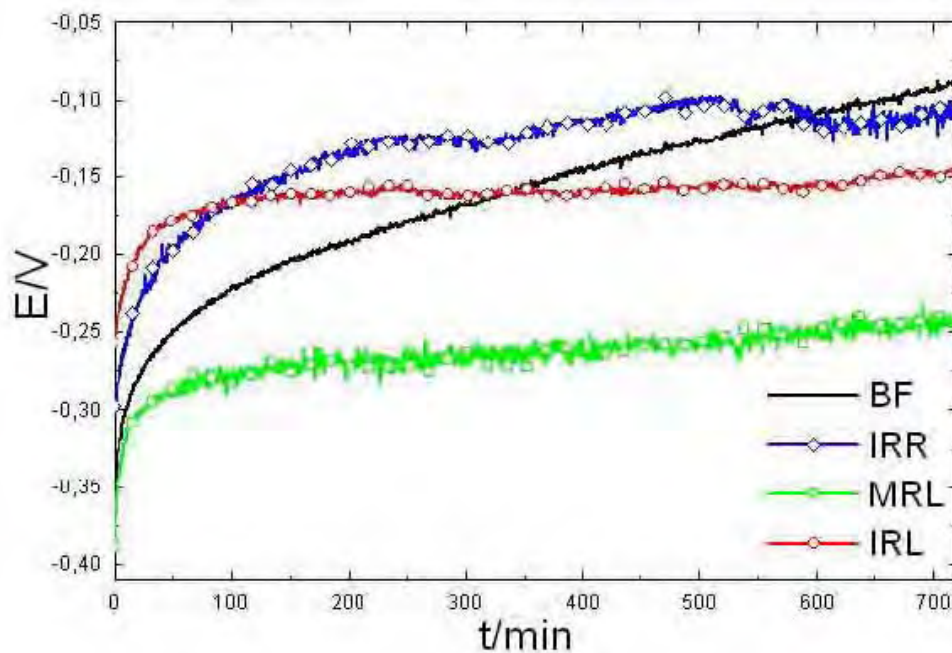


Figura 82 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Wironia em solução NaCl 0,9%, pH 6,0.



### 3.2.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica (CP)

Por meio das curvas de polarização procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência à corrosão. As curvas de polarização para as ligas Ni-Cr em NaCl 0,9% m/m mostradas nas Figuras 83 e 84 apresentaram uma região catódica, onde em pH 6,0 pode ocorrer a redução de íons  $H^+$  e/ou de oxigênio. Na região anódica observa-se uma extensa região de passivação ( $\sim 1V$ ) que vai desde  $-0,3V$  até aproximadamente  $+0,7V$ . Para potenciais superiores ( $\sim 0,7 V$ ) há um acréscimo progressivo da densidade de corrente, devido à dissolução dos componentes da liga, fenômeno conhecido como transpassivação. Este comportamento é semelhante ao obtido com o Cr c.p., porém a densidade de corrente para a liga na região de passividade é mais elevada como visto na Figura 85. Nesta região de potenciais, a liga Wiron 99 IRL apresenta um lento aumento na densidade de corrente em um amplo intervalo de potencial ( $\sim 1,0 V$ ), que pode ser interpretado como uma pseudo-passivação como visto na seção 2.2.2.2.2 e posteriormente ocorre a transpassividade. Essa diferença de comportamento pode estar associada a maior heterogeneidade na estrutura, Figuras 28, 36 e 53, que dificulta a formação de um filme protetor. Nas curvas do Ni c.p. e do Mo c.p., Figura 85, não se observa uma passivação, o processo é controlado catodicamente principalmente pela velocidade de redução de oxigênio e a velocidade de corrosão é aproximadamente 100 vezes maior que no Cr c.p..

A passivação das ligas de Ni-Cr-Mo é frequentemente atribuída à formação de uma fina e compacta camada de óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ). Recentemente (Huang 2002 e 2003) determinou que esta camada é constituída de óxidos e hidróxidos. Esta película é autolimitante porque age como barreira para o transporte de oxigênio e íons metálicos. A estabilidade dessa película dependerá da sua solubilidade à temperatura de trabalho.

As Tabelas 21 e 22 apresentam os parâmetros, densidade de corrente de passivação ( $j_{pass}$ ), intervalo de pasivação ( $E_{ruptura}-E_{corr}$ ), potencial de ruptura ( $E_{ruptura}$ ), obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas Wiron 99 e Wironia refundidas por diferentes processos e do Cr c.p..

Tabela 21 – Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga Wiron 99

Wiron 99	$j_{\text{pass}}(\mu\text{A cm}^{-2})$	$E_{\text{ruptura}}-E_{\text{corr}} \text{ (V)}$	$E_{\text{ruptura}} \text{ (V)}$
BF	2-3	~ 0,98	~ 0,60
IRR	1-2	~ 0,97	~ 0,70
MRL	2-3	~ 0,86	~ 0,60
IRL	9-10	~ 0,90	~ 0,60
Cr c.p.	0,7-0,8	~1,12	~0,70

Tabela 22 – Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga Wironia

Wironia	$j_{\text{pass}}(\mu\text{A cm}^{-2})$	$E_{\text{ruptura}}-E_{\text{corr}} \text{ (V)}$	$E_{\text{ruptura}} \text{ (V)}$
BF	1-2	~ 0,90	~ 0,60
IRR	2-3	~ 0,90	~ 0,60
MRL	1-2	~ 0,84	~ 0,60
IRL	8-9	~ 0,60	~ 0,20
Cr c.p.	0,7-0,8	~1,12	~0,70

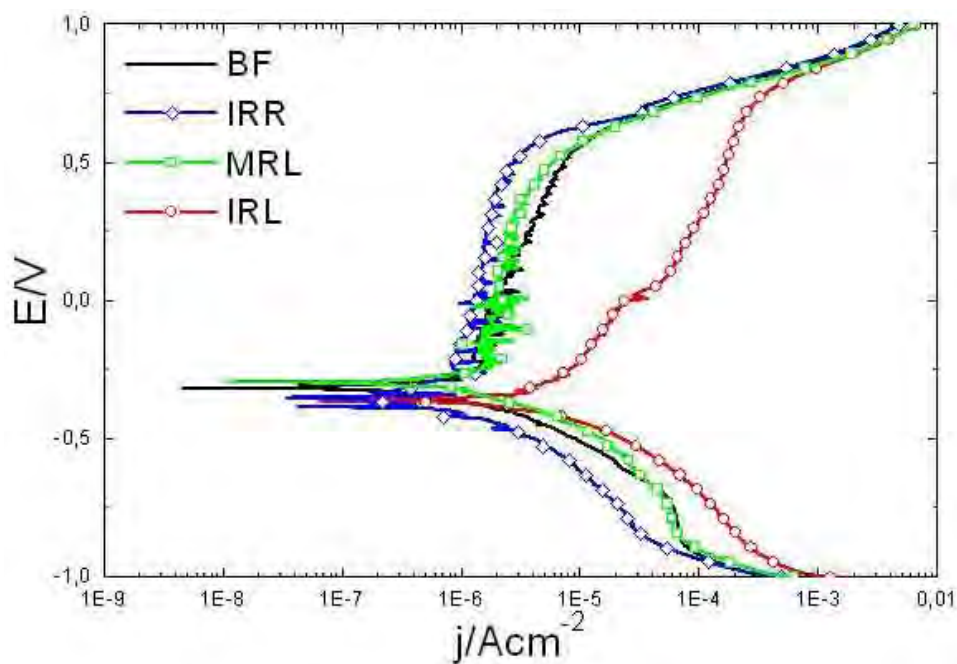


Figura 83 – Curvas de polarização da liga Wiron 99 em NaCl 0,9 %, pH 6,0.

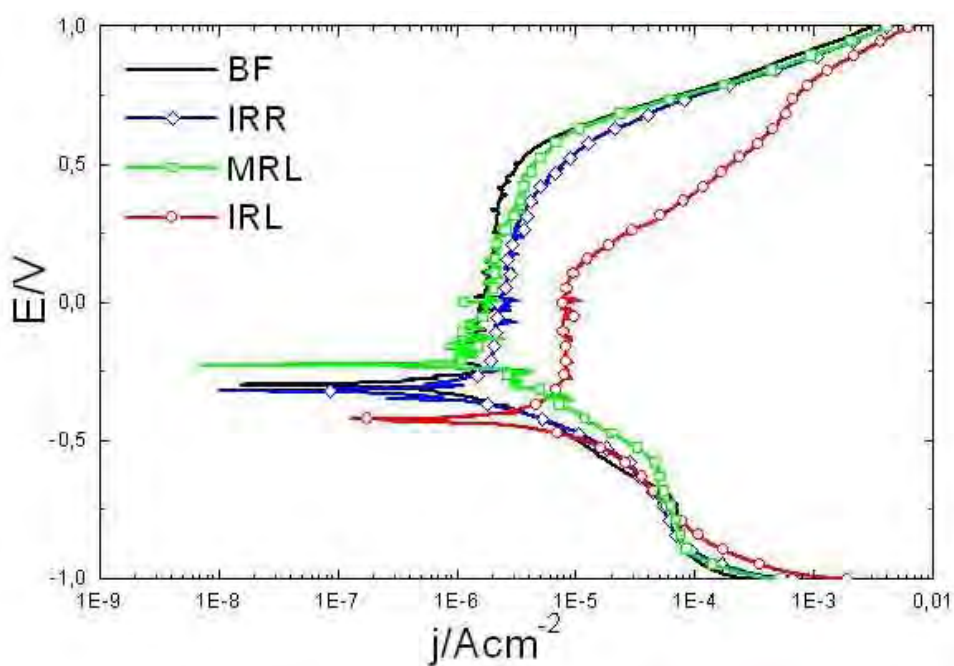


Figura 84 – Curvas de polarização da liga Wironia em NaCl 0,9 %, pH 6,0.

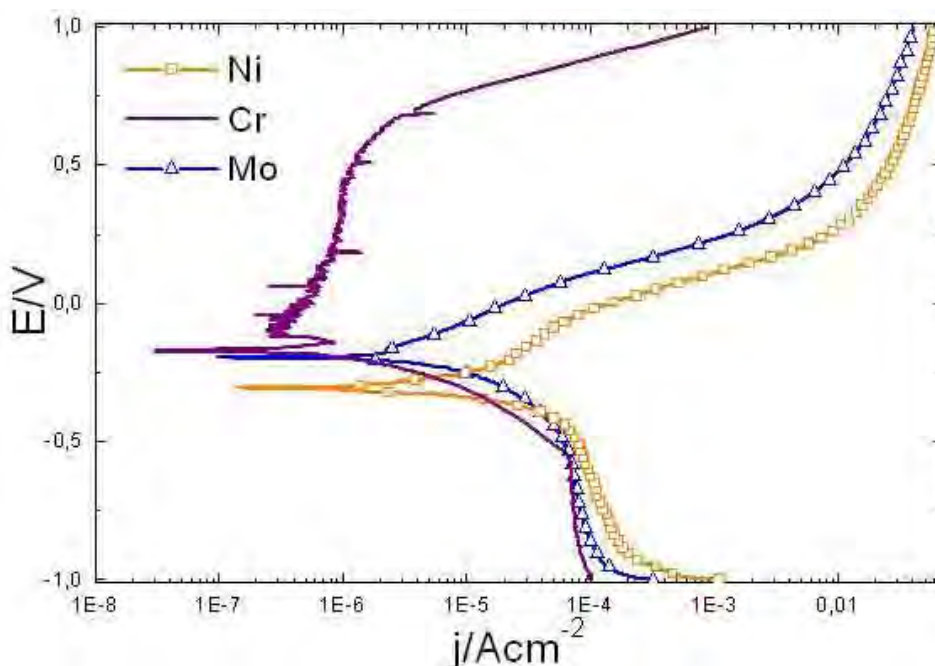


Figura 85 – Curvas de polarização dos metais puros em NaCl 0,9 %, pH 6,0.

### 3.2.2.3 Voltametria cíclica

Como em outros experimentos de potencial controlado, secção 3.2.2.2, na voltametria cíclica um potencial é aplicado ao sistema e a resposta de corrente faradaica (uma corrente faradaica é a corrente devido a uma reação de oxidação ou de redução) é medida.

O comportamento potenciodinâmico das ligas Wiron 99 e Wironia foi estudado em meio aerado naturalmente utilizando-se solução de NaCl 0,9%, pH 6,0 a 37°C a maiores velocidades de varredura. Os voltamogramas foram obtidos no intervalo de potencial de -1,0 a 0,8V com a varredura iniciando no sentido de potenciais positivos a uma velocidade de 33,3 mV/s e 3,33mV/s. As medidas foram realizadas em triplicata com o intuito de testar a reprodutibilidade do sistema, permitindo caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos. A inversão da varredura foi feita em 0,8V na região de dissolução do material.

As Figuras 86 e 87 apresentam, respectivamente, os voltamogramas cíclicos para as ligas Wiron 99 e Wironia bruta de fusão e submetidos a diferentes procedimentos de refusão. A liga Wiron 99 BF, Figura 86, apresenta um pico largo de corrente anódica cujo máximo se localiza em aproximadamente 0,3 V. Esse pico, por comparação com a Figura 88, foi atribuído à oxidação principalmente do níquel, presente em maior concentração na liga. Em todos os outros casos observa-se uma ampla região de estabilidade entre aproximadamente -0,5 a 0,5V. As ligas IRR e MRL se comportam de forma semelhante ao Cr c.p., Figura 88, inclusive quanto à densidade de corrente na região de passividade. As ligas IRL revelam uma densidade de corrente cerca de três vezes maior do que à observada para as outras ligas, o que indica uma maior reatividade. O efeito da refusão para a liga Wironia é análogo ao observado para a Wiron 99.

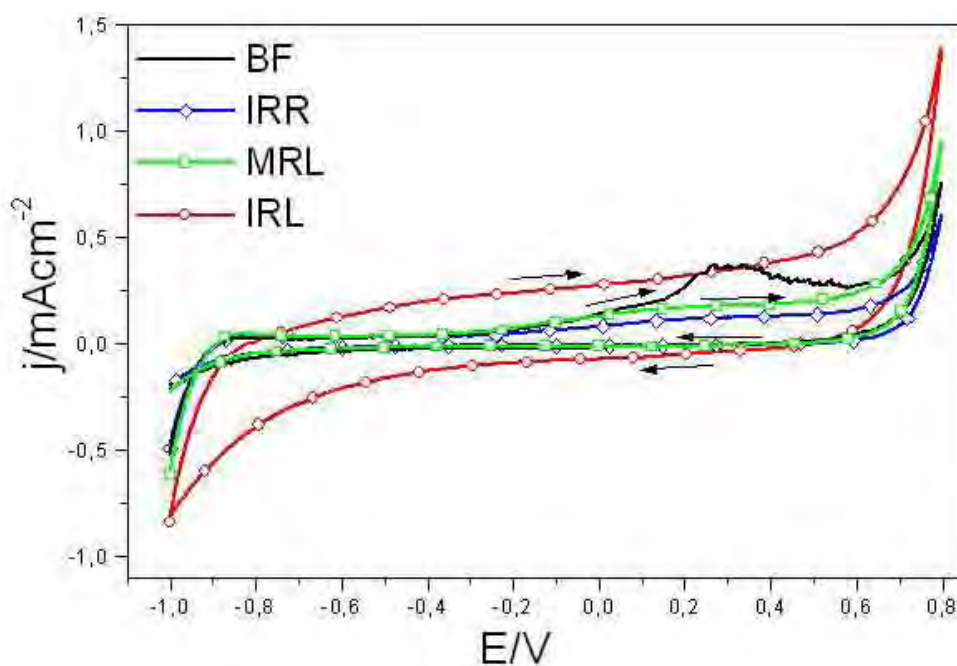


Figura 86 – Voltamogramas cíclicos,  $v=33,3\text{mV/s}$ , para a liga Wiron 99 em NaCl 0,9%

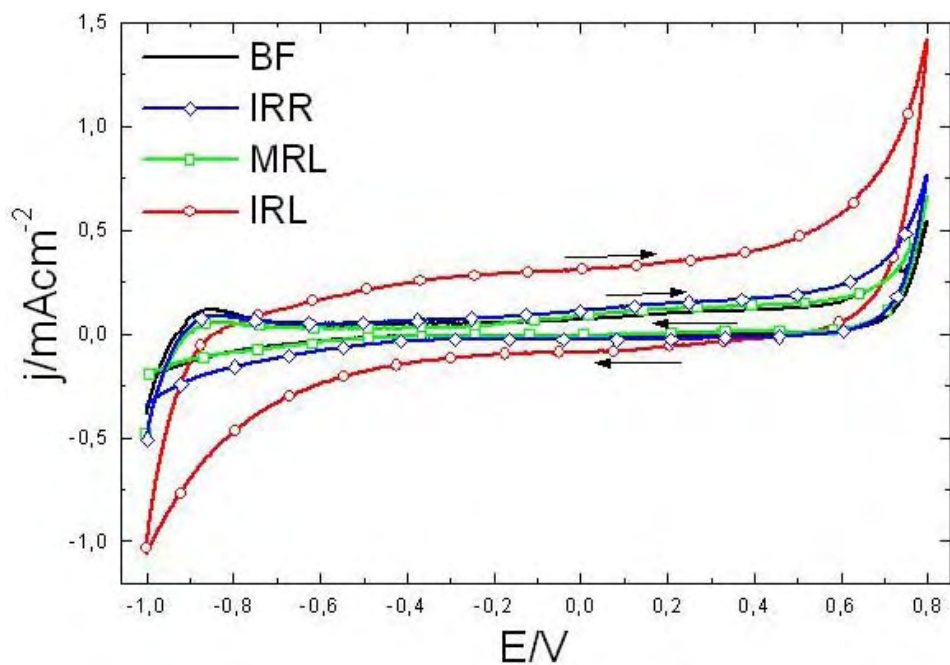


Figura 87 – Voltamogramas cíclicos,  $v=33,3\text{mV/s}$ , para a liga Wironia em NaCl 0,9 %

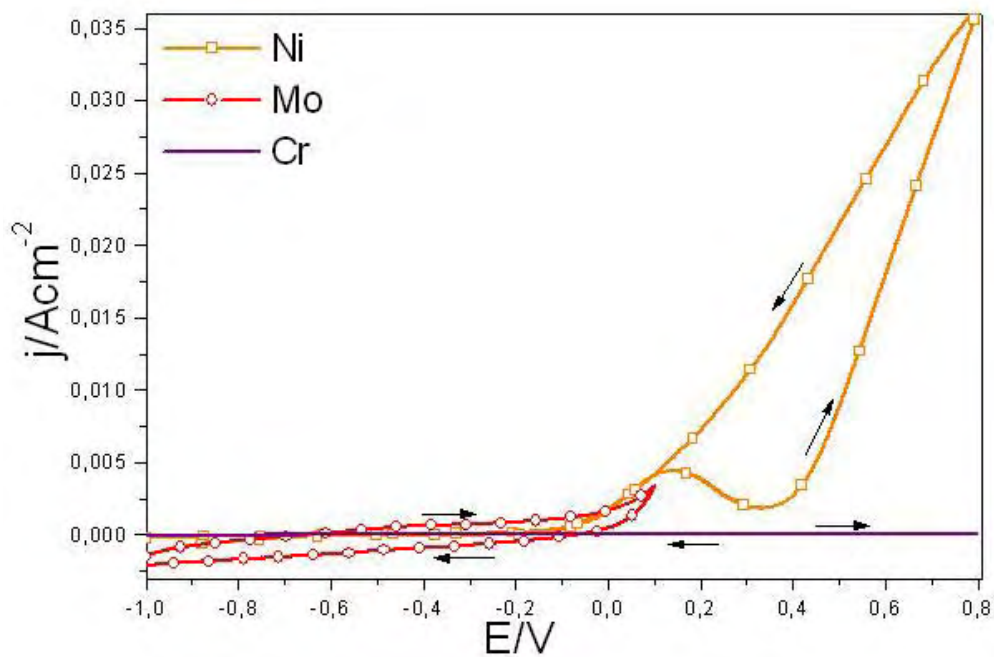


Figura 88 – Voltamogramas cíclicos,  $v=33,3\text{mV/s}$  dos metais c.p. em NaCl 0,9 %.

A comparação entre os voltamogramas cíclicos do Ni c.p. e do Cr c.p. com a liga Wiron 99 BF, Figura 89, indica que o pico largo de corrente observado para esta liga parece ser o resultado da oxidação do Ni c.p. e o seu deslocamento atribuído a diminuição da dissolução desses metais pela presença da camada passivante. A varredura utilizada nesse ensaio foi de 3,33 mV/s, não foi feito uma varredura com o Mo porque a sua densidade de corrente é significativamente maior como consequência da dissolução ativa deste elemento.

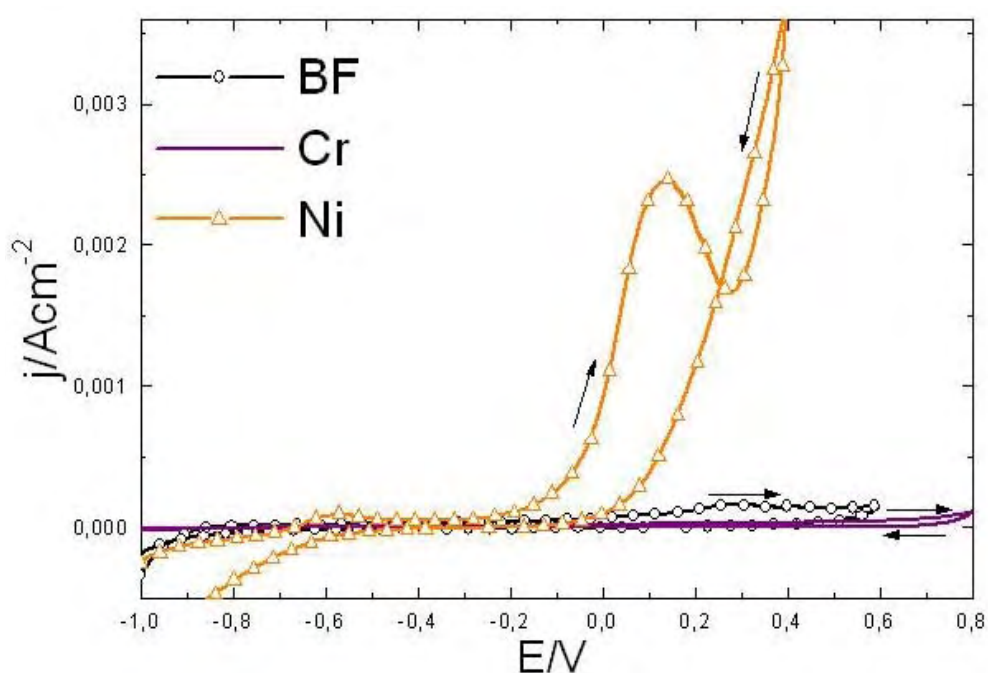


Figura 89 – Voltamogramas cíclicos,  $v=3,33$  mV/s, da liga Wiron99 BF e dos metais c.p.

#### 3.2.2.4 Mecanismo de corrosão

Para avaliar a resistência dos filmes e estudar o mecanismo de ataque, foi analisado o comportamento anódico induzido nas curvas de polarização potenciodinâmica obtidas a potenciais mais positivos que os correspondentes potenciais de corrosão. Dois tipos de comportamentos são observados com o aumento do potencial: primeiro a corrente permanece quase constante (passivação) e posteriormente aumenta monotonamente (transpassivação).

Para este estudo foi escolhido como corpo-de-prova a Wironia MRL. Para a confecção do eletrodo de trabalho a amostra embutida em resina apresentando área exposta de 0,528 cm<sup>2</sup>, foi submetida ao lixamento manual com lixas d'água de granulação 220 até 1200 mesh, seguido de polimento mecânico com feltro, embebido em pasta de diamante de granulação 3µm, com o objetivo de obter-se uma superfície plana e espelhada o que permitiu boa reprodutibilidade nas medidas efetuadas.

Para o estudo do processo corrosivo as curvas de polarização potenciodinâmica foram interrompidas nos potenciais da região anódica correspondentes aos pontos A, B e C como apresentado na Figura 90. Após cada interrupção, o eletrodo era imediatamente lavado com água destilada e seco com corrente de ar, sendo sua superfície examinada por microscopia ótica com ampliação de 500x como visto nas Figuras 91 a 94.

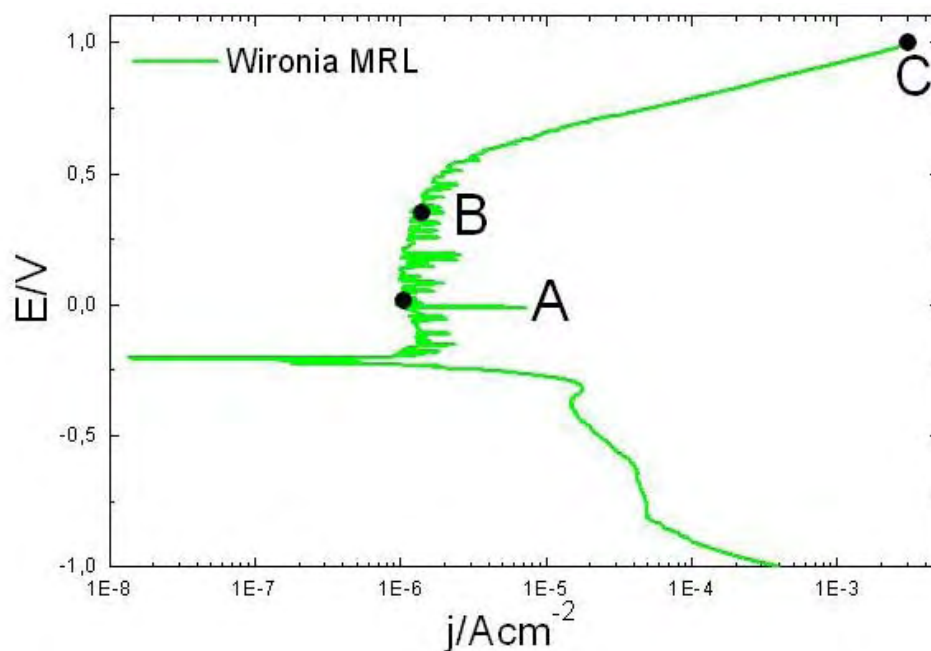


Figura 90 – Curva de polarização potenciodinâmica da liga Wironia MRL interrompida em diferentes potenciais.



A micrografia do material antes de ser submetido ao ensaio eletroquímico revelou superfície homogênea, apresentando alguns poros e outros defeitos provavelmente formados durante o procedimento de refundição, observando-se indícios da revelação microestrutural iniciada no processo de preparação da superfície, Figura 91. As micrografias correspondentes ao ponto A e ao ponto B, Figuras 92 e 93, são semelhantes à micrografia antes do ensaio indicando que aparentemente não ocorreu o processo corrosivo. O processo de dissolução após o potencial de ruptura revela-se claramente no ponto C, Figura 94, com características de corrosão intergranular e dissolução preferencial da região com menor teor de Mo, como quantificado por EDS. Esta imagem é semelhante à obtida na superfície da liga após revelação eletrolítica com HCl 20%, mostrando fases ricas em Mo nos contornos de grãos, Figura 63.

Micrografias obtidas por MEV desta região são mostradas nas Figuras 38 e 63, evidenciando a formação de precipitados de morfologia irregular nos contornos de grãos.

Na Figura 63 estão indicadas as regiões analisadas por EDS. Na região P (região de precipitados), Figura 65, observou-se um enriquecimento no teor de Mo em relação a região V (fase homogênea), Figura 64. O teor de Ni e Cr é maior na região V em relação a P como visto na Tabela 18.

O processo de corrosão parece iniciar-se logo no início da região anódica com dissolução seletiva, Figura 92 – ponto A, em seguida ocorre a passivação que diminui este processo pela formação de um filme provavelmente de uma mistura de óxidos e hidróxidos (Huang 2002 e 2003), sendo este uma película muito fina não interferindo na micrografia como mostrado na Figura 93.

Comparando-se o resultado da dissolução seletiva mostrado no ponto C, Figura 94, com a análise de EDS obtidas para os pontos V e P, como vistos nas Figuras 64 e 65, infere-se que os precipitados são constituídos principalmente por carbeto de Cr e de Mo, com maior teor os de Mo.

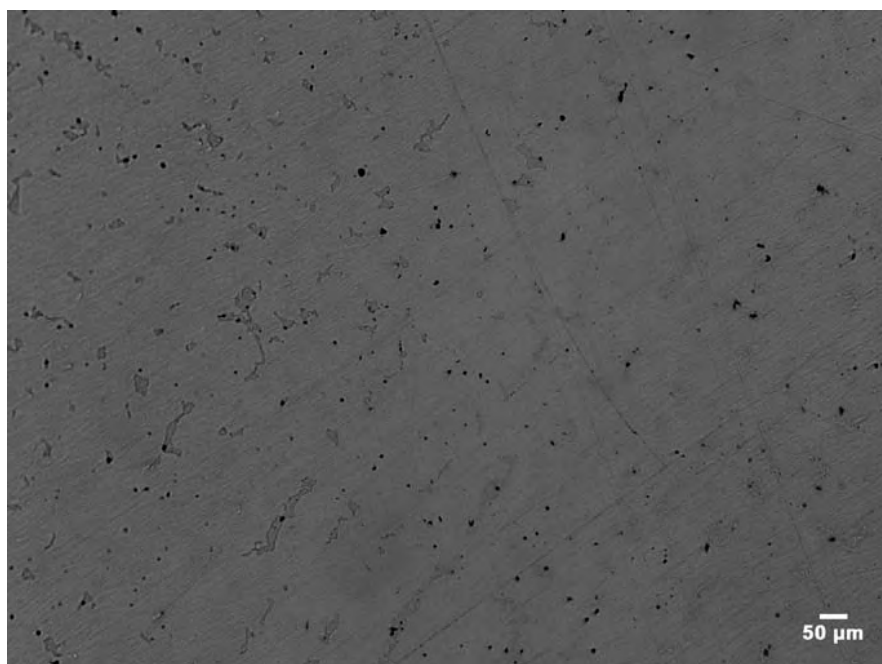


Figura 91 – Micrografia óptica da liga Wironia MRL antes do ensaio eletroquímico

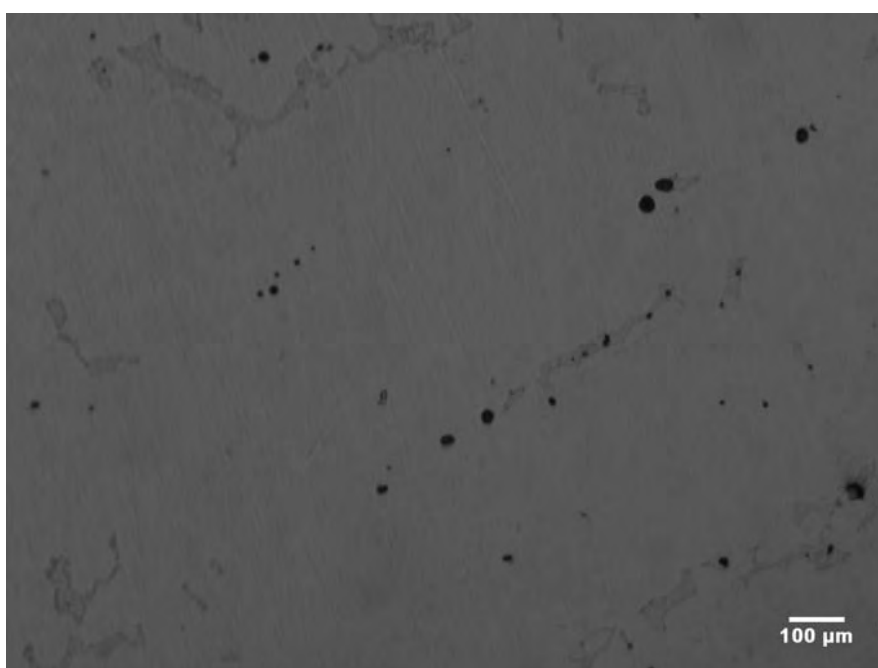


Figura 92 – Micrografia óptica da liga Wironia MRL no Ponto A

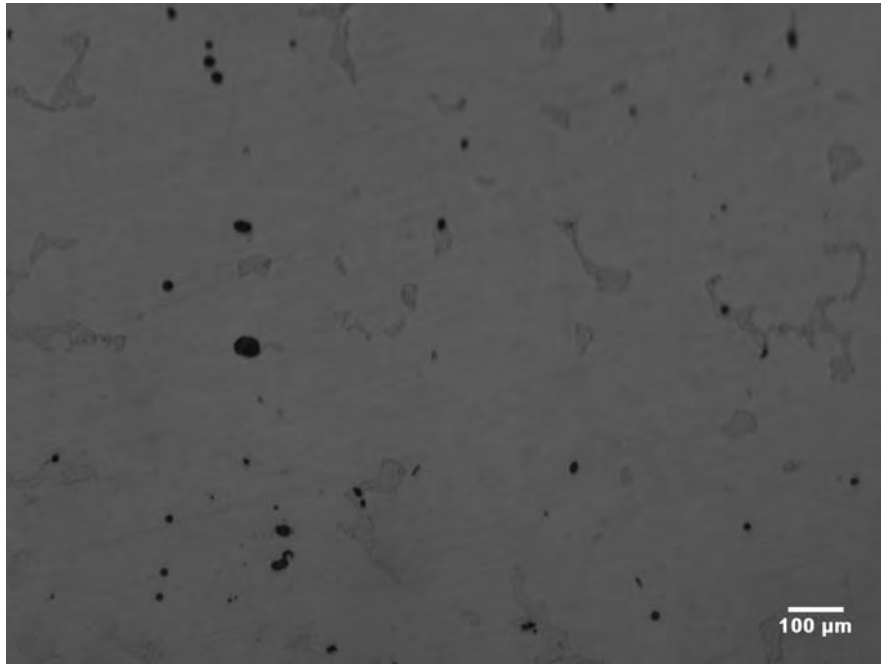


Figura 93 – Micrografia óptica da liga Wironia MRL no Ponto B

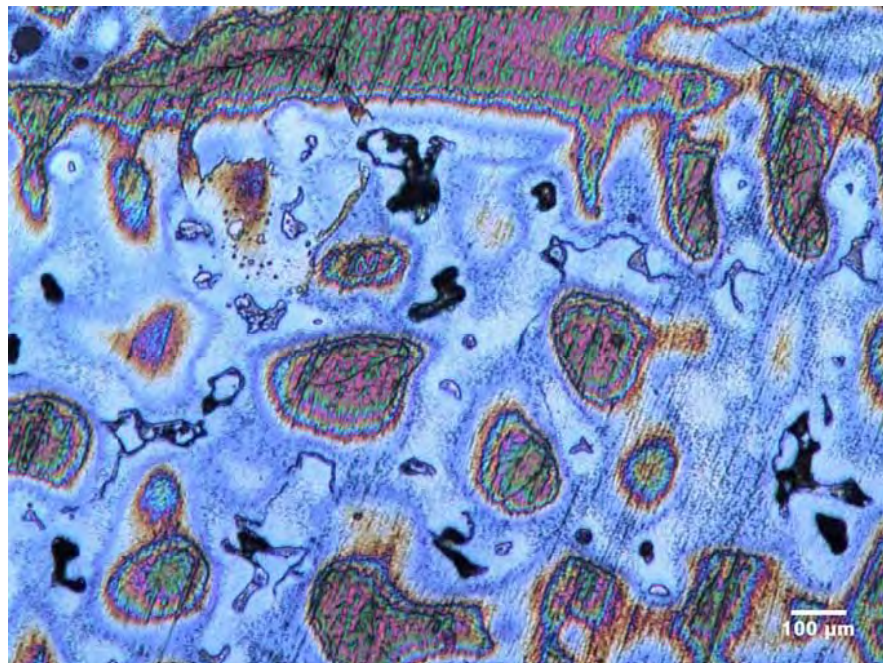


Figura 94 – Micrografia óptica da liga Wironia MRL no Ponto C

### 3.3 ENSAIOS MECÂNICOS

#### 3.3.1 Ensaio de dureza

Valores de dureza Vickers são comumente fornecidos pelos fabricantes de ligas dentárias como um parâmetro útil na qualificação do material. Foram realizadas medidas de dureza, pois esta propriedade está correlacionada com a confecção da prótese (maior dureza permite a confecção de próteses mais compridas).

As medidas de dureza Vickers são mostradas na Tabela 23. Os valores representam a média de 10 medidas. As ligas refundidas apresentam valores menores que as BF. Estes resultados se aproximam dos valores fornecidos pelo fabricante como apresentado na Tabela 14.

Tabela 23– Dureza Vickers (HV) das ligas Wironia e Wiron 99 BF e refundidas

Procedimentos utilizados	Dureza (HV)	
	Wironia	Wiron 99
BF	269,0	253,5
IRR	184,0	187,0
MRL	176,0	187,5
IRL	206,0	193,0

Para uma comparação clínica, apresentamos a dureza de alguns materiais de interesse odontológico, Tabela 24.

Tabela 24 – Dureza Vickers (HV) de materiais de interesse odontológico (PHILLIPS, 1993)

Material	Dureza (HV)
Osso	430
Esmalte	290 – 408
Dentina	60
Porcelana	611 – 775
Alumina	1.200

Uma comparação entre os valores de dureza obtidos para as ligas Ni-Cr nas diferentes condições estudadas indica que os valores de dureza das ligas estão entre os da dentina e os do esmalte dental.

### **3.3.2 Ensaio de abrasão**

O Instituto de Engenharia Mecânica do Reino Unido definiu desgaste como a perda progressiva de substância da superfície de um corpo causado por ação mecânica entre o material e um abrasivo. Na odontologia, o desgaste abrasivo ocorre quando duas superfícies em contato sofrem movimentos de deslocamento com aplicação de determinada carga (SULONG; AZIZ, 1990).

Segundo Vieira (1965), não existe uma relação definida entre dureza e resistência ao desgaste devido à falta de homogeneidade dos materiais, uma vez que estes podem ter constituintes diversos. Considerando que dureza é a indicação da resistência de uma liga a indentação permanente, sua relação com outras propriedades é expressiva (KING et al., 1994). Segundo a teoria de Babichev, para materiais, os metais em particular, a resistência ao desgaste é diretamente proporcional à dureza (SEGHI; ROSENSTIEL; BAUER, 1991), cujos valores têm sido usados para indicar o potencial de resistência à abrasão e propriedades de resistência mecânica (MOFFA et al., 1973). No entanto, os resultados desse estudo mostraram, assim como em resultados previamente relatados, baixos coeficientes de correlação, indicando que o valor da dureza, por si, não tem relação direta para pressupor a resistência ao desgaste abrasivo das ligas testadas (BEZZON et al., 2001).

Segundo Harrison e Lewis, 1975, em nenhum dos materiais utilizados na fabricação de próteses, a propriedade de resistência à abrasão é relatada pelos fabricantes. Surge a expectativa, portanto, de que embora possa ser difícil o desenvolvimento de uma metodologia apropriada, seria útil que as ligas odontológicas pudessem, também ser classificadas de acordo com sua resistência à abrasão (BARROS, 2002).

O desgaste abrasivo é uma característica que pode estar mais relacionado com a microestrutura do que com a própria dureza (HARRISON; DRAUGHN, 1976; DRAUGHN; HARRISON, 1978; CRNKOVIC,O.R.; CANALE,L.C.F.; SANTOS,H.M., 1991).

Para a realização dos ensaios de abrasão foi utilizada uma máquina de desgaste abrasivo cilíndrica, duas lixas de 80 mesh R 224 e R 228 a base de sílica da empresa 3M. Os testes consistiram de duas passadas, sendo que após o término de cada passagem o corpo-de-prova era medido e pesado. Os parâmetros de interesse foram a perda de massa e o comprimento. As amostras foram medidas utilizando um paquímetro e pesadas com uma balança analítica antes e depois do ensaio. Para o cálculo da perda de comprimento e massa utilizou-se a equação 2.

De acordo com a Tabela 25, as ligas Wironia e Wiron 99 BF perderam menos comprimento e massa que as ligas refundidas. As ligas Wironia IRR e MRL praticamente perderam a mesma quantidade de massa e comprimento. A liga Wironia IRL a perda foi o dobro das demais ligas. A liga Wiron 99 MRL teve a menor perda de comprimento que as ligas refundidas e perdeu a mesma quantidade de massa que a IRR A Wiron 99 IRL perdeu menos massa que as ligas refundidas.

Tabela 25 – Resultados dos ensaios de abrasão das ligas BF e refundidas por diferentes processos: Lixa R228

Parâmetros medidos	Ligas							
	Wironia				Wiron 99			
	BF	IRR	MRL	IRL	BF	IRR	MRL	IRL
Perda de comprimento %	3,78	5,55	5,21	10,58	4,28	5,05	3,14	5,02
Perda de massa %	3,63	6,30	7,20	10,76	3,53	6,11	6,27	4,16

De acordo com a Tabela 26 que apresenta os resultados utilizando a lixa 224, a liga Wironia BF foi a que menos perdeu no comprimento e massa do que as ligas

refundidas. As ligas Wironia IRR e MRL perderam praticamente a mesma massa e comprimento. A liga Wironia IRL perdeu o dobro de comprimento e massa da IRR. As ligas Wiron 99 BF e IRL perderam a mesma massa e comprimento, o mesmo aconteceu entre a IRR e a MRL.

Tabela 26 – Resultados dos ensaios de abrasão das ligas BF e refundidas por diferentes processos: Lixa R224

Parâmetros medidos	Ligas							
	Wironia				Wiron 99			
	BF	IRR	MRL	IRL	BF	IRR	MRL	IRL
Perda de comprimento %	3,25	6,45	7,05	12,30	3,81	5,55	6,66	3,87
Perda de massa %	3,88	6,29	7,57	12,38	4,30	6,29	6,56	3,59

Neste trabalho as diferenças entre os sistemas avaliados pode estar correlacionado com microestruturas bastante distintas como apresentadas nas Figuras 25 a 40. A heterogeneidade na composição das ligas, também ficou evidente quando se comparou à relação entre a perda de massa e a de comprimento para as diferentes ligas. Os ensaios de abrasão não tiveram resultados totalmente reprodutíveis não sendo possível, no presente uma correlação direta com os resultados de medidas de dureza.

#### 4. CONCLUSÕES

- Diferentes procedimentos de refundição alteram parâmetros eletroquímicos como potencial de estabilização em circuito aberto, densidade de corrente e intervalo de passivação. As alterações foram mais pronunciadas para as ligas Wironia IRL e Wiron 99 IRL.
- Ensaio de Imersão mostraram dissolução de Ni, Cr e Mo em maior quantidade para Wironia MRL e IRR tendo estas maior tendência à corrosão em meio fisiológico que as Wiron 99 MRL e IRR.
- As microestruturas das ligas Wironia e Wiron 99 BF caracteriza-se por uma matriz de solução sólida em disposição dendrítica. Nas amostras refundidas são observadas duas fases: solução sólida de Ni-Cr-Mo e precipitados. A região de precipitados tem maior teor de Mo em relação à fase de solução sólida.
- A dureza e a resistência à abrasão foram menores nas ligas refundidas do que nas BF. No entanto não parece existir correlação simples entre estas propriedades.



## PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Na confecção das próteses fixas estas ligas após refusão são aquecidas em temperaturas próximas a 900°C para colagem de cerâmica. Esse procedimento é repetido pelo menos 5 vezes. Para melhor conhecimento do comportamento dessas ligas em condições mais próximas às utilizadas pelos protéticos propõe-se o estudo microestrutural e resistência à corrosão após os tratamentos térmicos.
- Estas ligas apesar de apresentarem resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas para a fabricação de próteses fixas apresentam o inconveniente de serem importadas. Propõe-se o estudo comparativo com outras ligas Ni-Cr nacionais objetivando encontrar alternativa com qualidades melhores.
- Aprofundar os conhecimentos sobre as ligas fundidas por forno de indução seguido de resfriamento natural (IRL).

## REFERÊNCIAS

AMEER, M.A., KHAMIS, E., AL-MOTLAQ, M. Electrochemical behaviour of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys. **Corrosion Science**, Oxford, v.46, n.11, p.2825-2836, Nov. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 92**: standard test method for vickers hardness of metallic materials. Philadelphia, 1982.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 31**: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. Philadelphia, 1972.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 132**: standard test method for pin abrasion testing. Philadelphia, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials**. Ohio: ASM International, 1990 (ASM Handbook, v.2).

ANGELINI, E.; ZUCCHI, F. In vitro corrosion of some Co-Cr and Ni-Cr alloys used for removable partial dentures: influence of heat treatments. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, London, v.27, n.35, p.27-35, 1991.

ANUSAVICE, K.J. Noble metal alloys for metal-ceramic restorations. **Dental Clinics of North America**, Philadelphia, v.29, n.4, p.789-803, Oct. 1985.

ANUSAVICE, K.J. **Materiais dentários (Phillips)**. 10ª ed. Rio de Janeiro, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Materials Characterization**. 9th ed. USA: ASM International. 1992a. p.297-320 (ASM Handbook, v.10)

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Mechanical testing**. 9th ed. USA: ASM International. 1992b. (ASM Handbook, v.8)

AVILLEZ,R.R.;SILVA,J.R.G. Termodinâmica dos sistemas metal-gás. In: RODRIGUES, J.A.; MIRANDA, P.E.U. (Ed.). **Gases em metais e ligas**. Rio de Janeiro: LTC, 1987.

BABOIAN, R. (Ed.). **Electrochemical Techniques for Predicting Galvanic Corrosion**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, n.114, 1976. 13p

BARAN, G.R. Casting effects on carbon contents of Ni alloys. **Journal of Dental Research**, Chicago, v.58, p.196, 1979. Special issue.

BARAN, G.R. The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.50, n.5, p.639-650, Nov.1983.

BARROS, C. de. **Estudo da relação entre resistência à abrasão e dureza de ligas odontológicas de metais básicos para restauração metalocerâmica**, 2002. 82f. Tese (Doutorado em Reabilitação Oral) – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

BENATTI, O.F.M.; MIRANDA, W.G.; MUENCH, A. In vitro and in vivo corrosion evaluation of nickel-chromium and copper-aluminum-based alloys. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis. v.84, n.3, p.360-363, Sept. 2000.

BEZZON, O.L. Allergic sensitivity to several base metals: a clinical report. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.69, n.3, p.243-244, Mar.1993.

BEZZON, O.L. et al. Desenvolvimento de uma liga experimental de níquel-cromo para restaurações metalocerâmicas. **Odontólogo Moderno**, São Paulo, v.21, n.4, p.6-8, set./out. 1994.

BEZZON, O.L. et al. Effect of beryllium on the castability and resistance of ceramometal bonds in nickel-chromium alloys. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.80, n.5, p.570-574, 1998.

BEZZON, O. L. et al. Pilot study of relationship between hardness and abrasion resistance of two Ni-Cr metal ceramic alloys. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.85, n.2, p.190-194, Feb. 2001.

BUMGARDNER, J. D., LUCAS, L.C. Surface analysis of nickel-chromium dental alloys. **Dental Materials**, Copenhagen, v.9, n.4, p.252-59, July 1993.

BUMGARDNER, J.D., LUCAS, L.C. Cellular response to metallic ions released from nickel-chromium dental alloys. **Journal of Dental Research**, Chicago, v.74, n.8, p.1521-1527, Aug. 1995.

CIVJAN, S. et al. Effects of heat treatment on mechanical properties of nickel-chromium-based casting alloys. **Journal of Dental Research**, Chicago, v.51, n.6, p.1537-1545, Nov./Dec., 1972.

COMERIO, C.; STOLF, W. L. Estudo das propriedades físicas das ligas não-preciosas para metalo-cerâmica dureza superficial. **Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas**, São Paulo, v.45, n.6, p.645-7, Nov./Dez. 1991.

COUTINHO, T.A. **Metalografia de não-ferrosos: análise e prática**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1980.

CRAIG, R.G.; POWERS, J.M. **Restorative dental materials**. 11th ed. St. Louis: Mosby; 2002.

CRNKOVIC, O. R.; CANALE, L. C. F.; SANTOS, H. M. Análise da reprodutibilidade de uma máquina de ensaios de abrasão do tipo pino sobre disco. In. CONGRESSO ANUAL. ABM, 46., São Paulo, 1991. **Anais**. São Paulo: ABC/ABM/ABPol, 1991. P. 467-77.

DHARMAR, S.; RATHNASAMY, R.J.; SWAMINATHAN, T.N. Radiographic and metallographic evaluation of porosity defects and grain structure of cast chromium cobalt removable partial dentures. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.69, n.4, p.369-73, Apr. 1993.

DRAUGHN, R.A.; HARRISON, A. Relationship between abrasive wear and microstructure of composite resins. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.40, n.2, p.220-4, Aug. 1978.

DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**. Tokyo. Mc Graw-Hill, 1961.

EARNSHAW, R. Cobalt chromium alloys in dentistry. **British Dental Journal**, London, v. 101, n.3, p.67-75, Aug. 1956.

ENGSTROM, G.; FREDRIKSSON, H.; WICTORIN, L. Absorption of gas in dental gold alloys during melting. **Journal Oral Rehabilitation**, England, v.9, n.1, p.35-44, 1982.

FRANCISCO, C. S. **Estudo de corrosão de uma liga de NiCr fundida odontologicamente, utilizando como fontes de calor o maçarico gás-ar e processo por indução**, 2001. 52f. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Licenciatura em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

GEIS-GERSTORFER, J.; WEBER, H. In vitro corrosion behavior of four Ni-Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions. **Dental Materials**, Dallas, v.3, n.6, p.289-295, Dec.1987.

GEIS-GERSTORFER, J.; SAUER, K H.; PASSLER, K. Ion release from Ni-Cr-Mo and Co-Cr-Mo casting alloys. **International Journal of Prosthodontics**, Lombard, v.4, n.2, p.152-8, 1991.

GIL, F.J. et al. In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. **International Dental Journal**, England, v.49, n.6, p.361-367, Dec.1999.

GOMES, J.C. **Ataque eletroquímico em ligas de Ni-Cr e Co-Cr, efeito de soluções, tempos e densidades de corrente**, 1986. 74f. Dissertação (Mestrado em Dentística) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1986.

GUASTALDI, A C.; BEATRICE, C.R.S.;VAZ, L.G. Estudo do efeito de diferentes fontes de calor na resistência a corrosão de ligas metálicas odontológicas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais, 11., 1994, Águas de São Pedro. **Anais...Águas de São Pedro**: Editora, 1994.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, p.533, 2001.

HARRISON,A.; DRAUGHN,R.A. Abrasive wear, tensile strength, and hardness of dental composite resins – Is there a relationship. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.36, n.4, p.395-8, Oct.1976.

HARRISON, A.; LEWIS, T.T. The development of an abrasion testing machine for dental materials. **Journal of Biomedical Materials Research**, New York, v.9, n.3, p. 341-353, May.1975.

HOAR, T.P.; MEARS, D.C. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants. **Proceedings of the Royal Society of London Series A – Mathematical and Physical Sciences**, London, v.294, n.1439, p.486-511,1966.

HSIEH, M. H. **In vitro: corrosion evaluation of alternative alloys (Cu, Ni and Au based) for dental casting**. 1989. 120f. Dissertação (Mestrado). Biomedical Engineering Department. University of Alabama at Birmingham, 1989.

HUANG, H.H. Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. **Journal of Biomedical Materials Research**, New York, v.60, n.3, p.458-465, Jun. 2002.

HUANG, H.H. Surface characterization of passive film on NiCr-based dental casting alloys. **Biomaterials**, England, v.24, n.9, p.1575-1582, Apr.2003.

HUGET, E.F. Alcaciones metálicas para bases de prótesis. In: O' BRIEN, W.J.; RYGE, G. **Materiales dentales y su seleccion**. Buenos Aires: Panamericana, 1980, p.215-24.

KELLY, J.R.; ROSE, T.C. Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics: a literature review. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.49, n.3, p.363-70, Mar.1983.

KHAMIS, E.; SEDDIK, M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. **International Dental Journal**, Bristol, v.45, n.3, p.209-217, 1995.

KING, A.W.C. et al. A comparison of hardness of different types of titanium and conventional metal ceramics. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.72, n.3, p.314-319, Sept.1994.

KONONEN, M. et al. Titanium framework removable partial denture used for patient allergic to other metals: a clinical report and literature review. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.73, n.1, p.4-7, Jan.1995.

LATTA, G.H.; MCDOUGAL, S.; BOWLES, W.F. Response of known nickel-sensitive patient to a removable partial denture with a titanium alloy framework: a clinical report. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.70, n.2, p.109-110, Aug.1993.

LEONHARDT, M.; LOSER, W.; LINDENKREUZ, H.G. Solidification kinetics and phase formation of undercooled eutectic Ni-Nb melts. **Acta Materialia**, England, v.47, n.10, p.2961-2968, Aug.1999.

LEWIS, A.J. The analysis and compositional evaluation of a nickel base partial denture casting alloy. **Australian Dental Journal**, Sidney, v.19, n.16, p.389-94, Dec.1974.

LEWIS, A.J. Changes in the composition of a nickel-base partial denture casting alloy upon fusion and casting. **Australian Dental Journal**, Sidney, v.20, n.1, p.14-18, Feb.1975a.

LEWIS, A.J. The effects of remelting on the mechanical properties of a nickel base partial denture casting alloy. **Australian Dental Journal**, Sidney, v. 20, n. 2, p. 89-93, Apr.1975b.

LEWIS, A.J. The metallography of a nickel base casting alloy. **Australian Dental Journal**, Sidney, v.20, n.5, p.298-303, Oct.1975c.

LEWIS, A.J. Metallographic changes and phase identification in a nickel base alloy upon fusion and casting. **Australian Dental Journal**, Sidney, v.20, n.6, p.378-383, Dec.1975d.



LEWIS, A.J. Mechanism of tensile failure in a nickel-base casting alloy. **Journal of Dental Research**, Chicago, v.56, n.6, p.631-634, 1977.

LEWIS, A.J. The effect of carbon on the metallography of a nickel base removable partial denture casting alloy. **Australian Dental Journal**, Sidney, v.24, n.2, p.90-93, Apr.1979.

LIU, L.R. et al. Formation of carbides and their effects on stress rupture of a Ni-base single crystal superalloy. **Materials Science and Engineering A**, China, v.361, n.1-2, p.191-197, Nov.2003.

MARCUS, P.; GRIMAL, J.M. The anodic dissolution and passivation of Ni-Cr-Fe alloys studied by ESCA. **Corrosion Science**, England, v.33, n.5, p.805-814, May.1992.

MARINO, C.E.B. **Óxidos anódicos de titânio: um estudo do crescimento e estabilidade em meio ácido**, 1997. 135f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos,1997.

MCCABE, J. F. **Applied dental materials**. 7. ed. Oxford: Blackwell Science, 1990.

METWALLY, W.A.; HABIB, A.N.; KATAMISH, H.A. Corrosion and metallurgical study of some porcelain fused to metal alloys. **Egyptian Dental Journal**, Cairo, v.41, p.1159-1166, Apr.1995.

MICHELI, S.M.; RIESGO, O. Electrochemical study of corrosion in Ni-Cr dental alloys. **Biomaterials**, Guildford, v.3, p.209-212, Oct.1982.

MOFFA, J.P. et al. An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers. Part I – Physical properties. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.30, n.4, p.424-431, Oct.1973.

MOFFA, J.P.; JENKINS, W.A. Status report on base-metal crown and bridge alloys. **Journal of the American Dental Association**, Chicago, v.89, n.3, p.652-655, Sept.1974.

MOFFA, J. P. **Physical and mechanical properties of gold and base metal alloys. Alternatives to gold alloys in dentistry.** Bethesda: National Institutes of Health, 1977. p.81-93 (DHEW Publication (NIH), 77 –1227)

MONDELLI, J. **Ligas alternativas para restaurações fundidas.** São Paulo: Panamericana, 1995. 353p.

MOON, P.C.; MADJESKI, P.J. The burnishability of dental casting alloys. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.36, n.4, p. 404-408, Oct.1976.

MORRIS, H.F.; ASGAR, K. Physical properties and microstructure of four new commercial partial denture alloys. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.33, n.1, p.36-46, 1975.

MORRIS, H.F. Veterans Administration Cooperative Studies Project N° 147/242. Part VII: The mechanical properties of metal ceramic alloys as cast and after simulated porcelain firing. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.61, n.2, p.160-169, Feb.1989a.

MORRIS, H.F. Veterans Administration Cooperative Studies Project N° 147. Part IX: A comparison of the mechanical properties of several alternative metal ceramic alloys cast in clinical and research laboratories. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.62, n.2, p.146-153, Oct.1989b.

MORRIS, H.F. Properties of cobalt-chromium metal ceramic alloys after heat treatment. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.63, n.4, p.426-433, Apr.1990.

O' BRIEN, W.J.; KRING, J.E.; RYGE, G. Heat treatment of alloys to be used for the fused porcelain technique. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.14, n.5, p.955-960, Sept./Oct.1964.

OGURA, K.; OHAMA, T. Pit formation in the cathodic polarization of passive iron IV. Repair mechanism by molybdate, chromate and tungstate. **Corrosion**, Houston, v.40, n.2, p. 47-51, 1984.

PAN, J. et al. Electrochemical studies of the influence of beryllium on the corrosion resistance of Ni-25Cr-10Mo cast alloys for dental applications. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.142, n.5, p.1454-1458, May.1995.

PHILLIPS, R.W. **Skinner's Science of dental materials**. 9. ed. Philadelphia: W.B. Saunders, 1991.

PHILLIPS, R.W. **Materiais dentários de Skinner**. Tradução de D.F. Vieira. 9. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1993. 334 p.

PIEKARSKI, B. Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels. **Materials Characterization**, New York, v.47, n.3-4, p.181-186, Sept./Oct.2001.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2. ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

PRESSWOOD, R.G. et al. A base metal alloy for ceramo-metal restorations. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.44, n.6, p.624-629, Dec.1980.

RAPER, A.R.; RHODES, E.C. A method of improving the properties of dental casting alloys. **British Dental Journal**, London, v.61, p.204-211, 1936.

ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. Tokyo. McGraw-Hill: series in materials science engineering, 1974.

SEGHI, R.R.; ROSENSTIEL, S.F.; BAUER, P. Abrasion of human enamel by different dental ceramics in vitro. **Journal of Dental Research**, Chicago, v.70, n.3, p.221-225, Mar.1991.

SILVA, G. C. **Comportamento eletroquímico do cromo em soluções contendo íons cloreto**, 2000. 196f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. 171f. Tese (Doutorado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

STRANDMAN, E. Influence of different types of acetylene-oxygen flames on the carbon content of a dental Co-Cr alloy. **Odontologisk Revy**, Sweden, v.27, n.3, p.223-238, 1976.

SULONG, M.Z.A.M.; AZIZ, R.A. Wear of materials used in dentistry: A review of literature. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.63, n.3, p.342-349, Mar.1990.

TAGGART, W. H. A new and accurate method of making gold inlays. **Dental Cosmos**, Philadelphia, v.49, n.11, p.1117-1121, Nov.1907.

TAJIMA, K. et al. Oxygen and nitrogen uptake in dental Ni-Cr alloy castings by several melting methods. **Dental Materials Journal**, Tokyo, v.3, n.2, p.262-71, Sept.1984.

VAZ, L. G. **Elaboração e desenvolvimento de ligas metálicas alternativas para aplicação odontológica. Estudo de propriedades mecânicas e resistência à corrosão**, 1998. 121f. Tese (Doutorado em Química – Físico-Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

VIEIRA, D. F. **Propriedade dos materiais odontológicos (noções fundamentais)**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p.33-98, 1965.

VIEIRA, D. F. **Metais e ligas metálicas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1967. 202p.

ZINELIS, S. Effect of pressure of helium, argon, krypton, and xenon on the porosity, microstructure, and mechanical properties of commercially pure titanium castings. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.84, n.5, p.575-582, Nov.2000.

WEISS, P.A. New design parameters: utilizing the properties of nickel-chromium superalloys. **Dental Clinics of North America**, Philadelphia, v.21, n.4, p.769-785, Oct.1977.

WILLIAMS, D.F. (Ed.). **Definitions in Biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 1987. (Progress in biomedical engineering; 4).