

NILO ANTONIO DE SOUZA SAMPAIO

**ESTUDO DA CORROSÃO DAS LIGAS Ni-Cr-Mo PARA PRÓTESES
DENTÁRIAS FIXAS EM SOLUÇÃO AQUOSA DE NaF 0,05%,
NaCl 0,05% E EM COLUTÓRIOS COMERCIAIS**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Co-Orientador: Prof^ª Dr^a Heloisa A. Acciari

Guaratinguetá
2011

DADOS CURRICULARES

NILO ANTONIO DE SOUZA SAMPAIO

NASCIMENTO	26.10.1968 – Resende-RJ
FILIAÇÃO	Emmanuel Pedro W. Sampaio Irma S de Souza Sampaio
1990/1994	Graduação em Engenharia Industrial Química EEL/USP (Extinta FAENQUIL)
2003/2005	Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade de Taubaté – Taubaté-SP
2006/2011	Doutorado em Engenharia Mecânica UNESP – Guaratinguetá – SP

Dedico este Trabalho

Gostaria de dedicar este trabalho ao meu pai Emmanuel Pedro W. Sampaio falecido em Fevereiro de 2007 e que sempre me incentivou a continuar os estudos e buscar sempre uma posição melhor e do qual guardo um carinho e uma saudade indescritíveis, e também a minha querida irmã Patrícia Sampaio que é minha grande amiga e que sempre me apoiou nos momentos bons e difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças diante de tantas adversidades ter conseguido chegar a conclusão desta Pós Graduação ao nível de Doutorado.

Ao meu pai Emmanuel Sampaio (*in memorian*) que sempre me incentivou a seguir em frente nos estudos e não desistir nunca.

Ao Prof. Dr. Eduardo Codaro pela transparência, incentivo, empenho e seus conhecimentos transmitidos nos resultados e na discussão oferecida ao trabalho.

A Profª Drª Heloisa A. Acciari pelo carinho e disponibilidade que demonstrou em todos os momentos e pelas sugestões criativas para a finalização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Hamilton de Felipe pelos conhecimentos transmitidos e pelo apoio a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato pelo apoio constante e ajuda imprescindível na realização deste trabalho.

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

A Dra. Conceição Aparecida Matsumoto Dutra pela ajuda constante e bondade com que me acolheu como colega de pesquisa nesta instituição.

Ao José Benedito Galhardo pela usinagem dos corpos-de-prova.

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.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, UNESP Campus de Guaratinguetá Wilson Roberto Monteiro e Célio José de Souza, pelo apoio na execução dos trabalhos experimentais.

Ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pelo uso do Laimat I para a realização das análises de microscopia óptica.

Ao Prof. Dr. Hécio José Izário Filho do Laboratório Absorção Atômica - DEQUI – EEL/USP - Campus I pela análise de absorção atômica.

Às funcionárias da seção de pós-graduação, Juliana Casella, Maria Cristina Silva de Oliva, Sidney Eustáquio Ramos Rabelo 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.

SAMPAIO, N. A. S. **Estudo da corrosão das ligas Ni-Cr-Mo, para próteses dentárias fixas em solução aquosa de NaF 0,05%, NaCl 0,05% e em colutórios comerciais.** 2011. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2011.

RESUMO

As ligas Ni-Cr-Mo têm sido usadas como próteses dentárias por possuírem boa resistência mecânica, elevada resistência à corrosão e também por serem economicamente viáveis. A proteção contra a corrosão destas ligas em soluções salinas típicas de meios fisiológicos é devida ao fenômeno de passivação com a formação de uma camada superficial de óxidos, principalmente óxidos de cromo. Este filme protetor submetido a esforços mecânicos num ambiente corrosivo pode se romper parcialmente liberando íons que apresentam efeitos deletérios no corpo humano. Íons fluoreto existentes em produtos de higiene modificam o ambiente bucal e sua presença pode possibilitar o início de um processo corrosivo localizado. O objetivo deste trabalho foi estudar a resistência à corrosão de três ligas de Ni-Cr-Mo, de diferentes composições: SC (73% Ni; 14%Cr; 8,5%Mo; 1,8% Be; 1,8%Al), SB (61%Ni; 25%Cr; 10,5%Mo; 1,5%Si) e W (65%Ni; 22,5%Cr; 9,5%Mo; 1,0% Nb; 1,0% Si; 0,5%Fe) em meios contendo fluoretos que simulam as soluções de enxágue bucal. O estudo foi realizado em solução de NaF 0,05 %, NaCl 0,05 % e colutórios comerciais em pH 6,0 a 37°C, utilizando análise metalográfica, técnica de imersão e ensaios eletroquímicos, . A liga SC, com o maior teor de níquel e o menor teor de cromo não se passiva nos meios estudados apresentando um aumento contínuo na densidade de corrente em função do aumento do potencial, enquanto que as outras ligas apresentam intervalo de passivação de 600 mV e densidade de corrente passiva 10^{-6} A / cm². De um modo geral, considerando os ensaios de corrosão por imersão e eletroquímicos, conclui-se que o pior desempenho foi atribuído à liga SC, enquanto que, W e SB apresentaram os melhores desempenhos e comportamentos bastante similares.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas Ni-Cr-Mo, Próteses dentárias, Corrosão, Colutórios.

SAMPAIO, N. A. S. **Study of corrosion of Ni-Cr-Mo, for fixed prostheses in aqueous solution of 0.05% NaF, NaCl 0.05% and mouthwash commercial.** 2011. 130f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2011.

ABSTRACT

Ni-Cr-Mo alloys have been used as dental prostheses due their properties such as good mechanical strength, high corrosion resistance and also because they are economically viable. These alloys corrosion protection in salt solutions which are typical of physiological media, is due to the phenomenon called passivation with an oxide superficial layer formation, particularly chromium oxides. This protective film, subjected to mechanical stress in a corrosive environment, can be broken partially releasing ions that have deleterious effects in a human body. Fluoride ions, existent in hygiene products, change the oral environment and their presence may enable the beginning of a localized corrosion process. The objectics this work is to evaluate the corrosion resistance of three Ni-Cr-Mo alloys, of different compositions: SC (73% Ni, 14% Cr, 8.5% Mo, 1.8% Be, 1.8% Al) SB (61% Ni, 25% Cr, 10.5% Mo, 1.5% Si) and W (65% Ni, 22.5% Cr, 9.5% Mo, 1.0% Nb, 1.0% Si, 0.5% Fe) in media containing fluoride which simulate oral rinse solutions. This study has been in solution of 0.05% NaF, NaCl 0.05% and commercial mouthwashes on pH 6.0 at 37 ° C using metallography analyses, immersion techniques, and electrochemical tests, impedance tests and analysis. SC, with the highest nickel and the lowest chromium content, does not passivate in the studied means showing a continuous increase in current density due to increasing potential, while the other alloys exhibit passivation range of 600 mV and passive current density 10^{-6} A / cm². In general, considering the immersion and electrochemical corrosion tests, it is concluded that the worst performance has been attributed to the alloy SC, while W and SB have shown the best performance and very similar behaviors.

KEYWORDS: Ni base alloys. Dental prostheses. Corrosion, Mouthwash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens de todos os tipos de Próteses Fixas: (A) Implante, (B) Coroas, (C) Pontes	21
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio para a liga binária Ni-Cr	26
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio para a liga binária Cr-Mo	27
Figura 4 – Diagrama de equilíbrio para a liga binária Mo-Ni	28
Figura 5 – Ensaio de imersão das ligas Ni-Cr-Mo em solução de NaF 0,05% (m/m)	52
Figura 6 – Célula empregada nos ensaios eletroquímicos	55
Figura 7 – Esquema típico de uma medida de potencial em circuito aberto: ER – eletrodo de referência, ET – eletrodo de trabalho	58
Figura 8 - Perturbação em um experimento de voltametria cíclica	59
Figura 9 – Voltamograma típico para um par redox reversível $O + Ne^- \leftrightarrow R$	60
Figura10 – Forma de onda AC para o potencial aplicado e a corrente resultante	62
Figura 11 – Circuito equivalente para uma célula eletroquímica	64
Figura 12 – Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples	64
Figura 13 – Diagrama de Bode para sistema eletroquímico simples	65
Figura 14 – Fonte de corrente contínua utilizada no ataque eletrolítico	67
Figura 15 – Microscópio óptico utilizado para captura e análise de imagens	68
Figura 16 – Processo de solidificação da dendrita	71

Figura 17 – Micrografia Eletrônica da liga W, após ataque eletrolítico por solução de HCl 20 % com uma ampliação de 2000x	72
Figura 18 – Imagens da liga W indicando as regiões em que foram realizadas as análises de EDS.	72
Figura 19 – Micrografia Eletrônica liga SB, após ataque eletrolítico por solução de HCl 20 % com uma ampliação de 2000x.	73
Figura 20 – Imagens da liga SB indicando as regiões em que foram realizadas as análises de EDS.	73
Figura 21 – Micrografia Eletrônica da liga SC, após ataque eletrolítico por solução de HCl 20 % com uma ampliação de 2000x.	74
Figura 22 – Imagens da liga SC indicando as regiões em que foram realizadas as análises de EDS.	74
Figura 23 – Ilustração esquemática de uma seção transversal de uma área interdendrítica para as ligas Ni-Cr-Mo	76
Figura 24 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em NaF 0,05 %	80
Figura 25 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em NaCl 0,05 %	80
Figura 26 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em meio CP	81

Figura 27 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em meio NS	82
Figura 28 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em meio L.	83
Figura 29 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em meio C.	83
Figura 30 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga W em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios comerciais	85
Figura 31 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga SB em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios comerciais	86
Figura 32 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga SC em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios comerciais	86
Figura 33 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga W em NaCl e NaF 0,05%	87
Figura 34 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga SB em NaCl e NaF 0,05%	88
Figura 35 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga SC em NaCl e NaF 0,05%	88
Figura 36 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em NaF 0,05 %	90
Figura 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em NaCl 0,05 %	91
Figura 38 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em meio CP	92

Figura 39 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em meio NS	92
Figura 40 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em meio L	93
Figura 41 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em meio C	94
Figura 42 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga W em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios	95
Figura 43 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga SB em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios	96
Figura 44 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga SC em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios	97
Figura 45 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga W em NaCl e NaF 0,05%	98
Figura 46 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga SB em NaCl e NaF 0,05%	98
Figura 47 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga SC em NaCl e NaF 0,05%	99
Figura 48 – Superfície da liga SC antes do ataque	100
Figura 49 - Superfície da liga SC depois do ataque	101
Figura 50 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10\text{mV/s}$, Em NaF 0,05%	102
Figura 51 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10\text{mV/s}$, em meio CP	103
Figura 52 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10\text{mV/s}$, em meio NS	104
Figura 53 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10\text{mV/s}$ em meio L	105

Figura 54 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10\text{mV/s}$ em meio C	106
Figura 55 – Voltamogramas cíclicos da liga W, com $v = 10\text{ mV/s}$, em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios	107
Figura 56 – Voltamogramas cíclicos da liga SB, com $v = 10\text{ mV/s}$, em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios	107
Figura 57 – Voltamogramas cíclicos da liga SC, com $v = 10\text{ mV/s}$, em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios	108
Figura 58 – Gráficos de Impedância obtidos para as diferentes ligas em estudo em meio NaF: (A) Formato do plano complexo, (B) Variação do ângulo de fase com a frequência, (C) Variação do módulo da impedância com a frequência	110
Figura 59 – Gráficos de Impedância obtidos para as diferentes ligas em estudo em meio NaCl: (A) Formato do plano complexo, (B) Variação do ângulo de fase com a frequência, (C) Variação do módulo da impedância com a frequência	112
Figura 60 – Gráficos de Impedância obtidos para as diferentes ligas em estudo em meio CP: (A) Formato do plano complexo, (B) Variação do ângulo de fase com a frequência, (C) Variação do módulo da impedância com a frequência.	114
Figura 61 – Gráficos de Impedância obtidos para as diferentes ligas em estudo em meio C: (A) Formato do plano complexo, (B) Variação do ângulo de fase com a frequência (C) Variação do módulo da impedância com a frequência	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de Ligas Metálicas (ANUSAVICE, 1998).....	22
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 química das ligas metálicas (% m/m).....	50
Tabela 5 – Propriedades mecânicas das ligas metálicas.....	50
Tabela 6 – Características e composição dos colutórios indicadas na embalagem	56
Tabela 7 – Resultados da análise quantitativa por absorção atômica e dos cálculos de perda de massa para as três ligas.	79
Tabela 8 – Potencial de aparente estabilização (V/ECS) para as ligas W, SB e SC	84
Tabela 9 – Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

FAENQUIL - Faculdade de Engenharia Química de Lorena

FEG - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

MO - Microscopia óptica

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

j_{pass} - Densidade de corrente de passivação

j_{corr} - Densidade de corrente de corrosão

j_{min} - Densidade de corrente mínima

j_{crit} - Densidade de corrente crítica

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

E_{corr} - Potencial de corrosão

E_{ruptura} - Potencial de ruptura

c.p. – Comercialmente puro

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Objetivo do trabalho.....	19
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.2.1 Ligas Nobres	20
2.2.2 Ligas de metais base.....	20
2.2.3 Biocompatibilidade, corrosão e o impacto da liberação de íons no organismo.....	32
2.2.4 Estudos da estrutura e corrosão das ligas Ni-Cr-Mo.....	36
2.2.5 Resistência à Corrosão das Ligas Ni-Cr em colutórios comerciais.....	45
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1 Composição das ligas estudadas.....	50
3.2 Ensaios de Corrosão.....	51
3.2.1 Ensaios não eletroquímicos.....	51
3.2.1.1 Ensaios de imersão.....	51
3.2.1.2 Espectroscopia de absorção atômica.....	53
3.2.2 Ensaios eletroquímicos	53
3.2.2.1 Eletrodos de trabalho.....	54
3.2.2.2 Eletrodo de referência e eletrodo auxiliar.....	54
3.2.2.3 Célula Eletroquímica.....	55
3.2.2.4 Soluções e Colutórios.....	56
3.2.2.5 Técnicas Eletroquímicas.....	57
3.2.2.5.1 Potencial em circuito aberto com o tempo (E_{ca}).....	57
3.2.2.5.2 Curvas de polarização potenciodinâmica (CP)	58
3.2.2.5.3 Voltametria cíclica (VC).....	59
3.2.2.5.4 Ensaio de polarização com o objetivo de caracterizar a superfície da SC após o ataque corrosivo:	61
3.2.2.5.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	61
3.3 Análise Metalográfica.....	66
3.3.1 Preparação dos corpos de prova e revelação da microestrutura.....	66
3.3.2 Microscopia óptica (MO).....	67

3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
3.3.4	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....	69
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		70
4.1	Caracterização Microestrutural.....	70
4.1.1	Microscopia eletrônica (MEV).....	70
4.2	Ensaio de Corrosão.....	77
4.2.1	Ensaio de imersão.....	77
4.2.2	Ensaio eletroquímico.....	79
4.2.2.1	Medidas de potencial em circuito aberto.....	79
4.2.2.2	Curvas de polarização potenciodinâmica.....	89
4.2.2.3	Ensaio de polarização com o objetivo de realizar um ataque na liga SC	100
4.2.2.4	Voltametria Cíclica.....	102
4.2.2.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	109
4.2.2.5.1	Efeito da Concentração de íons fluoreto e dos íons cloreto no comportamento eletroquímico	109
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES.....		118
Referências.....		120

Biomaterial pode ser definido como qualquer material sintético que substitui ou restaura a função de tecidos do corpo e que mantém contato contínuo ou intermitente com os fluídos orgânicos. Considerando que haverá contato com os fluídos corporais, é essencial que o material apresente biocompatibilidade, não produza resposta imunológica adversa, não induza efeito sistêmico, não seja tóxico, carcinogênico, antigênico ou mutagênico. Porém, a utilização de biomateriais pode causar efeitos adversos no corpo humano, devido à liberação de metais citotóxicos. Todo biomaterial metálico implantado possui alguma interação com os tecidos em contato, havendo liberação de íons por dissolução, desgaste ou corrosão. A corrosão intra-bucal é considerada um processo complexo, que depende da composição e estado termomecânico da liga, em combinação com a fabricação, acabamento de superfície, aspectos mecânicos em função, do meio e o estado sistêmico do hospedeiro (MORAIS; GUIMARÃES ; ELIAS, 2007).

Indícios de elementos metálicos no organismo humano são muitas vezes originados de biomateriais implantados no corpo. Os íons metálicos podem ser liberados de biomateriais metálicos, como próteses ortopédicas, placas, parafusos, implantes, etc. Esta biodegradação de metais pode causar vários fenômenos como o transporte, a metabolização, o acúmulo deste material nos órgãos, além disso, causar alergia e carcinomas. Uma grande quantidade de íons metálicos liberada pode ser prejudicial à saúde do indivíduo. A liberação de íons metálicos de biomateriais deve ser entendida para uma melhor discussão a respeito da segurança e da biocompatibilidade destes materiais (HANAWA, 2004).

A resistência e a biocompatibilidade de algumas ligas em meios orais são de fundamental importância devido à possibilidade da formação de produtos alérgicos, tóxicos ou mesmo produtos de corrosão carcinogênicos (EFTEKHARI, 2003).

A interação destes materiais com os fluídos do corpo humano e outros, podem favorecer as degradações de seus constituintes. É fato comprovado que as doenças que acometem a cavidade bucal são de origem infecciosa e o uso de produtos para higiene

bucal contendo alta concentração em fluoreto e diferentes valores de pH têm aumentado muito nos últimos anos (TORRES et al., 2000). Todavia, alguns profissionais relutam em empregar os agentes antimicrobianos para seus pacientes, às vezes, por desconhecimento dos efeitos que os mesmos podem ocasionar ou por apresentarem resolução clínica mais eficaz para o caso.

Sendo o desenvolvimento da cárie dentária decorrente do acúmulo de bactérias sobre os dentes e da ingestão frequente de açúcar, uma das medidas primárias para o seu controle seria a remoção periódica da placa dental bacteriana. Entretanto, a medida de maior impacto tem sido atribuída ao uso abrangente de flúor, sob várias formas de utilização.

A saliva, por apresentar cálcio e fosfato, os principais minerais componentes da estrutura cristalina dos dentes, protege naturalmente tanto o esmalte como a dentina. Por outro lado, essa propriedade biológica da saliva é dependente do pH. Assim, variações de pH determinarão o limite da capacidade de proteção da saliva e considerando-se que nos dias atuais as pessoas estão expostas ao flúor, seja pela ingestão de água ou pelo uso de dentifrícios fluoretados, a presença constante de flúor na saliva muda suas propriedades físico-químicas com relação ao pH crítico de dissolução (CURY, 2002).

Os colutórios possuem ação química sobre os dentes auxiliando a higiene no restabelecimento ou manutenção da saúde bucal, pois são soluções anti-sépticas de grande valia como complementação da higiene bucal mecânica. Entretanto, as influências de suas composições e do pH no comportamento da resistência à corrosão das ligas dentárias precisam ser investigadas em meios mais próximos do real (CURY, 2002).

Fluoreto de Sódio e outros fluoretos são frequentemente utilizados como agentes profiláticos em tratamentos dentários para prevenir formação de placas dentárias e o desenvolvimento de cáries. O flúor está presente em todos os cremes dentários de uso geral que estão no mercado. Apesar de ser benéfico, ele deve ser usado ou ingerido na dosagem correta, para que a prevenção não resulte em efeitos nocivos à saúde. Os cremes, géis e os enxaguatórios bucais (colutórios) não são as únicas fontes de flúor existentes as quais a população tem acesso. Os governos estaduais e federais, por meio de programas

de prevenção da cárie dentária, utilizam métodos para fazer chegar o flúor a toda a população, inclusive a mais carente, com o objetivo de reduzir a incidência de cárie, como por exemplo:

- adição de flúor à água de abastecimento público (água fluoretada);
- adição de flúor ao leite (geralmente em programas alimentares em escolas públicas) sob a forma de comprimidos ou gotas;
- distribuição gratuita de escovas e cremes dentários.

Nesse contexto, é necessário aprofundar o conhecimento sobre a reatividade de ligas Ni-Cr-Mo em meios aquosos ácidos contendo fluoretos que simulem cremes, géis e colutórios.

1.1 OBJETIVO DO TRABALHO

Estudar o processo de corrosão eletroquímica de ligas comerciais de Ni-Cr-Mo utilizadas na área odontológica, para fabricação de próteses dentárias, nos meios NaF 0,05 %, NaCl 0,05 % e colutórios comerciais, com e sem flúor.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As ligas odontológicas podem ser classificadas em ligas nobres, constituídas basicamente de ouro e paládio, ou ligas de metal base, constituídas principalmente de níquel e cobalto. Nas ligas nobres, o ouro é sempre o componente em maior percentual com pequenas quantidades de prata, cobre, platina, paládio e zinco (MONDELLI, 1995). Ligas de metal base contendo níquel são encontradas com ampla aplicação na odontologia com porcentagem variando de 60 a 80%.

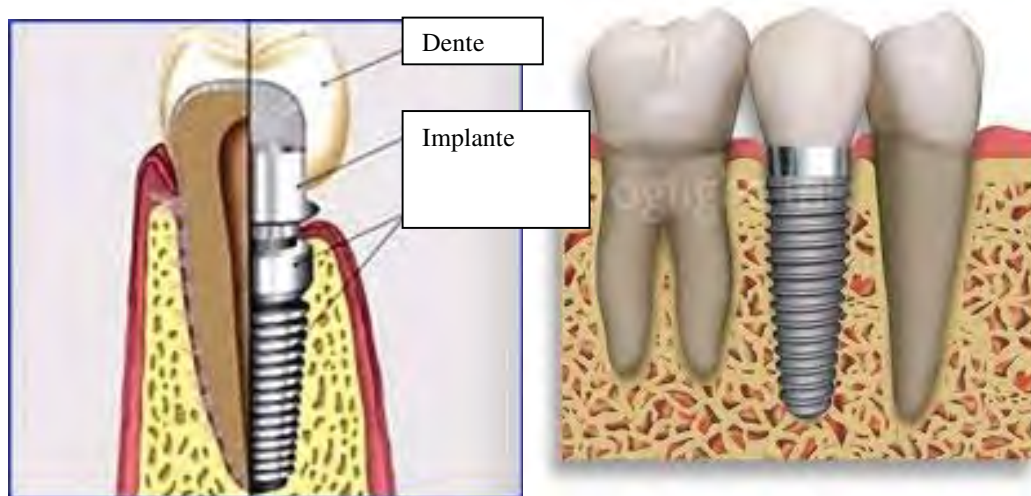
2.2.1 Ligas Nobres

Por definição, esta classe de ligas odontológicas deve conter 40 % do peso em ouro e 60 % em peso de outros metais nobres. A maior desvantagem encontra-se no custo de produção dessas restaurações, tornando-as inacessíveis a boa parcela da população. São geralmente monofásicas e de fácil manuseio, exceto as ligas de Au-Pt-Zn (WATAHA;NELSON;LOCKWOOD, 2001). Possuem baixos módulos de elasticidade – entre 65 e 105 GPa. A dureza Vickers encontra-se com valores entre 165 e 280 kg/mm² (WATAHA, 2002). São subdivididas em três tipos: ouro-platina (Au-Pt), ouro-paládio (Au-Pd) e ouro-cobre-prata-paládio (Au-Cu-Ag-Pd).

A segurança biológica das ligas de ouro não impede a consideração do alto custo com materiais e com os equipamentos específicos para o manuseio desta liga, não havendo dúvidas de que as ligas áuricas sejam as mais biocompatíveis (BEZZON, et al 2001).

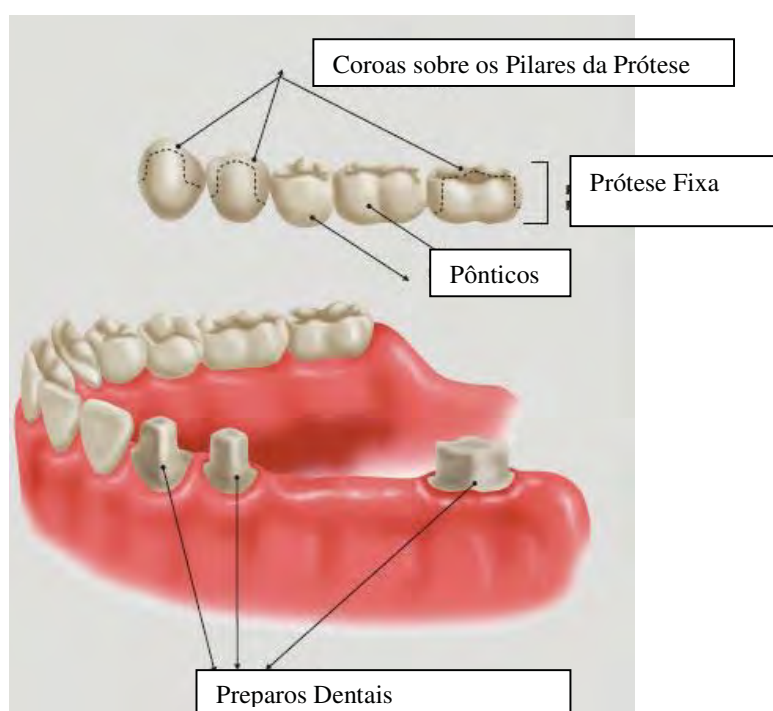
2.2.2 Ligas de metais base

As ligas de metais base empregadas na fabricação de próteses fixas, como ilustrado na Figura 1, surgiram no mercado odontológico na década de 30, devido aos fatores sócio-econômicos que abalaram a economia mundial, iniciando-se assim o desenvolvimento dessas ligas alternativas e são empregadas na fabricação de coroas metal-cerâmicas (DHAMAR;RATHNASAMY;SWAMINATHAN, 1993).



(A)

(B)



(C)

Figura-1: (A) Secção transversal de um dente: Implante, (B) Implante Completo, (C) Coroas e Pontes

Desde a década de 30 essas ligas têm se tornado cada vez mais populares nas aplicações odontológicas competindo em propriedades mecânicas com as ligas de ouro convencionais. As ligas à base de Ni e Cr apresentam uma composição de Ni em torno 60 % a 80 % , de Cr entre 12 a 25 % , além dos demais componentes Fe, Al, Mo, Si, Be, Mn, C, Co, Sn e Ti em concentrações de 0,1 a 14 % m/m.

Propriedades mecânicas como dureza, ductibilidade e resistência à tração se tornaram preocupações importantes na confecção de novas ligas (VAN NOORT, 1994), além da resistência à corrosão e a biocompatibilidade (WATAHA, 2002). Tais fatores incentivaram os pesquisadores a buscar ligas odontológicas alternativas que possuísem propriedades mecânicas iguais ou melhores que as ligas de ouro convencionais (ALEXANDRE, 2000). Na Tabela 1 estão comparadas algumas das propriedades de diferentes ligas metálicas utilizadas na odontologia.

Tabela 1 – Propriedades das Ligas Metálicas (ANUSAVICE, 1998)

Propriedades	Ligas Nobres	Co-Cr	Ni-Cr	Ti c.p.
Biocompatibilidade	Excelente	Excelente	Regular	Excelente
Densidade (g/cm ³)	14	7,5	7,5	4,5
Módulo de Elasticidade (GPa)	90	145-220	210	103
Sensibilidade Térmica	Mínima	Alta	Alta	Extremamente Alta
União à Porcelana	Excelente	Regular	Boa	Regular
Custo do Metal relativo	Alta	Baixo	Baixo	Baixo

Outras formulações de ligas alternativas foram introduzidas na odontologia. Porém, as ligas de Ni-Cr ganharam destaque devido ao seu baixo custo, versatilidade e vasta aplicação, como em restaurações metalocerâmicas, pinos-radiculares, coroas e

próteses parciais removíveis e ainda as próteses fixas. Estas ligas precisam ter boa biocompatibilidade, facilidade de fusão, fundição, soldagem, polimento, pouca contração de solidificação, mínima reatividade com o material de revestimento, boa resistência ao desgaste, excelente resistência ao manchamento e à corrosão (ANUSAVICE, 1998).

A resistência ao manchamento e a corrosão das ligas de Ni é de grande interesse devido ao potencial alergênico do níquel e seus compostos (HUGET;VERMILYEA,1982;KEDICE et al.,1998). Processos corrosivos podem conduzir à liberação de íons metálicos no meio fisiológico que entram em contato com células e tecidos. Estas ligas são resistentes à corrosão devido ao fenômeno de passivação, com a formação de óxidos estáveis na superfície, como o Cr_2O_3 (ROACH et al.,2000;WINKLER;MORRIS;MONTEIRO,1984;OKAZAKI;TATEISHI,1997). Óxidos de Ni, Cr, Mo, Nb e de outros elementos podem ser formados na superfície, sob ação do oxigênio atmosférico após o polimento. Por outro lado, a composição e a espessura da camada de óxidos podem ser afetadas após sucessivas refundições, gerando imperfeições que poderão conduzir ao fenômeno da corrosão localizada, principalmente em meios salinos (ELBERT;RYGE,1965;HARCOUT;COTTERILL,1965).

Segundo Mondelli (1995) dois grupos de ligas de metal base são oferecidos comercialmente para serem utilizados em restaurações metalocerâmicas: uma a base de níquel, como apresentado na Tabela 2, e outra a base de cobalto, como apresentado na Tabela 3, sendo o cromo o segundo metal predominante. Em particular, a composição básica das ligas comerciais Ni-Cr existentes é de 60 % a 80 % de Níquel e 12 % a 25% 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	Metallody	70,0	19,1	4,20	0,25	0,68	0,65	0,10
Kromalit	Kenebel	62,5	20,4	6,25	1,60	2,50	0,15	0,005
Resistal	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

Devido a inúmeras variáveis que envolvem o material e o meio bucal, as ligas metálicas usadas como biomateriais são normalizadas pela ASTM G31– American Society for Testing and Materials, (1972).

As propriedades das ligas de níquel dependem fundamentalmente de sua composição, das fases presentes e do tratamento térmico ao qual são submetidas. A consulta dos diagramas de equilíbrio de fases também se torna importante no entendimento dessas propriedades (HANSEN, 1958). Neste sentido vários trabalhos foram realizados, levando-se em conta técnicas de caracterização dos materiais como por exemplo, estudos de difração de raios-X, microscopia eletrônica, análise por sonda de elétrons, análise térmica diferencial, análise química (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1992; BARAN, 1983).

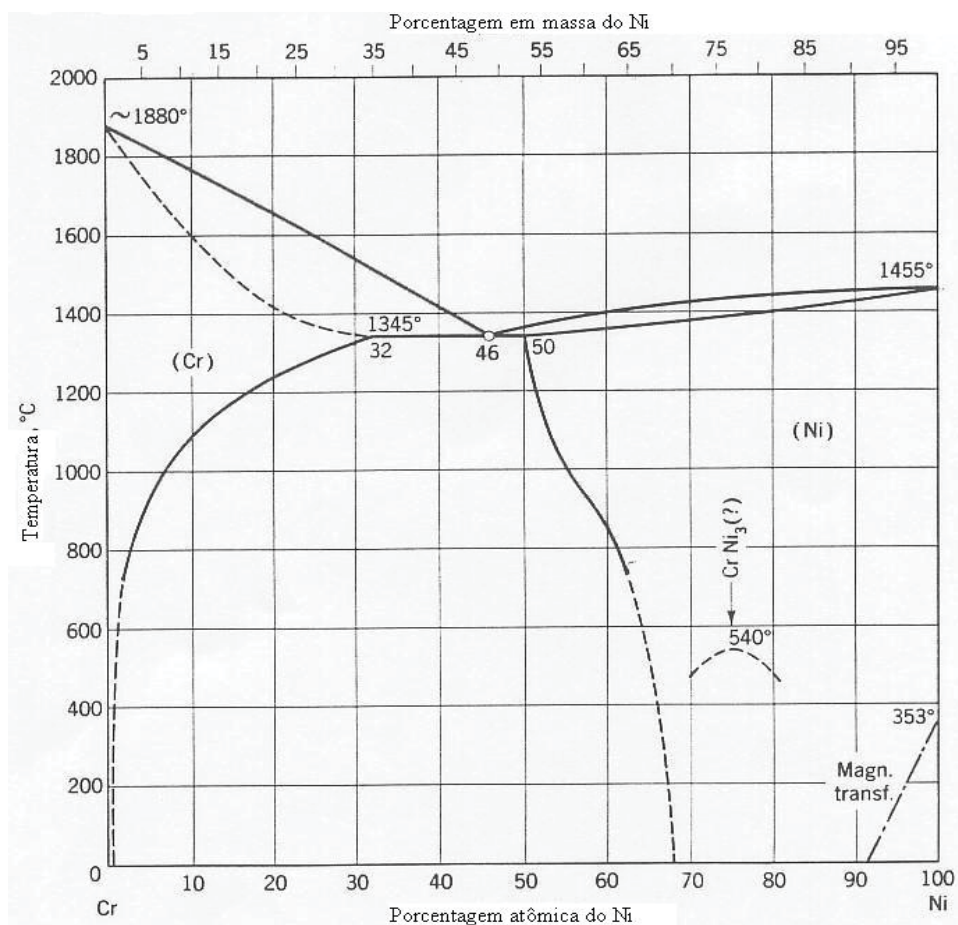
O estudo dos diagramas de constituição das ligas metálicas oferece ao pesquisador uma base de temperatura para tratamentos térmicos, possibilitando alterações das quantidades relativas dos constituintes da estrutura interna e decorrentes modificações das características e propriedades das ligas metálicas.

As Figuras 2 a 4 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.

A observação do diagrama de fases do sistema Ni-Cr revela uma grande solubilidade do cromo (Cr) em níquel (Ni) (HANSEN, 1958; NATAL, 2006). Com isso, não há precipitação de solução endurecedora e torna-se necessário adicionar elementos que confirmem resistência mecânica, fundibilidade, capacidade de união à porcelana e resistência à corrosão. O cromo (Cr) é responsável pela formação de uma película de óxidos firmemente aderida e resistente à corrosão. Os demais componentes comumente presentes são: ferro (Fe), alumínio (Al), molibdênio (Mo), silício (Si), berílio (Be), manganês (Mn), cobalto (Co), carbono (C), tungstênio (W), nióbio (Nb), boro (B), cobre (Cu), titânio (Ti), gálio (Ga), magnésio (Mg) e estanho (Sn), em concentrações em torno de 0,1 % a 14 % em peso (BARAN, 1983).

Uma análise do diagrama de fases binário da liga Ni-Cr mostra que para uma liga contendo em torno de 61% de níquel (porcentagem em massa), devendo o material possuir uma matriz de níquel-cromo (rica em níquel) com a presença da fase eutética, o que está de acordo com as microestruturas obtidas, muito embora a liga em análise não seja binária (SAMPAIO, 2009).

As ligas de Ni-Cr são austeníticas desde a solidificação até a temperatura ambiente, não apresentando transformações de fases (SÁ, 2006).



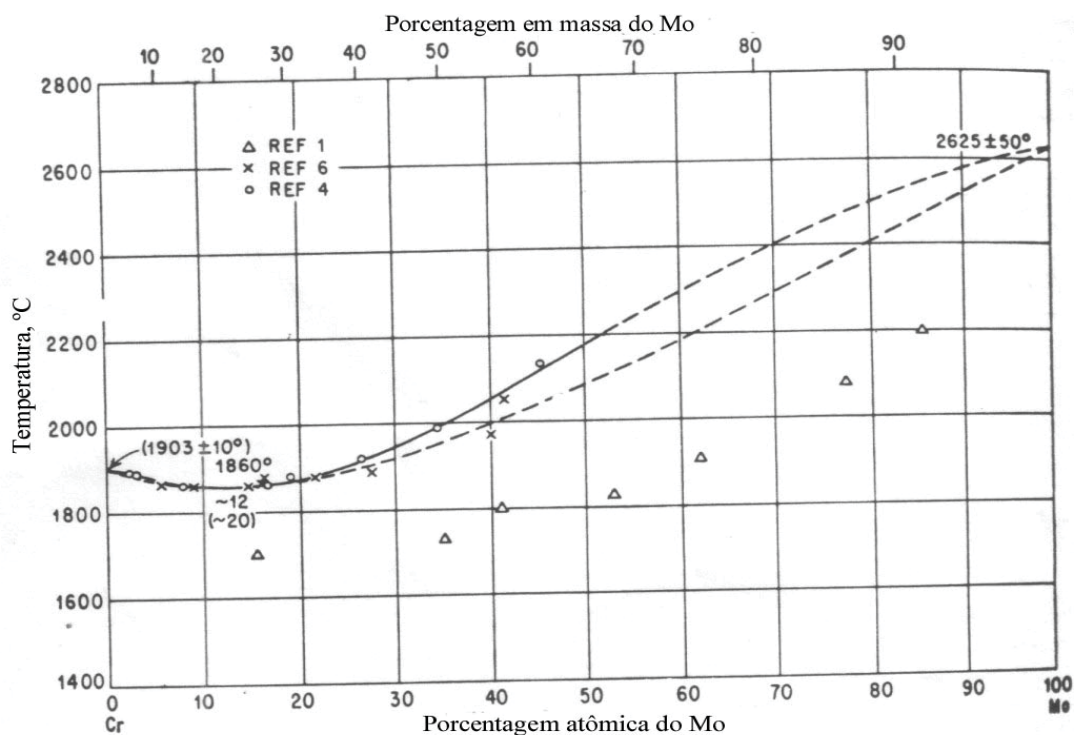


Figura 3 – Diagrama de equilíbrio para a liga binária Cr-Mo (BARAN, 1983)

O diagrama Cr-Mo da Figura 3 indica completa solubilidade do Cr em Mo no estado líquido e sólido e o diagrama Mo-Ni da Figura 4 indica solubilidade de Mo em Ni acima de 12% em massa.

presentes em pequenas quantidades como: alumínio, boro, carbono, cobalto, cobre, cério, gálio, ferro, manganês, silício, estanho e zircônio. Estes elementos são necessários para conferir a liga resistência mecânica, resistência à corrosão, fundibilidade, fluidez e capacidade de união com a porcelana.

O Ni é um elemento versátil e apresenta completa solubilidade com o cobre. O cromo e o ferro têm solubilidade parcial, o que possibilita a obtenção de inúmeras ligas. Vale ressaltar que os casos de dermatites de contato observados, que são associados a esta liga, ocorrem devido à presença do Ni (BEZZON, 1993). Este pode ser substituído pelo cobalto, já que são elementos intercambiáveis, o que implicará em aumento da dureza, resistência à tração, módulo de elasticidade, havendo em contrapartida a diminuição do alongamento e ductibilidade (PHILLIPS, 1978). O níquel oferece uma resistência à corrosão muito grande e é uma excelente base para o desenvolvimento de ligas para aplicações dentárias, apesar dos casos de dermatite. Observou-se que o índice de cromo nas ligas a base de níquel acima de 20% e o índice de molibdênio acima de 4% pode assegurar a resistência à corrosão adequada (JOHANSSON;LEMONS;HAO,1989;HUANG,2002).

O Cr é responsável pela resistência à corrosão e pela formação de uma película de óxido de natureza passiva (HUANG, 2003). São necessários no mínimo 12% em peso para a formação dessa película. Em estudos laboratoriais, concentrações de 16% a 27% tendem a formar uma camada mais uniforme de óxido de Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ com maior resistência à corrosão (BARAN, 1983). A camada de óxido de cromo associa-se com o alumínio proveniente do agente de ligação entre o substrato de metal e a porcelana (ANUSAVICE, 1998).

O Mo quando adicionado e em conjunto com o cromo melhora a resistência à corrosão. Segundo Huang, (2002) apresenta-se em concentrações em torno de 8%. O aumento da resistência à corrosão por pites é devido à formação do composto de polimolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) que possui alta afinidade por íons de hidrogênio, ocorrendo reação do íon polimolibdato com hidrogênio e impedindo o pH de baixar. O Mo é um metal refratário que se oxida lentamente, mas o óxido produzido (MoO_3) é facilmente

volatilizado se a temperatura for superior a 700°C. Possibilita também a formação de carbetos que melhoram algumas propriedades mecânicas. (HUANG et al., 2005).

O Nb apresenta uma grande tendência à formação de óxidos com excelente resistência à corrosão. O óxido de nióbio é fortemente aderido ao substrato metálico o que contribui para uma melhor adesão à porcelana (BEZZON, et al 1998). O Nb ainda tem a possibilidade de formar um composto eutético com o níquel que poderia auxiliar na fluidez da liga.

O Be melhora a fluidez das ligas de Ni-Cr, devido à formação do eutético Ni-Be que se fundem antes das demais fases. Segundo Rollo, (1997), a temperatura de fusão pode diminuir em até 100 °C, aumentando a fluidez (OKUNO; TESK; PENN, 1989). Outra função associada ao Be é a melhora da adesão da porcelana, em função da formação de óxidos no interior e na superfície do eutético Ni-Be. Contudo Bezzon et al., (2001), não encontraram diferenças estatísticas na resistência de união à porcelana entre ligas de Ni-Cr com e sem a presença de Be. Há um aumento nos valores de resistência à tração, bem como limite de escoamento e módulo de elasticidade em função do aumento das concentrações de Be (GEIS-GERSTORFER; PÄSSLER, 1993). Uma condição de elemento tóxico é atribuída ao Be em situações não controladas (ANUSAVICE, 1998). Segundo Eftekhari (2003), o aumento da quantidade de Be na composição da liga aumenta significativamente a corrosão. Ligas contendo Be podem não formar óxidos superficiais que providenciem a melhor resistência à corrosão (ROACH et al., 2000). As mais baixas taxas de corrosão e os mais altos potenciais de ruptura das ligas refundidas que não contém berílio são atribuídas ao cromo, molibdênio e aos óxidos da superfície ricos em nióbio, comparadas com as ligas que contém berílio que exibem reduzidas taxas de óxido de cromo e molibdênio. Os óxidos de nióbio na superfície podem ser particularmente efetivos no aumento da resistência à corrosão por causa de sua baixa solubilidade em soluções fisiológicas. As taxas de corrosão das ligas refundidas que contém berílio são aproximadamente 10 a 100 vezes maiores que as ligas refundidas que não contém berílio e uma quantidade de berílio (acima de 0,6 %) nestas ligas promove a corrosão por frestas (POURBAIX M, 1984; GOFF;JOIRET;ABOURAZZOUK,1998).

As superfícies das ligas que contém berílio são heterogêneas com falhas nas camadas de óxido de cromo e molibdênio. Existe uma polêmica com relação ao papel do berílio na dureza da liga, alguns autores acham que o mesmo contribui para o endurecimento da liga e outros dizem o contrário, sabe-se, porém que o berílio é adicionado para se conseguir uma melhor moldagem da liga.

Segundo Helsen e Brene (1998) o berílio é adicionado em algumas ligas à base de Níquel em concentrações de 1% a 2% em massa para diminuir a temperatura de fusão, aumentar a fluidez e assim facilitar o processo de fundição, entretanto, há uma preocupação quanto ao potencial de toxicidade do Be contidos nessas ligas, portanto seu uso é controverso em virtude de seus efeitos biológicos. Sabe-se ainda que o Be contribui e muito para o processo corrosivo, pois a fase eutética do Ni-Be nessas ligas é responsável pelo desenvolvimento dessas falhas nos óxidos, esses dados sugerem que, no estado de refundição, as ligas que não contém berílio, com 13 % a 20 % de Cr, 9 % a 17 % Mo e acima de 5 % de nióbio podem formar camadas de óxidos superficiais capazes de providenciar uma melhor resistência à corrosão (BAUER, et al 2006).

O C é o elemento mais crítico, pois pequenas variações têm um efeito pronunciado na resistência mecânica, dureza e ductibilidade. A afinidade deste, por vários elementos que compõem a liga de Ni-Cr, facilita a formação de inúmeros carbeto metálicos. A precipitação destes carbeto é um fator de importância na resistência de uma liga, porém, se houver excesso uma indesejável friabilidade (que é a característica de uma substância que é facilmente desmontada, fraturada, desmanchada, dissolvida ou destruída) pode ocorrer. Os carbeto segundo Liu et al., (2003), são ainda responsáveis pela melhoria da resistência à deformação. 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 que degradam a liga.

O Si é adicionado à liga com a função de proteção, para que se evite que elementos importantes se oxidem durante o processo de fundição (ANUSAVICE, 1998). 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 acidentalmente à liga durante o processo de fundição porque o molde contém compostos de silício.

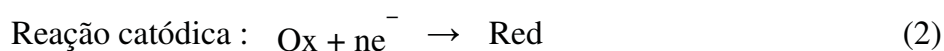
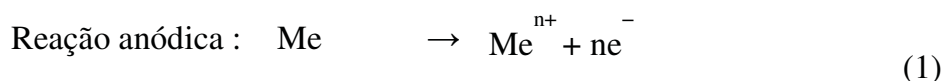
Torna-se, portanto, de fundamental importância entender o papel dos elementos químicos das ligas metálicas para que se tenham mínimas alterações durante os processos laboratoriais de fundição, para se entender também o comportamento das diferentes ligas utilizadas no mercado e, portanto, para se alcançar o sucesso das próteses fixas.

2.2.3 Biocompatibilidade, corrosão e o impacto da liberação de íons no organismo

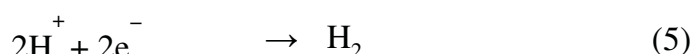
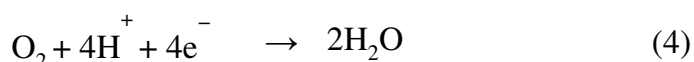
Os materiais implantados no corpo humano exigem primeiro a biocompatibilidade e segundo, que o material não sofra corrosão, desta forma não haverá degradação do implante, evitando consequentemente a liberação dos íons metálicos pelo ambiente corporal. Simulação em condições ambientais similares ao meio implantável pode ser realizada por experimentos químicos e eletroquímicos, fornecendo os parâmetros básicos das reações de corrosão, necessárias para a caracterização dos materiais de uso cirúrgico.

No ambiente bucal, outra forma possível de corrosão, é a corrosão galvânica, que ocorre quando se têm dois materiais metálicos diferentes imersos na saliva e estes se apresentam ligados eletricamente entre si de alguma forma.

A corrosão em meio aquoso é um processo eletroquímico. Para que ocorra corrosão do metal, uma reação de oxidação (geralmente uma dissolução do metal ou formação de óxido) e uma reação de redução (redução do íon hidrogênio em meio aquoso ou do oxigênio principalmente) devem ocorrer simultaneamente. Conforme as equações (1) e (2), esquematizadas numa forma genérica:



Assim, para tornar possível a corrosão eletroquímica de um determinado metal é necessária a presença de um meio oxidante, que possa ser reduzido de acordo com a equação (2). Os elétrons produzidos pela reação anódica têm que ser consumidos na mesma proporção pela reação catódica.



Separadamente na oxidação metálica a reação anódica pode também ser uma oxidação de compostos orgânicos existentes na saliva. A reação catódica representada pela equação (3) é normalmente a mais relevante na cavidade bucal. Entretanto, as equações (4) e (5) devem, algumas vezes, ser consideradas em pites e frestas onde o meio é ácido com valores de pH menores.

O metal sob corrosão é equivalente a uma célula de produção de energia de um pequeno circuito, onde a energia é dissipada durante o consumo do reagente catódico e a formação de produtos de corrosão. Uma vez que elétrons são liberados pela reação anódica e consumidos pela reação catódica, a corrosão pode ser expressa em termos de uma corrente eletroquímica. Assim, a corrente total formada pela reação catódica deve ser igual e de sinal oposto àquela consumida pela reação anódica. No caso de formação de uma pilha o material metálico menos nobre ou com um filme menos protetor, atuará como ânodo e ocorrerá uma reação de oxidação (corrosão); o metal mais nobre ou com um filme passivo, atuará como cátodo e sobre ele ocorrerá uma reação de redução de alguma espécie presente no meio. O filme passivo confere ao metal ou à liga metálica maior resistência à oxidação, podendo ser mais ou menos resistente em diferentes ligas e composições. O rompimento desse filme permite a corrosão do metal ou da liga (FERREIRA, 2005).

Quanto mais estável for um filme passivo em um meio considerado, melhor a resistência à corrosão dos implantes. A quantidade de metal liberado varia consideravelmente dependendo da natureza e força da ligação metal-óxido, estrutura, vacâncias, elementos intersticiais, grau de ordem, papel do elemento ligante, composição e espessura dos filmes óxidos (BROWNE; GREGSON., 1994).

A biodegradação é passível de ocorrer no meio bucal, onde há dissolução e destruição pela saliva, destruição físico-química, desgaste e erosão, causados por alimentação, mastigação, como também, pela atividade bacteriana, sendo a corrosão a principal causadora deste fenômeno (SYRJÄNEN et al., 1985; LYGRE, 2002; HOUSE et al., 2008).

Mjor e Christensen (1993) Apud Lygre (2002) ressaltam que não existe metal inerte e que todos os metais podem ser degradados pelo meio em que se encontram. Além disso, a variedade de fatores físico-químicos do meio em que a liga se encontra, tais como os produtos de corrosão, pode acelerar, retardar ou não influenciar a corrosão.

De acordo com Agaoglu et al. (2001) ao avaliar uma liga Ni-Cr em saliva e soro constatou um aumento significativo na concentração de íons Ni e Cr após dois anos, mas estes não alcançaram o nível de toxicidade. A concentração média de Cr na saliva foi de 1 a 61 ppb e de Ni de 1 a 55 ppb, e no soro a concentração deve estar em torno de 0,2 ppb.

O meio bucal é propício à formação de produtos de corrosão, pois a boca é úmida e está continuamente sujeita a oscilações de temperatura. Os alimentos e líquidos ingeridos têm ampla variação de pH, e ácidos são liberados durante sua decomposição. Os fragmentos alimentares ficam frequentemente aderidos a restaurações metálicas, aparelhos ortodônticos e implantes, estabelecendo então, uma condição localizada extremamente favorável a uma reação acelerada entre os produtos de corrosão e o metal ou liga (GEISGERSTORFER, 1994; LYGRE, 2002; ANUSAVICE, 2005).

A corrosão pode ser acentuada pela composição química das ligas ou pela microestrutura apresentada na superfície do material. A liberação de íons metálicos proveniente do processo corrosivo depende de várias características como a aspereza

superficial, grau de oxidação, o potencial da liga, a presença de inibidores, pontos de solda, fossas e fendas (FARIA, 2005).

Os produtos de corrosão, podem ter efeito acelerador ou retardador do processo ou mesmo não influenciar a deterioração superficial da estrutura metálica. O estresse e a presença de impurezas no metal podem aumentar a velocidade do ataque corrosivo com o tempo, causando severa desintegração da estrutura. Esta desintegração também pode ocorrer pela ação da umidade, da atmosfera e de soluções ácidas ou alcalinas (O'BRIEN, 1997). O manchamento é precursor da corrosão, e o filme formado pode acumular elementos ou compostos que poderão atacar a superfície metálica. Vários sulfetos tais como sulfeto de hidrogênio ou amônia, podem corroer a prata, o cobre, o mercúrio e outros metais presentes nas ligas odontológicas.

Os fatores mais importantes que afetam a escolha de ligas metálicas odontológicas são a aceitabilidade do corpo para estas ligas, chamada de biocompatibilidade, a adaptação aos tecidos vivos, as propriedades mecânicas, a fácil formalização e sua resistência à corrosão. Também, as ligas usadas devem resistir à umidade, a mudança de temperatura dentro da boca que altera de 0 a 70°C, e também, as mudanças de pH. Entretanto, muitas categorias de alimentos têm níveis de pH diferentes, em sua maioria são menores que 7, correspondendo a um meio de corrosão agressivo (AMEER; KRAMIS; AL-MOTLAQ, 2004).

Segundo Wataha (2000) a única propriedade segura capaz de garantir a segurança biológica de uma liga para implante é a sua resistência à corrosão. Toxidade sistêmica e local, alergias e carcinogenicidade se devem aos elementos de liga sendo liberados na boca durante a corrosão. Existem poucas evidências de que ocorra toxidade sistêmica, porém efeitos tóxicos locais junto à liga, apesar de não serem bem documentados, são de alto risco devido às concentrações dos íons serem maiores neste local. Diversos elementos tais como níquel e cobalto têm o potencial relativamente elevado. Alguns elementos destas ligas são mutagênicos conhecidos, o berílio e o cádmio são carcinogênicos.

Segundo Brune (1986) e Wataha e Lockwood (1998) uma redução de pH aumenta a liberação de íons nas ligas Ni-Cr porque criam um ambiente corrosivo. Os íons de Ni são

liberados em maior quantidade que os de Cr e Mo em testes de imersão utilizando soluções de saliva artificial (GÜLSEN; GUL; AHMET, 2007).

Bumgardner e Lucas, 1995 relatam que os produtos de corrosão das ligas com base em Ni-Cr não afetam a morfologia celular ou a viabilidade, mas reduzem a proliferação celular, sendo que os íons metálicos liberados das ligas odontológicas a base de Ni-Cr interferem com a energia do metabolismo celular.

Em termos de compatibilidade biomecânica, é necessário que as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, não alterem significativamente durante o uso prolongado. A presença de cromo melhora a resistência à corrosão das ligas em um ambiente corrosivo devido à formação de uma película de óxido passiva que é altamente resistente ao meio ácido. Similarmente, a presença de molibdênio na liga Ni-Cr aumenta a resistência à corrosão localizada num ambiente que contém o íon cloreto (SCHIFF et al., 2004).

2.2.4 Estudos da estrutura e corrosão das ligas Ni-Cr-Mo

Lewis 1975(a) analisando uma liga Ni-Cr ressaltou que as ligas à base de Ni apresentavam estrutura cúbica de face centrada denominada matriz gama. Comentou que normalmente as ligas à base de Ni continham carbono em sua composição, o que resultava em microestruturas contendo carbeto distribuídos interdendriticamente. Observou que os carbeto também podiam formar-se dentro do grão, onde apresentavam forma globular com diâmetro geralmente maior que 1 μm , reforçando a resistência da matriz de solução sólida já caracterizada pela presença de elementos metálicos ligantes (Ni, Cr, Mo, Mn, Co e W). Comentou que havia três tipos de carbeto encontrados nas ligas à base de Ni: - MC, estes provavelmente os mais encontrados, dispostos dentro e nos limites dos grãos e de formato irregular, sendo M representado por um metal geralmente caracterizado pelo Ti que, todavia, poderia ser substituído por outros elementos metálicos; - M_{23}C_6 , sendo M representado por Co, Fe, Mo e W, encontrados mais frequentemente nos limites dos grãos; - M_6C sendo M caracterizado por Mo e W em maiores proporções, encontrados dentro e fora dos grãos. Enfatizou, ainda, que a resistência das ligas poderia ser melhorada pela precipitação de compostos frequentemente designados Ni_3Al ou,

ainda, NiTi desde que 65% do Al fosse substituído pelo Ti. Mencionou que a morfologia lamelar era normal para todas as solidificações eutéticas.

Segundo Baran, (1979), a matriz primária (dendrítica), é composta principalmente por Ni, porém o Mo, Cr, Si, Nb e Al podem também estar presentes quando fazem parte da composição da liga. Por serem as últimas fases da liga a se solidificarem, os carbeto são situados predominantemente na fase interdendrítica e, nessa região seriam responsáveis pela dureza e resistência mecânica. Além dos carbeto, precipitados metálicos também podem estar presentes melhorando as propriedades mecânicas da liga. A precipitação de fases secundárias ocorre como resultado da saturação da matriz em elementos ligantes forçando os excessos a formar nova fase.

Baran (1983) ressaltou a presença de carbeto do tipo MC, $M_{23}C_6$ e M_6C com M sendo representado por vários elementos metálicos. 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. 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. É durante esta fase que há formação de carbeto metálicos. Eles estão presentes principalmente na fase interdendrítica, já que são os últimos a solidificarem. Como resultado, formam uma nova fase (BARAN, 1979) cuja identificação, exceto nas ligas que contém berílio, propõe um desafio (BARAN, 1983).

Sabe-se também que o calor latente liberado pela solidificação inicial eleva a temperatura nas proximidades das áreas de solidificação, e a condição se torna favorável ao crescimento dendrítico, resultando em grãos denominados grãos colunares. Na região dos contornos de grãos pode-se encontrar muitas impurezas, além do mais é facilmente atacada por substâncias químicas (PHILLIPS, 1978).

Wataha, (2002) ressaltou a influência do tamanho dos grãos e da microestrutura nas propriedades físicas e na corrosão das ligas. A velocidade de resfriamento da liga durante a fundição interfere no modo de cristalização e consequente na microestrutura do

material. A microestrutura afeta a corrosão, que está relacionada com a biocompatibilidade.

Fernandes (1992) estudou a microestrutura de duas ligas de Ni-Cr [Resistal P (61,60 % Ni; 22,61 % Cr; 8,88 % Mo; 3,55% Nb e 3,35% Fe) e Litecast B (80,21% Ni; 14,28 % Cr; 2,97 % Mo; 1,39 % Nb e 0,29 % Fe)]. Os autores observaram a formação de estruturas dendríticas, sendo que para a liga Litecast B ocorre a formação de uma fase sólida lamelar, provavelmente de Ni-Be, entre as dendritas. Pode-se identificar em ambas as micrografias, a matriz rica em Ni, elemento presente em maior quantidade.

Bumgardner e Lucas (1993) estudaram as composições da superfície de quatro ligas comerciais à base de Ni-Cr: Neptune (63,36 % Ni; 20,95 % Cr; 8,40 % Mo; 1,73 % Fe); Rexalloy (67,21 % Ni; 12,88 % Cr; 6,76 % Mo; 5,18 % Fe); Regalloy T (71,20 % Ni; 15,89 % Cr; 4,50 % Mo; 0,10 % Fe; 0,57 % Be); Verabond (64 % Ni; 24 % Cr; 10 % Mo; 2 % Be). 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, enquanto que as ligas contendo Be mostravam superfícies não uniformes. As superfícies destas ligas apresentaram regiões com baixos teores de Cr e O e altos teores de Be, e foram menos resistentes ao processo de corrosão. Esses autores também estudaram 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 presentes nas ligas Rexalloy e Regalloy T que nas ligas VeraBond.

Gil *et al.* (1999) estudaram a liga Verabond (64 % Ni; 24 % Cr; 10 % Mo; 2 % Be) e observou a formação de microestrutura dendrítica e uma fase eutética lamelar, que é suscetível à 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 mostrou uma corrosão preferencial da fase eutética.

Bayramoglu *et al.* (2000) investigaram a corrosão de várias ligas odontológicas e concluíram que a liga de níquel-cromo é resistente à corrosão, mas que elementos como cobre, estanho, prata e ferro aumentam a corrosão da liga e é mais susceptível à mudança de pH, enquanto a maior porcentagem de metais nobres, cobalto e molibdênio aumentavam a resistência à corrosão.

Ameer, Khamis e Al-Motlaq (2004) realizaram uma análise química e eletroquímica de ligas de Ni-Cr e de Co-Cr refundidas. Os corpos-de-prova foram confeccionados e colocados em uma solução de saliva artificial. A concentração de Ni, Fe, Co e Cr dissolvidos na saliva foi registrada em diferentes tempos de imersão. Foi observado que a liberação do níquel foi maior que a do cromo. O autor concluiu que usar baixas concentrações de Cr até 11 % é bastante, em alguns casos, para atrasar o ataque, devido à formação da camada passiva estável que cubra a superfície da liga. Aumentar a concentração do Cr acima de 11 % aumenta a proteção de corrosão e igualmente aumenta o ponto de fusão da liga. As ligas Co-Cr-Mo possuem maior resistência à corrosão do que as ligas de Ni-Cr-Mo.

Huang (2003) em um estudo sobre o efeito da composição química no comportamento da corrosão de ligas dentárias Ni-Cr em saliva artificial mostraram que a liga Ni-Cr com elevado teor de Cr e Mo tem uma extensa região de passivação na curva de polarização e são imunes à corrosão por pite. É assumido que o comportamento da corrosão de ligas Ni-Cr na cavidade oral não depende somente da composição química, mas também da caracterização do filme passivo sobre as ligas. Todas as ligas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho apresentaram estruturas dendríticas com uma estrutura lamelar eutética após refundidas com argônio.

Venugopaladan e Messer, (2005) avaliaram a corrosão em soro, soro e antibióticos, microcarregadores e microcarregadores com células cultivadas tentando simular o ambiente da cavidade oral, procurando estudar a influência de células e seus

componentes no processo corrosivo das ligas para implantes orais. Foram utilizadas ligas comerciais Ni-Cr-Mo e Ni-Cr-Be. A célula de corrosão foi preparada de acordo com a norma ASTM G5. Os resultados obtidos foram reprodutíveis com 95% de confiança, indicando uma precisão na montagem do ensaio de corrosão e das condições ambientais. Esses estudos preliminares também mostraram que os meios com soro e antibióticos induziram uma taxa significativamente mais elevada de corrosão para ambos os materiais comparadas as demais condições.

Sá (2006) trabalhou com a liga Verabond II (77,05 % Ni; 12,5 % Cr; 4,25 % Mo; 4 % Nb; 2,25 % Al; 0,5 % Si; 0,45 % Ti) bruta de fusão e fundida por maçarico. Na análise microestrutural observou uma solução sólida (matriz) em disposição dendrítica, típica de estado bruto de fusão (fase primária), e uma fase interdendrítica (secundária). Essa fase primária é a primeira a se formar na medida em que a liga vai sendo resfriada e suporta uma determinada quantidade de metais dispersos no grão. A partir de uma determinada concentração desses metais presentes na liga, eles se precipitam ao redor dos contornos de grãos, formando a fase secundária. Na liga de Ni-Cr refundida a solução sólida é de cromo em níquel e a região interdendrítica vai assumindo coloração mais escura, provavelmente devido à adição de carbeto metálicos e outros intermetálicos. Esses carbeto são provenientes do gás do maçarico e são vistos como pontos globulares na fase interdendrítica. Na análise por difração de raios-X da amostra fundida foram identificados além do Cr_2Ni_3 , a presença das fases, $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C}$ e AlNi_3 .

Bauer et al. (2006) trabalharam com 3 ligas Ni-Cr: Ni-Cr-Mo-Nb (76,05 % Ni; 12,5 % Cr; 4 % Nb; 4,25 % Mo; 0,50 % Si; 2,25 % Al; 0,45 % Ti); Ni-Cr-Mo-Be (74 % Ni; 14 % Cr; 8,5 % Mo; 1,80 % Be; 1,70 % Al) e Ni-Cr-Mo-Ti (76,5 % Ni; 13,5 % Cr; 6 % Mo; 4 % Ti). Essas ligas foram fundidas em 4 diferentes condições: maçarico/ar, indução/argônio, indução/vácuo e indução/ar. Todas as amostras apresentaram solidificação dendrítica com uma estrutura lamelar eutética antes e depois da fundição. As microestruturas das ligas bruta de fusão apresentaram solidificação dendrítica típica. A liga Ni-Cr-Mo-Nb é caracterizada por uma baixa

fração de precipitados (zona interdendrítica). A Ni-Cr-Mo-Be tem a presença de uma solução com a composição Ni-Be localizada entre as dendritas. A Ni-Cr-Mo-Ti apresenta uma fase lamelar interdendrítica (carbeto e eutético) e um fino precipitado nas dendritas, provavelmente a fase intermetálica $\text{Ni}_3(\text{AlTi})$. Esta liga apresentou a maior quantidade de grãos dendríticos.

Wylie et al. (2007) trabalharam com 2 ligas Ni-Cr: Matchmate (62,2 % Ni; 25 % Cr; 9,5 % Mo; 3,3 % Si) e Dsign 10 (75,4 % Ni; 12,6 % Cr; 8 % Mo; 3,3 % Al; 0,2 % Si; 0,5 % Fe). A análise microestrutural para as 2 ligas Ni-Cr mostraram estruturas dendríticas. A superfície da liga Matchmate bruta de fusão apresenta uma estrutura ondulada entre as fases matriz e das partículas. Já para a liga Dsign 10 há a presença de ricos solutos nas regiões interdendríticas. Análise elementar para a liga Matchmate mostra que nas partículas entre as dendritas houve um enriquecimento de Si e Ni e um ligeiro esgotamento de Mo e nenhuma mudança do nível de Cr para que para a liga fundida as regiões interdendrítica eram ricas em Mo, Si e Cr, e tinham pouco Al. O centro das dendritas tinha menor nível de Cr e Mo e níveis mais elevados de Ni. Fases adicionais foram observadas em ambas as ligas e há presença de pontos pretos nas micrografias. Espectros de raios-X indicaram que essas fases são baseadas em silício para a liga Matchmate e à base de alumínio para Dsign 10. Estas fases foram identificadas anteriormente e é provável que sejam os óxidos internos.

Liu et al. (2008) estudaram uma liga Ni-Cr (77 % Ni; 14 % Cr; 4,7 % Mo; 2 % Al; 1,8 % Be) usada em porcelana dentária. A composição da interface porcelana/metal contém principalmente SnO_2 , AlNi_3 , $\text{SnCr}_{0,14}\text{O}_x$ e KAlSi_2O_6 . O aumento da temperatura e do tempo de queima favoreceu a formação e o crescimento de novas fases ($\text{SnCr}_{0,14}\text{O}_x$ e KAlSi_2O_6) nas interfaces da porcelana Ni-Cr.

Palmeira et al. (2008) trabalharam com uma liga Ni-Cr comercial FIT-CAST SB (61 % Ni; 25 % Cr; 10,5 % Mo; 1,5 % Si; $\text{Ti} < 1\%$) utilizada para fabricação de próteses odontológicas fixas. As micrografias obtidas revelaram aspectos típicos de fundição de ligas de níquel para as regiões de metal de base, em que a estrutura consiste em carbeto

precipitados (regiões mais escuras) em formas esféricas e dendríticas em uma matriz rica em níquel. As zonas de fusão revelaram-se com uma segunda fase precipitada que variava do esférico ao dendrítico e uma zona termicamente afetada fazendo uma interface distinta da microestrutura do metal de base.

Sá et al. (2008) estudaram a microestrutura de uma liga de Ni-Cr-Mo comercial Kromalit (66,93 % Ni; 22,19 % Cr; 5,9 % Mo; 3,63 % Si). Essa liga caracteriza-se por uma matriz de solução sólida em disposição dendrítica típica de estado bruto de fusão (fase primária) e uma fase interdendrítica (secundária) regularmente distribuída. Essa organização foi constante em todas as amostras, mostrando o aspecto metalográfico padrão das ligas de níquel-cromo. Ao se realizar consecutivas refusões, a liga foi apresentando uma maior porosidade e uma menor microdureza, diminuindo, portanto, suas propriedades mecânicas.

Lin *et al.* (2008) trabalharam com 2 ligas Ni-Cr: Litecast (68,5 % Ni; 15,5% Cr; 14,0 % Mo; 1,0 % Al) e NPXIII (76,5 % Ni; 14,0 % Cr; 4,5 % Mo; 2,5 % Al; 1,6 % Be; 0,5 % Co; 0,4 % Ti) brutas de fusão e fundidas por maçarico. Devido à resistência das ligas ao ataque e dificuldades com o processo de corrosão, a mesma solução não foi utilizada para ambas as ligas. A microestrutura de ambas as ligas apresentou uma matriz de solução sólida dendrítica. Após a fundição há a presença de precipitados eutéticos na estrutura interdendrítica

Das et al. (2010) estudaram a microestrutura de uma liga Ni-Cr (79 % Ni; 20 % Cr e 1 % Si). A microestrutura revela estruturas dendríticas no interior do grão. Devido à presença de certos precipitados, como o carbono, aparecem graves danos nos contornos de grãos. Os resultados de MEV, EDS e raios-X confirmam a presença indesejada de carbono na liga. O carbono forma precipitados de carbeto de cromo no contorno de grão, que degrada as propriedades mecânicas e de corrosão das ligas.

Saji e Choe. (2009) trabalharam com uma liga Ni-Cr (63 % Ni; 16 % Cr; 5 % Mo; 8 % Co; 3 % Al; 1,5 % Be; 3,5 % Mn) e uma Co-Cr (64,51 % Co; 27 % Cr; 5,5 % Mo; 2 % Fe; 0,99 % Ni) fundidas por centrífuga e por indução em forno de alta frequência. O

comportamento eletroquímico das ligas foi estudado usando polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância em solução de NaCl 0,9 % em meio desaerado (37 ± 1)°C. A liga Co-Cr exibe um valor de densidade de corrente menor do que a liga Ni-Cr, independentemente do método de fundição utilizado. A região passiva da liga Co-Cr é estendida além de uma ampla faixa de potencial. O potencial no qual a densidade da corrente aumenta abruptamente é mais positivo para a liga Co-Cr. Essas observações indicam que a liga Co-Cr possui a propriedade de resistência à corrosão mais desejável do que a Ni-Cr. As superfícies das ligas após o experimento de polarização foram examinadas no MEV para identificar os locais de ataque de corrosão. Há uma espessa camada do produto de corrosão na liga Co-Cr. Tal camada é visível a olho nu. A superfície das ligas Co-Cr após ataque químico para a liga bruta de fusão revelou uma estrutura dendrítica de duas fases. O EDS mostrou que a composição química da dendrita e das regiões interdendríticas são próximas. No entanto, as regiões dendríticas são ligeiramente mais ricas em Cr e pobres em Co. A análise de raios-X sugere que a dendrita e as regiões interdendríticas correspondem a estruturas tipo cristalinas de hcp e fcc. As microestruturas para as ligas Ni-Cr exibem duas regiões distintas na composição de elementos: matriz e zonas ricas em Ni. As regiões mais escuras são ricas em Ni e pobres em Cr e Mo. A análise de EDS revela que as composições da matriz e das zonas ricas em Ni são aproximadamente 68Ni-20Cr-5Mo e 92Ni-4Cr-1Mo, respectivamente. A segregação preferencial de fases ricas em Ni ocorre durante a solidificação de uma extensão maior. A liga Co-Cr é mais resistente à corrosão do que a liga Ni-Cr.

Sampaio (2009) estudou uma liga de Ni-Cr (61 % Ni; 25 % Cr; 10,5 % Mo; 1,5 % Si; < 1 % Ti) fundida com um maçarico de gás (GLP) – oxigênio. A microestrutura apresenta-se como uma matriz de uma solução sólida à base de níquel e cromo contendo nela um típico arranjo dendrítico de estrutura eutética. A liga contém ainda precipitados metálicos na região interdendrítica da estrutura eutética, conforme os resultados obtidos pela técnica de EDS.

Bhattacharai (2009) estudou a passividade das ligas ternárias amorfas W-Cr-Ni e ligas binárias amorfas W- Ni através de testes de imersão e medidas eletroquímicas na solução

HCl de 12 M em 30 °C em meio aerado, a liga ternária exibiu uma resistência à corrosão maior que a liga binária, em particular a adição de 18% ou mais de cromo as ligas diminui significativamente as taxas de corrosão e conduz a um aumento notável do potencial em circuito aberto por formar uma película passivante de óxido de cromo.

Tuna et al. (2009) estudaram a influência dos componentes puros nas propriedades eletroquímicas de quatro ligas diferentes de fundição, selecionaram para seu estudo quatro ligas utilizadas em próteses dentárias (Ni-Cr, Co-Cr, Pd, Au), para isso foi montada uma célula eletroquímica de polarização potenciodinâmica a 37 °C em uma solução de saliva artificial. Os resultados mostraram que as ligas Ni-Cr e Co-Cr possuem potenciais superiores aos encontrados para o Ni puro e o cobalto puro, comprovando a formação de uma camada apassivadora pelo óxido de cromo nessas ligas. Para as ligas à base de Pd e Au, os potenciais encontrados por suas ligas são parecidos com os encontrados para os seus elementos puros. Quanto a liberação de íons, para as ligas a base de Au e Pd a liberação foi cerca de 20 vezes inferior quando comparada com a liga a base de Ni-Cr e Co-Cr como esperado.

Sousa et al. (2010) estudaram 2 ligas Ni-Cr com composições de 65,0 % Ni, 22,5 % Cr, 9,5 % Mo (Wiron 99) e 59,6 % Ni, 24,0 % Cr, 9,8 % Mo (Wironia) que são comercializadas na condição bruta de fusão. As ligas foram refundidas pelo método da cera perdida utilizando dois procedimentos: chama aberta (maçarico oxi-GLP) e indução em forno de alta frequência. A análise da superfície das ligas bruta de fusão, após revelação por ataque eletroquímico evidencia uma estrutura constituída por uma matriz de solução sólida em disposição dendrítica (fase primária) e uma fase interdendrítica (secundária) regularmente distribuída. Nas amostras refundidas são observadas duas fases: principal (solução sólida de Ni-Cr-Mo) e precipitados ricos em Mo. A Wiron 99 apresenta menor concentração de precipitado. Esses precipitados são constituídos provavelmente de carbeto de Cr e Mo, principalmente de Mo. O número destes precipitados nas amostras refundidas por indução é maior indicando maior heterogeneidade. As ligas refundidas por indução apresentam menor resistência à corrosão em soro fisiológico, a 37 °C, evidenciada por não se passivarem neste meio,

apresentarem alta densidade de carga, indicando a formação de filme protetor superficial menos resistivo. A refundição das ligas diminui os valores de dureza Vickers, sendo o abaixamento mais pronunciado para a refundição com maçarico. Diferentes processos de refundição alteram a microestrutura, o comportamento eletroquímico e a dureza das ligas Wiron 99 e Wironia.

Takeuchi et al. (2010) estudaram a resistência à corrosão de ligas a base de Níquel em meio mistura de HNO_3 -HF, muitos tipos de ligas tipo Ni-Cr e Ni-Cr -X (X = Mo, W, Nb, Ti, Si, Cu) foram fabricadas com a quantidade de cromo desejável e mais um terceiro elemento entre os citados acima, o resultado comprovou que as ligas com maiores concentrações de Cr e uma pequena quantidade de Mo tem uma resistência à corrosão acima das demais.

Jakupi Zagidulin e Shoesmith (2010) estudaram a resistência à corrosão de uma liga 22 (de composição: 22% Cr e 56% de Ni), através das propriedades da Impedância em uma solução de cloreto de sódio concentrada (5M) em meio neutro. Os resultados mostraram que a corrosão é controlada pela camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) na liga.

Hsin-Yi et al. (2010) avaliaram o comportamento de corrosão pré-queima e pós-queima de ligas comerciais Ni-Cr-Be e Ni-Cr-Mo encontraram um pequeno aumento na camada de óxido de Cr_2O_x para as ligas isentas de Be e um aumento nas concentrações de Ni-Mo na camada de ambas as ligas. Houve alterações na dureza e microestrutura das ligas após a queima, entretanto não houve mudanças significativas nas taxas de corrosão após a queima.

2.2.5 Resistência à Corrosão das Ligas Ni-Cr em colutórios comerciais

A ação química dos colutórios favorece o combate às doenças periodontais e à cárie, porém íons fluoreto e cloreto existentes em produtos de higiene também modificam o ambiente oral e sua presença pode possibilitar o início de um processo de corrosão localizada (GAL;FOVERT; ADIB-YADZI,2001). Observa-se que são utilizados cloreto de cetilpiridíneo, cloretos, fluoretos, triclosan (este se apresenta como um agente antimicrobiano não iônico de amplo espectro, classificado como um bisfenol lipossolúvel,

que é usado há mais de duas décadas na cosmética geral e o seu mecanismo de ação baseia-se no aumento da permeabilidade celular e na inibição da atividade de enzimas tipo tripsina), álcool etílico (que normalmente provoca ardência), essências, mentol, sacarina sódica, fosfato dissódico anidro, água e etc ^{CURY,1997}. Em alguns componentes ativos dos colutórios, como o timol verifica-se a existência da propriedade desinfetante e fungicida; o eucaliptol tem ação antiinflamatória; o mentol produz analgesia e o salicilato de metila tem apenas alguns efeitos mais genéricos, configurando-se particularmente, em um produto irritante topicamente (ARAÚJO et al., 2007).

Muitos colutórios comerciais apresentam quantidades significativas de álcool como solvente de princípios ativos. Como esses colutórios são utilizados por uma parcela significativa da população adulta, alguns autores sugerem uma possível relação entre o uso rotineiro desses produtos e do desenvolvimento de câncer de boca e faringe (BLANC BARUZZI; PANNUTI, 2007). O etanol tem seu efeito carcinogênico devido ao seu metabólito acetaldeído (HARTY et al., 1997; YOKOYAMA et al., 1998).

Colutórios contendo anti-sépticos promovem diminuição da quantidade total de bactérias bucais e conseqüentemente da concentração de acetaldeído na cavidade bucal.

Homann et al. (1997) relataram que a produção de acetaldeído *in vivo* pode ser significativamente reduzida após o uso de colutórios contendo clorexina.

O flúor, na saliva ou no esmalte, perturba a colonização pelas bactérias, seu crescimento, sua multiplicação ou sua fermentação (THYLSTRUP e FEJERSKOV, 1995), evitando a formação do biofilme dentário. O mecanismo mais provável de ação do flúor veiculado na forma de bochecho é o de sua fixação na camada superficial do esmalte, o que ocasiona uma redução da solubilidade do mesmo, frente aos ácidos (AMARANTE, 1983). Quando são feitas aplicações de flúor ocorre a formação de fluoreto de cálcio na zona mais superficial do esmalte, através de reações químicas (AMARANTE, 1983; KATCHBURIAN e ARANA, 1999).

Lucas et al., (1991) usaram saliva artificial chamada de solução de Fusayama *in vitro* cuja concentração é NaCl 0,4 g/L, KCl 0,4 g/L, CaCl₂.2H₂O 0,795 g/L, NaH₂PO₄.

H₂O 0,690 g/L , KSCN 0,3 g/L e uréia 1,0 g/L em estudos com ligas Co-Cr, Ni-Cr, Cu-Ni-Al e Ti comercialmente puro usando técnicas eletroquímicas como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e curvas potenciodinâmicas. Os parâmetros eletroquímicos tais como potencial de corrosão, corrente de corrosão, taxa de corrosão, características passivas da película no que diz respeito ao tempo foram obtidos e concluíram que a taxa de corrosão decresce na seguinte ordem: Cu-Ni-Al > Ti > Co-Cr (Comercial) > Ni-Cr > Co-Cr.

Dong et al., (2003) estudaram o comportamento da resistência à corrosão das ligas Ni-Cr, Co-Cr, Cu-Ni-Al e Ti comercialmente puro em meio NaCl 3 % usando testes eletroquímicos como curvas potenciodinâmicas. De acordo com os resultados obtidos a natureza do filme passivo sofreu alterações com o tempo para as ligas Ni-Cr, Co-Cr e a liga de Ti, enquanto que para o Co-Cr (comercial) e a liga de Cu-Ni-Al, a característica passiva da película permaneceu a mesma.

Johanson et al., (1989) analisaram a perda de massa de várias ligas Ni-Cr-Mo e Co-Cr-Mo em solução de NaCl 0,1 mol/L durante 5 semanas e observaram que a perda de massa foi maior nas ligas com menor concentração de cromo.

Huang (2003) estudou a resistência à corrosão de fios ortodônticos de Ni-Ti e do aço inoxidável usando testes potenciodinâmicos e voltametria cíclica em saliva artificial ácida a 37 °C e conclui-se que a redução do pH aumentou sensivelmente a taxa de corrosão nestes fios.

Segundo Lorenzo (2000), NaF e outros compostos fluoretados são frequentemente usados como produtos profiláticos em tratamentos dentários para prevenir a formação da placa dentária e o desenvolvimento de cáries. Os mecanismos de prevenção das cáries não são bem conhecidos e uma variedade de mecanismos ocorre simultaneamente incluindo efeitos químicos na hidroxiapatita do esmalte resultando na formação de fluorapatita, efeitos locais influenciando a desmineralização e remineralização do esmalte, interferência com ligação iônica durante a formação da placa e da película e a inibição da produção de enzimas ácidas pelos microrganismos. Entretanto, a ação profilática pode ser acompanhada pela corrosão dos materiais dentários metálicos por um ânion agressivo.

Infiltração da saliva contendo fluoreto dentro da estrutura que suporta o implante ou, contato entre coroas e pontes com a saliva contendo este ânion pode ser a causa do ataque corrosivo. De acordo com este autor a concentração do íon fluoreto altera o potencial de ruptura.

Xiaoji et al. (2007) estudaram fios ortodônticos Ni-Ti de composição: 52 % Ni e 48 % Ti, usando técnicas eletroquímicas convencionais para se estudar a corrosão que acontece em meios contendo fluoreto e cloreto (NaF 0,05 % e NaCl 0,069 %). As medidas de potencial em circuito aberto mostraram um potencial de estabilização mais baixo para a liga em meio fluoreto do que em meio cloreto o que evidencia um ataque maior feito pelo íon fluoreto do que cloreto. Porém, os desvios padrão para os valores do potencial de corrosão na solução de cloreto são maiores do que aquelas na solução correspondente do fluoreto. Na curva de polarização é possível observar que a corrosão por pites ocorre no meio cloreto e, de forma geral, os resultados mostraram que a liga de NiTi é primeiramente suscetível à corrosão localizada quando exposta a uma solução que contém o íon cloreto, e susceptível à corrosão geral quando sujeita a uma solução que contém o íon fluoreto. Além disso, a interação sinérgica do fluoreto e do cloreto na corrosão da liga de NiTi está associada às suas respectivas concentrações molares, ou seja se houver um aumento nas concentrações molares destes íons a corrosão será intensificada.

Segundo Kedice (1998) ligas de Ni-Cr contendo vários elementos entre eles Si, Mo, Fe e Al foram expostas a dois tipos de saliva artificial, uma de pH 5,53 que simula o ambiente oral e outra com pH 6,5 que simula o ambiente oral na presença de alimentos e a uma solução de fluoreto de pH 6,5 que simula a ação de colutórios comerciais. A composição da liga pode alterar bastante a sua taxa de corrosão. As ligas que contém níquel, cromo e ferro são as que apresentam as maiores taxas de corrosão em saliva artificial. A adição de molibdênio aumenta a resistência à corrosão de todas as ligas e a adição de cobalto e ferro aumenta a corrosão da liga no ácido cítrico e em meio fluoreto, aonde esses elementos formam complexos solúveis com os íons citrato e fluoreto em solução. As ligas Ni-Cr-Mo mostraram-se resistentes à corrosão nestes três meios

agressivos o que mostra a ação de soluções fluoretadas na taxa de corrosão de ligas Ni-Cr-Mo.

O comportamento eletroquímico de ligas metálicas usadas na confecção dos implantes dentários é de grande interesse para o entendimento do processo corrosivo que pode ocorrer no meio bucal. A cavidade bucal representa particularmente um *habitat* ideal para a biodegradação de metais devido às propriedades microbiológicas, térmicas, químicas, enzimáticas que podem acelerar o processo corrosivo e expor os pacientes aos produtos desta corrosão (BERGMAN; BERGMAN e SOREMARK, 1980; MAIJER; SMITH, 1986; BARRETT; BISHARA; QUINN, 1993, MARIGO *et al*, 2003).

Estes fatos motivaram um estudo mais aprofundado da influência dos colutórios comerciais com e sem flúor na resistência à corrosão de ligas Ni-Cr, que é o principal objetivo deste trabalho. Assim foi feita uma seleção de um colutório com flúor e três sem flúor, solução de NaCl e de NaF tomado como padrão, para se fazer os ensaios eletroquímicos e microestruturais com o objetivo de descobrir o potencial de estabilização, faixa de passividade e densidade de corrente passiva, sendo estes parâmetros fundamentais para descobrir se ocorre corrosão ativa.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Composição das ligas estudadas

Para a realização deste trabalho foram utilizadas três ligas de Ni-Cr-Mo usadas no mercado odontológico: SC, SB (American Dent All, EUA) e W (BEGO, Alemanha). Nas Tabelas 4 e 5 são mostradas as composições químicas e as propriedades mecânicas, fornecidas pelos fabricantes.

Tabela 4 – Composição nominal química das ligas metálicas (% m/m)

Liga	Ni	Cr	Mo	Be	Si	Al	Nb	Fe	Ce	C
SC	73	14	8,5	1,8	-	1,8	-	-	-	-
SB	61	25	10,5	-	1,5	-	-	-	-	-
W	65	22,5	9,5	-	1,0	-	1,0	0,5	0,5	< 0,02

Tabela 5 – Propriedades mecânicas das ligas metálicas

Propriedades mecânicas	SC	SB	W
Ductibilidade (%)	7	3	25
Dureza Vickers (HV 10)	350	200	180
Intervalo de fundição (°C)	1.165-1.207	1.301-1.364	1.250-1.310
Densidade (g/cm ³)	7,9	8,3	8,2
Limite de Escoamento, σ_{esc} 20 (MPa)	880	261	330
Resistência tração, σ_{esc} R (MPa)	1160	316	-----
Coefficiente linear de expansão térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	13,4 (25° - 500°C)	14,07 (25° - 500°C)	14,0 (20° - 500°C)

Na Tabela 4 podemos observar na composição química da SC uma concentração menor de cromo e uma concentração maior de níquel em relação as outras duas e ainda uma pequena concentração de berílio que podem prejudicar a resistência à corrosão desta liga. Na Tabela 5 são apresentadas algumas propriedades mecânicas das três ligas e pode-se observar um valor muito maior de Ductibilidade para a liga W em relação às outras duas, esta propriedade é conseguida devido a composição da mesma com alta concentração de

Ni e Cr e principalmente MO que é desejável nas ligas utilizadas no mercado odontológico pois quanto maior o alongamento da liga antes de se romper melhor a sua utilização na odontologia. Na liga SC aparece elevado alto valor de tensão de escoamento e também da dureza Vickers devido à presença de uma concentração menor de cromo e devido à presença de berílio que melhora as propriedades mecânicas (WATAWA, 2002).

2.2 Ensaio de Corrosão

São de extrema importância, pois um dos requisitos fundamentais de qualquer metal a ser usado na boca é que ele não forme produtos de corrosão que sejam prejudiciais à saúde.

3.2.1 Ensaio não - eletroquímico

3.2.1.1 Ensaio de imersão

Estes ensaios têm por objetivo estudar a morfologia superficial e identificar os produtos de corrosão formados durante o tempo de imersão, e ainda estudar a variação de massa e a detecção de íons dissolvidos na solução após o período de 12 meses.

Os corpos de prova de aproximadamente 1 cm^2 de área exposta foram lixadas com lixas 80, 220, 600 e 1200 e depois foi feito um polimento com alumina 1μ e, em seguida, mergulhados em acetona num banho ultra-sônico Thorton modelo Metasom-14 por um período de 15 minutos, lavados em água destilada, depois secos com ar quente e então pesados em balança analítica Shimadzu com precisão 0,1 mg, obtendo-se a massa inicial (m_{inicial}). Cada amostra foi pendurada com fio de *nylon* e colocada em um frasco com aproximadamente 500 mL de solução de NaF 0,05 % (m/m), pH 6,0 a 37°C. Os corpos de prova foram mantidos em estado estático durante um período de 12 meses como apresentado na Figura 5.



Figura 5 – Ensaio de imersão das ligas Ni-Cr-Mo em solução de NaF 0,05% (m/m)

Após este período, os corpos de prova foram retirados da solução, lavados com água destilada, secos com ar quente e pesados para a obtenção da massa final (m_{final}). Em seguida as soluções foram analisadas por espectrometria de absorção atômica para detecção e quantificação dos íons níquel, cromo e molibdênio.

O cálculo para verificar a perda de massa percentual foi realizado utilizando a expressão abaixo:

$$\text{Perda de massa } \%. \text{cm}^{-2} = \left(\frac{(m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}) / A_{\text{exposta}}}{m_{\text{inicial}}} \right) 100 \quad (6)$$

onde:

A_{exposta} = área do corpo-de-prova

3.2.1.2 Espectroscopia de absorção atômica (AA)

Para determinar a concentração de íons em solução das ligas Ni-Cr em estudo, utilizou-se a técnica espectroscopia de absorção atômica (AA). 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, de determinação por chama, uma amostra líquida é aspirada para a chama evaporando o líquido, e o sólido remanescente é atomizado na chama. Os átomos absorvem parte da radiação proveniente da fonte e a radiação restante alcança o detector e dispositivo de leitura. Em um procedimento típico são injetados 10 μ L de amostra líquida. Para a determinação por forno de grafite, o forno é programado para secar a amostra a 125°C por 20 segundos para retirar o solvente. A secagem é seguida de 60 segundos de queima a 1400°C para destruir a matéria orgânica. Após a queima, a amostra é atomizada a 2100°C por 10 segundos, durante os quais a amostra evapora. A absorbância chega ao máximo e diminui assim que a amostra evapora no forno. O sinal analítico é a absorbância 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 (EWING, 1972; EVANS, 1998). O espectrômetro de absorção atômica utilizado foi o AAnalyst 800 Perkin Elmer Instruments, do Laboratório de Absorção Atômica do DEQUI – EEL – USP.

3.2.2 Ensaios eletroquímicos

A corrosão de metais ocorre em diferentes tipos de meios, com maior frequência sobre o meio aquoso, no qual o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico e técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, controle e investigação da corrosão de metais sob diferentes tipos de ataque corrosivo que ocorrem na interface metal/solução. Essas técnicas envolvem medidas de parâmetros elétricos tais como corrente, potencial, carga e impedância. A diferença entre as diversas técnicas eletroquímicas está na natureza do sinal elétrico empregado.

3.2.2.1 Eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho utilizados foram as ligas SC , SB e W como recebidas do fabricante.

Para a confecção dos eletrodos de trabalho, as ligas Ni-Cr foram usinadas na forma cilíndrica. O contato elétrico foi feito através da fixação de um fio de latão de 0,2 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento a uma das extremidades da peça, utilizando-se solda Sn/Pb e cola de prata para minimizar a resistência elétrica do contato. Em seguida, o conjunto foi desengraxado com acetona em um banho de ultra-som durante 15 minutos. O cilindro metálico foi colocado 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 (Milflex) de polimerização rápida, mantendo o tubo na vertical para a saída das bolhas. Depois de 48 horas os eletrodos foram retirados do molde e utilizados para a realização dos ensaios eletroquímicos.

Antes de cada ensaio os eletrodos foram lixados mecanicamente com lixas d'água, utilizando água corrente como trocador de calor. A direção do lixamento obedecia sempre um ângulo de 90° em relação ao lixamento anterior. As lixas empregadas no lixamento foram 80, 220, 600 e 1200 mesh. Após essa etapa o eletrodo foi lavado com água destilada e finalmente secado com ar quente, utilizando-se um secador de cabelos.

2.2.2.2 Eletrodo de referência e eletrodo auxiliar

O eletrodo de referência utilizado para os experimentos realizados neste trabalho foi o de calomelano saturado(ECS), o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 , imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl. No ECS, o eletrólito está saturado com KCl. O eletrodo é representado por $\text{Pt, Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ e o seu potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,242 V a 25 °C. Os eletrodos de referência são sistemas eletroquímicos que têm potenciais fixos conhecidos, cujo uso é necessário quando se pretende avaliar o potencial do eletrodo de trabalho, pois

se pode medir a diferença de potencial entre os dois. Como eletrodo auxiliar ou contra eletrodo foi utilizado um bastão de grafite

3.2.2.3 Célula Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional termostatzada de vidro borossilicato, com capacidade para 250 mL de solução, com uma tampa de náilon contendo 4 orifícios para a adaptação dos eletrodos de trabalho, de referência, contra-eletrodo e o termômetro, Figura 6.



Figura 6 – Célula empregada nos ensaios eletroquímicos

Na parte exterior da célula eletroquímica, um compartimento onde circula a água para a termostatização do eletrólito a 37°C, foi conectada a duas mangueiras para a entrada e saída de água, conforme ilustrado na Figura 6.

3.2.2.4 Soluções e Colutórios

As medidas eletroquímicas realizadas empregando-se como eletrólitos quatro colutórios comerciais, uma solução de fluoreto de sódio e outra de cloreto de sódio. A solução de fluoreto de sódio 0,05 % e cloreto de sódio 0,05 % foram preparadas em laboratório com reagente de grau analítico utilizando uma Balança Analítica SHIMADZU para pesagem do soluto. O pH dessa solução foi ajustado para valor igual a 6,0 pela adição de hidróxido de sódio, com o auxílio de um agitador magnético, empregando-se um pH-metro DIGIMED modelo DM20 com eletrodo combinado de vidro e agitador magnético TECNAL modelo TE-085.

Na tabela 6 são apresentadas características dos colutórios comercializados e utilizados neste trabalho, conforme descrição dos fabricantes.

Tabela 6 – Características e composição dos colutórios indicadas nos rótulos de cada embalagem e das soluções de NaF e NaCl.

Colutórios	Presença de íons fluoreto	Outros Componentes	pH
CP	SIM	Triclosan (0,03 %); Fluoreto de Sódio 227 ppm de flúor; Copolímero PVM / MA (0,2 %) “Gantez”.	7,0
L	NÃO	Timol 0,064 %; Eucaliptol 0,092 %; Álcool 21,6 %; poloxamer 407; Álcool Benzoico 0,042 % (Componentes: água, solução de sorbitol,	4,3

		essências de menta e hortelã, sacarina sódica, benzoato de sódio e corante verde no.3).	
NS	NÃO	Cloreto de Cetilpiridíneo 0,059 %; Sorbitol; Mentol; Sacarina Sódica; CI 19140/42090; Aroma; Polisorbato 80; Etanol; Nipagin e Água.	4,6
C	NÃO	5 mg de cloreto de Cetilpiridíneo; 0,1 mg de mentol em veículo tamponado aromatizado; álcool etílico 96°GL; glicerina; edetato dissódico; eucaliptol; essência de Canela da China; L-mentol Cristalizado; Silicato de Metila; Óleo de Menta; Polisorbato 80; Sacarina Sódica; Fosfato Monosódico Anidro; Fosfato Dissódico Anidro; Corante azul patente (CF 42051); Corante Amarelo e água purificada.	7,0
NaF	Fluoreto de sódio 0,05 %	Água destilada	6,0
NaCl	Cloreto de sódio 0,05 %	Água destilada	6,0

3.2.2.5 Técnicas Eletroquímicas

3.2.2.5.1 Potencial em circuito aberto com o tempo (E_{ca})

Potencial de circuito aberto é o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza-se pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo. A Figura 7 ilustra

uma representação esquemática de uma medida de potencial em circuito aberto. No caso de corrosão, o multímetro permite registrar E_{corr} vs. Tempo (ROSIFINI, 2005).

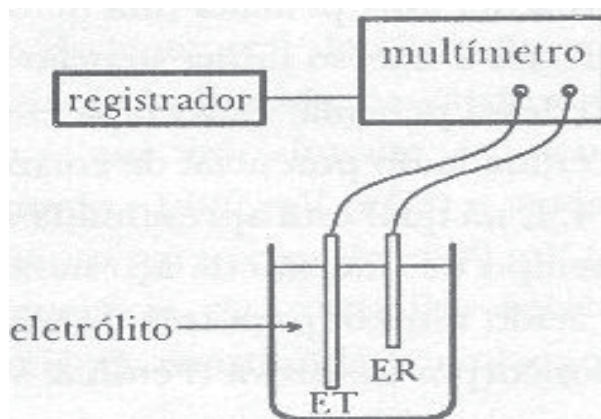


Figura 7 – Esquema típico de uma medida de potencial em circuito aberto: ER – eletrodo de referência, ET – eletrodo de trabalho.

O objetivo desta medida é estudar a estabilidade de um material metálico num determinado meio aquoso, sem passagem de corrente elétrica. O potencial de corrosão é uma medida da estabilidade e o estudo da sua variação com o tempo de imersão é particularmente importante nos estágios iniciais do ensaio.

O objetivo deste ensaio foi verificar a estabilidade do sistema, em meio NaF 0,05%, NaCl 0,05% e colutórios comerciais, medindo-se o potencial em função do tempo durante um período de 7 horas, para determinar a região de estabilização do potencial e o comportamento químico das ligas Ni-Cr. O equipamento utilizado foi um potenciostato MQPG-01 acoplado a um computador através de uma interface MQ/12/8PCC.

3.2.2.5.2 Curvas de polarização potenciodinâmica

Medidas de potencial em função do logaritmo da densidade de corrente são denominadas curvas de polarização. Tais medidas podem ser obtidas de maneira potencioestática ou potenciodinâmica, no segundo caso, sob baixas velocidades de varredura ($v \leq 1 \text{ m V s}^{-1}$).

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em uma faixa de potencial de $-0,4$ V a $1,0$ V. A velocidade de varredura para todos os ensaios foi de 20 mV/min, utilizando o potenciostato EG&G PAR 283, conectado a um microcomputador GS – Pentium II através de uma interface GPIB munido do programa Softcorr III. Neste trabalho, as medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas em triplicata.

3.2.2.5.3 Voltometria cíclica (VC)

A voltametria cíclica ou voltametria de varredura linear de potenciais (VVLP) constitui 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 envolvida no processo e a reprodutibilidade da superfície. Estas características, e a facilidade nas medidas, fazem da voltametria cíclica uma técnica muito útil em diferentes áreas como a eletroquímica, química inorgânica, bioquímica e outras (BARD; FAULKNER, 1980). Esta técnica consiste na aplicação de um potencial ao eletrodo que varia continuamente com o tempo e, em um potencial pré-determinado, a partir do qual, o sentido da varredura é invertido (BRETT; BRETT, 1993). A perturbação realizada no sistema pela aplicação de potencial é caracterizada pela curva apresentada na Figura 8 (WANG, 2001), que resulta na ocorrência de reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas na solução, incluindo possivelmente a adsorção de espécies na superfície do eletrodo de acordo com o potencial, e em uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada. Seu uso principal é diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, e para a identificação de uma espécie eletroativa em solução. (BRETT; BRETT, 1993).

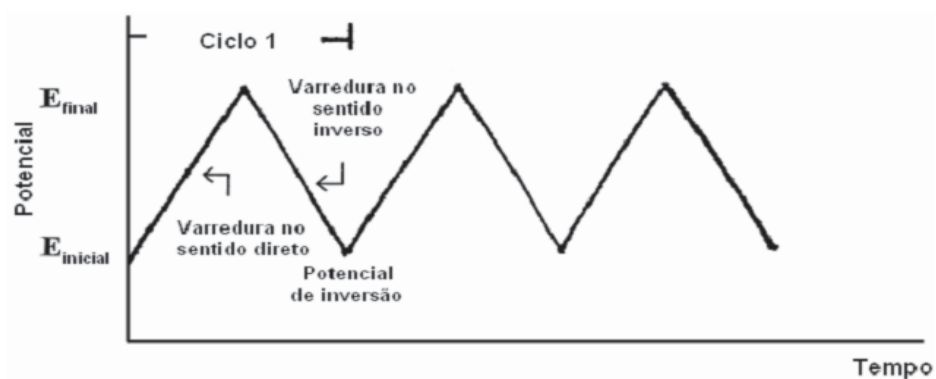


Figura 8 – Perturbação em um experimento de voltametria cíclica

Esta técnica é caracterizada pela variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referencia, tendo como resposta a corrente que flui do eletrodo de trabalho para o contra eletrodo. A curva resposta de corrente *versus* potencial é denominada voltamograma. Dependendo das informações requeridas pode-se realizar um ou mais ciclos de varredura.

A Figura 9 ilustra a resposta esperada para um par redox reversível para um único ciclo de varredura (WANG, 2001).

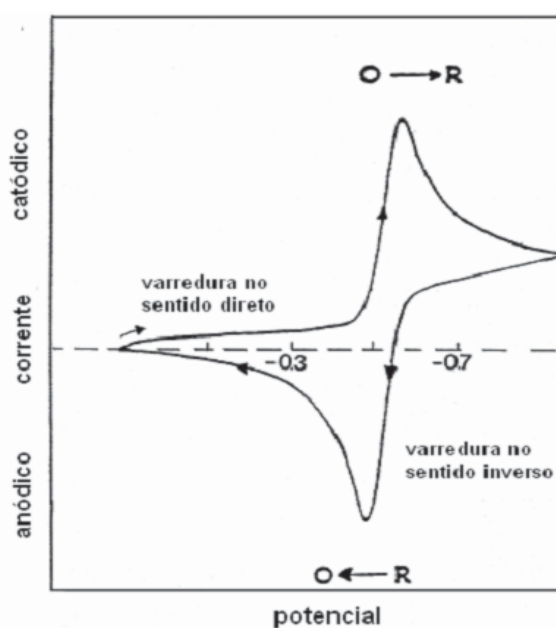


Figura 9 – Voltamograma típico para um par redox reversível $O + ne^- \leftrightarrow R$

Os voltamogramas cíclicos das ligas Ni-Cr-Mo foram realizados em uma faixa de potencial de $-1,0$ V a $0,2$ V com velocidade de varredura de 10 mV/s. As medidas foram realizadas em duplicata a fim de se verificar a repetibilidade da resposta eletroquímica utilizando o potenciostato EG&G PAR 283 interfaceado a um microcomputador GS – Pentium II através de uma interface GPIB munido do programa Power CV para o controle e processamento dos dados.

3.2.2.5.4 Ensaio de polarização com o objetivo de caracterizar a superfície da SC após o ataque corrosivo:

Foi realizado um ensaio de polarização utilizando-se um potenciostato AUTOLAB com o software GPS e logo após foi realizada a lavagem da amostra com água destilada e secada a frio e foram retiradas fotos em um microscópio óptico NIKON EPIPHOT 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. Este equipamento encontra-se no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP (LAIMat 1 – FEG/UNESP).

3.2.2.5.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica que pode ser utilizada para avaliar a resistência à corrosão de filmes ou revestimentos em um meio eletrolítico.

Essa técnica quando usada em sistemas eletroquímicos pode fornecer informações acerca da cinética do processo de eletrodo e da estrutura da dupla camada elétrica. Por isso, tem sido empregada no estudo de corrosão, baterias, eletrodeposição, eletrossínteses, eletroquímica do estado sólido, etc.

Experimentalmente, consiste na imposição de uma pequena perturbação ao potencial aplicado na forma de um sinal senoidal, geralmente de 5 a 20 mV de amplitude para obter uma corrente alternada. Importante ressaltar que esta excitação causa o mínimo de perturbação no sistema, não deslocando excessivamente o sistema de seu estado de equilíbrio ou estado estacionário.

O sinal de excitação pode ser descrito pela equação (7):

$$E(t) = \Delta E \sin \omega t \quad (7)$$

sendo ΔE a amplitude máxima e $\omega = 2\pi f$ a frequência, enquanto que, a resposta de corrente é dada pela equação (8):

$$I(t) = \Delta I \sin (\omega t + \varphi_0) \quad (8)$$

onde ΔI é a amplitude máxima de corrente e φ_0 é a diferença do ângulo de fase entre o potencial e a corrente. Nota-se que no caso específico abaixo, as duas curvas são similares em amplitude, mas se encontram fora de fase, uma em relação à outra Figura 10.

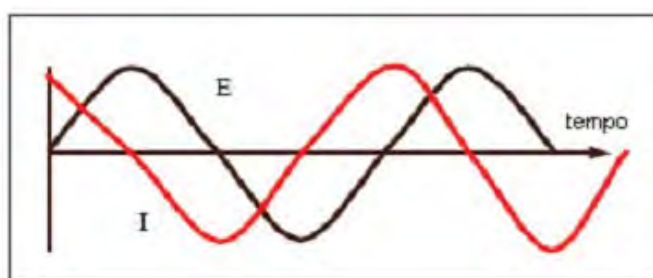


Figura 10 – Forma de onda AC para o potencial aplicado e a corrente resultante.

A teoria da impedância eletroquímica é bem desenvolvida no campo da teoria de corrente alternada que descreve um circuito de uma corrente alternada ou um potencial em função da frequência. A corrente alternada, com a frequência desejada, é programada pelo micro computador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao micro-computador para o processamento. A análise dos resultados de impedância pode ser realizada através de gráficos ou por circuitos equivalentes, estes representam a interface metal/eletrólito do eletrodo que está sendo analisado.

Pela Lei de Ohm (equação 9), aplica-se um potencial (E) a um circuito, resultando numa corrente (I), e determinando uma resistência (R), ou determinando um termo quando conhecido os outros dois, sendo que um resistor é o único elemento que impede o fluxo de elétrons no circuito de corrente contínua.

$$E = I R \quad (9)$$

Por outro lado para corrente alternada, onde a frequência não é zero, tem-se a equação 10:

$$E = I Z \quad (10)$$

Na equação (10), E e I são definidos como potencial e corrente, respectivamente. Z é definido como impedância, um elemento equivalente à resistência na analogia com a lei de Ohm. A impedância, similar a resistência, também é medida em ohms (Ω). Além dos resistores, ainda estão presentes capacitores e indutores, os quais também impedem o fluxo de elétrons no circuito.

Em uma célula eletroquímica, as reações químicas e a difusão da solução podem impedir o fluxo de elétrons, e por isso, são considerados análogos aos resistores, capacitores e indutores.

As componentes real e imaginária de uma corrente ou potencial são definidas com relação à forma de onda de referência. A componente real está em fase com a forma de onda de referência e a componente imaginária esta exatamente 90° fora de fase. A forma de onda referência nos permite expressar a corrente e o potencial como vetores. Isto nos permite empregar a lei de Ohm para calcular o vetor impedância com o quociente entre os vetores corrente e potencial, de acordo com a equação (11) abaixo.

$$Z_{\text{total}} = (E' + E''j) / (I' + I''j) \quad (11)$$

onde o vetor potencial E, pode ser escrito com um número complexo: $E_{\text{total}} = E' + E''j$. A expressão do vetor resultante para impedância pode ser, portanto, escrita como $Z_{\text{total}} = Z' + Z''j$, sendo Z' a impedância real e Z'' a impedância imaginária. Então, a magnitude absoluta da impedância pode ser escrita como $|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$ e o ângulo de fase, $\tan \theta = Z''/Z'$.

A célula de Randles modela a interface eletroquímica. Na Figura 11 pode-se ver uma célula de Randles onde R_{Ω} é a resistência ôhmica da célula, R_p é a resistência de polarização ou resistência de transferência de carga na interface eletrodo/solução e C_{DL} é a capacitância da dupla camada na interface.

Existem algumas formas de se representar os dados de impedância, sendo as principais os diagramas no plano complexo (ou Nyquist) Figura 12, e o de Bode Figura 13. O diagrama de Nyquist, como mostra a Figura 12, tem como abscissa a componente real da impedância (Z') e como ordenada a componente imaginária da impedância (Z'').

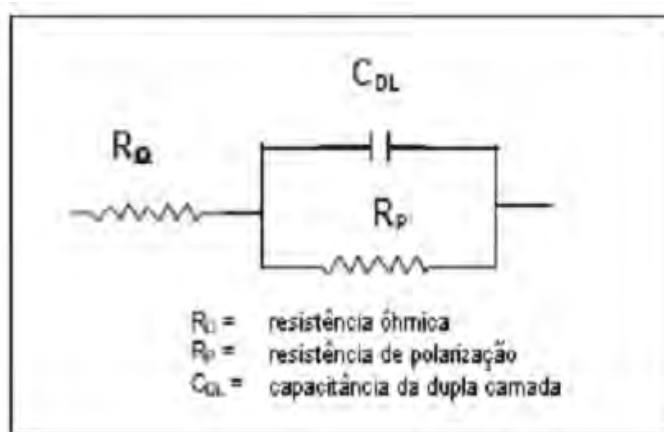


Figura 11 – Circuito equivalente para uma célula eletroquímica

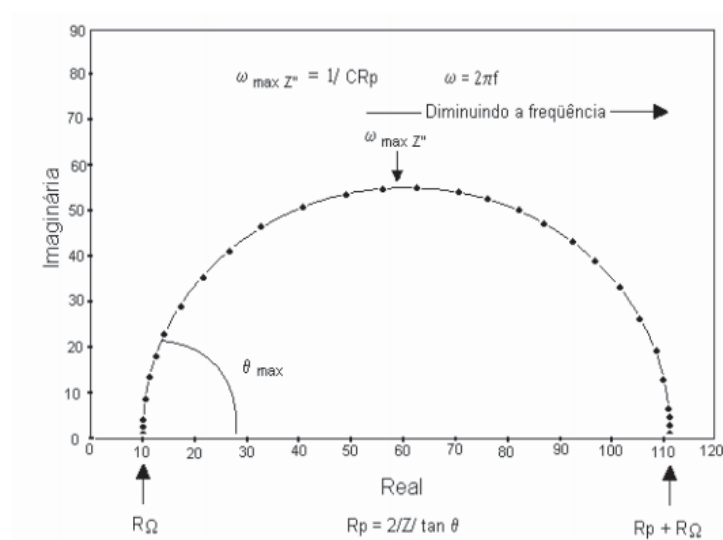


Figura 12 – Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples

Embora a resistência ôhmica e a resistência de polarização possam ser obtidas facilmente, o valor da capacitância só pode ser calculado após obter as informações da frequência.

Outra representação bastante utilizada é o diagrama de Bode, como mostra a Figura 13, onde é examinado diretamente o módulo da impedância $|Z|$, e o ângulo de fase, θ , em função da frequência. Pela curva $\log |Z|$ versus $\log \omega$ pode-se obter os valores de R_Ω e R_p . Em altas frequências a resistência ôhmica é a que domina e o $\log R_\Omega$ pode ser obtido pelo patamar em altas frequências. Para baixas frequências, a resistência de polarização também contribui, assim o $\log (R_\Omega + R_p)$ é obtido no patamar de baixas frequências.

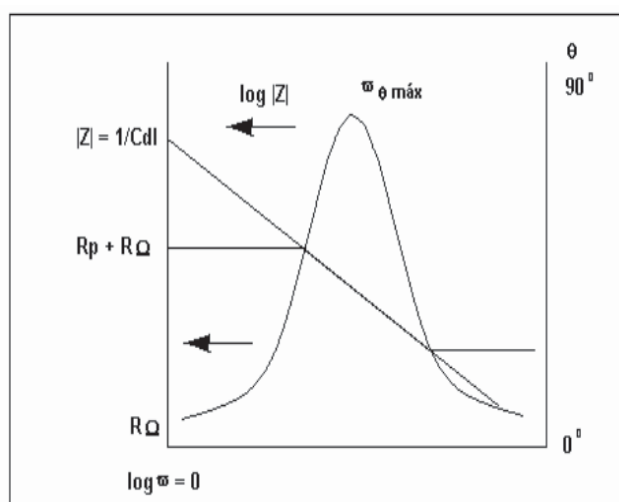


Figura 13 – Diagrama de Bode para sistema eletroquímico simples

O diagrama de Bode mostra ainda o ângulo de fase, θ , sendo que o mesmo em altas e baixas frequências chega perto de zero, e em frequências intermediárias, θ aumenta com o aumento da componente imaginária (EG&G Princeton Applied Research. Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), AC-1).

Os dados foram obtidos no potencial de circuito aberto após um período de 4 horas. A amplitude de perturbação foi 10 mV no intervalo de frequência que variou de

100 kHz a 0,004 Hz, registrando-se 40 pontos por década. Foi utilizado um potenciostato AUTOLAB com Analisador de Resposta de frequência FRA para a realização das medidas eletroquímicas.

3.3 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 análise microestrutural de um material é muito importante para se entender as correlações existentes entre a microestrutura, os defeitos e as propriedades dos mesmos. Uma vez entendida, é possível prever algumas propriedades do material estudado.

3.3.1 Preparação dos corpos de prova e revelação da microestrutura

A preparação metalográfica das amostras é uma etapa importante para a análise microscópica destas. As amostras foram submetidas ao polimento mecânico com lixas d'água de granulação 80, 220, 600 e 1200 mesh, seguido de polimento mecânico com óxido de alumínio (alumina) de granulação 1 μm , em uma politriz automática STRUERS modelo DP-10. A limpeza dos corpos-de-prova foi realizada após polimento em banho de ultrassom por 10 min em água destilada e 10 min em acetona e, em seguida, mais 10 min em água destilada e secas ao ar. Posteriormente, foram submetidas a um ataque eletroquímico em solução de HCl 20 % (em massa) utilizando uma fonte de corrente contínua Hewlett Packard E 3610A (Figura 14). Sendo que as ligas SB e SC foram atacadas a 2V; 0,25 A durante 3s e a liga W foi atacada a 2 V e 0,50 A durante 5s.

Após revelação das microestruturas, as imagens foram submetidas a análise metalográfica por microscopia óptica (MO).



Figura 14 – Fonte de corrente contínua utilizada no ataque eletrolítico.

3.3.2 Microscopia óptica (MO)

Em muitos campos da química e da engenharia um conhecimento detalhado da natureza física da superfície dos metais é de grande importância. O método clássico para se obter tal informação é através de análise metalográfica por meio do microscópio óptico, que ainda é uma técnica importante para a caracterização de superfícies (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). No microscópio óptico é explorada a interação que ocorre entre a luz e os objetos. A luz corresponde à faixa da radiação eletromagnética com comprimentos de onda de 400 a 750 nm (luz visível).

A luz produzida por lâmpadas, incluindo as que são utilizadas em microscopia óptica, produz ondas com diversos planos de polarização, e é designada luz não polarizada. O microscópio óptico pode funcionar em transmissão ou em reflexão. O primeiro modo é utilizado com amostras transparentes e o segundo, com amostras opacas (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

A resolução da microscopia óptica é limitada por efeitos de difração à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

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

Por meio da microscopia é possível verificar forma, distribuição e desenvolvimento de grãos e seus contornos; cavidades interdendríticas e trincas de contração; inclusões metálicas e não metálicas, resíduos de escórias; segregações e heterogeneidades químicas; fenômenos de corrosão e resíduos.



Figura 15 – Microscópio óptico utilizado para captura e análise de imagens.

A análise da superfície para verificação da microestrutura foi realizada utilizando um microscópio óptico NIKON EPIPHOT 200, Figura 15, 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. Este equipamento encontra-se no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP (LAIMat 1 – FEG/UNESP).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

microscópio eletrônico de varredura é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido a maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. A diferença básica entre o microscópio óptico e o eletrônico é que neste último não é utilizada a luz, mas sim feixes de elétrons. No microscópio eletrônico não há lentes de cristal e sim bobinas, chamadas de lentes eletromagnéticas. O objetivo do sistema de lentes do MEV, situado logo abaixo do canhão de elétrons, é atingir de $\sim 10\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$ no caso das fontes termoiônicas para um tamanho final de $1\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ ao atingir a amostra. Isto representa uma demagnificação da ordem de 10 000 vezes e possibilita que a amostra seja varrida por um feixe muito fino de elétrons. Os feixes de elétrons que são a fonte de excitação são obtidos de um filamento de tungstênio ($2400\text{ a }2600^{\circ}\text{ C}$) por meio de aplicação de alta voltagem, e após serem acelerados, guiado e controlado através de bobinas, lentes e diafragmas (DUBUS, A., 1085).

3.3.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

É uma técnica que utiliza os espectros de raios X emitidos pelo alvo. A análise dos espectros ocorre da seguinte maneira: o detector é constituído de um diodo de silício ou germânio e de um analisador multicanal que permitem contar e discriminar os espectros em função de suas energias. Comparando a energia dos espectros obtidos com a energia dos elementos químicos armazenados na memória, o analisador consegue identificar os elementos químicos do alvo. Os resultados são apresentados em formas de gráficos em função da intensidade de cada espectro (picos) e de suas energias (MOLINS, R, 1989).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Microestrutural

4.1.1 Microscopia Eletrônica (MEV)

O estudo metalográfico consistiu na obtenção de micrografias por Microscopia Eletrônica reveladas por ataque eletrolítico em solução de HCl 20 % com uma ampliação de 2000x. Sabe-se que nesta estrutura, as dendritas têm 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 químico e eletroquímico diferentes (GOMES, 1986). Durante a fabricação de componentes metálicos estes materiais passam por um processo de fusão seguido de solidificação. A solidificação inicia-se pela formação de pequenos núcleos que em seguida crescem mais acentuadamente segundo certas direções do espaço dando origem a braços que se ramificam, os quais por sua vez se sub-ramificam e assim sucessivamente. Estas formações na forma de árvores, que são as dendritas. À medida que os braços das dendritas vão crescendo mais e engrossando, vão assim preenchendo o espaço que anteriormente se encontrava no estado líquido. Ou seja, o material vai gradualmente passando do estado líquido para o estado sólido com a formação de inúmeros grãos cristalinos normalmente de muito reduzidas dimensões. Durante este processo de solidificação, as "frentes de crescimento" dos diferentes grãos vão interferindo umas nas outras limitando mutuamente o seu crescimento, Figura 16. Estes cristais individualizados são designados por grãos, e as interfaces que os separam são os contornos de grão. Um material assim formado por uma grande quantidade de cristais de muito reduzidas dimensões diz-se policristalino.

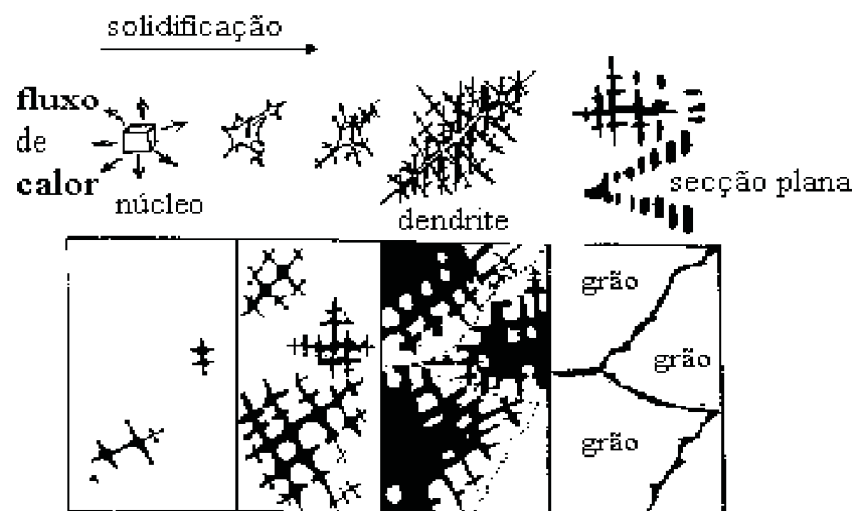


Figura 16 – Processo de solidificação da dendrita (BAUER, et al., 2006)

A superfície das ligas 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) como mostrado nas Figuras 17, 18 e 19. Essa organização foi constante em todas as amostras, mostrando o aspecto metalográfico padrão das ligas de níquel-cromo (SAMPAIO, et al., 2009; SÁ, 2008; LIN, 2008; BAUER, et al., 2006).

Nas Figuras 17 e 19 aparecem as micrografias (MEV) das ligas W e SB e pode-se observar precipitados primários dendríticos essencialmente. Na figura 21 aparece a Micrografia (MEV) da liga SC que além da estrutura dendrítica pode-se observar um eutético formado pelas fases Ni e Ni-Be.

Na figura 18 pode-se observar as imagens da liga W indicando as regiões em que foram realizadas as análises de EDS, a constituição de ambas é idêntica em termos de elementos químicos variando somente a composição dos mesmos, ou seja, ocorre uma concentração maior de Cr e Ni fora da matriz do que na matriz.

Nas imagens da liga SB indicando as regiões em que foram realizadas as análises de EDS, Figura 20, verificou-se que não aparece o Nb e a maior concentração de Cr ocorre fora da matriz dendrítica enquanto a maior concentração de Ni ocorre na matriz.

Na liga SC, Figura 22, observou-se maior concentração de Cr na matriz e maior concentração de Ni na fase eutética.

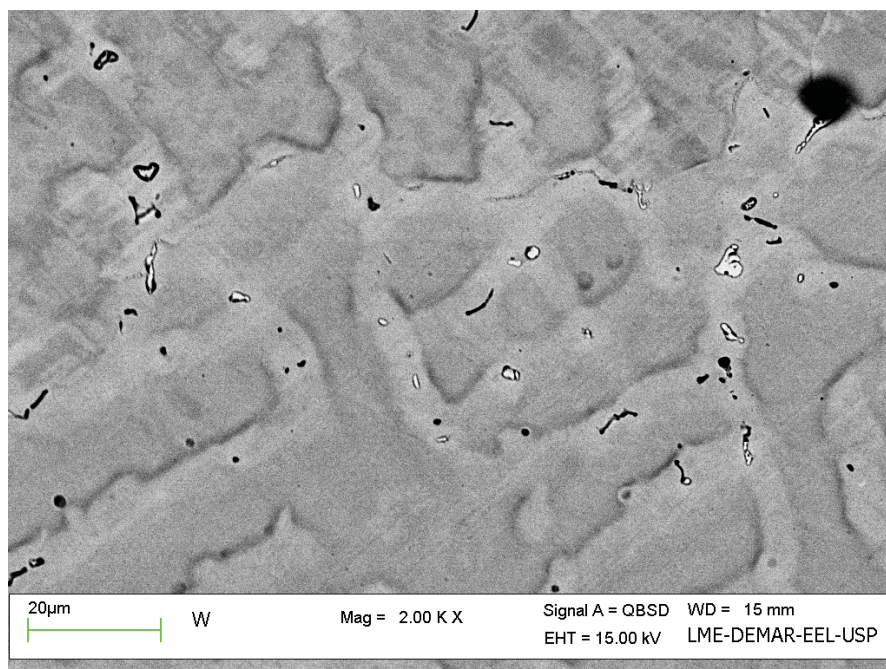


Figura 17 – Micrografia Eletrônica da liga W, após ataque eletrolítico por solução de HCl 20 % com uma ampliação de 2000x.

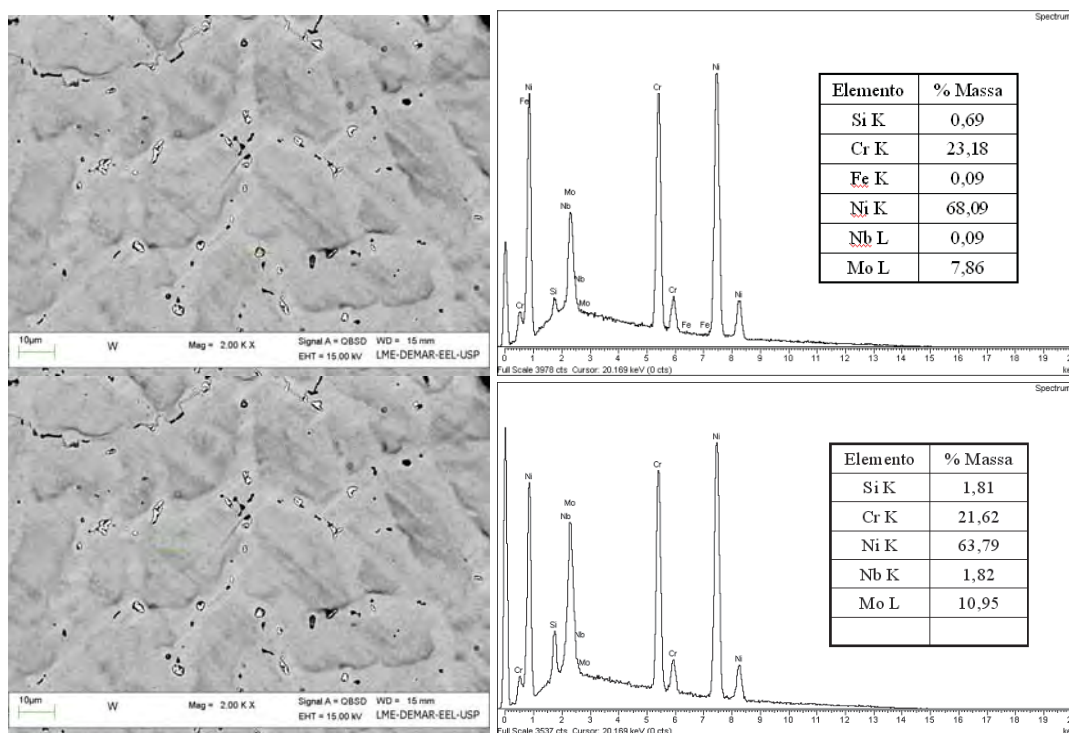


Figura 18 – Imagens da liga W indicando as regiões em que foram realizadas as análises de EDS.

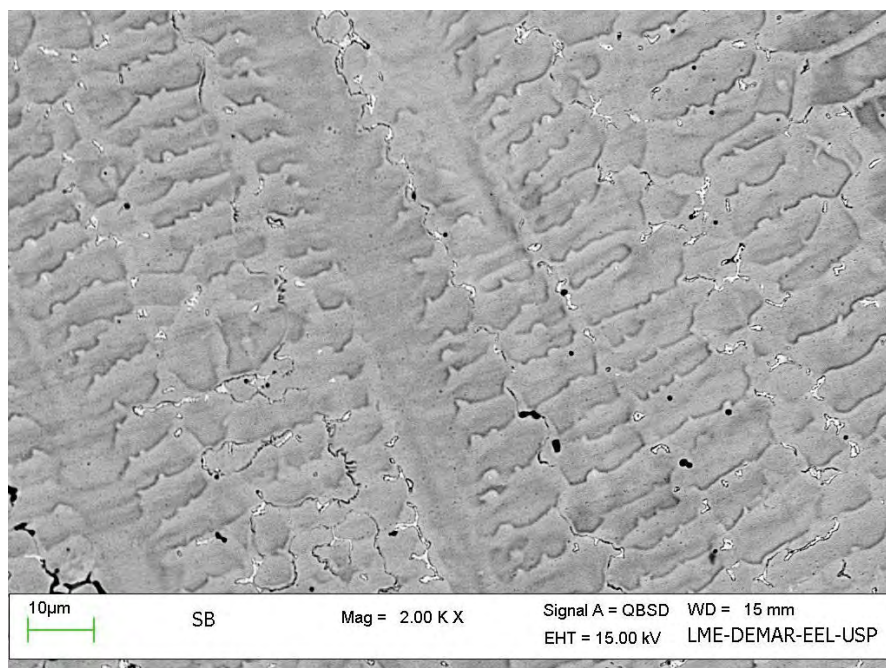


Figura 19 – Micrografia Eletrônica liga SB, após ataque eletrolítico por solução de HCl 20 % com uma ampliação de 2000x

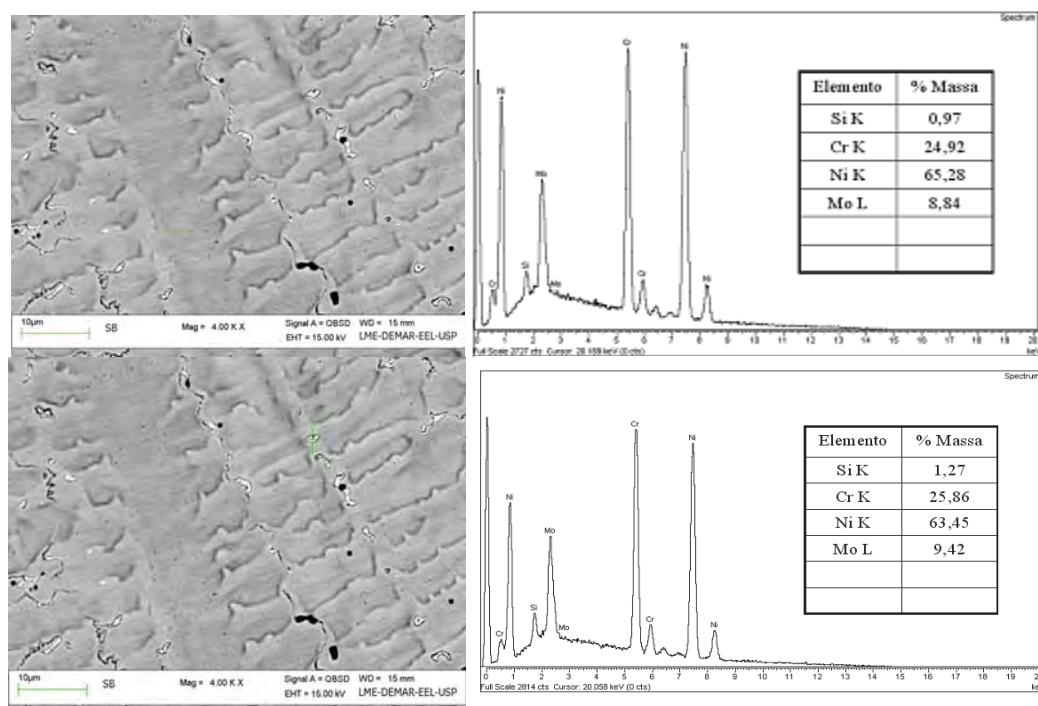


Figura 20 – Imagens da liga SB indicando as regiões em que foram realizadas as análises de EDS.

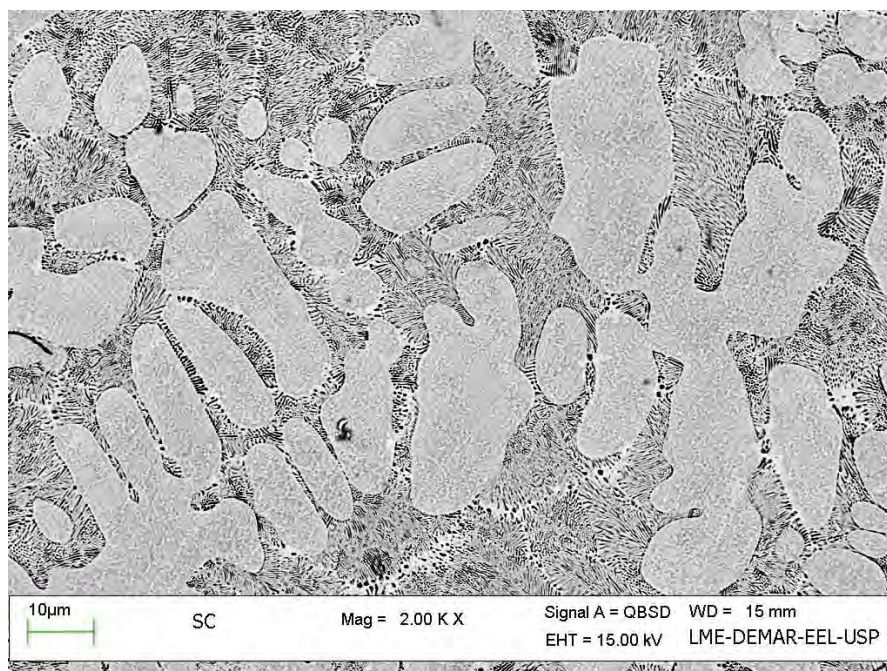


Figura 21 – Micrografia Eletrônica da liga SC, após ataque eletrolítico por solução de HCl 20 % com uma ampliação de 2000x.

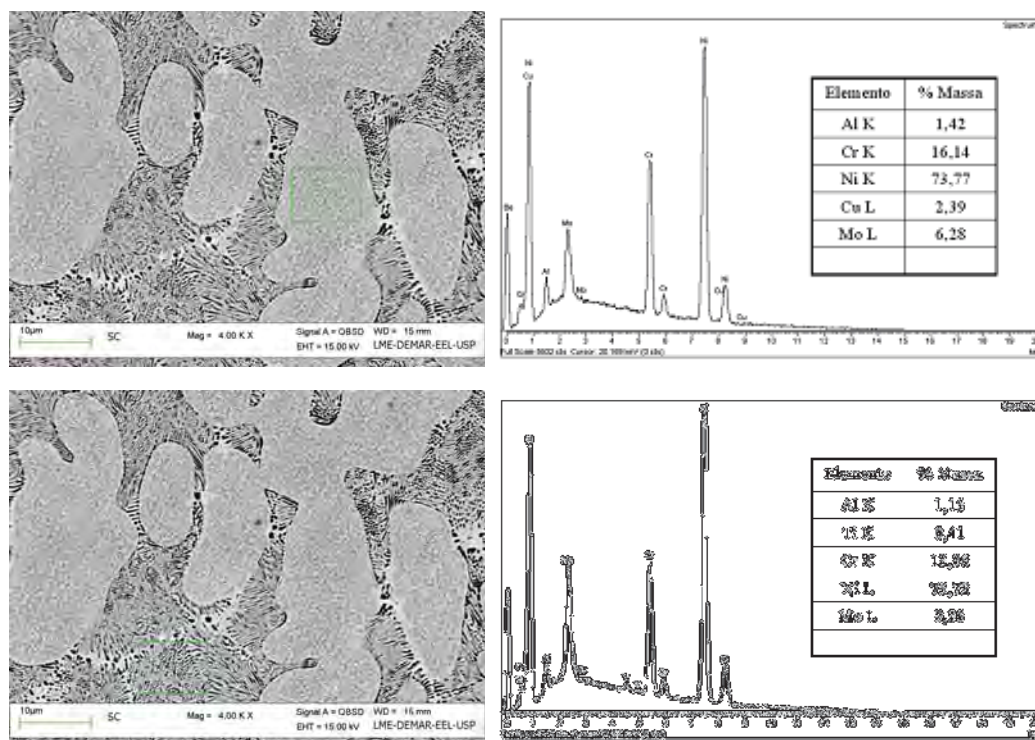


Figura 22 – Imagens da liga SC indicando as regiões em que foram realizadas as análises de EDS.

A estrutura bruta de fusão destas ligas como recebidas é predominantemente dendrítica. A formação da microestrutura dendrítica ocorre paralelamente à interface sólido/líquido e na direção de extração de calor (ANGELINI;ZUCCHI, 1991). Portanto, se o teor de soluto na liga for constante, quanto maior a taxa de solidificação, menor será o espaçamento interdendrítico, e se a taxa de solidificação for constante, o espaçamento interdendrítico também será influenciado pelo teor de soluto da liga (GARCIA, 2001; WYLIE et al, 2007).

A análise microestrutural de ligas odontológicas como recebida tem mostrado em geral uma aparência metalográfica da matriz, ou seja, a formação de uma fase que forma uma solução sólida homogênea e de outras fases que não são solubilizadas pela matriz (ROLLO, 1997; WYLIE et al 2007, LIN, 2008).

A morfologia quase sempre recai em uma estrutura dendrítica (forma de galho de árvore), dispersa equiaxialmente ou de forma colunar (ROLLO, 1997).

A temperatura e o tempo de encharque a que o material é submetido, após a sua elaboração, conduzem a condições mais ou menos favoráveis a resistência mecânica, a corrosão e a fundibilidade, pois é notório que todo material tende ao seu equilíbrio, o que é conseguido quando o material é submetido a determinada temperatura e tempo. Porém, é possível ter a incorporação dos elementos da liga que compõem a matriz nas fases que não são dissolvidas (carbeto e intermetálicos (ROLLO, 1997).

A microestrutura da liga é definida durante o processo de resfriamento e solidificação (SAJI; CHOE 2009; BARAN, 1983; KULMBURG et al 2001). Nesse processo, a precipitação de fases secundárias resulta da saturação da matriz, que separa os elementos ligantes, formando, por exemplo, carbeto do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ ($M = Ni, Cr$ ou Mo) (BARAN, 1979; JIANG; GUAN; HU 1999). Segundo Angelini e Zucchi (1991) e Hsu e Yin (1998), microestruturas de ligas odontológicas com composições similares, apresentam a fase dominante dendrítica cúbica de face centrada (CFC) rica em níquel, e uma ou mais fases de carbeto (cromo e molibdênio) interdendríticos (SAJI, 2009).

A formação de carbeto metálicos se dá durante a solidificação da liga fundida (BARAN, 1979). Eles são a última fase da liga a se solidificarem e estão situados predominantemente na fase interdendrítica. Nessa região eles são amplamente responsáveis pela dureza, resistência mecânica e particularmente importante na resistência à abrasão (LEWIS 1975a; EARNSHAW, 1956; CRNKOVIC; CANAL E; SANTOS 1991; WYLIE et al., 2007). 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, 1975a, 1975b; BARAN, 1979, 1983).

É interessante notar que as ligas implantadas são submetidas a efeitos simultâneos de interações mecânicas e químicas que provocam rompimento de filme protetor. Assim, as concentrações de espécies iônicas em ambiente oral tendem a ser maior que as determinadas em condições estáticas.

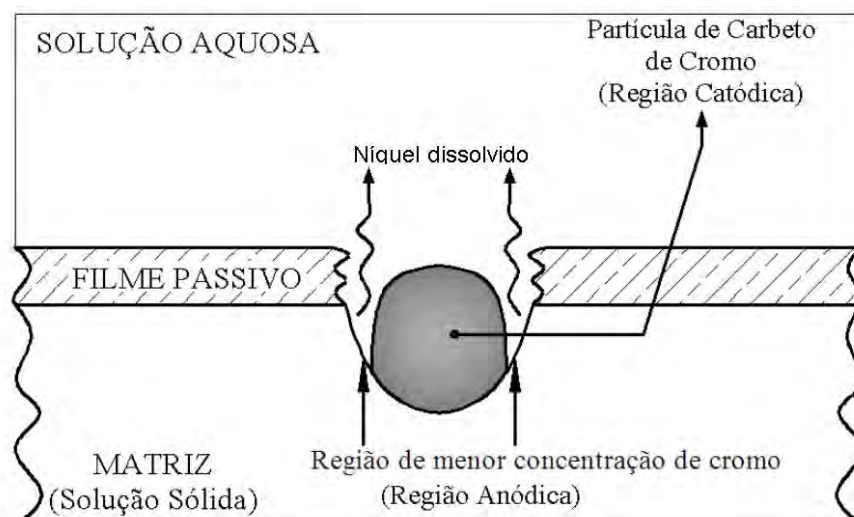


Figura 23 – Ilustração esquemática de uma seção transversal de uma área interdendrítica para as ligas Ni-Cr-Mo

A liga SC apresenta 1,8 % de Be conforme visto na Tabela 4. Apesar de apresentar excelentes propriedades as ligas de Ni-Cr sofrem algumas restrições de uso por parte dos profissionais em função desses materiais conterem elementos como o níquel e berílio.

O berílio é responsável pela diminuição da temperatura de fusão dessas ligas, aumentando a fluidez e a fundibilidade (BEZZON et al 1998; OKUNO, TESK; PENN 1989; ROLLO, 1997). Outra vantagem de ligas de Ni-Cr associada ao berílio é uma melhor adesão à porcelana, em função da formação de óxidos no interior e na superfície do eutético Ni-Be, que resulta em uma excelente união com a cerâmica (MACKERT, PARRY; FAIRHURST, 1986). Isso também é atribuído a um campo elétrico na região rica em berílio, que atrai íons de lítio e sódio provenientes da porcelana (WILLIAMS, 1978). Todavia, ligas de Ni-Cr que contêm Be apresentam baixa resistência à corrosão (GEIS-GERSTORFER, 1993). Observa-se que esse material teve altos valores de resistência à tração quando comparado a uma liga convencional de Ni-Cr-Mo-Nb. Entretanto, a preocupação em relação ao potencial nocivo do berílio tem levado à elaboração de ligas sem a presença desse elemento.

A microestrutura de ligas de Ni-Cr-Mo-Be é marcada pela presença de uma grande fração de volume de solução sólida tipo Ni-Be, como fase secundária localizada na porção interdendrítica que promove um aumento da resistência (BARAN, 1983). Este elemento é supostamente usado como um endurecedor e refinador de grão (EFTEKHARI, 2003; LIU et al, 2008).

4.2 ENSAIOS DE CORROSÃO

4.2.1 Ensaio de imersão

Os ensaios de imersão foram realizados em solução de NaF 0,05 % (m/m), pH 6,0 aerada à temperatura controlada de (37 ± 1) °C utilizando as ligas W, SB e SC e ainda uma solução de NaF 0,05% como padrão de referência. Após o período de 1 ano as ligas foram retiradas, lavadas com água destilada, secas em um fluxo de ar e finalmente pesadas. Foi realizado o cálculo da perda de massa utilizando a expressão apresentada na

equação (6) e as soluções foram analisadas por espectrometria de absorção atômica para detecção e quantificação de íons níquel, cromo e molibdênio.

A realização deste tipo de ensaio é um dos fatores importantes na escolha da liga metálica dentária que está relacionada com a sua estabilidade no meio bucal. Estas ligas devem resistir a uma combinação de fatores como a umidade, mudança de temperatura dentro da boca, que pode variar de 0 a 70°C, e também a variações de pH de 2 a 11, durante a ingestão de alimentos (GIL et al 1999).

Os resultados indicaram que nestas ligas a perda de massa percentual após a imersão é praticamente nula, sendo que a SC foi a que mais perdeu massa (0,08 %) como apresentado na Tabela 7. Esta pequena perda de massa é atribuída à formação de filme superficial composto principalmente dos óxidos de Cr, que dissolve e que dificulta o contato do metal com o meio agressivo (AMEER;KHAMIS;AL-MOTLACH, 2004; DAS, 2009). Neste meio o pH da solução aumentou, como consequência da corrosão, sendo que o pH inicial era de 6,0 e o final em torno de 7,92 como apresentado na Tabela 7.

A análise quantitativa por absorção atômica em chama foi feita em todas as soluções, com média de 3 determinações. A liga SC apresentou maior concentração de íons Ni em relação à liga W e SB. As concentrações dos íons Cr e Mo foram menores que 0,2 mg/L para todas as ligas, enquanto que a de Ni o valor foi de aproximadamente 8,4 mg/L para a liga SC como mostrado na Tabela 7. Esta perda de massa pode ser observada também devido à formação de um pó amarelo no fundo do frasco, provavelmente de produtos da corrosão do Ni, ressaltando ainda mais a baixa resistência à corrosão desta liga.

A Tabela 7 também mostra a variação do pH para as soluções que contém as três ligas e para a solução de referência, a liberação maior do íon Ni ocorreu na liga SC, como já era esperado devido a sua baixa concentração de Cr (JONES et al,2009). O aumento do pH pode ser atribuído a dois fatores: a redução de oxigênio e a hidrólise do ânion complexo que forma os íons Ni^{2+} com os fluoretos, de acordo com a equação (12) (COTTON;WILKINSON;GAUS, 1976).



Tabela 7 – Resultados da análise quantitativa por absorção atômica e dos cálculos de perda de massa para as três ligas

LIGAS	Concentração iônicas (mg /L)					Perda de Massa (%cm ⁻²)	Aumento do pH
	Ni	Cr	Mo	Total	Concentração / Unidade (mg.L ⁻¹ cm ⁻²)		
Wiron	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,6	7,6.10 ⁻²	8,6.10 ⁻³	1,13
SB	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,6	7,9. 10 ⁻²	5,4.10 ⁻²	1,92
SC	8,4 ± 0,1	< 0,2	< 0,2	< 8,9	8,3. 10 ⁻¹	8,0.10 ⁻²	1,92
Solução de Referência (NaF)				8,3 < % < 8,9	-----	-----	1,12

4.2.2 Ensaios eletroquímicos

4.2.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto

As medidas de potencial em circuito aberto foram realizadas com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico das ligas, no meio estudado, sem a passagem da corrente elétrica.

Uma comparação da estabilidade das ligas W, SB e SC em meio NaF 0,05% para valores de pH 6,0 em sistema aerado a 37 °C pode ser observado na Figura 24. Os valores de potencial cerca de 200 mV mais positivos para a liga W e SB foram alcançados no estado estacionário. É importante notar que este aumento significativo nos valores de potencial em circuito aberto é coerente com o aumento no teor de cromo da liga. A liga SC que tem menor porcentagem de cromo, apresentou o menor potencial em todo intervalo de tempo, indicando que o filme passivo é menos protetor, sendo esta liga menos resistente à corrosão JAKUPI, ZAGIDULIN; SHUESMITH, (2010).

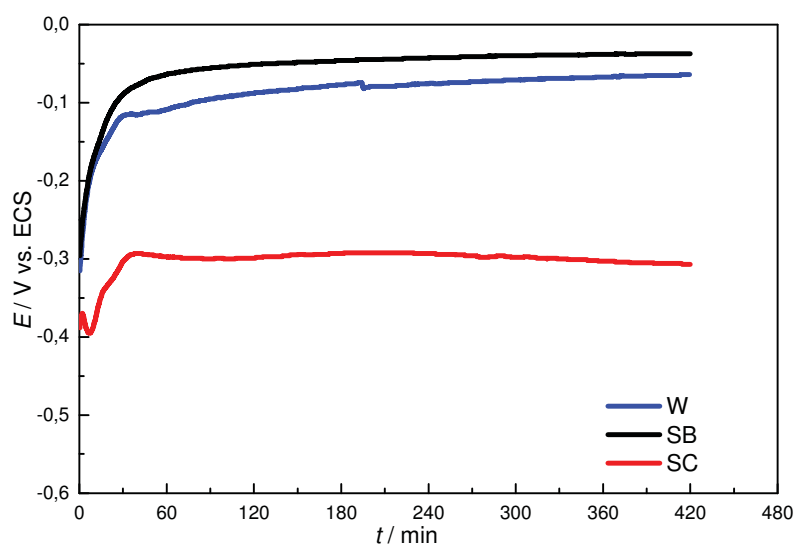


Figura 24 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em NaF 0,05 %

A Figura 25 mostra a estabilidade das ligas W, SB e SC em NaCl 0,05 %. As ligas W e SB tiveram potencial de estabilização próximos em torno de - 0,15 V e a SC em torno de - 0,21 V. Sendo nesse meio a liga SC também aparentemente menos resistente à corrosão.

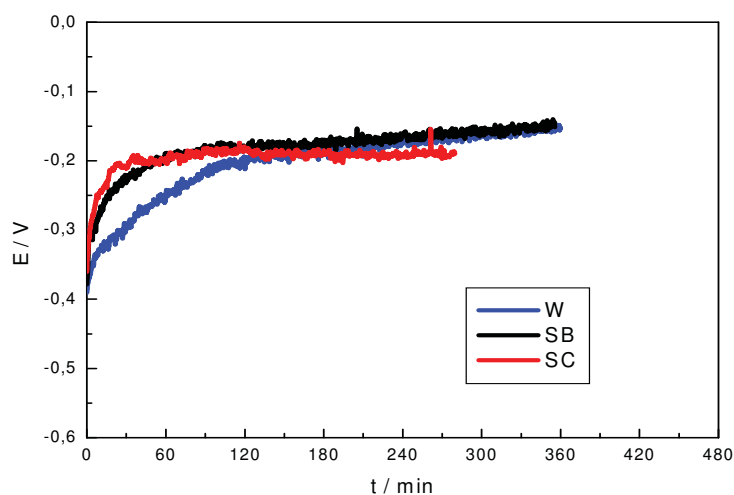


Figura 25 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em NaCl 0,05 %

As figuras 26, 27, 28 e 29 mostram a estabilidade das ligas W, SB e SC em quatro colutórios diferentes. As ligas SB e W em meio CP, que possui NaF e Triclosan na sua formulação, com pH 7,0 estabilizam em torno de 100 min, conforme visto na Figura 26. A W (-0,05 V) é a liga de maior nobreza neste meio.

Em meio NS, Figura 27, que possui cloreto de cetil piridíneo na sua formulação, e pH 4,6, as ligas SB e W estabilizam em cerca de 100 minutos, SB(-0,25 V) e W (-0,05 V). A liga SC não se estabiliza produzindo uma contínua diminuição no potencial.

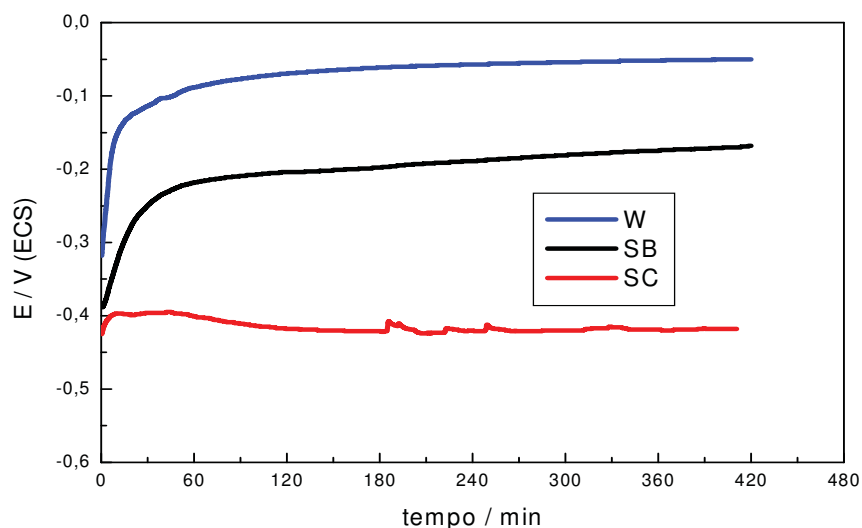


Figura 26 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em meio CP

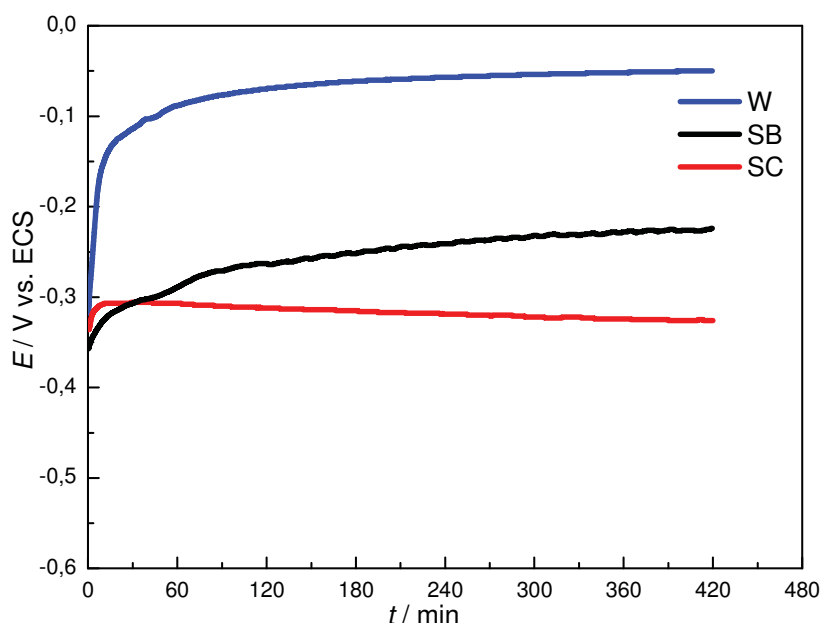


Figura 27 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em meio NS

Em meio L, Figura 28, que possui timol e eucaliptol na sua formulação e pH 4,3, a liga SB estabiliza em potencial de aproximadamente $-0,26$ V em 50 min, a liga W alcançou o estado estacionário acima de 400 min em $-0,12$ V enquanto a liga SC parece sofrer dissolução a partir de 60 min, houve um aumento inicial no potencial indicando a provável formação de uma camada passiva, seguida de uma diminuição, indicando instabilidade desta possível camada no meio considerado.

Em meio C, que possui cloreto de cetil piridíneo na sua formulação, e pH 7,0, as ligas SB e W só se estabilizaram acima de 400 min em $\sim -0,32$ V(W) e $-0,17$ V (SB), enquanto a liga SC estabilizou a $-0,37$ V, Figura 26. A liga SB demora mais tempo para estabilização. De acordo com Huang, (2002) quanto mais lento o processo de formação do filme mais propensa à corrosão é a liga. Isto ocorre devido a dissolução de Ni.

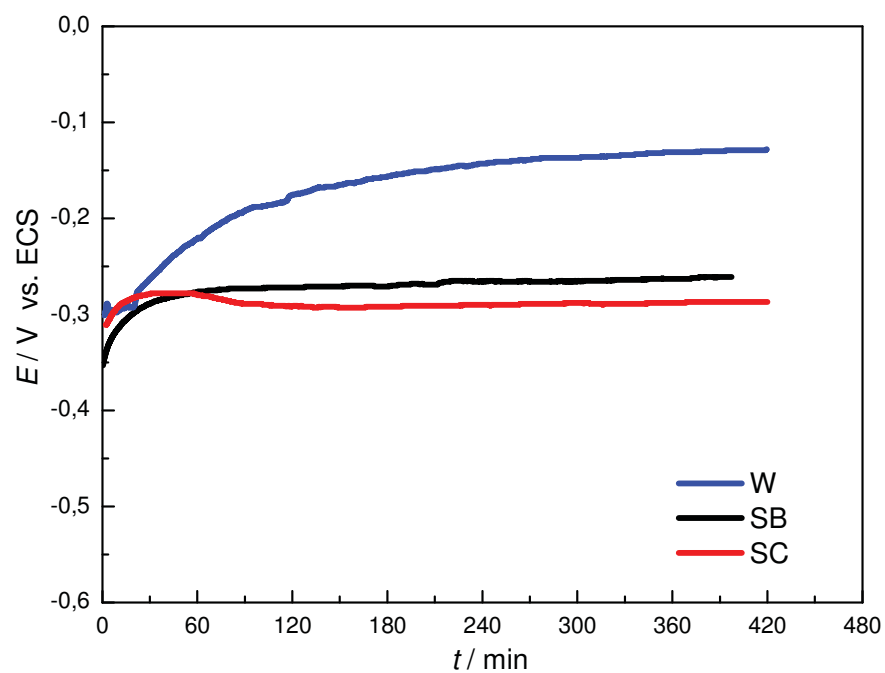


Figura 28 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em meio L

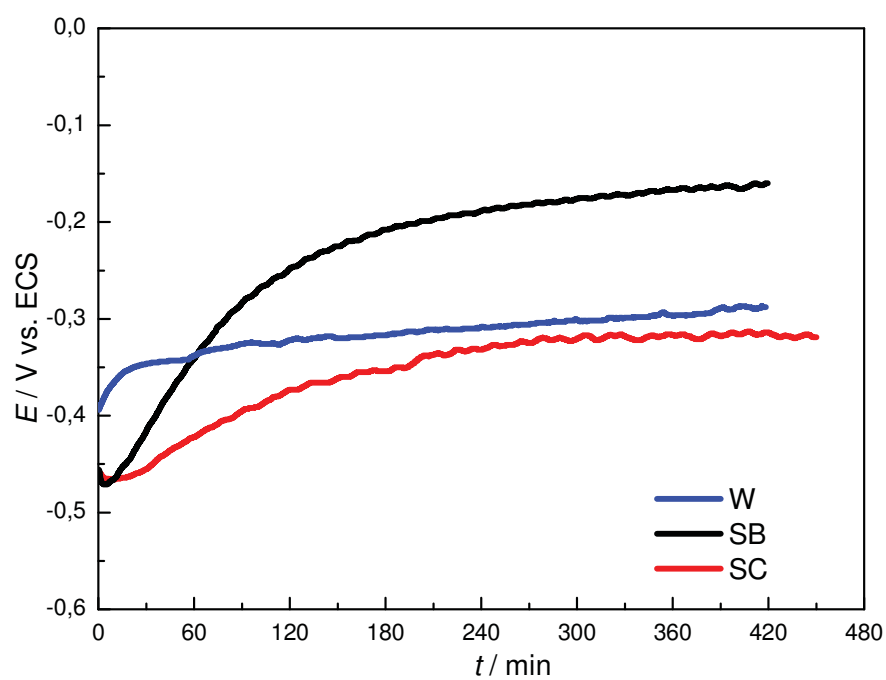


Figura 29 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas W, SB e SC em meio C.

A Tabela 8 apresenta os potenciais de estabilização para as ligas W, SB e SC em todos os meios estudados, a observação da mesma indica que a liga SC tem menor potencial de estabilização em todos os meios mostrando que realmente é a que possui resistência à corrosão menos elevada.

Tabela 8 – Potencial de aparente estabilização (V/ECS) para as ligas W, SB e SC

Meios utilizados	W	SB	SC
NaF 0,05%	-0,08	-0,04	-0,30
NaCl 0,05%	-0,15	-0,15	-0,25
CP	-0,05	-0,14	-0,43
NS	-0,05	-0,20	-0,33
L	-0,12	-0,26	-0,30
C	-0,32	-0,20	-0,35

O aumento no potencial nos primeiros minutos para as ligas Ni-Cr-Mo, está associado ao crescimento de um filme protetor. Com o passar do tempo a espessura do filme aumenta, o que é indicado pelo crescimento lento, mas contínuo deste filme. Comparando todos os gráficos pode-se dizer que o aumento gradativo do potencial e sua estabilização acontecem devido ao Cr e o Mo, portanto, este comportamento pode ser atribuído à presença de óxidos de cromo e de molibdênio na superfície da liga. A estabilização do potencial indica uma cobertura completa da superfície (HOAR ;MEARS, 1966).

A Figura 30 apresenta as curvas em circuito aberto para a liga W em todos os meios estudados. Estudando o comportamento desta liga nestes meios podemos observar que ela é menos resistente no meio C, que possui em sua composição o cloreto de cetil piridíneo, pois em presença deste, o potencial de estabilização foi o menor registrado. Em particular, o NS que contém o cloreto de cetil piridíneo em sua composição parece ser mais agressivo para esta liga que o Triclosan (presente no CP), pela presença dos íons cloreto.

O L e o NS também possuem o pH mais baixo que o C, sendo os valores 4,3 e 4,6 respectivamente, isto pode indicar que o pH também é um fator que provoca a corrosão destas ligas.

A nobreza estimada com base nos valores dos potenciais de estabilização, registrados em circuito aberto para a liga SB, Figura 31, é $L < C < NS < CP < NaF$ e para a liga SC, Figura 32, a ordem é $NaF < NS < C < CP < L$. O colutório a ser utilizado depende do tipo de liga que compõe a prótese em contato com o mesmo.

De um modo geral, considerando os meios estudados, a liga SC apresentou o pior desempenho, enquanto que, entre W e SB, os comportamentos são similares.

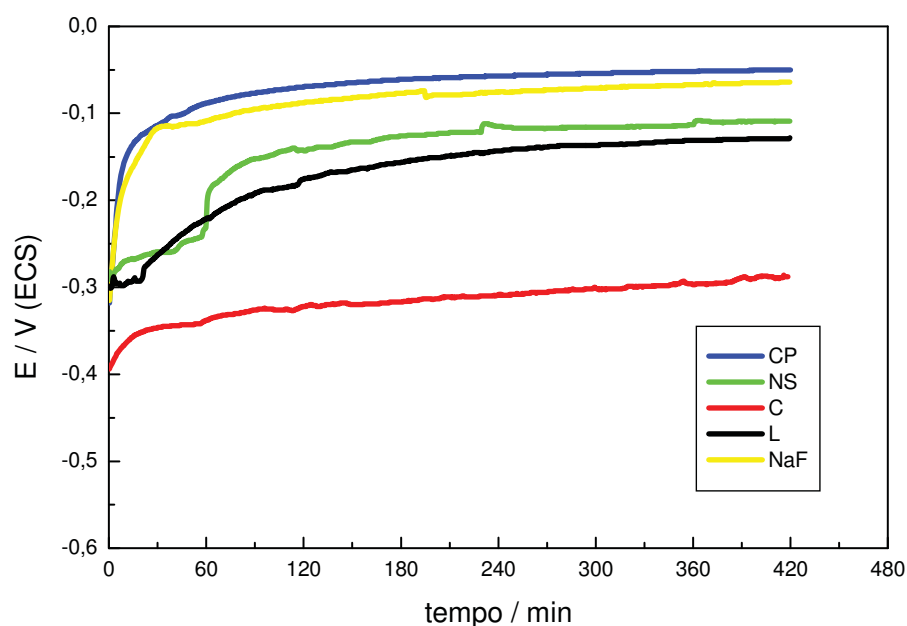


Figura 30 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga W em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios comerciais

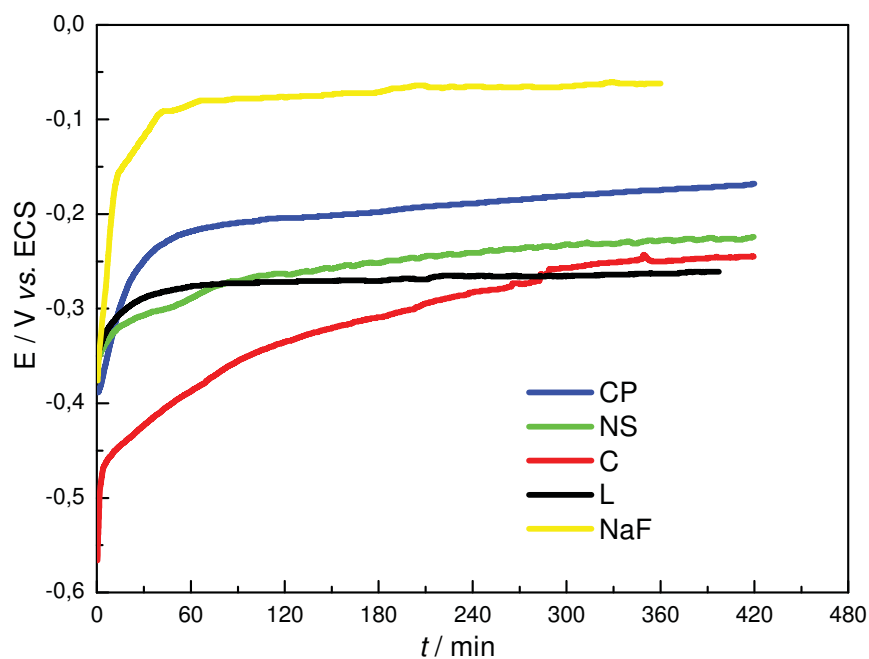


Figura 31 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga SB em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios comerciais

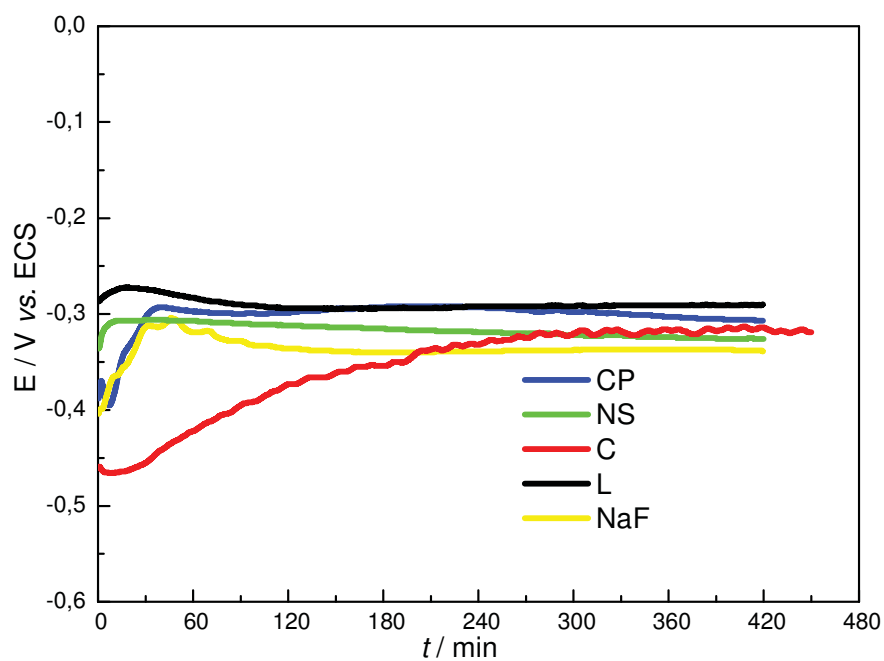


Figura 32 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga SC em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios comerciais

As Figuras 33, 34 e 35 apresentam as curvas potencial em circuito aberto para as ligas W, SB e SC em meio NaF 0,05 % e NaCl 0,05 %. Nas ligas W e SB que possuem maiores concentrações de cromo, respectivamente 22,5% e 25%, e não possuem Be na sua composição, sofreram menor ataque corrosivo, sendo que nestas ligas o potencial de estabilização em NaCl é mais negativo que em NaF, Figuras 33 e 34.

O potencial da liga SC em meio de NaCl estabilizou-se após 120 min, enquanto que em NaF, após 60 min, sendo mais resistente à corrosão em meio de NaCl.

O comportamento passivo, dessas ligas é freqüentemente atribuído à formação de uma fina e compacta camada de óxidos de cromo e molibdênio, além de óxidos de níquel e hidróxido de níquel (HUANG 2002). A camada passiva composta de Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tem um caráter dez vezes mais protetor que aquela composta de NiO e $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Huang (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.

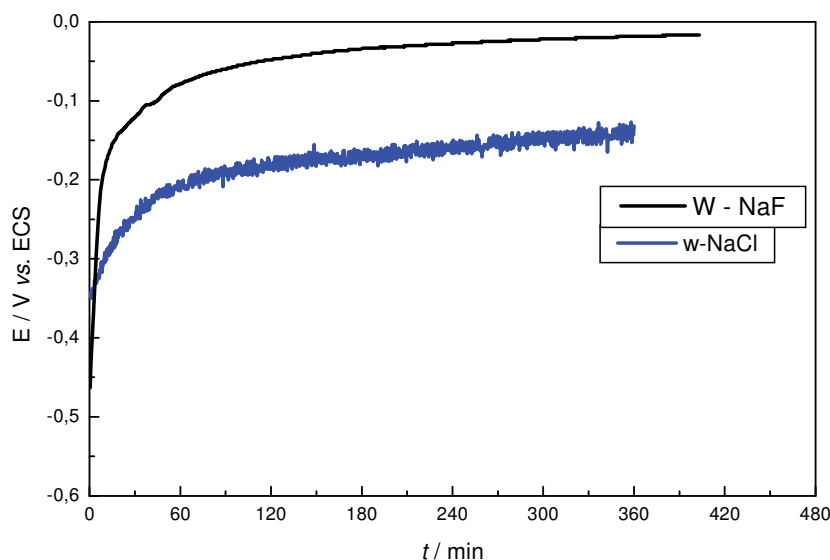


Figura 33 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga W em NaCl e NaF 0,05%

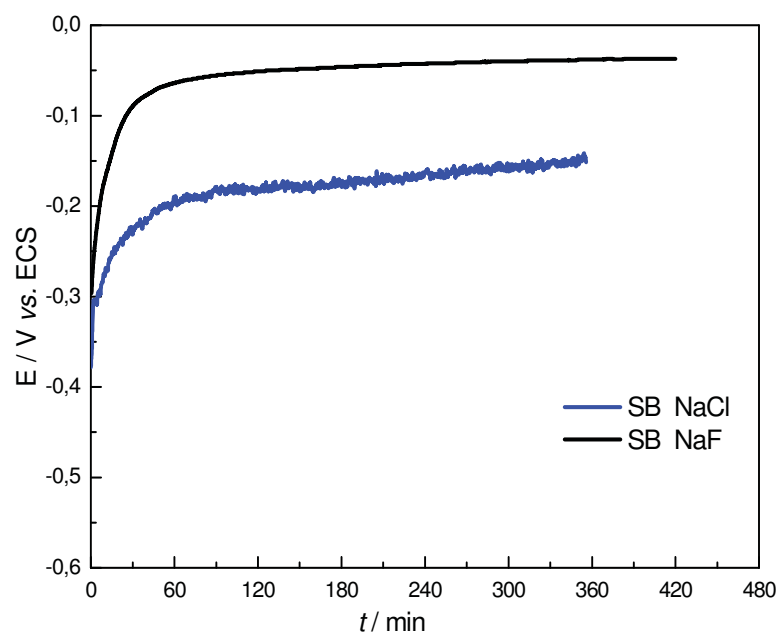


Figura 34 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga SB em NaCl e NaF 0,05%

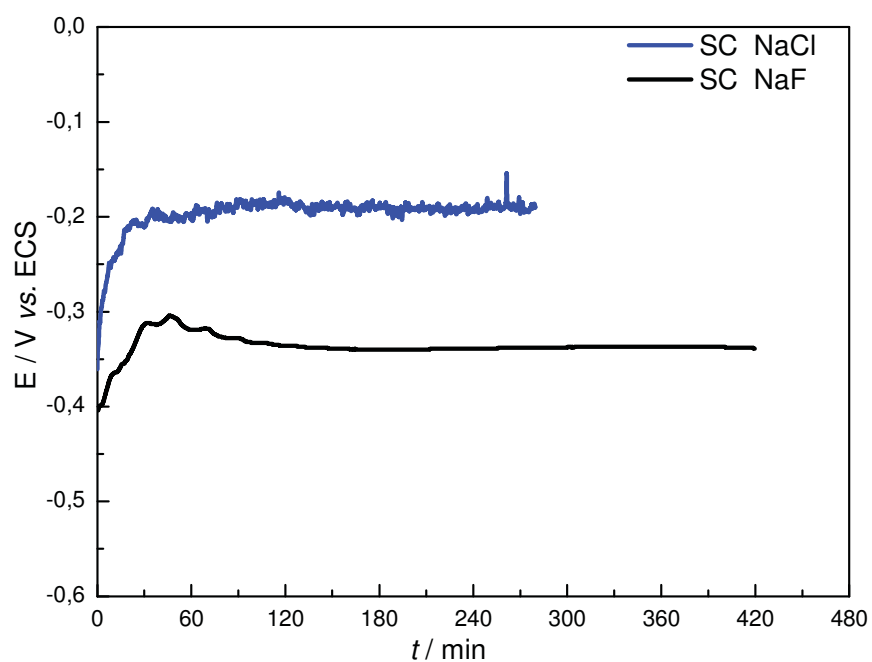


Figura 35 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga SC em NaCl e NaF 0,05%

4.2.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas com uma velocidade de varredura de 20mV/min, em meio NaF 0,05 %, NaCl 0,05 % e em diferentes colutórios comerciais, aerada à temperatura de 37 °C, para as ligas W, SB e SC são apresentadas nas Figuras 36 a 47, respectivamente.

A Figura 36 apresenta as curvas de polarização em meio NaF 0,05 %. As ligas W e SB têm praticamente o mesmo intervalo de passivação (0,5 V), o mesmo potencial de ruptura (~ 0,6 V) e densidades de corrente passiva da ordem de 10^{-6} A. A SC apresenta uma pequena passivação mostrando assim uma baixa resistência à corrosão.

A presença de maior intervalo de passivação para a W e a SB pode ser atribuída à uma maior quantidade de Cr no filme passivo formado. A liga SC foi sensível ao ataque corrosivo neste meio, indicando que um conteúdo de 14% de Cr não tem efeito significativo na proteção contra à corrosão, mesmo tendo um teor de 8,5% de Mo. Outro fator responsável pela diminuição da resistência à corrosão da liga SC pode estar associado à presença de 1,8% de berílio em sua composição. Ligas Ni-Cr contendo berílio possuem camadas superficiais de óxidos irregulares que são mais facilmente rompidos (ROACH et al.,2000).

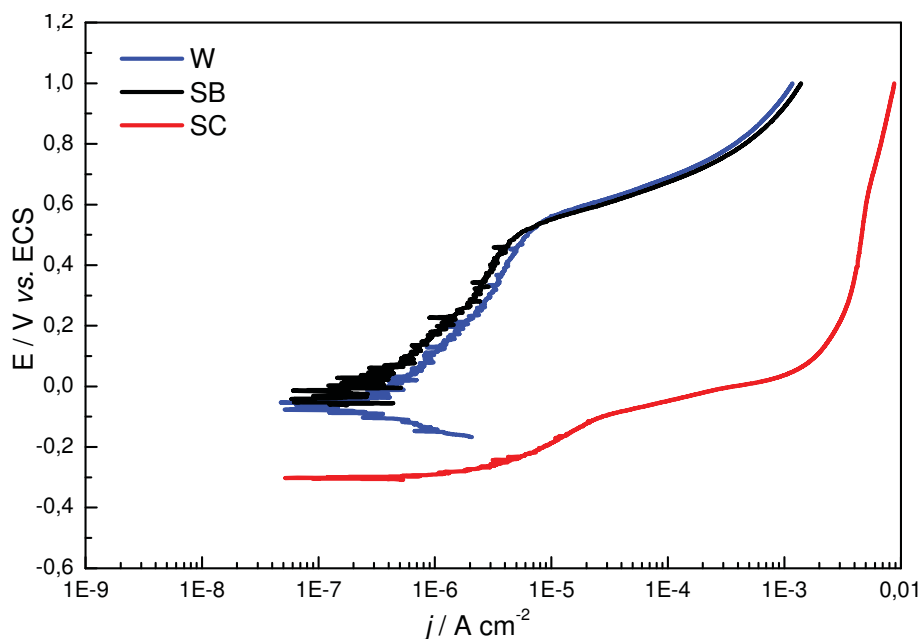


Figura 36 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em NaF 0,05 %

A Figura 37 apresenta as curvas de polarização em meio NaCl 0,05 %. As ligas W e SB têm praticamente o mesmo intervalo de passivação (-0,1 V a 0,6 V) e o mesmo potencial de ruptura (0,6 V vs. ECS). A SC apresenta uma região passiva de extensão menor e ainda apresenta uma densidade de corrente maior que as outras duas ligas mostrando assim uma baixa resistência à corrosão.

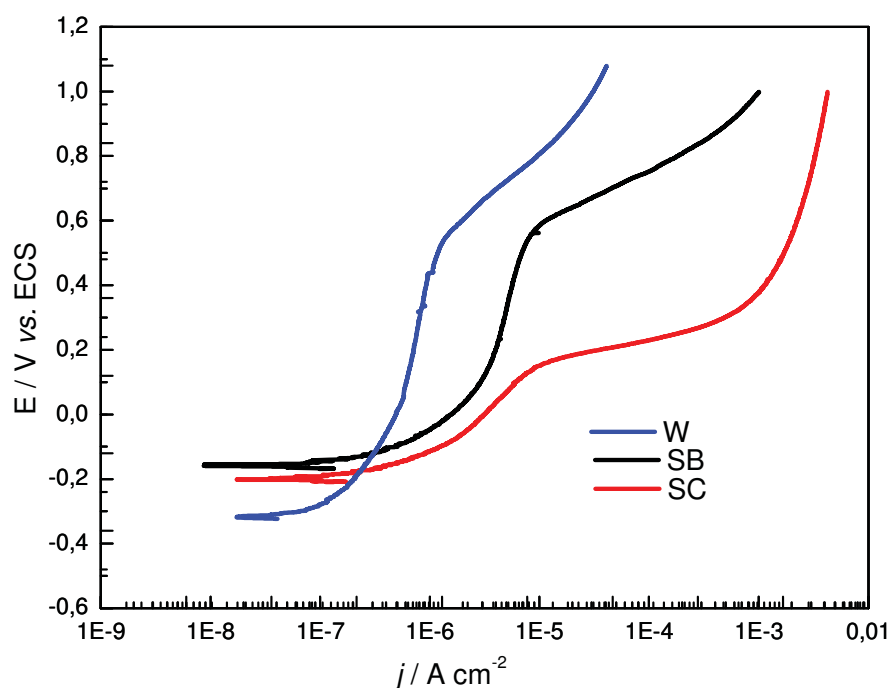


Figura 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em NaCl 0,05 %

As Figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em diferentes colutórios e mostram perfis potenciodinâmicos muito similares para a W e SB.

Na Figura 38 a liga SC apresenta uma densidade de corrente passiva 10 vezes maior que as outras duas ligas e valor do potencial de corrosão é mais negativo.

Na Figura 39 a liga SC apresenta um comportamento diferente das outras ligas, isso pode ser devido à maior porcentagem de Ni, menor teor de Cr e a presença de Be, que torna essa liga mais susceptível ao ataque dos íons fluoreto. O Mo presente na liga também deve diminuir a resistência à corrosão desse material.

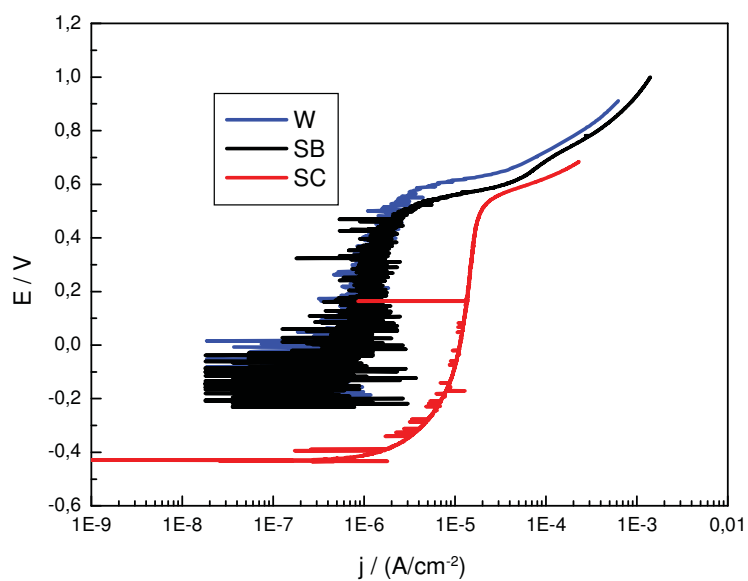


Figura 38 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em meio CP

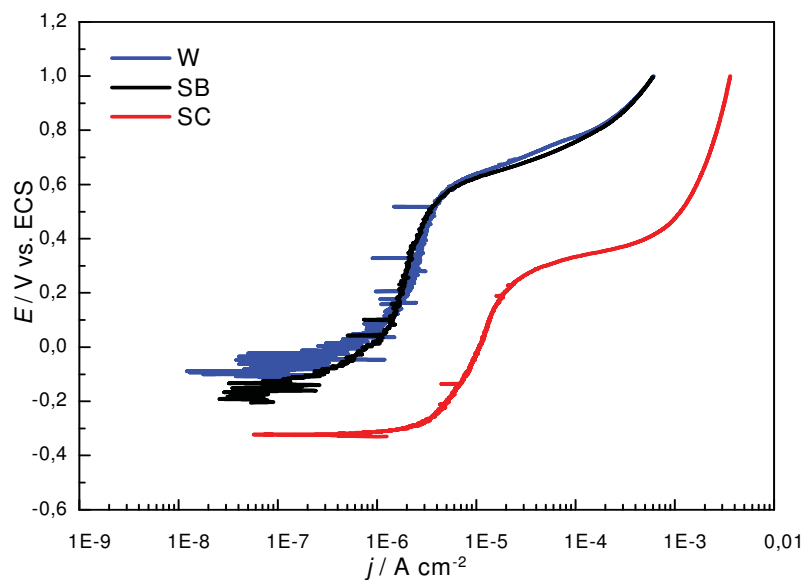


Figura 39 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em meio NS

Na Figura 40 observa-se uma extensa região de passivação que vai desde -0,1 V até aproximadamente + 0,6 V. Para potenciais superiores há um acréscimo progressivo da densidade de corrente devido a transpassivação. A liga SB apresenta menor densidade de corrente passiva, que pode representar um filme mais resistivo e maior potencial de ruptura, caracterizando um filme mais estável que as demais ligas. A SC apresenta maior densidade de corrente de passividade, indicando a existência de um filme menos protetor, Tabela 9.

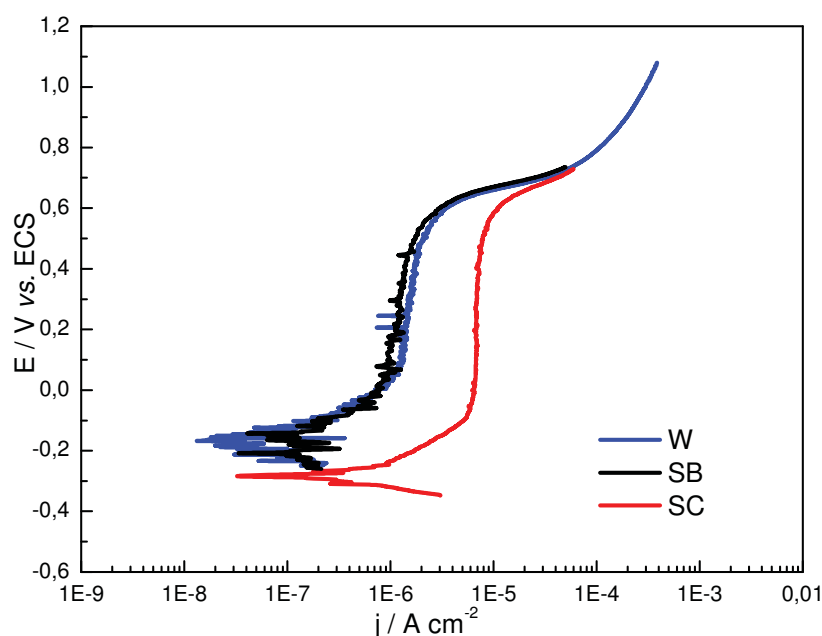


Figura 40 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em meio L

Na Figura 41 as ligas SB e SC em meio C apresentam um comportamento transpassivo diferenciado. A ruptura do filme parece ser parcial seguida de um processo de oxidação seletiva e dissolução da liga. Nesse meio a liga menos resistente à corrosão é a SC.

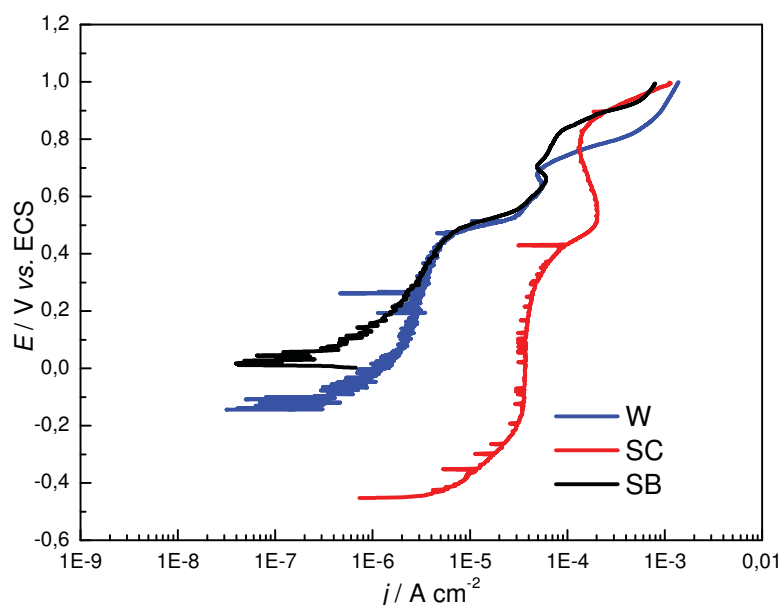


Figura 41 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em meio C

A Tabela 9 apresenta os parâmetros, densidade de corrente de passivação (j_{pass}), intervalo de passivação ($E_{\text{ruptura}} - E_{\text{corr}}$), potencial de ruptura (E_{ruptura}), obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC em diferentes meios.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas W, SB e SC

Meios utilizados	W			SB			SC		
	j_{pass} (A cm ⁻²)	$E_{\text{rup}} - E_{\text{corr}}$ (V)	E_{rup} (V)	j_{pass} (A cm ⁻²)	$E_{\text{rup}} - E_{\text{corr}}$ (V)	E_{rup} (V)	j_{pass} (A cm ⁻²)	$E_{\text{rup}} - E_{\text{corr}}$ (V)	E_{rup} (V)
NaF	$2,0 \times 10^{-6}$	~0,6	~ 0,5	$1,0 \times 10^{-6}$	~0,6	~0,5	10^{-5}	~0,2	
NaCl	$2,0 \times 10^{-6}$	~0,8	~0,6	$5,0 \times 10^{-6}$	~0,6	~0,8	5×10^{-6}	~ 0,3	
CP	$1,2 \times 10^{-6}$	~0,5	~ 0,5	$1,0 \times 10^{-6}$	~0,7	~ 0,5	$1,0 \times 10^{-5}$	~0,9	~0,5
NS	$1,1 \times 10^{-6}$	~0,7	~0,6	$1,0 \times 10^{-6}$	~0,8	~0,6	$5,0 \times 10^{-5}$	~0,5	~0,2
L	$1,0 \times 10^{-6}$	~0,8	~0,6	$1,0 \times 10^{-6}$	~0,8	~0,6	$5,0 \times 10^{-6}$	~0,9	~0,6
C	$1,1 \times 10^{-6}$	~0,7	~ 0,5	$1,9 \times 10^{-6}$	~0,7	~ 0,5	$5,0 \times 10^{-5}$	~0,9	~ 0,5

Com exceção da SC em NaF e NaCl os outros sistemas em estudo são caracterizados por uma ampla região passiva, com densidades de corrente de passividade que variam de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$.

Quando se analisa a influência da composição do eletrólito no comportamento eletroquímico dessas ligas, verifica-se que as ligas W e SB tem valores de densidade de corrente de mesma magnitude em todos os meios, enquanto a liga SC apresentou valores muito maiores em todos os meios, com os valores mais altos para o NaF e o NaCl indicando assim uma maior tendência à corrosão.

A Figura 42 apresenta a curva de polarização para a liga W em diferentes meios. Os perfis potenciodinâmicos foram similares com diferenças apenas na região transpassiva. A variação entre os potenciais de corrosão não ultrapassam da faixa de 100 mV. O meio L apresentou a maior região de passivação.

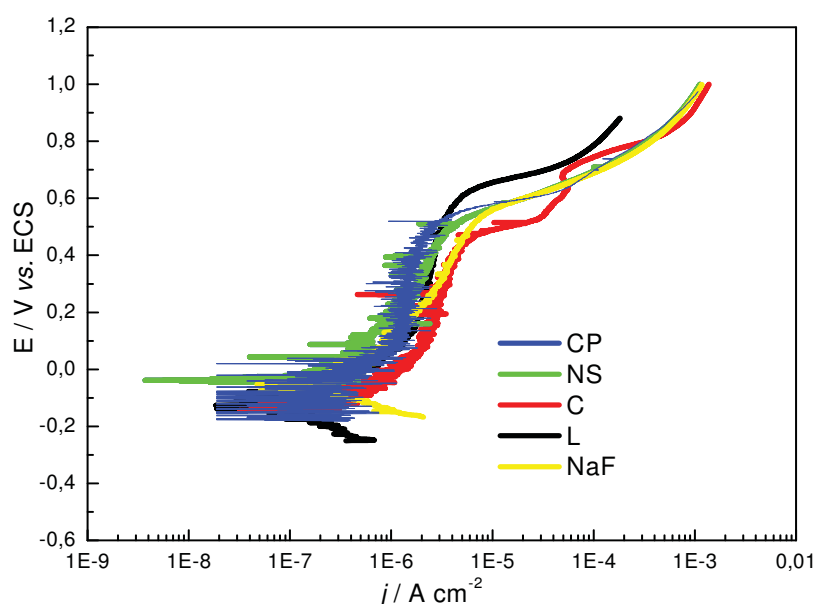


Figura 42 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga W em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios

A Figura 43 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica da liga SB em diferentes meios. Em todos os meios avaliados esta liga apresentou comportamento passivo. A variação entre os potenciais de corrosão estão na faixa de 200 mV. O meio L apresentou maior região de passivação enquanto o C menor.

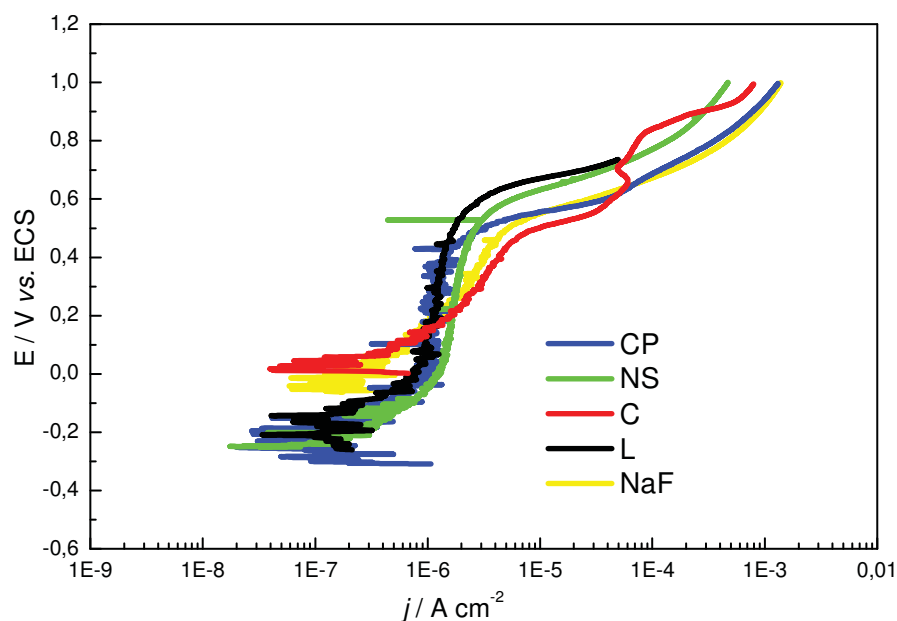


Figura 43 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga SB em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios

A Figura 44 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica da liga SC em diferentes meios. A variação entre os potenciais de corrosão estão na faixa de 200 mV. O meio CP apresentou a maior região de passivação enquanto o meio NaF tem uma pequena região passiva.

Pequenas variações na composição química dos colutórios não alteram significativamente o comportamento potenciodinâmico das ligas W e SB. Por outro lado, a liga SC mostrou-se bastante sensível a estas variações no meio apresentando perfis potenciodinâmicos distintos, conforme visto na Figura 44.

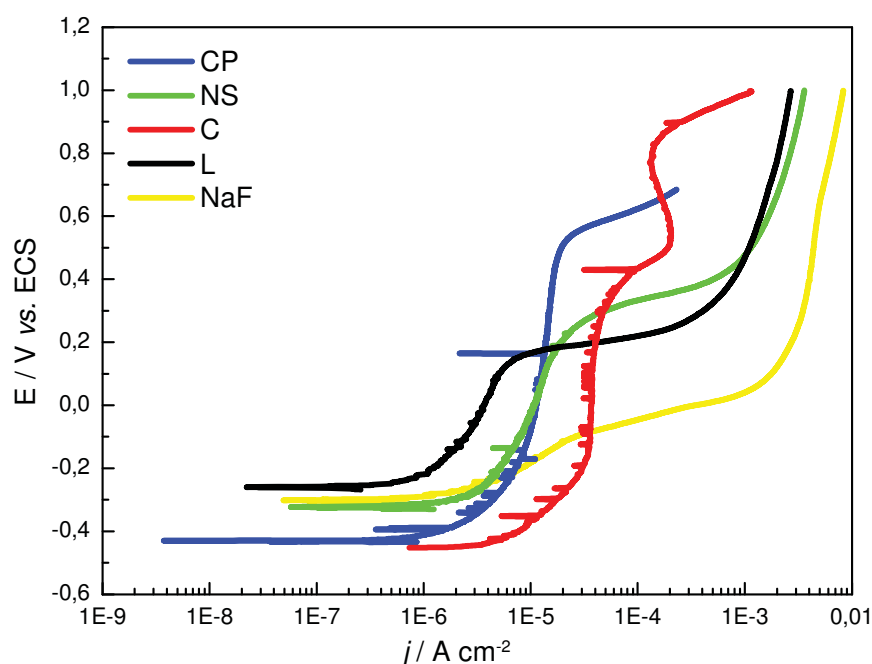


Figura 44 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga SC em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios

O intervalo de potencial da região de passividade que caracteriza a resistência a corrosão da liga depende mais da presença de íon fluoreto no eletrólito do que da composição da liga, isso pode ser observado que na liga SC em meio NaF apresenta um pequeno intervalo.

O eletrólito NS, que contém cloreto de cetilpiridínio e ausência de fluoreto de sódio, ocorreu um aumento na densidade de corrente passiva para as ligas em comparação aos outros eletrólitos, indicando que o meio ácido é mais agressivo.

As Figuras 45, 46 e 47 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica para a liga W em meios NaCl 0,05 % e NaF 0,05 %; e para as ligas SB e SC.

Na Figura 42 a liga W apresenta densidade de corrente passiva e intervalo de passivação (- 0,1 V a + 0,5 V) semelhantes nos dois meios.

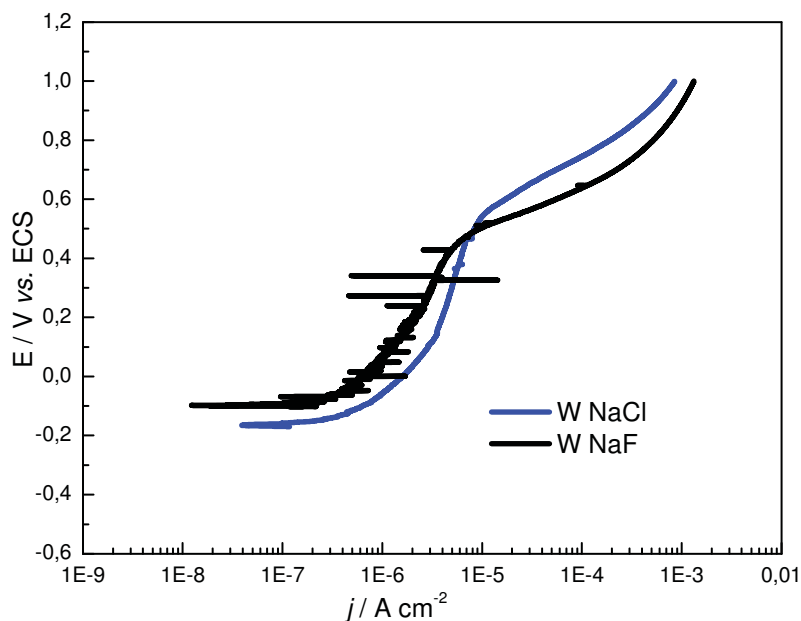


Figura 45 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga W em NaCl 0,05% e NaF 0,05%

Na Figura 46 a liga SB em meio NaCl apresenta uma região de passividade de -0,1 V a aproximadamente + 0,6 V, sendo essa região maior do que a em meio NaCl.

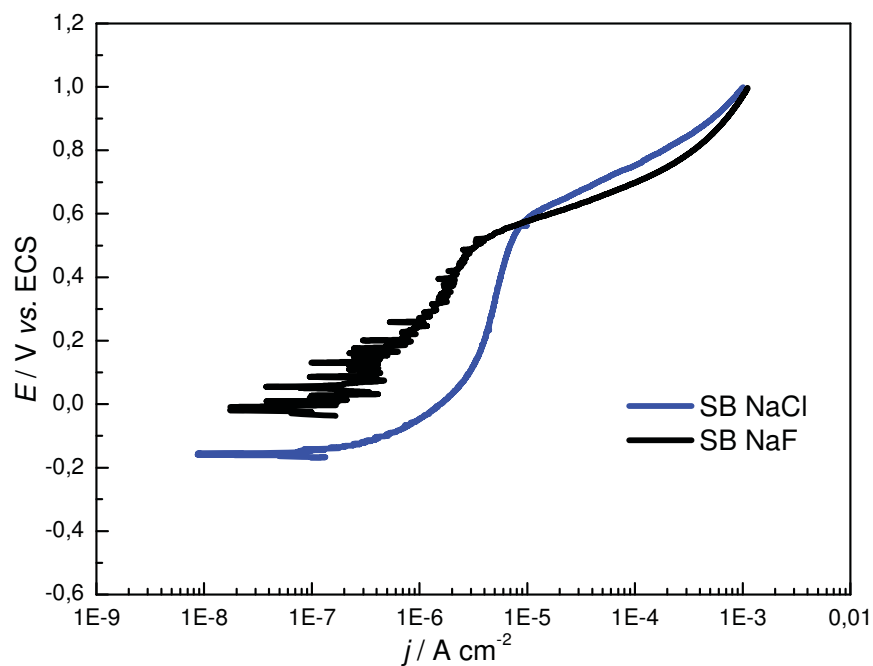


Figura 46 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga SB em NaCl 0,05% e NaF 0,05%

Na Figura 47 a liga SC apresenta uma pequena região passiva, isso acontece porque o produto de corrosão é solúvel, passando totalmente para o meio, como consequência há um aumento da velocidade de corrosão. O meio NaCl é o menos agressivo à corrosão em relação ao NaF.

A liga SC apresentou maior diferença entre os ataques feitos pelos íons fluoreto e cloreto em relação às outras ligas.

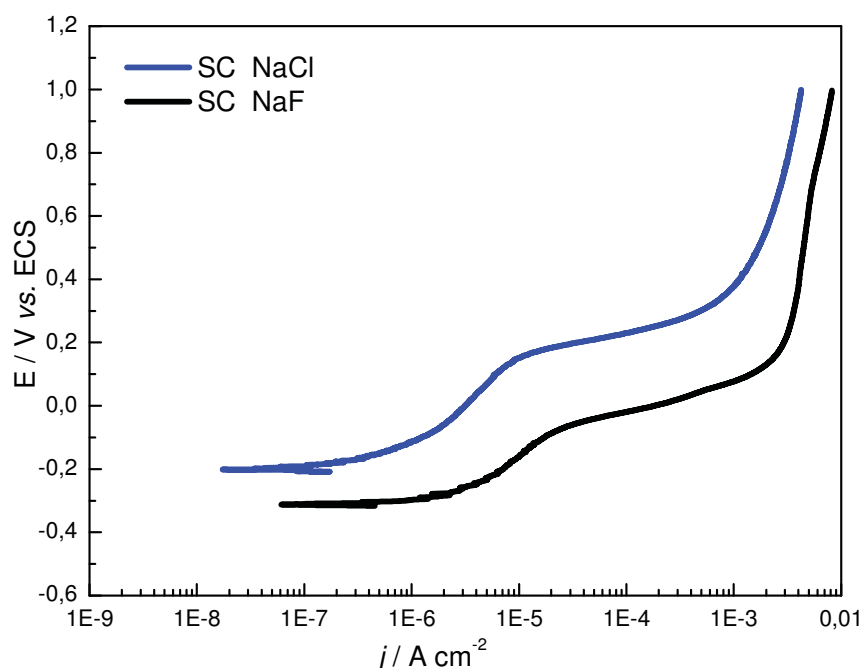


Figura 47 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga SC em NaCl 0,05% e NaF 0,05%

Diversos autores mostram que as variações nas composições químicas da liga podem afetar a formação e composição do filme passivo. Se este filme, normalmente na forma de óxidos é danificado, íons metálicos ou produtos de corrosão podem ser liberados aos tecidos adjacentes.

4.2.2.3 Ensaio de polarização anódica com o objetivo de realizar um ataque na liga SC:

Como a liga SC foi a que apresentou os piores resultados de resistência à corrosão em todos os meios foi realizado um ensaio de polarização anódica em meio NaF 0,05% de $-0,3\text{V}$ a 1 V nesta liga com o objetivo de caracterizar a superfície corroída. Logo após o ataque ela foi lavada com água destilada e fotografada com microscópio ótico com aumento de 50 vezes assim como havia sido fotografada antes do ataque, os resultados estão nas Figuras 48 e 49 que mostram a ligas antes e do ataque respectivamente. É possível verificar que após o ataque a presença de vários pontos pretos que parecem ser pites demonstram um ataque feito na liga toda causado pela baixa presença de cromo na mesma, demonstrando assim que esta liga é inapropriada para aplicações de próteses dentárias.

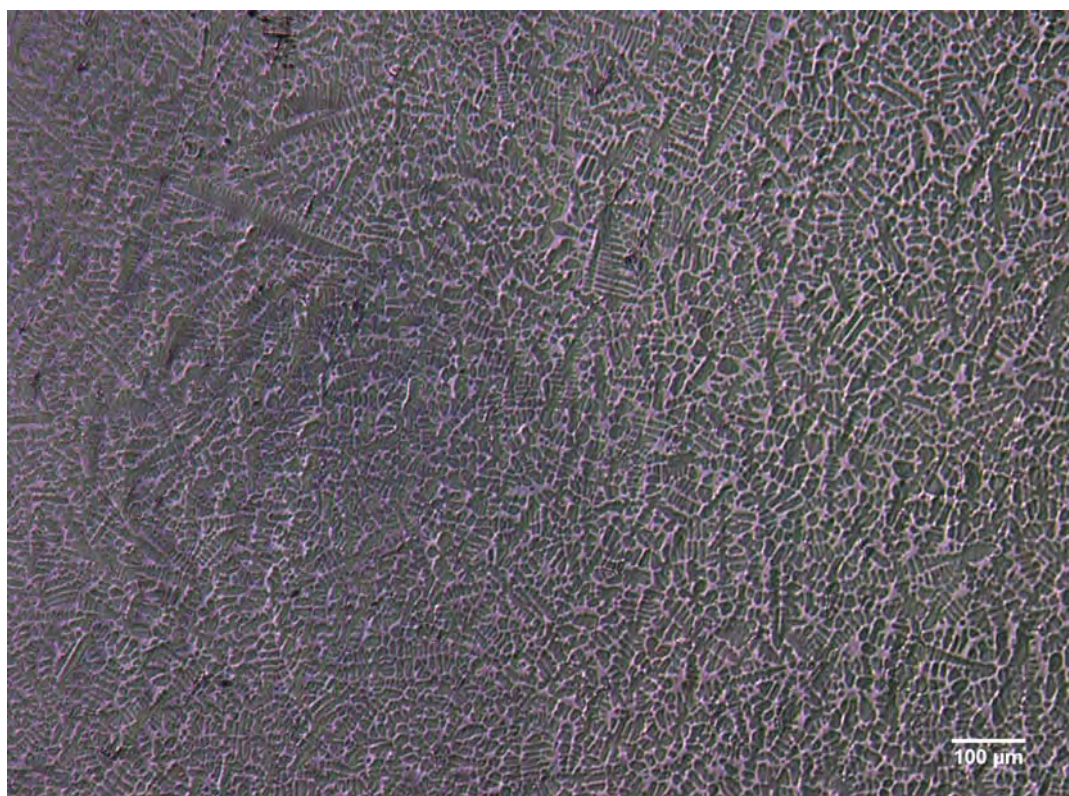


Figura 48 – Superfície da liga SC antes do ataque

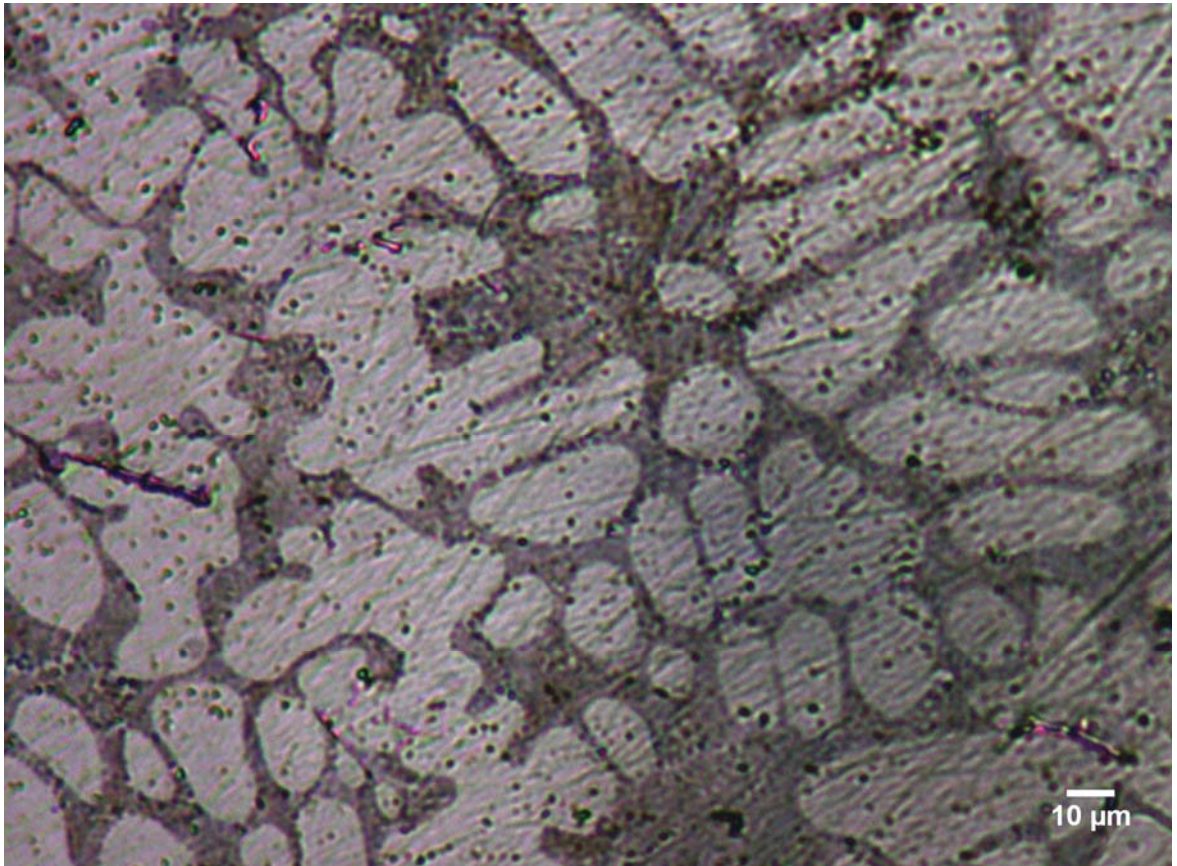


Figura 49 – Superfície da liga SC depois do ataque

4.2.2.4 Voltametria Cíclica

Como em outros experimentos de potencial controlado, como as curvas de polarização potenciodinâmica, 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. A diferença entre as correntes anódicas e catódicas (histerese) está relacionada com a facilidade de repassivação do material (MULDERS, DARWISH; HOLZE, 1996).

Na Figura 50 os voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC em meio NaF 0,05%, pH 6,0 foram obtidos na região de potenciais entre $-0,6$ V e $0,6$ V (ECS), com varredura iniciando no sentido de potenciais positivos a uma velocidade de 10 m V.s^{-1} . Este intervalo de potenciais abrange os principais processos eletroquímicos, como por exemplo, a formação e crescimento de óxidos na região passiva. A inversão da varredura foi feita na região de dissolução do material. Observa-se, de acordo com esta figura, que as ligas W e SB apresentam uma região passiva neste meio, com o maior intervalo de passividade para a liga W, enquanto a SC não se passiva.

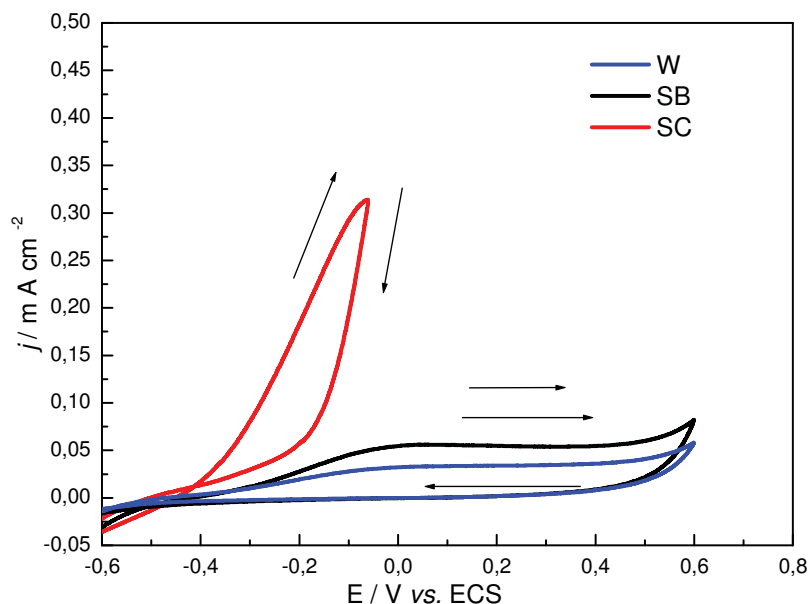


Figura 50 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10 \text{ mV/s}$, em NaF 0,05 %

Os voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC nos meios CP, NS, L e C foram obtidos no intervalo de potencial de $-0,6$ a $0,6$ V com a varredura iniciando no sentido de potenciais positivos a uma velocidade de 10 mVs^{-1} . A inversão da varredura foi feita em $0,6$ V na região de dissolução do material.

A Figura 51 apresenta os voltamogramas em meio CP que possui NaF e Triclosan na sua formulação com pH 7,0. Observa-se uma ampla região de estabilidade entre aproximadamente $-0,4$ a $0,5$ V. A liga SC apresenta uma densidade de corrente cerca de três vezes maior do que a observada para as outras ligas, o que indica maior condutividade do filme e menor resistência à corrosão.

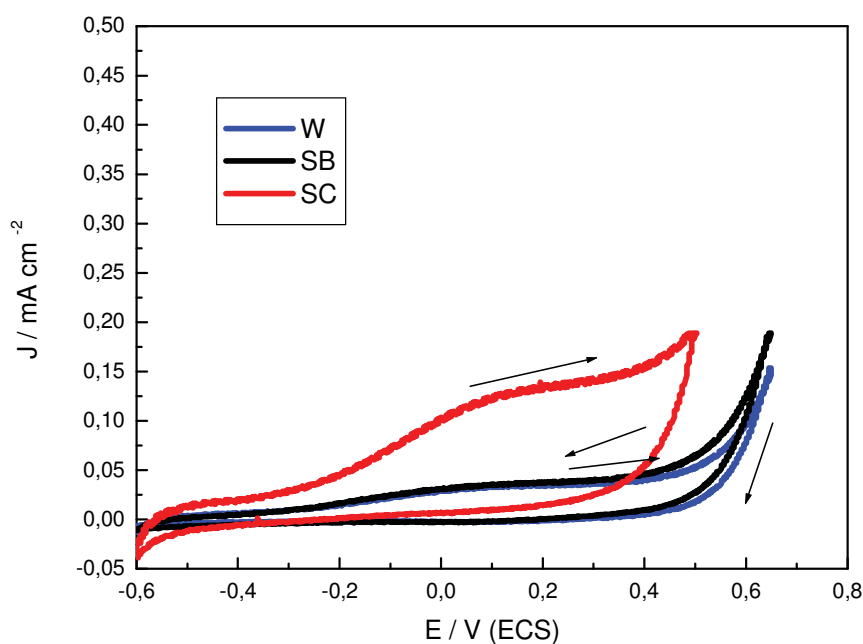


Figura 51 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10 \text{ mV/s}$, em meio CP

A Figura 52 apresenta os voltamogramas em meio NS e a Figura 53 em meio L. As ligas para esses dois meios apresentaram comportamento semelhante. Sendo que a SC em meio NS, Figura 52, apresentou um histerese contrária as outras ligas, provavelmente

devido a um processo químico de dissolução que acompanha a oxidação da liga. A liga W apresenta uma região de estabilização entre aproximadamente $-0,1\text{V}$ e $0,58\text{V}$ e para a liga SB entre 0 V e $0,58\text{ V}$ sendo que essa liga tem uma densidade de corrente maior que a W.

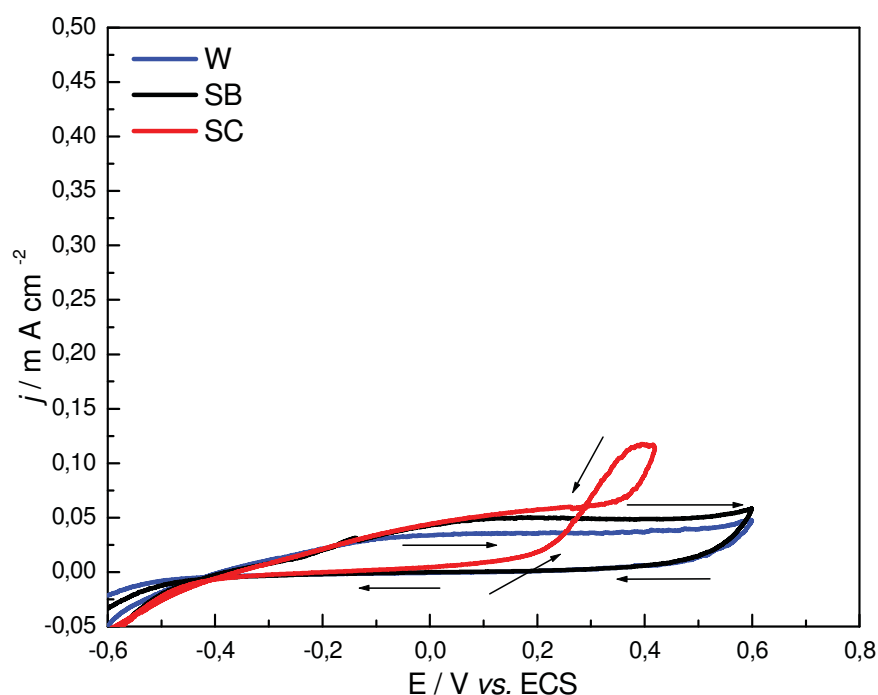


Figura 52 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10\text{ mV/s}$, em meio NS

A liga SC em meio L, Figura 53, comportamento similar ao NS mas sua dissolução aconteceu a menores potenciais ($0,25\text{ V}$).

As ligas W e SB apresentaram uma região de estabilização entre aproximadamente $-0,4\text{ V}$ e $0,58\text{ V}$, sendo estas duas ligas mais resistentes à corrosão.

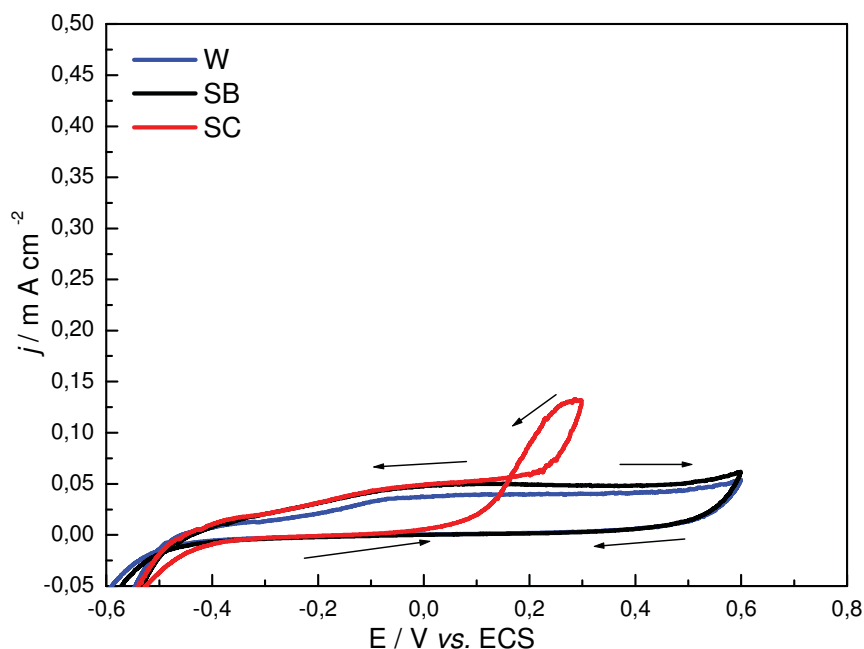


Figura 53 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10 \text{ mV/s}$, em meio L

A Figura 54 apresenta os voltamogramas em meio C e observa-se uma ampla região de estabilidade entre aproximadamente -0,3 a 0,5V. Sendo que o comportamento da W e SB foram parecidos e SC é diferente pois tem maior histerese e maior densidade de corrente que as outras duas. O comportamento passivo dessas ligas é freqüentemente atribuído à formação de uma fina e compacta camada de uma combinação de óxidos de cromo e molibdênio ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$) (HUANG, 2003). Nas ligas a base de Ni-Cr, Huang 2003 determinou ainda que esta camada é constituída de óxido e hidróxido de níquel (NiO e Ni(OH)_2) além de Cr_2O_3 e MoO_3 .

A presença de cromo aumenta a resistência à corrosão das ligas em soluções salinas típicas de meios fisiológicos com a formação de uma camada superficial de óxidos, principalmente óxidos de cromo (SCHULTZE; LOHRENGEL, 2000; SCHMUKI, 2002). A espessura dessa camada é tipicamente de alguns nanômetros, que é suficiente para atuar como barreira protetora entre a superfície metálica e o meio agressivo. O filme passivo retarda a velocidade de dissolução dos metais, dificultando a transferência de íons do metal para a solução.

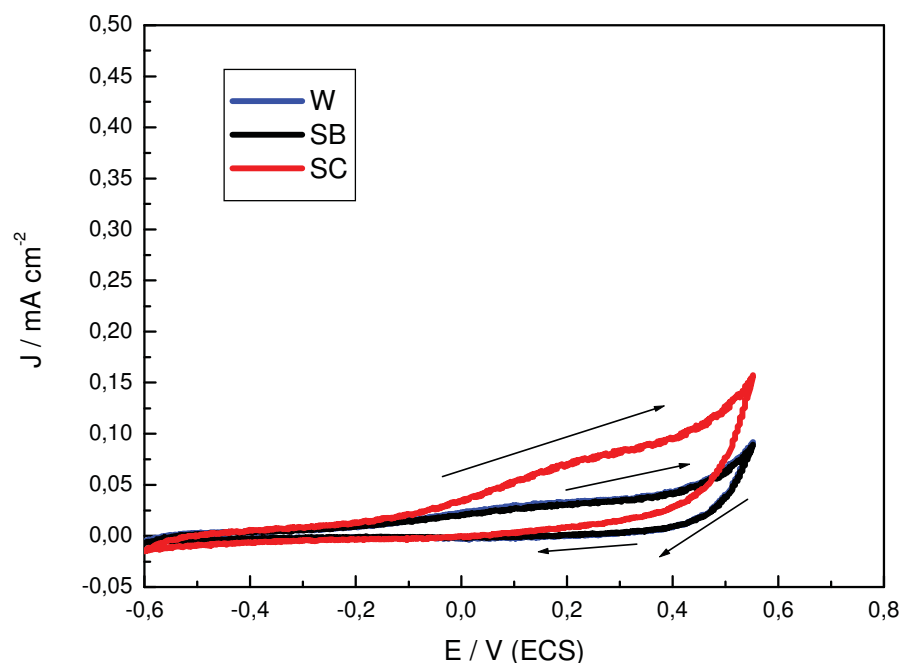


Figura 54 – Voltamogramas cíclicos das ligas W, SB e SC, com $v = 10 \text{ mV/s}$, em meio C

A figura 55 apresenta os voltamogramas cíclicos para a liga W em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios. O comportamento é quase similar em todos os meios sendo que em meio C ocorre uma densidade de corrente ligeiramente maior.

A Figura 56 apresenta os voltamogramas cíclicos para a liga SB em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios. Essa liga em meio CP apresenta a maior densidade de corrente e a maior histerese demonstrando que a dissolução aconteça a potenciais menores. Nos outros meios essa liga tem um comportamento similar.

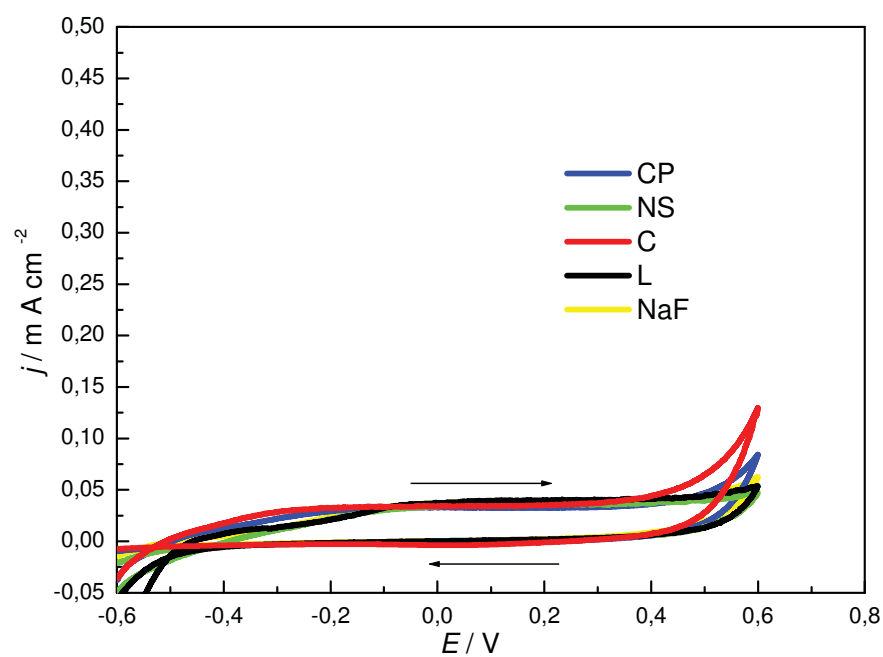


Figura 55 – Voltamogramas cíclicos da liga W, com $v = 10 \text{ mV/s}$, em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios

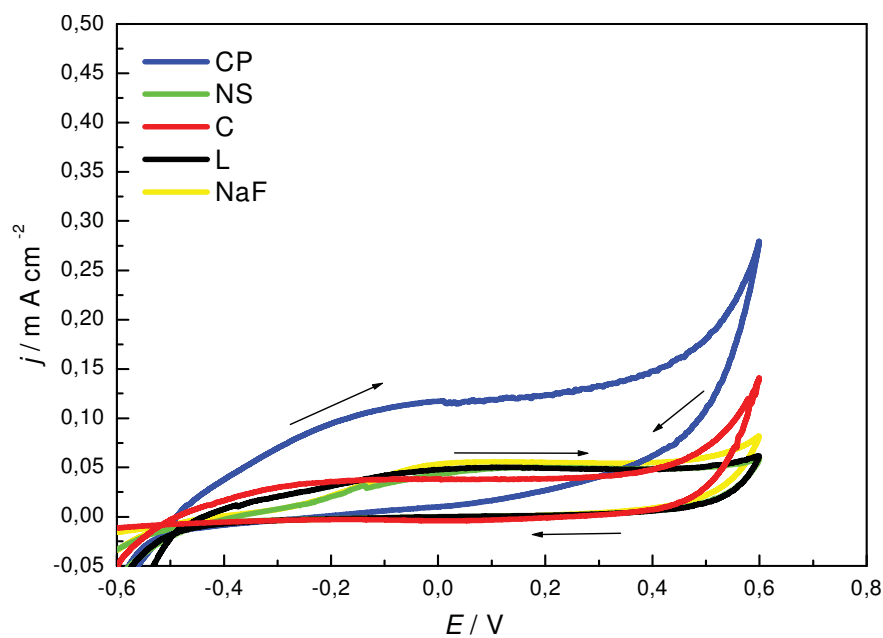


Figura 56 – Voltamogramas cíclicos da liga SB, com $v = 10 \text{ mV/s}$, em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios

A Figura 57 apresenta os voltamogramas cíclicos para a liga SC em meio NaF 0,05% e em diferentes tipos de colutórios. Esta liga em colutórios de pH baixo como NS e L tem uma região passiva muito estreita, Em colutórios de pH mais altos como CP e C ela se passiva e em meio NaF com pH 6 ela se dissolve em baixos potenciais devido a presença do íon fluoreto. A histerese foi observada em maior grau no meio CP, sugerindo que uma vez rompido o filme protetor não se regenera facilmente. Isto é de interesse, pois no processo de mastigação e limpeza o filme pode ser rompido por processos de compressão e abrasão dos alimentos e escovas dentais.

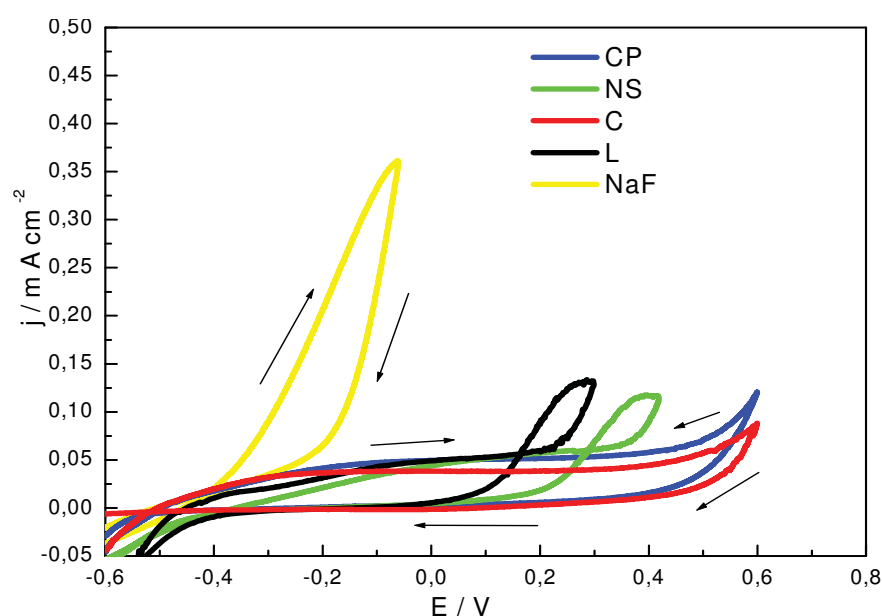


Figura 57 – Voltamogramas cíclicos da liga SC, com $v = 10 \text{ mV/s}$, em meio NaF e em diferentes tipos de colutórios

Os resultados dos ensaios de Voltametria Cíclica serviram para confirmar os resultados de polarização potenciodinâmica, pois ficaram em concordância com os mesmos.

4.2.2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Neste trabalho foram realizadas medidas de impedância eletroquímica das três ligas, em quatro diferentes meios, a saber: NaF (0,05%), NaCl (0,05%), e duas marcas comerciais de colutórios; o CP e o C.

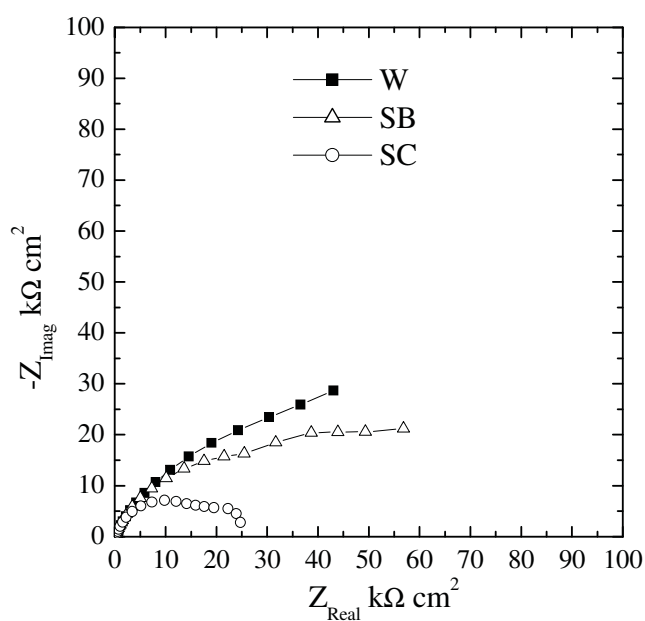
A escolha destas duas soluções para análise se deve ao fato do colutório CP possuir em sua formulação o íon fluoreto e não possuir o íon cloreto, tornando possível a comparação com a solução de NaF 0,05%, e o colutório C possui em sua formulação o íon cloreto presente no Cloreto de Cetilpiridínio, e não possuir o íon fluoreto, sendo assim possível a comparação com a solução de NaCl 0,05%.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, é considerada uma importante técnica de análise para a investigação do comportamento eletroquímico de filmes passivos. Neste método, a resistência de polarização, R_p , um parâmetro para estimativa da resistência à corrosão, é obtido por medidas de impedância a baixas frequências, (HUANG, 2002; 2003). Este parâmetro é inversamente proporcional a J_{pass} obtido nas medidas potenciodinâmicas (Tabela 9).

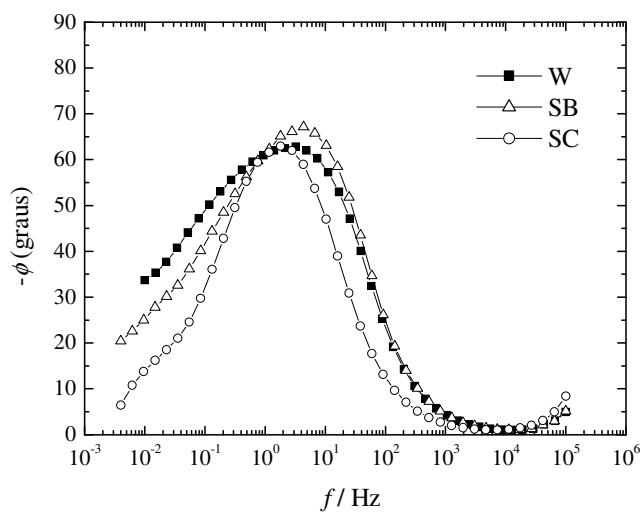
4.2.2.5.1 Efeito da concentração de íons fluoreto e dos íons cloreto no comportamento eletroquímico:

A similaridade na resposta eletroquímica entre W e SB em meio NaF pode ser vista pelos gráficos de impedância, sobretudo pelo formato do plano complexo (Gráfico de Nyquist), Figura 58(A). O limite da impedância a baixas frequências intercepta a componente real e é considerada a resistência de polarização, ou seja, a soma de todas as resistências do sistema eletroquímico, que, neste caso, é maior para W e menor para SC, conforme foi constatado na ordem inversa de j_{pass} (Tabela 9). Observa-se, de acordo com esta figura, o aparecimento de um semicírculo distorcido nas três ligas. Este resultado indica o pior desempenho para SC, em meio de NaF. Na figura 58(B) (Gráfico de Bode-Fase), os máximos mais largos alcançados para a W e SB, que abrangem o intervalo de média a baixas frequências parecem ser o resultado de duas componentes capacitivas

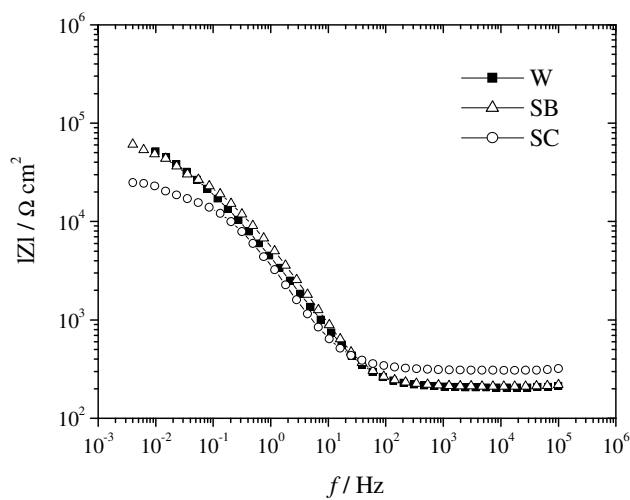
acopladas. Para a liga SC além deste máximo, é possível observar o aparecimento de uma nova componente em torno de 20 mHz, com ângulos de fase menores que 20° (GABRIELLI C, 1984). Em geral, um valor tão baixo como este pode estar associado à difusão dentro de poros ou de imperfeições superficiais decorrentes do processo de fundição da liga metálica. De acordo com a variação no módulo da impedância como função da frequência, Figura 58(C) (Gráfico de Bode-Módulo), torna-se fácil visualizar a resistência à corrosão relativa para as três ligas, basicamente determinada pelas resistências de seus filmes, sendo o melhor desempenho para a W, seguindo-se SB e por último SC.



(A)



(B)

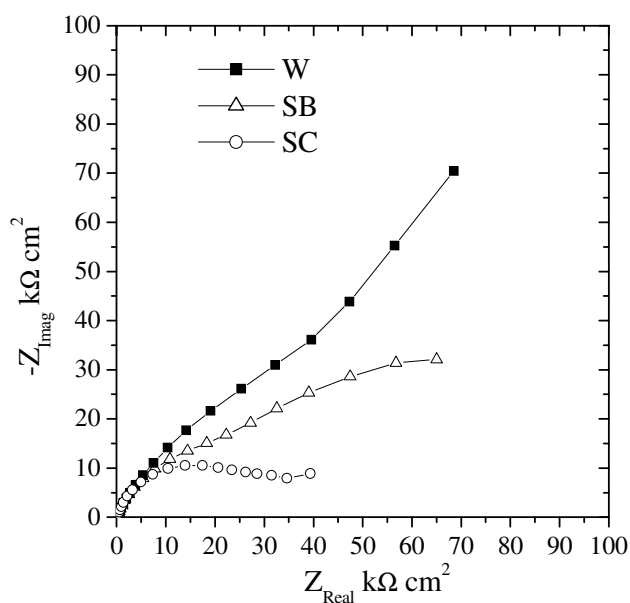


(C)

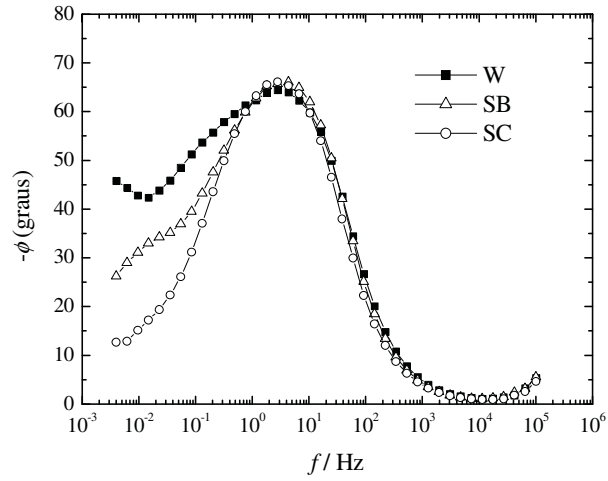
Figura-58 Gráficos de impedância obtidos para as diferentes ligas em estudo em meio NaF: (A) Formato do plano complexo, (B) Variação do ângulo de fase com a frequência, (C) Variação do módulo da impedância com a frequência

Na figura 56 são apresentados os gráficos de impedância obtidos para as três ligas em estudo em meio de NaCl 0,05%, da distorção em relação ao semicírculo ideal, Figura 59(A) a liga W apresentou maior arco capacitivo apresentando acoplado a uma componente difusional, e por isso, maior valor de R_p no eixo real, a baixas frequências, seguindo-se a SB e, por fim, a SC com o pior desempenho. Esse resultado está em concordância ao estudo elaborado por Jakupi; Zagidulin; Shoesmith, 2010, em que uma liga de concentração bastante próxima da W apresentou uma elevada resistência à corrosão numa solução de NaCl ainda mais concentrada que a em questão, mostrando que a concentração de Cr é essencial para a proteção da liga. Esta sequência também foi observada em meio de NaF 0,05%, gráfico de fase (Figura 59 B). No Gráfico de Módulo de Z (Figura 59 C) demonstra comportamentos bastante similares destas ligas nos dois meios investigados.

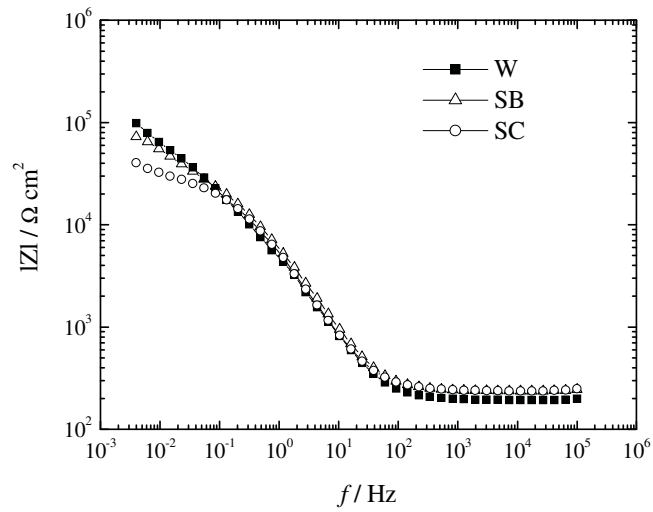
Para SC, o aumento na depressão do semicírculo distorcido, na região de baixas frequências é característico de processos corrosivos intensificados pela presença de poros ou pites na superfície eletródica.



(A)



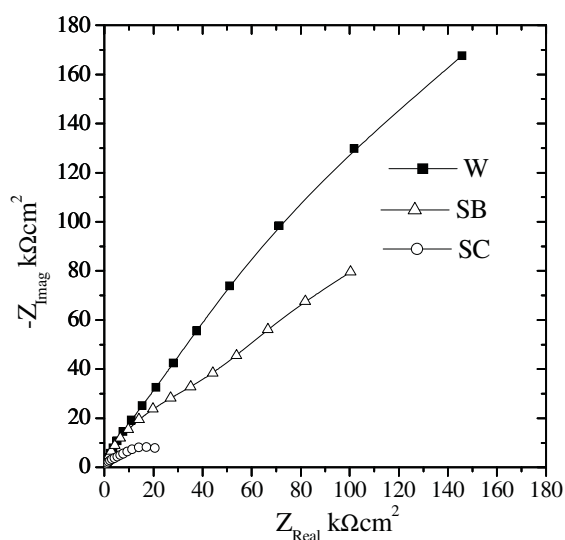
(B)



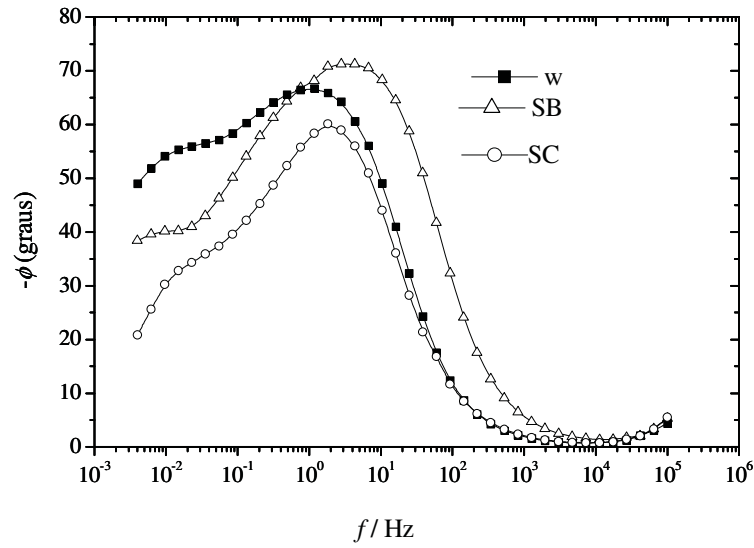
(C)

Figura-59 Gráficos de impedância obtidos para as diferentes ligas em estudo em meio NaCl: (A) Formato do plano complexo, (B) Variação do ângulo de fase com a frequência, (C) Variação do módulo da impedância com a frequência

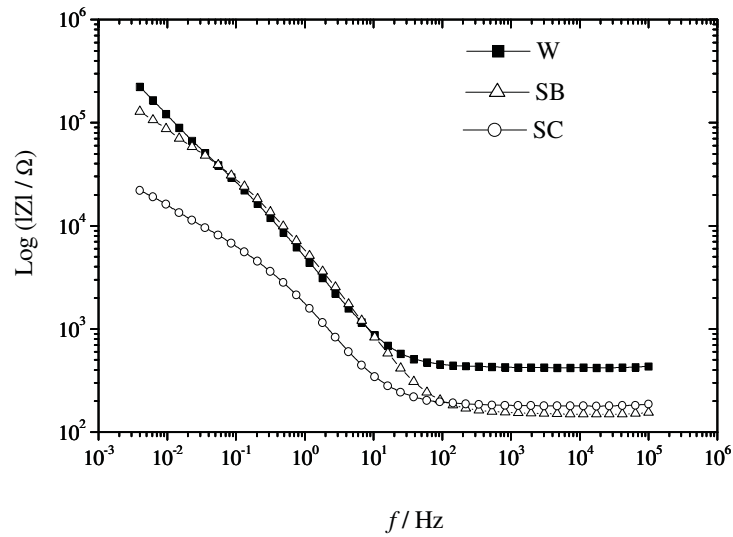
A sequência da resistência à corrosão relativa, no meio CP denotada pela magnitude do diâmetro do semicírculo é a mesma que aquela observada para as ligas em meio NaF e em NaCl, Figura 60(A). A SC apresentou o pior desempenho, observou-se maior valor de R_p para W seguindo-se da SB e finalmente SC, como nos casos anteriores. Além disso, os máximos observados o ângulo de fase e a amplitude em frequência não são comuns para uma mesma faixa de frequência, denotando processos aparentemente distintos para as três ligas estudadas. O módulo a baixas frequências confirma a maior proteção do filme formado sobre a liga W.



(A)



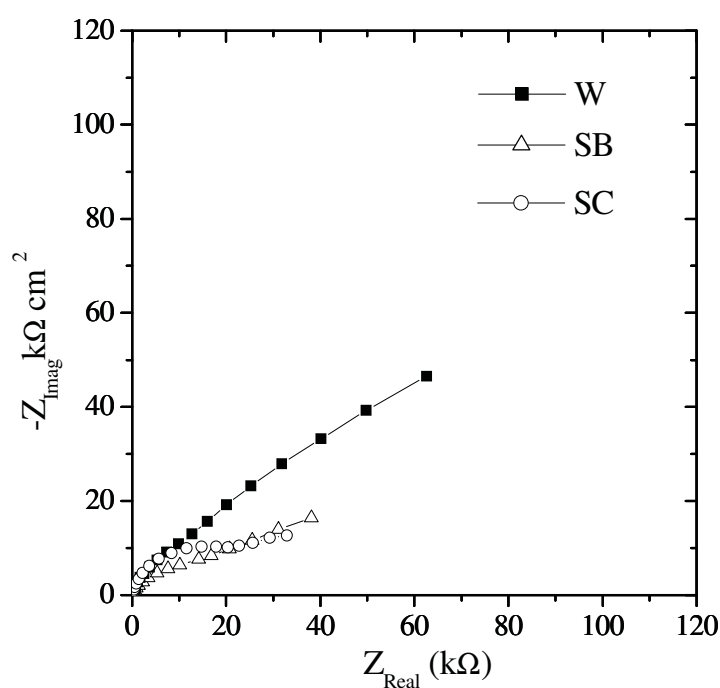
(B)



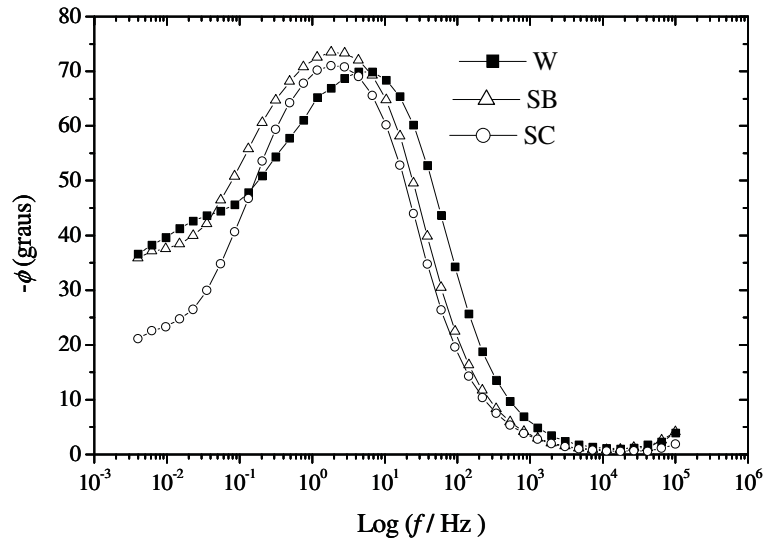
(C)

Figura-60 Gráficos de Impedância obtidos para as diferentes ligas em estudo em meio CP: (A) Formato do plano complexo, (B) Variação do ângulo de fase com a frequência, (C) Variação do módulo da impedância com a frequência

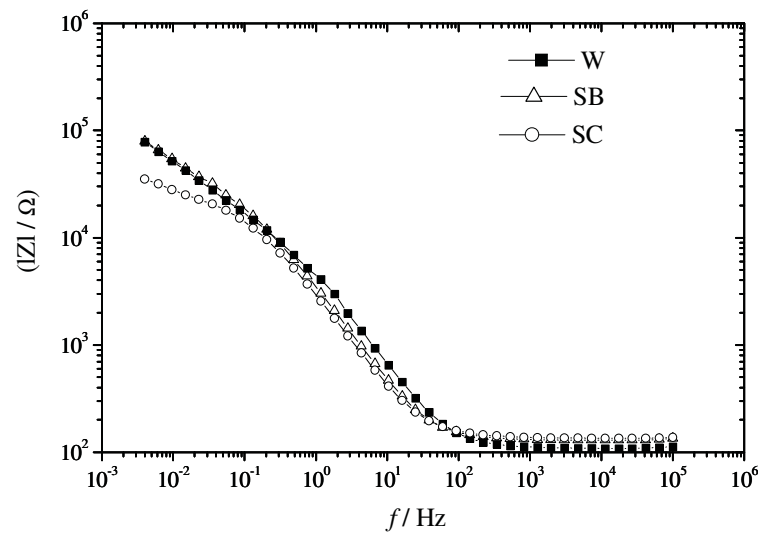
Em meio C a resistência à corrosão relativa, denotada pela magnitude do diâmetro do semicírculo, é semelhante à observada para estas ligas em meio de NaF, NaCl e CP Figura 61(A). A liga W apresentou o maior diâmetro do arco capacitivo, e por isso, maior resistência, seguindo-se a SB e a SC com o pior desempenho, em concordância aos resultados obtidos por meio de outras técnicas. Todos os ensaios foram feitos em triplicata e os resultados em concordância entre si e com as técnicas anteriores comprovam o pior resultado para a liga SC devido a sua baixa concentração de cromo.



(A)



(B)



(C)

Figura-61 Gráficos de Impedância obtidos para as diferentes ligas em estudo em meio C: (A) Formato do plano complexo, (B) Variação do ângulo de fase com a frequência, (C) Variação do módulo da impedância com a frequência

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

➤ Conclui-se que as ligas que possuem maior concentração de cromo como é o caso da liga W (22,5 %) e SB (25 %) possuem maior resistência à corrosão quando comparada à SC com menor teor de Cr, mas que contém Be devido ao fenômeno da passivação atribuído à formação de uma camada protetora de óxido de cromo inibindo assim a continuação do processo corrosivo.

➤ A perda de massa percentual das ligas W,SB e SC após a imersão foram praticamente zero, sendo que a última foi a que mais perdeu massa (-0,05 %), o que sugere que esta liga é mesmo a menos resistente à corrosão devido a menor concentração de cromo.

➤ Analisando as medidas realizadas em circuito aberto, bem como os perfis potenciodinâmicos, verificou-se a clara distinção entre os comportamentos eletroquímicos correspondentes à SC em comparação com as duas outras ligas. Em geral a W e a SB apresentaram respostas muito similares e boa resistência à corrosão, ficando o pior desempenho para a SC. Além disso, os resultados obtidos por estas técnicas eletroquímicas, tradicionalmente realizadas para avaliar a resistência à corrosão de metais e ligas metálicas em meios aquosos, estão em concordância com aqueles de imersão.

➤ Pela análise da magnitude do módulo de impedância, verificou-se que nos meios NaF 0,05%, NaCl 0,05%, CP e C a liga SC apresentou o pior desempenho, e a W apresentou o melhor desempenho.

- Diante dos resultados fica evidente que a melhor liga para fabricação de próteses dentárias fixas em termos de resistência à corrosão é a W e a pior é a SC.
- O colutório a ser utilizado depende do tipo de liga que compõe a prótese em contato com o mesmo: se estiver usando a liga W é melhor utilizar o colutório CP (que contém flúor); se estiver usando a liga SB o melhor colutório é o L e para a liga SC o melhor colutório é o NS.
- A melhor combinação liga-colutório é a liga W com o colutório CP e a menos indicada é a liga SC e o colutório L.

REFERÊNCIAS:

ALEXANDRE, V.G. **Avaliação comparativa da desadaptação marginal das coroas metalo-cerâmicas de ligas áuricas, não áuricas e titânio após a primeira e última fases de queima da porcelana.** 2000. Monografia (Especialista em prótese Dental) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2000.

ALVES Resende, Maria Cristina Rosifini; ALVES, Ana Paula Rosifini; CODARO, Eduardo Noberto; DUTRA, Conceição Aparecida Matsomoto, Effect of comercial mouthwashes on the corrosion resistance of Ti10Mo experimental alloy. Journal of Materials Science. Materials in Medicine, v.8, p.149-154, 2007.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G; GAUS, P.L. **Basic inorganic chemistry.** 2nd ed. New York, Freeman and Company, 1976.

AMARANTE, L.M. Aplicação tópica de flúor pelo método do bochecho. **Revista Brasileira de Odontologia**, São Paulo, n. 4, p. 27-37, Jul./Aug. 1983.

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.2825-2838, nov.2004.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS, **ASM Handbook:** alloy phase diagrams Materials Park:ASM, 1992.v.3

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

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. **Phillips materiais dentários** 11^a ed. Rio de Janeiro; Elsevier, 2005.

ANUSAVICE, K.J. **Phillips materiais dentários**. 10^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998.

ARAÚJO A.C da Silva, MARINHO B.V Söhsten, O uso dos Enxaguatórios Bucais Sobre a Gengivite e o Biofilme Dental., **INTERNATIONAL JOURNAL OF DENTISTRY**, 2007, no. 6(4): 124-131

BHATTARAI, J. The Effects of chromium and nickel on the passivation behavior of sputter-deposited W-Cr-Ni Alloys in 12 M HCl Solution. Scientific World, v.7, No7.2009.

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.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods**. New York: John Wiley, 1980.

BARRET, R.D.; BISHARA, S.E.; QUINN, J.K. Biodegradation of orthodontic appliances. Part I. Biodegradation of nickel and chromium in vitro. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, St.Louis, v.103, n.3, p. 280-285, Jun. 1993.

BAUER, J.R.O.; et al. Microhardness of Ni-Cr alloys under different casting conditions. **Brazilian Oral Research**, São Paulo, v.20, n.1, p. 40-46, feb. 2006.

BAYRAMOGLU, G.; ALEMDAROGLU, T.; KEDICI, S.; AKSUT, A.A. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys, **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v.27, n.7, p.563-575, July 2000.

BERGMAN, M.; BERGMAN, B.; SOREMARK, R. Tissue accumulation of nickel released due to electrochemical corrosion of non-precious dental casting alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v.7, n.4, p. 325–330, july 1980.

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. 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, nov. 1998.

BEZZON, O.Let al, S. Castability and resistance of ceramometal bonding in Ni-Cr and Ni-Cr-Be alloys. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.85, n.3, p. 299-304, mar. 2001.

BLANC, S.A.L.; BARUZZI, A.M.; PANNUTI, C.M. Colutórios que contém Álcool e Câncer Bucal – Revisão de Estudos Epidemiológicos, **Revista Periodontia**, São Paulo, v.17, n.4, p. 7-12, dez. 2007.

BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry principle, methods and applications**. London: Oxford Press, 1993. p. 471.

BROWNE, M.; GREGSON, P.J. Surface modification of titanium alloy implants. **Biomaterials**, England, v.15, n.11, p. 894-898, sep. 1994.

BRUNE, D. Metal release from dental biomaterials. **Biomaterials**, England, v.7, n.3, p.163-175, may 1986.

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.

CANEVAROLO, JUNIOR; S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 147-176.

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

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, 1991, São Paulo. **Anais**. São Paulo: ABC/ABM/ABPol, 1991. P. 467-77.

CURY, J.A. Uso do flúor. In: BARATIERI, L.N. **Dentística: Procedimentos preventivos e restauradores**. 2ed. São Paulo, 1989.p.43-67.

CURY, J.A. Uso do flúor e controle da cárie como doença. In: BARATIERI, L.N.; et al,.. **Odontologia restauradora: fundamentos e possibilidades**. São Paulo, Santos, 2002, p.31-68,.

DAS, S.; et al. Structure and mechanical properties of Ni–Cr alloy produced by single roll strip casting. **Materials & Design**, Republic of Korea, v.31, n.1, p. 570-573, Jan. 2009.

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.369-373, apr. 1993.

DONG, H.; et al. Corrosion behavior of dental alloys in various types of electrolyzed water. **Dental Materials**, Copenhagen, v.22, n.4, p.482-493, dec. 2003.

DUBUS, A, Choix des Meilleures Conditions d'Utilisation du Microscope Eletrônic à Balayage, em **Pratique du Microscope Eletronique à Balayage**, ANRT, Paris, 1985.

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

EFTEKHARI, A. Fractal study of Ni-Cr-Mo alloy for dental applications: effect of beryllium. **Applied Surface Science**, North Holland, v.220, n.1-4, p. 343-348, dec. 2003.

EG&G Princeton Applied Research. **Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**, AC-1.

ELBERT, C.A.; RYGE, G. The effect of heat treatment on hardness of a chromium-cobalt alloys, **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.15, n.5, p.873-879, sept /oct 1965.

EVANS, E.H. **An introduction to Analytical Atomic Spectrometry**, Chichester ; New York 1998, p. 193.

EWING, G.W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**, São Paulo: Edgard Blucher, 1972, v.1, p.296.

FARIA, A.C.L. **Estudo da biocompatibilidade de ligas metálicas odontológicas e do Ti cp obtidos por fundição**.2005.96p. Dissertação de Mestrado em Odontologia – Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto,2005.

FERNANDES, B.L. **Estudo da adesão liga Ni-Cr – porcelana em prótese dentária**. 1992. 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas,1992.

FERREIRA, J.T.L. **Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos**. Tese (Doutorado em Ciências – Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

GABRIELLI C . **Identification of Electrochemical Processes by frequency response analysis**. 1984.Tehcnical Report Number 004/83.

GAL, J.Y.; FOVERT, Y.; ADIB-YADZI, M. About synthetic saliva for *in vitro* studies. **Talanta**, USA, v.53, n.6, p.1103–1115, mar. 2001.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**, Campinas, SP, Editora da Unicamp, , 2001,399 p.

GEIS-GERSTORFER, J.; PÄSSLER, K. Studies on the influence of Be content on the corrosion behavior and mechanical properties of Ni-25Cr-10Mo alloys. **Dental Materials**, Copenhagen, v.9, n.3, p. 177-181, may. 1993.

GEIS-GERSTORFER, J. In vitro corrosion measurements of dental alloys. **Journal of Dentistry**, South Korea, v.22, n.4, p. 247-251, aug. 1994.

GIL, F. 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.

GOFF, A.H.L.; JOIRET, S.; ABOURAZZOUK, D. Raman investigation of crevice corrosion in nickel-chromium dental alloys containing beryllium. **Electrochimica Acta**, England, v.43, n.1-2, p.53-62, apr. 1998.

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.

GÜLŞEN, C.; GÜL, A.; AHMET, A. The release of elements from dental casting alloy into cell-culture medium and artificial saliva, **European Journal of Dentistry**, Turkey, v.1, n.2, p. 86-90, apr. 2007.

HANAWA, T. Metal ion release from metal implants, **Materials Science and Engineering: C**, v.24, n.6-8, p. 745-752, dec. 2004.

HANSEN, M. **Constitution of binary alloys.** New York, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1958.

HARCOUT, H.J; COTTERILL, W.F., Induction melting of cobalt-chromium alloys: A comparison with Flame melting. **British Dental Journal**, London, v.118, n.8, p.323-329, apr. 1965.

HARTY, L.C., et al. Alcohol dehydrogenase 3 genotype and risk of oral cavity and pharyngeal cancers. **Journal of the National Cancer Institute**, Oxford, v.89, n.22, p.1698-1705, nov. 1997.

HELSEN, J. A., BREME, J.B. **Metals as biomaterials**. Chichester: Wiley, 1998.268p.

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.

HOMANN, N; et al. High acetaldehyde levels in saliva after ethanol consumption: Methodological aspects and pathogenetic implications. **Carcinogenesis**, Japan, v.18, n.9, p. 1739-1743, sep. 1997.

HOUSE, K.; et al. Corrosion of orthodontic appliances – Should we care? **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, St.Louis, v.133, n.4, p. 584-592, apr. 2008.

HSIN-Yi, L; et al. Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni–Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. **Dental Materials**, Copenhagen, v.24, n.3, p. 378–385, mar. 2008

HSU, H.C.; YEN, S.K. Evaluation of metal ion release and corrosion resistance of ZrO₂ thin coatings on the dental Co-Cr alloys. **Dental Materials**, Copenhagen, v.14, n.5, p. 339-346, sept. 1998.

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.

HUANG, et al. Effect of chemical composition of Ni-Cr dental casting alloys on the bonding characterization between porcelain and metal. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v.32, n.3, p. 206–212, Mar. 2005.

HUGET E.F.; VERMILYEA S.G. Base metal dental and surgical ALLOYS. In: SMITH D.C., WILLIAMS D.F., editors. **Biocompatibility of dental materials**, vol IV. Boca Raton, F.L: CRC Press; v.4, p.37-50, 1982.

JAKUPI, P.; ZAGIDULIN,D.; SHOESMITH, D.W. The impedance properties of the oxide film on the Ni–Cr–Mo Alloy-22 in neutral concentrated sodium chloride solution. **Electrochimica Acta**, England, v.56, p.6551-6259, july. 2010.

JIANG, W.H.; GUAN, H.R.; HU, Z.Q. Effects of heat treatment on microstructures and mechanical properties of a directionally solidified cobalt-base superalloy. **Materials Science and Engineering A**, China, v.271, n.1-2, p.101-108, nov. 1999.

JOHANSSON, B.I.; LEMONS, J.E.; HAO, S.Q. Corrosion of dental copper, nickel and gold alloys in artificial saliva and saline solutions. **Dental Materials**, Copenhagen, v.5, n.5, p. 324-328, sep. 1989.

JONES, S.B; et al; Effect of element concentration on nickel release from dental alloys using a novel ion beam method. **Dental Materials**, Copenhagen, v.26, p.249-256, Nov.2009.

KATCHBURIAN, E.; ARANA, V. **Histologia e embriologia oral**. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 274p. 1999.

KEDICI, S.P.; et al. Corrosion behavior of dental metals and alloys in different media. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v.25, n.10, p.800-808, Oct. 1998.

KULMBURG, A.; et al. The microstructure of Co-Cr-Mo-(Nb) dental alloys. **Praktische Metallographie**, Germany, v.38, n.9, p.514-531, Sept. 2001.

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

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. 1975b.

LIN, H.Y.; et al. Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni–Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. **Dental Materials**, Copenhagen, v.24, n.3, p. 378–385, mar. 2008

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.

LIU, J.; et al. Microstructures and mechanical properties of interface between porcelain and Ni–Cr alloy. **Materials Science and Engineering A**, China, v.497, n.1-2, p. 421–425, dec. 2008.

LORENZO M.F. de MELLE and M.C.CORTIZO, Electrochemical behaviour of titanium in fluoride-containing saliva. **Journal of Applied Electrochemistry** 30; 95-100, 2000.

LUCAS, L.C.; et al. In vitro vs in vivo corrosion analyses of two alloys, **Journal of Investigative Surgery, England**, v.4, n.1, p.13-21, Jan. 1991.

LYGRE, H. Prosthodontics biomaterials and adverse reactions: a critical review of the clinical and research literature. **Acta Odontology Scandinavica**, Scandinavian, v.60, n.1, p.1-9, jan. 2002.

MACKERT, J.R.; PARRY, E.E.; FAIRHURST, C.W. Oxide morphology and adherence on dental alloys designed for porcelain bonding. **Oxidation of Metals**, New York, USA, v.25, n.5-6, p.319-333, jan. 1986.

MAIJER, R.; SMITH, D.C. Biodegradation of the orthodontic bracket system. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, St.Louis, v.90, n.3, p.195-198, sept., 1986.

MARIGO, M.; et al. Evaluation of immunologic profile in patients with nickel sensitivity due to use of fixed orthodontic appliances. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, St.Louis, v.124, n.1, p.46-52, July 2003.

MJOR, I.A.; CHRISTENSEN, G.J. Assessment of local side effects of casting alloys. **Quintessence International**, Norway, v.24, n.5, p. 343-351, may. 1993.

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

MOLINS, R., Choix des Conditions Operatoires en Microanalyse X, em Microanalyse, Aspects Quantitatifs, ANRT, 1989.

MORAIS, L.S.; GUIMARÃES, G.S.; ELIAS, C.N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. **Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial**, Maringá, v.12, n.6, p.48-53, nov/dez. 2007.

MÜLDERS, C.; DARWISH, M.; HOLZE, R. The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behaviour of dental alloys: an in vitro study. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v.23, n.12, p.825-831, dec. 1996.

NATAL, R.J.B. **Estudo da adesão de cerâmica odontológica em ligas básicas de níquel-cromo e cobalto-cromo e uma liga áurica de ouro-paládio**. 2006. 119p. Dissertação (Mestrado em Odontologia). Universidade Veiga de Almeida. Rio de Janeiro, 2006.

NOGUEIRA, FILHO G.R.; TOLEDO, S.; CURY, J.A. Avaliação do efeito de um dentifrício contendo triclosan-gantrez-zinco-pirofosfato na gengivite experimental em humanos. **Revista Periodontia**, São Paulo, v. 6, suplemento 1997, p. 20-24, 1997

O'BRIEN, W.J. **Dental materials and their selection**. 2nd ed. Chicago: Quintessence Publ; 1997.

OKAZAKI Y.; TATEISHI T.; ITO Y. Corrosion Resistance of Implant Alloys in Pseudo physiological solution and role of alloying elements in passive films. **Materials Transactions Jim**, Japan, v.38, n.1, p.78-84, Jan. 1997.

OKUNO, O.; TESK, J.A.; PENN, R. Mesh monitor casting of Ni-Cr alloys: Element effects. **Dental Materials**, Copenhagen, v.5, n.5, p.294-300, sept. 1989.

PALMEIRA, A.A.; et al. **Caracterização de Junta Soldada por Brasagem de Liga de Níquel-Cromo Utilizada como Biomaterial Odontológico**, Cadernos Unifoa, Volta Redonda, 2008.

Disponível em: <<http://www.unifoa.edu.br/pesquisa/caderno/edição/07/20.pdf>>

PHILLIPS, R.W. Ligas de base de cromo-cobalto-níquel para moldagens dentárias. In: Skinner E.W. **Materiais dentários** 7 ed., Rio de Janeiro. Interamericana, 1978. cap. 35.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions** São Paulo. Panamericana, 1984 644p.

POWELL, G.L.; et al. The presence and identification of organisms transmitted to dental laboratories, **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.64, n.2, p. 235-237, Aug. 1990.

ROACH, M.D.; et al. Use of x-ray photoelectron spectroscopy and cyclic polarization to evaluate the corrosion behavior of six nickel-chromium alloys before and after porcelain-fused-to-metal firing. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.84, n.6, p. 623-634, dec. 2000.

ROLLO, J.M.D.A. Potencialidade do elemento tóxico berílio, usado em próteses dentárias. **Revista de Odontologia da Universidade de São Paulo**, São Paulo, v.11, n.3, p.169-172, jul./set. 1997.

SÁ, J.C. **Efeito das variáveis laboratoriais protéticas na adesão da porcelana com ligas de níquel-cromo**. 2006.102p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SÁ, J.C.; et al. Efeito de consecutivas refusões de ligas de Ni-Cr utilizadas em prótese fixa, **Ciência Odontológica Brasileira**, Brazil, v.11, n.2, p. 49-57, Abr./Jun. 2008.

SAJI, V.S.; CHOE, H.C. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, China, v.19, n.4, p.785-790, Aug. 2009.

SAMPAIO, C.A.F. **Avaliação comparativa de propriedades geradas pelos processos de soldagem TIG e brasagem em uma liga odontológica à base de Ni-Cr**.2009,p.244. Tese (Doutorado em Metalurgia). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

SCHMUKI, P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys, **Journal of Solid State Electrochemistry**, Germany, v.6, n.3, p. 145-164, mar. 2002.

SCHULTZE, J.W.; LOHRENGEL, M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, Italy, v.45, n.15-16, p. 2499-2513, may. 2000.

SCHIFF, N.; GROSGOGGAT, B.; LISSAC, M.; DALARD, F. Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires. **Biomaterials**, England, v.25, n.19, p.4335-4542, aug. 2004.

SKOOG, D.A.; HOLLER,F.J.; NIEMAN,T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 451-479

SOUSA, L.L.; et al. Estudo microestrutural e eletroquímico de ligas Ni-Cr-Mo usadas em próteses dentárias depois de diferentes processos de refundição. **Corrosão e Protecção de Materiais**, Lisboa, v.29, n.2, p.42-48, mar. 2010.

SYRJÄNEN, S.; et al. In vitro and in vivo biological responses to some dental alloys tested separately and in combinations. **Biomaterials**, England, v.6, n.3, p.169-176, may. 1985.

TAKEUCHI, M.; ET AL. Controls of chromium and third element contents in nickel-base alloys for corrosion resistant alloys in hot HNO₃-HF mixtures. **Journal of Alloys and Compounds**, New York, v.506, p.194-200, July. 2010.

THYLSTRUP, A.; FEJERSKOV, O. **Cardiologia Clínica**. 2^a. ed .São Paulo.Editora Santos, 1995 2^a ed., p.227-315.

TORRES, C.R.G.; et al. Agentes antimicrobianos e seu potencial de uso em Odontologia. **Revista da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos**, São Paulo, v. 3, n. 2, p. 43-52, jul./dez., 2000.

TUNA, S.H.; et al. The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. **Dental Materials**, New York. c.25, p 1096-1103, feb. 2009.

VAN NOORT, R. **Introdução aos materiais dentários**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 1994.

VENUGOPALADAN, R. R.; MESSER, R.L.W. The effect of a microcarrier suspension cell culture system on polarization measurements from Ni-Cr dental casting alloys. **Dental Materials**, New york, v.21, p.993-998, 2005.

XIAOJI, L.; et al. Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires, **Acta Biomaterialia**, USA, v.3, n.5, p. 807-815, sept. 2007.

WANG, J. **Analytical Electrochemical**. Singapore: John Wiley & Sons, 2001.

WATAHA, J.C.; LOCKWOOD, P.E. Release of elements from dental casting alloys into cell- culture medium over 10 months. **Dental Materials**, Copenhagen, v.14, n.2, p.158-163, mar. 1998.

WATAHA, J.C. Biocompatibility of dental casting alloys: A review. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.83, n.2, p. 223-234, fev. 2000.

WATAHA, J.C.; NELSON, S.K.; LOCKWOOD, P.E. Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. **Dental Materials**, Copenhagen, v. 17, n. 5, p. 409-414, sept. 2001.

WATAHA, J.C. Alloys for prosthodontic restorations. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v.87, n.4, p.351-363, apr. 2002.

WILLIAMS, T.R.; et al. Be, Li, and Na redistribution near a porcelain/Ni alloy interface shown by ion microprobe mass analysis. **Journal of Dental Research**, Chicago, v.57, n.2, p.233-236, Feb. 1978.

WINKLER, S.; MORRIS, H.F.; MONTEIRO, J.M. Changes in mechanical properties and microstructure following heat treatment of a nickel-chromium base alloy. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St Louis, v. 52, n.6, p. 821-827, dec. 1984.

WYLIE, C.M.; et al. Corrosion of nickel-based dental casting alloys. **Dental Materials**, Copenhagen, v.23, n.6, p.714–723, Jun. 2007.

YOKOYAMA, A.; et al. Alcohol-related cancers and aldehyde dehydrogenase-2 in Japanese alcoholics. **Carcinogenesis**, Japan, v.19, n.8, p.1383-1387, Aug. 1998.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

NILO ANTONIO DE SOUZA SAMPAIO

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO
Orientador / Unesp-Feg

Prof. Dr.ª ANA PAULA ROSIFINI ALVES
Unesp-Feg

Prof. Dr. GILMAR CLEMENTE SILVA
UFF/Volta Redonda

Prof. Dr. ALAIN LAURENT MARIE ROBIN
EEL/USP

Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
Unesp-Feg

Novembro de 2011